

# **МЕТОДИ ВИПРОБУВАННЯ ЦЕМЕНТУ**

## **Частина 10. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДОРОЗЧИННОГО ХРОМУ (VI) В ЦЕМЕНТІ (EN 196-10:2006, IDT) ДСТУ Б EN 196-10:2008**

## ПЕРЕДМОВА

- 1 ВНЕСЕНО: Державне підприємство "Орган з сертифікації цементів "СЕПРОЦЕМ"  
ПЕРЕКЛАД І НАУКОВО-ТЕХНІЧНЕ РЕДАГУВАННЯ: **М. Бабіч** (керівник розробки);  
**Т. Раденко; І. Меркулова; Л. Полонська**
- 2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ Мінрегіонбуду України від 16.12.2008 № 610,  
чинний з 2009-07-01
- 3 Національний стандарт відповідає EN 196-10:2006 Methods of testing cement- Part 10:  
Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement (Методи випробування  
цементу. Частина 10. Визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в цементі)  
Ступінь відповідності - ідентичний (IDT)  
Переклад з англійської мови (en)
- 4 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

## ЗМІСТ

Національний вступ .....	V
Передмова .....	VI
Вступ .....	VII
1 Сфера застосування .....	1
2 Нормативні посилання .....	1
3 Загальні вимоги щодо випробувань .....	2
3.1 Кількість випробувань .....	2
3.2 Збіжність та відтворюваність .....	2
3.3 Наведення значень маси, об'ємів, коефіцієнтів поправок та результатів .....	2
3.4 Контрольне аналізування .....	2
4 Реактиви .....	3
5 Прилади .....	3
6 Підготування проби цементу до випробування .....	4
7 Проведення екстракції .....	4
7.1 Суть методу .....	4
7.2 Приготування цементного розчину .....	4
7.3 Фільтрування .....	5
8 Визначення хрому .....	5
8.1 Загальні положення .....	5
8.2 Аналізування без окиснення .....	5
8.3 Аналізування з окисненням .....	6
9 Обчислення та наведення результатів .....	7
9.1 Обчислення .....	7
9.2 Наведення результатів .....	7
10 Звіт про випробування .....	7
11 Збіжність та відтворюваність .....	7
Додаток А	
Оцінювання відповідності цементу граничному значенню вмісту водорозчинного шестивалентного хрому, наведеному у Директиві 2003/53/PE .....	8
Передмова .....	8
А.1 Сфера застосування .....	8
А.2 Нормативні посилання .....	8
А.4 Заводський виробничий контроль, що виконує виробник .....	9
А.5 Завдання органу з сертифікації .....	10
А.6 Критерії відповідності .....	12
А.7 Оцінювання відповідності .....	13
А.8 Заходи у разі невідповідності .....	14
А.9 Вимоги до постачальників .....	14
Додаток В	
Застосування цього стандарту для визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в сумішах, які містять цемент .....	15
В.1 Вступ .....	15
В.2 Метод екстрагування .....	15
В.3 Метод фільтрування .....	15
В.4 Обчислення та наведення результатів .....	16
В.5 Оцінювання відповідності .....	16
Додаток С	
Альтернативні випробування (1) із застосуванням екстракції цементного тіста-метод, який базується на стандарті DS 1020 .....	17
С.1 Сфера застосування .....	17
С.2 Суть методу .....	17
С.3 Реактиви .....	17
С.4 Прилади .....	17
С.5 Методи градуювання та аналізування .....	17
С.6 Обчислення результатів .....	18
С.7 Звіт про результати .....	18
С.8 Точність .....	18
С.9 Звіт .....	18
Додаток D	
Альтернативні випробування (2) із застосуванням екстракції цементного тіста – метод, який базується на стандарті TRGS 613 .....	19
D.1 Сфера застосування .....	19

D.2 Суть методу .....	19
D.3 Прилади .....	19
D.4 Реактиви .....	19
D.5 Побудова градуовального графіка .....	19
D.6 Приготування та аналізування проби.....	20
D.7 Обчислення та наведення результатів .....	20
D.8 Правила безпеки .....	21
Додаток Е	
Фотометричне визначення здатності до відновлення хрому в цементах.....	22
Передмова .....	22
Е.1 Суть методу .....	22
Е.2 Сфера застосування .....	22
Е.3 Прилади .....	22
Е.4 Реактиви.....	22
Е.5 Аналізування .....	23
Е.6 Обчислення .....	23
Е.7 Результати .....	23
Е.8 Контроль приладів .....	24
Бібліографія .....	25
Додаток НА	
Перелік нормативних документів, які пов'язані з цим стандартом та чинні в Україні .....	27

## НАЦІОНАЛЬНИЙ ВСТУП

Цей стандарт "Методи випробування цементу - Частина 10: Визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в цементі" ідентичний EN 196-10:2006 "Methods of testing cement - Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement".

Супровід цього стандарту здійснює Державне підприємство "Орган з сертифікації цементів "СЕПРОЦЕМ".

Стандарт містить вимоги, які відповідають чинному законодавству України.

Цей стандарт використовують, в першу чергу, при контролі якості цементу, який експортують.

До стандарту внесені такі редакційні зміни:

- слова "цей європейський стандарт" замінено на "цей стандарт";
- додано структурні елементи цього національного стандарту - "Титульний аркуш", "Передмову", "Зміст", "Національний вступ", додаток НА "Перелік нормативних документів, які пов'язані з цим стандартом та чинні в Україні" та "Бібліографічні дані", які оформлені згідно з вимогами національної стандартизації України;

- до розділу 2 "Нормативні посилання" додано "Національне пояснення", що містить переклад українською мовою нормативних посилань, наведених в EN 196-10;

- до підрозділу 3.4 додатка А (А.5.1) подані "Національні примітки", що містять додаткову інформацію до підрозділів, та нормативні документи, чинні в Україні;

- до розділу 4 подана "Національна примітка" щодо перевірки реактивів, їх розчинів та води, які застосовують для випробувань;

- назви хімічних сполук наведені відповідно до ДСТУ 2439 "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 у дужках - це традиційні назви і подані при першому згадуванні як довідкові, наприклад, кислота хлоридна (соляна) тощо.

Міжнародні документи, на які є посилання у тексті стандарту, а саме EN 196-1, EN 45011, ISO/IEC 17020, ISO/IEC 17025 впроваджені в Україні як національні стандарти, крім EN 196-7. Про це зазначено в національних поясненні та примітці.

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

Номер і назва міжнародного стандарту (МС)	Номер і назва національного стандарту (ДСТУ)
EN 196-1:2005 Methods of testing cement- Part 1: Determination of strength (Методи випробування цементу - Частина 1: Визначення міцності)	ДСТУ EN 196-1:2007 Методи випробування цементу. Частина 1. Визначення міцності (EN 196-1:2005, IDT)
EN 4501 1 :1998 General requirements for bodies operating product certification systems (ISO/IEC Guide 65:1996) (Загальні вимоги до органів, які керують системами сертифікації продукції)	ДСТУ EN 45011-2001 Загальні вимоги до органів, які керують системами сертифікації продукції (EN 4501 1 :1998, IDT)
ISO/IEC 17020:1998 General criteria for the operation of various types of bodies performing inspection (Загальні критерії щодо діяльності органів різного типу, що здійснюють інспектування)	ДСТУ ISO/IEC 17020-2001 Загальні критерії щодо діяльності органів різного типу, що здійснюють інспектування (ISO/IEC 17020:1998, IDT)
ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій)	ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005, IDT)

## ПЕРЕДМОВА

Цей документ (EN 196-10) був розроблений Технічним комітетом Європейського комітету зі стандартизації CEN/TC 51 "Цемент та будівельне вапно", секретаріат якого знаходиться в Бельгійському інституті з стандартизації (IBN).

Цей стандарт набуває статусу національного, якщо опубліковано ідентичний текст або його затверджено не пізніше січня 2007 р., причому можливо національні стандарти, які суперечать йому, треба скасовувати не пізніше січня 2007 р.

Група європейських стандартів щодо методів випробування цементу включає наступні частини:

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.** Раніше наявна частина стандарту - EN 196-21 Методи випробування цементу - Частина 21: Визначення вмісту хлориду, діоксиду вуглецю та лужних складників цементу - була перероблена та увійшла до EN 196-2.

ENV 196-4 Методи випробування цементу - Частина 4: Кількісне визначення складників - до прийняття був складений та опублікований як Технічний регламент CEN.

### НАЦІОНАЛЬНА ПРИМІТКА.

EN 196-1, EN 196-2, EN 196-3, EN 196-6 чинні в Україні відповідно як ДСТУ EN 196-1, ДСТУ Б EN 196-2, ДСТУ EN 196-3, ДСТУ EN 196-6.

У відповідності з регламентом діяльності CEN/CENELEC національні інститути зі стандартизації Австрії, Бельгії, Великої Британії, Греції, Данії, Естонії, Ірландії, Ісландії, Іспанії, Італії, Кіпру, Латвії, Литви, Люксембургу, Мальти, Нідерландів, Німеччини, Норвегії, Польщі, Португалії, Румунії, Словаччини, Словенії, Угорщини, Фінляндії, Франції, Чеської Республіки, Швеції та Швейцарії зобов'язані прийняти цей європейський стандарт.

## ВСТУП

У цьому стандарті описано еталонний метод визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) у цементі, який складається з двох етапів: процедури екстракції та аналізу відфільтрованого екстракту.

Описаний у цьому стандарті метод випробування базується на принципі, згідно з яким екстракцію проводять за умов, якомога більш наближених до умов комерційного (експлуатаційного) застосування цементу. Отже екстракцію проводять із застосуванням стандартного цементу і подальшої фільтрації. Інші методи екстракції, що базуються на екстракції тіста і традиційно застосовуються, наведені у додатках С і D як методи, що можуть бути використані як альтернативні випробування у заводських лабораторіях виробничого контролю або в лабораторіях, які не мають доступу до обладнання, зазначеного в EN 196-1 для випробування міцності цементу. Застосування екстракції тіста не відповідає комерційним умовам застосування цементу.

В описаному у цьому стандарті методі випробування використаний принцип спектрофотометричного аналізу. Згідно з цим аналізування може бути виконано без необхідності застосування етапу окиснення. У деяких випадках окремі види цементу можуть містити відновні речовини, які не можна визначити еталонним методом, які заважають проведенню аналізу і потребують застосування етапу окиснення. Результати між-лабораторних випробувань свідчили про необхідність включення "попередньої оцінки" з метою визначення ефективності аналізування. Порівнянням результатів, одержаних за допомогою методу, який включає або не включає етап окиснення, можна визначити, чи повинен еталонний метод включати етап окиснення стосовно даного цементу.

Для аналізування відфільтрованого екстракту можуть бути застосовані інші інструментальні методи за умови, що вони атестовані відносно еталонного методу.

У спірних випадках або у випадках порушень нормованих обмежень необхідно застосовувати виключно еталонний метод.

Метод випробування, описаний у цьому європейському стандарті, значною мірою ґрунтується на датському стандарті DS 1020, а також на методі екстракції, опрацьованому Асоціацією французької цементної промисловості (АТІНЛ). Були старанно враховані деталі німецького методу TRGS 613, розробленого Німецьким комітетом небезпечних речовин на підтримку Промислових норм вмісту небезпечних речовин. Враховано також метод "звичайного забарвлення" Британської асоціації цементу (British Cement Association), проєкт методу, розроблений CEN/TC 193/WG1 Європейського комітету зі стандартизації (посилання N680), щодо в'яжучих на основі цементу, метод Європейського стандарту EN 420 щодо захисних рукавиць, а також метод (посилання ID-215), розроблений компетентною Адміністрацією безпеки праці та охорони здоров'я на робочих місцях США (Occupational Safety and Health Administration, Salt Lake).

Розроблений Асоціацією портландцементу США звіт про дослідні та конструкторські розробки № 2554 "Перевіряння та оцінювання аналітичних методів визначання вмісту хрому в гідравлічних цементах та клінкерах" (видавець - Вальдемар А. Клемм) був дуже корисним при вирішенні технічних проблем. В заключному проєкті опрацьованого Технічним комітетом 292 Європейського комітету зі стандартизації Технічного регламенту CEN/TR 14589 було підтверджено, що речовини зі вмістом хрому, як і їх розчинність, є чутливими до змін рН, а також до умов окиснення-відновлення. Вказана проблематика у згаданому європейському стандарті вирішується через обмеження дії повітря на зразок, введення до лужного відфільтрованого екстракту індикатора та точного встановлення рН для аналітичного методу.

Метод випробування, описаний у цьому європейському стандарті, вирішує завдання створення еталонного методу випробування для оцінювання відповідності цементу вимогам Директиви 2003/53/PE Європейського парламенту і ради від 18 червня 2003 р., що є 26-ю зміною Директиви ради 76/769/EEC щодо обмежень продажу і застосування деяких небезпечних речовин і препаратів (нонілфенол, етоксилат нонілфенолу і цемент). Оцінювання відповідності цементу викладено у додатку А.





# НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

## МЕТОДИ ВИПРОБУВАННЯ ЦЕМЕНТУ

### Частина 10. Визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в цементі

#### МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЦЕМЕНТА

#### Часть 10. Определение содержания водорастворимого хрома (VI) в цементе

#### METHODS OF TESTING CEMENT

#### Part 10. Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement

Чинний з 2009-07-01

### 1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

У цьому стандарті описано метод визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в цементі.

Описаний еталонний метод складається з двох етапів: процедури екстракції та процедури аналізу відфільтрованого екстракту. Викладені також інші методи екстракції, які можуть бути застосовані при альтернативних випробуваннях, заводського виробничого контролю або в інших цілях. Однак при цьому у спірних випадках або у разі відхилень від нормованих величин має застосовуватись виключно еталонний метод. Еталонний метод має варіанти, відповідно до яких відфільтрований екстракт підлягає або не підлягає проходженню етапу окиснення. Викладено критерії, за якими обирають належний метод. Для аналізування відфільтрованого екстракту можуть бути застосовані інші інструментальні методи за умови, що вони мають бути атестовані відносно методів аналізу відфільтрованого екстракту згідно з еталонним методом. У спірних випадках має застосовуватись виключно еталонний метод.

У додатку А викладено стандартизовану методичку, якої слід дотримуватись при застосуванні методу випробувань, що розглядається, для оцінювання відповідності граничних значень досліджуваного цементу вимогам Директиви 2003/53/РЄ.

Описаний у цьому стандарті метод стосується цементів. Не виключено його застосування також для інших речовин; втім у кожному конкретному випадку придатність методу має бути підтверджена. У додатку В містяться вказівки щодо застосування цього стандарту з метою визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) у сумішах, які містять цемент.

Додатки С і D містять інформацію щодо інших методів випробувань, які засновані на засаді екстракції цементного тіста і, таким чином, приводять до відхилення показників цементу від стандартних умов його застосування. Ці методи можуть включати або не включати етап окиснення. Користувачі мають знати, що результати застосування цих методів можуть значною мірою відрізнятися від результатів, отриманих за допомогою еталонного методу. У спірних випадках або у разі відхилень від нормованих величин має застосовуватись виключно еталонний метод.

У додатку Е викладено інформацію про метод визначення здатності до відновлення хрому у цементі, який застосовують під час заводського внутрішнього контролю у деяких країнах. Виробники, які використовують такий метод внутрішнього контролю, мають бути впевнені в тому, що результати випробувань із застосуванням такого методу відповідають результатам випробувань із застосуванням еталонного методу.

### 2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

Цитовані нижче документи необхідні для застосування стандарту, який розглядається. При посиланні на датовані документи слід використовувати виключно цитовані видання. Щодо недатованих документів, маються на увазі їх останні видання (включно з усіма змінами).

EN 196-1:2005 Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength

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

EN 45011 General requirements for bodies operating product certification systems (ISO/IEC Guide 65:1996)

EN ISO/IEC 17020 General criteria for the operation of various types of bodies performing inspection (ISO/IEC 17020:1998)

EN ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (ISO/IEC 17025:2005)

## НАЦІОНАЛЬНЕ ПОЯСНЕННЯ

EN 196-1:2005 Методи випробування цементу - Частина 1: Визначення міцності \*

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

EN 45011 Загальні вимоги до органів, які керують системами сертифікації продукції (ISO/IEC Guide 65: 1996)\*

EN ISO/IEC 17020 Загальні критерії щодо діяльності органів різного типу, що здійснюють інспектування (ISO/IEC 17020:1998) \*

EN ISO/IEC 17025 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005) \*

\* Стандарти EN 196-1, EN 45011, ISO/IEC 17020, ISO/IEC 17025 впроваджені в Україні відповідно як ДСТУ EN 196-1, ДСТУ EN 45011, ДСТУ ISO/IEC 17020, ДСТУ ISO/IEC 17025

## 3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ ЩОДО ВИПРОБУВАНЬ

### 3.1 Кількість випробувань

Визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в цементі проводять двічі, якщо визначення не є складовою частиною серії випробувань, яка підлягає статистичному контролю.

Якщо визначення є складовою частиною серії випробувань, яка підлягає статистичному контролю, має бути проведене щонайменш одне вимірювання.

У спірному випадку необхідно виконати два вимірювання (див. 3.3)

### 3.2 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), в тій же лабораторії, тим же оператором та на тому ж 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 у цьому стандарті наводиться як стандартне відхилення збіжності, а відтворюваність - як стандартне відхилення відтворюваності в відсотковому відношенні за масою.

### 3.3 Наведення значень маси, об'ємів, коефіцієнтів поправок та результатів

На етапі екстракції значення маси необхідно наводити в грамах з точністю до 0,1 г. За відсутності інших вимог на етапі аналітичного випробування значення маси в грамах необхідно наводити з точністю до 0,0001 г, а об'єми, які вимірюють бюреткою, - в мілілітрах з точністю до 0,05 мл.

У разі одержання одиничного результату випробування він має наводитись у відсотках від кількості цементу, яка була відібрана для аналізу.

У разі одержання двох результатів випробування їх необхідно наводити як середнє арифметичне отриманих значень у відсотках від кількості цементу, яка була відібрана для аналізу.

Якщо результати двох визначень відрізняються поміж собою більше ніж на подвоєне стандартне значення відхилення збіжності, визначання необхідно повторити. За результат приймається середнє арифметичне двох визначень з найменшим відхиленням.

Результат щодо вмісту водорозчинного хрому (VI) має наводитись у відсотках від кількості цементу, яка була відібрана для аналізу, з точністю до четвертого десяткового знака.

У разі потреби порівняння результатів визначення з проведенням окиснення або без нього результати мають вважатися еквівалентними, якщо вони не відрізняються один від одного більш ніж удвічі від стандартного відхилення збіжності.

Результати всіх конкретних випробувань мають бути записані.

### 3.4 Контрольне аналізування

Контрольне аналізування проводять без проби із застосуванням того самого методу та тієї самої кількості реактивів. Результати аналітичного визначення мають бути відповідно скориговані.

**НАЦІОНАЛЬНА ПРИМІТКА.** При контрольному аналізуванні використовують контрольний розчин - розчин, до складу якого входять розчини, що додавались до досліджуваного, за винятком досліджуваної речовини (ДСТУ 2215 Розчини та індикатори. Терміни та визначення).

## 4 РЕАКТИВИ

### 4.0 Загальні вимоги

Для аналізування слід застосовувати тільки реактиви якості "ч.д.а". Термін "Вода" означає дистильовану або деіонізовану воду з електропровідністю не більше 0,5 мСм/м.

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

За відсутності інших позначень "відсоток" позначає масову частку у відсотках.

За відсутності інших вказівок для концентрованих рідких реактивів, що використовують в цьому стандарті, густину ( $\rho$ ) в г/см<sup>3</sup> наведено за температури 20 °С.

**4.1** Кислота хлоридна (соляна) концентрована (HCl) густиною ( $\rho$ ) від 1,18 г/см<sup>3</sup> до 1,19 г/см<sup>3</sup>.

**4.2** Кислота хлоридна розведена 1,0 моль/л.

**4.3** Кислота хлоридна розведена 0,04 моль/л.

**4.4** Ацетон (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>),  $\rho = 0,79$  г/см<sup>3</sup>.

**4.5** Розчин індикаторний: 0,125 г s-дифенілкарбазиду (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNH)<sub>2</sub>CO (1,5-дифенілкарбонгидразид) розчиняють у мірній колбі місткістю 50 мл у 25 мл ацетону (4.4) та доповнюють ацетоном до позначки. Розчин індикаторний зберігає придатність протягом тижня за умови його охолодження.

**4.6** Хромату розчин стандартний

**4.6.1** Розчин стандартний вихідний: 0,1414 г висушеного за температури (140 ± 5) °С до сталої маси калій дихромату (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) розчиняють у воді у мірній колбі місткістю 1000 мл та доповнюють водою до позначки. Вихідний розчин зберігає придатність протягом одного місяця.

Цей розчин в одному літрі містить 50 мг Cr (VI).

**Примітка.** Готові вихідні розчини є у продажу.

**4.6.2** Розчин стандартний: 50,0 мл вихідного розчину (4.6.1) переносять у мірну колбу місткістю 500 мл та доповнюють водою до позначки.

Цей розчин містить в одному літрі 5 мг Cr (VI). Стандартний розчин зберігає придатність протягом одного місяця.

**4.7** Стандартний пісок CEN згідно з EN 196-1.

**4.8** Динатрій октаоксодисульфат (пероксодисульфат натрію), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

**4.9** Ортофосфатна (ортофосфорна) кислота, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (85 %).

## 5 ПРИЛАДИ

**5.1** Ваги аналітичні з точністю зважування ± 0,0005 г та лабораторні з точністю зважування ± 1 г.

**5.2** Змішувач з двома швидкостями відповідно до EN 196-1.

**5.3** Спектрофотометр для визначання поглинання розчину за довжини хвилі 540 нм або фотометр, оснащений фільтром з максимальною світлопроникністю за довжини хвилі приблизно 540 нм.

**5.4** Кювети з товщиною поглинаючого світло шару 10 мм.

**5.5** Скляний мірний посуд: мірні колби на 50, 500 та 1000 мл; піпетки на 1,0, 2,0, 5,0,10,0,15,0 та 50 мл.

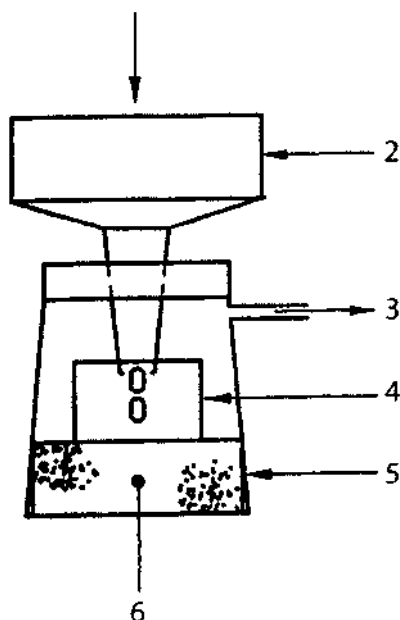
**5.6** pH-метр з точністю вимірювання ±0,05.

**5.7** Фільтрувальна система, яка складається з вакуум-насоса, з'єданого з вакуумною колбою, оснащеною тиглем для фільтрування або лійкою Бюхнера, або іншим відповідним приладом.

**5.8** Фільтрувальний матеріал з розміром пор не більше 7 мкм, створений із волокна, яке не містить органічного зв'язуючого матеріалу, або з еквівалентного скляного фільтра.

**Примітка.** Під час виготовлення деякі фільтрувальні матеріали можуть виявитись забрудненими речовинами, які відновлюють хром (VI). Для перевірки придатності обраного фільтрувального матеріалу необхідно провести контрольний аналіз.

## 5.9 Прилад для фільтрування



1 - цементний розчин; 2 - фільтр-лійка; 3 - до вакуум-насоса; 4 - низька склянка; 5 - фільтрувальна колба; 6 - пісок

**Рисунок 1** - Типова схема приладу для фільтрування

Прилад для фільтрування складається з лійки Бюхнера (наприклад, діаметром 205 мм), встановленої на фільтрувальній колбі (наприклад, місткістю 2 л), яка частково заповнена піском. У колбі знаходиться встановлена на піщаній постелі низька склянка для збору фільтрату. Прилад з'єднано з вакуум-насосом (рис.1).

**5.10** Лабораторна шафа з можливістю підтримувати температуру  $(140 \pm 5) ^\circ\text{C}$ .

**5.11** Нагрівальна пластина з можливістю підтримувати температуру  $(280 \pm 10) ^\circ\text{C}$ .

**5.12** Таймер з можливістю здійснювати вимірювання з точністю до  $\pm 1$  с.

## 6 ПІДГОТУВАННЯ ПРОБИ ЦЕМЕНТУ ДО ВИПРОБУВАННЯ

Безпосередньо перед хімічним аналізом відібрана відповідно до EN 196-7 лабораторна проба для отримання гомогенної проби для випробувань цементу має бути оброблена, як наведено нижче.

За допомогою пробовідбірника або квартуванням слід відібрати приблизно 1000 г лабораторної проби цементу.

Пробу для випробувань треба помістити в чисту суху ємкість з герметичною кришкою та енергійно струшувати для забезпечення якісного перемішування.

Всі операції треба провадити якомога швидше, щоб забезпечити найменш тривалий контакт випробуваної проби з оточуючим повітрям.

## 7 ПРОВЕДЕННЯ ЕКСТРАКЦІЇ

### 7.1 Суть методу

З цементу, стандартного піску CEN та води готують цементний розчин. Останній перемішують протягом встановленого часу (як описано нижче) та фільтрують. Аліквотну частку фільтрату оброблюють s-дифенілкарбазидом та підкислюють у межах вузького діапазону значень рН. У кислому розчині хром (VI) утворює червоно-фіолетовий комплекс, поглинання якого визначають за допомогою спектрофотометра за довжини хвилі 540 нм. Вміст водорозчинного хрому (VI) визначають за градувальним графіком.

### 7.2 Приготування цементного розчину

#### 7.2.1 Склад цементного розчину

У масових частках беруть одну частину цементу (розділ 6), три частини стандартного піску CEN (4.7) та половину частини води (4.0), тобто водоцементне відношення складає 0,50.

**Примітка 1.** Вода, яку використовують, повинна бути придатною для аналізу (4.0).

Кожен заміс має складатись з  $(450 \pm 2)$  г цементу, (M),  $(1350 \pm 5)$  г піску та  $(225 \pm 1)$  г води,  $V_1$ ).

**Примітка 2.** При випробуванні цементів із швидким тужавленням водоцементне відношення 0,50 може не забезпе-

чувати отримання достатньої для аналізу кількості фільтрату. В цьому разі допускається збільшення кількості води і, відповідно, водоцементного відношення - до отримання достатньої кількості фільтрату (7.3). Факт цього відхилення треба записати.

### **7.2.2 Змішування цементного розчину**

Цемент та воду зважують на лабораторних вагах (5.1). Якщо дозування води відбувається за об'ємом, його слід провадити з точністю  $\pm 1$  мл. Кожен заміс має виконуватись за допомогою механічного змішувача (5.2). Тривалість окремих етапів змішування визначається часом роботи змішувача між вмиканням-вимиканням, який має дотримуватись з точністю  $\pm 2$  с.

Процес змішування має бути наступним:

- а) завантажити воду та цемент до чаші змішувача, всіляко уникаючи втрат цих складників;
- б) безпосередньо за цим ввімкнути змішувач на малу швидкість обертання (EN 196-1, таблиця швидкостей змішування) і одночасно розпочати відлік часу етапів змішування. Після 30 с перемішування протягом наступних 30 с постійно додавати пісок. Ввімкнути високу швидкість обертання змішувача (див. EN 196-1, таблиця швидкостей змішування) і продовжити змішування протягом наступних 30 с;
- с) вимкнути змішувач через 90 с. Протягом перших 30 с гумовим чи пластмасовим скребком зчистити весь розчин, який налипнув на стінки і днище чаші та скинути його до центра останньої;
- д) продовжувати змішування протягом подальших 60 с при високій швидкості.

**Примітка.** Зазвичай вказані процеси змішування виконують в автоматичному режимі. Втім управління етапами роботи та їх тривалістю можна виконувати також у ручному режимі.

### **7.3 Фільтрування**

Кожного разу до початку роботи треба пересвідчитись в тому, що прилади для фільтрування (фільтрувальна колба, тигель для фільтрування або лійка Бюхнера, фільтрувальний матеріал та низька склянка) сухі. Встановити тигель для фільтрування або лійку Бюхнера (5.7) та фільтрувальний матеріал (5.8). Попереднє зволоження фільтрувального матеріалу є неприпустимим. Ввімкнути вакуум-насос та ввести цементний розчин у прилад для фільтрування. Тривалість процесу фільтрування до отримання від 10 мл до 15 мл фільтрату становить щонайбільше 10 хв.

Якщо протягом вказаного часу буде зібрано менше ніж 10 мл фільтрату, слід продовжити процес фільтрування до отримання кількості фільтрату, достатньої для аналізування. Факт продовження тривалості фільтрування записати.

Фільтрат можна зберігати до 8 год до визначання вмісту хрому (VI). Однак якщо період зберігання перевищує 30 хв, фільтрат повинен зберігатись у герметичному контейнері, щоб запобігти його випаровуванню.

**Примітка.** За наявності в фільтраті каламуті, яка не видаляється звичайним фільтруванням, здійснюють центрифугування фільтрату та фільтрування крізь фільтр-прес або дрібнопористий мембранний фільтр. Записати варіант застосованого методу фільтрації. У таких випадках немає потреби у перевірці у разі застосування еталонного методу. Якщо каламуть зберігається і надалі, контрольне аналізування для цієї проби виконати на фільтраті відповідної проби, але без індикаторного розчину.

## **8 ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ (VI)**

### **8.1 Загальні положення**

Результати випробувань, проведених у різних лабораторіях, свідчать, наскільки важливим є точне отримання процесів, їх послідовності та тривалості для досягнення наведених показників збіжності та відтворюваності.

Деякі складники цементу, інші ніж відновники хрому, які додають із конкретною метою, можуть містити відновні речовини (наприклад, сульфід, сульфат), які під час визначення водорозчинного хрому (VI) із застосуванням дифенілкарбазиду за кислотних умов можуть призводити до штучного зменшення кількості хрому (VI), що визначається. Оскільки розчин є лужним, то додавання дифенілкарбазиду дозволить усунути вплив сульфідів, але, можливо, не дозволить стримувати дію інших відновних речовин. На початку визначення має бути проведене з обробкою окиснювальною речовиною та без неї з метою спостереження за дією результатів згідно з відповідними пунктами 8.3 та 8.2.

Результати випробувань можуть бути оцінені так:

- а) якщо різниця між результатами двох визначень, кожне з яких виконується двічі, не перевищує  $2 \times S_r$  (тобто  $2 \times 0,000\ 015\ \%$ ) (3.3), то вважається, що результати належать до однієї вибіркової сукупності, і під час подальших випробувань цементу можливе використання методу без включення до нього етапу окиснення;
- б) якщо різниця між результатами двох визначень, кожне з яких виконується двічі, перевищує  $2 \times S_r$  (тобто  $2 \times 0,000\ 015\ \%$ ), то вважається, що результати належать до різних вибірових сукупностей, і під час подальших випробувань цементу має бути застосований метод (з включенням або без включення окиснення), який забезпечить правильний результат.

### **8.2 Аналізування без окиснення**

#### **8.2.1 Побудова градувального графіка**

По 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 та 15,0 мл свіжеприготованого стандартного розчину (4.6.2) вміщують у мірні колби місткістю 50 мл.

В усі колби додають 5,0 мл індикаторного розчину (4.5) та 5,0 мл хлоридної кислоти 0,04 моль/л (4.3) і доповнюють водою до позначки.

Градуювальні розчини в одному літрі містять відповідно 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 та 1,5 мг Cr(VI).

В інтервалі (15-20) хв після додавання індикаторного розчину вимірюють поглинання розчинів за довжини хвилі 540 нм відносно контрольного розчину (3.4).

Градуювальний графік будують в координатах: знайдені показники поглинання в залежності від концентрації хрому (VI).

Градуювальні значення мають перевірятися не менше ніж один раз на місяць або перед застосуванням за умови поодинокого використання шляхом випробовування зразка середнього рівня. Відхилення від градувальних значень мають бути у межах +2 %.

### **8.2.2 Поглинання проби**

Не пізніше 8 год після фільтрації 5,0 мл ( $V_2$ ) фільтрату (7.3) вносять піпеткою в хімічну склянку місткістю 100 мл. У кожну склянку додають 5,0 мл індикаторного розчину (4.5) і 20 мл води та перемішують, негайно встановлюючи значення рН (5.6) в межах (2,1-2,5), додаючи хлоридну кислоту 1,0 моль/л (звичайно для цього необхідно від 0,2 мл до 0,6 мл, що відповідає 5-15 краплям). Всі операції, починаючи з додавання індикаторного розчину і закінчуючи регулюванням рН, мають бути виконані за 30 с. Значення рН має бути записано. Розчин ( $V_3$ ) переводять у мірну колбу місткістю 50 мл. Доповнюють водою до позначки і перемішують.

В інтервалі (15-20) хв після додавання індикатора до розчину визначають поглинання розчинів за довжини хвилі 540 нм відносно контрольного розчину (3.4).

### **8.2.3 Визначення концентрації хрому (VI)**

Концентрацію (С) водорозчинного хрому (VI) визначають у міліграмах на літр, користуючись градувальним графіком.

## **8.3 Аналізування з окисненням**

### **8.3.1 Побудова граду/овального графіка**

#### **8.3.1.1 Приготування градувальних розчинів**

До конічних широкогорлих колб місткістю 250 мл вміщують ( $500 \pm 1$ ) мг динатрій октаоксоди-сульфату (4.8), додають по 5 мл ортофосфатної кислоти (концентрація 85 %) (4.9) та 2,0 мл, 4,0 мл, 10,0 мл, 20,0 мл і 30,0 мл стандартного розчину (4.6.2).

#### **8.3.1.2 Окиснення та визначення поглинання**

Ввести у розчини приблизно 120 мл води і помістити на нагрівальну пластину при ( $280 \pm 10$ ) °С на ( $45 \pm 1$ ) хв. Для того щоб запобігти нерівномірному закипанню, треба використати магнітну мішалку. Через 45 хв об'єм розчину має складати приблизно 40 мл. Слід запобігти надмірному випаровуванню, яке може призвести до розкладання хрому (VI). Дати розчинам охолонути і вийняти перемішувач магнітної мішалки.

Перевести розчини у мірні колби місткістю 100 мл ( $V_3$ ). Додати по 5,0 мл індикаторного розчину (4.5) і довести водою до позначки.

Градуювальні розчини в одному літрі містять відповідно 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мг і 1,50 мг Cr (VI).

Визначити поглинання розчинів за довжини хвилі 540 нм по відношенню до контрольного розчину через 15-20 хв після введення індикаторного розчину.

#### **8.3.1.3 Побудова градувального графіка**

Градуювальний графік будують в координатах: знайдені показники поглинання в залежності від концентрації хрому (VI).

Достовірність градувальних значень треба перевіряти не менш ніж один раз на місяць або перед застосуванням за умови поодинокого використання шляхом випробовування зразка середнього рівня. Відхилення від градувальних значень не повинні бути більше  $\pm 2$  %.

### **8.3.2 Аналізування проби з окисненням**

До конічної широкогорлої колби місткістю 250 мл вміщують ( $500 \pm 1$ ) мг динатрій октаоксоди-сульфату (4.8), додають 5 мл ортофосфатної кислоти (концентрація 85 %) (4.9) та за допомогою піпетки 5,0 мл ( $V_2$ ) фільтрату (7.3).

Здійснювати окиснення і визначання поглинання згідно з 8.3.1.2.

### **8.3.3 Визначення концентрації хрому (VI)**

Концентрацію (С) водорозчинного хрому (VI) визначити у міліграмах на літр, користуючись градувальним графіком.

## 9 ОБЧИСЛЕННЯ ТА НАВЕДЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 9.1 Обчислення

Вміст у цементі хрому (VI), ( $K$ ) у відсотках від маси випробовуваного цементу обчислюють із точністю до 0,00001 % згідно з формулою:

$$K = C \times \left( \frac{V_3}{V_2} \right) \times \left( \frac{V_1}{M} \right) \times 10^{-4}, \quad (1)$$

де  $C$  - концентрація хрому (VI), знайдена за градувальним графіком, мг/л;

$V_1$  - об'єм води, витраченої на приготування цементного розчину (7.2.1), мл;

$V_2$  - об'єм фільтрату (8.2.2) або (8.3.2), застосованого в аналізі, мл;

$V_3$  - об'єм мірної колби (8.2.2) або (8.3.1.2), мл;

$M$  - маса цементу в цементному розчині (7.2.1), г.

**Примітка 1.**  $V_3/V_2$  відповідає значенню коефіцієнта розведення для випробовуваного фільтрату згідно з 8.2.3 або 8.3.2 і 8.3.1.2.

**Примітка 2.**  $V_1/M$  - це прийняте для приготування цементного розчину водоцементне відношення. Звичайно воно дорівнює 0,50 (див. примітку 2 до пункту 7.2.1).

**Примітка 3.** Стосовно сумішей, що містять цемент,  $M$  - маса цементу в суміші, г.

### 9.2 Наведення результатів

Результат визначання вмісту водорозчинного хрому (VI) має бути наведений відносно маси випробовуваного цементу як середнє арифметичне двох результатів випробувань, згідно з якими визначення проводиться двічі, або як одиничний результат визначення при одному випробуванні.

**Примітка.** Результати, наведені у відсотках до маси, можуть бути шляхом множення на 10000 переведені в  $10^{-6}$ (млн<sup>-1</sup>) (ppm) (мкг/г).

## 10 ЗВІТ ПРО ВИПРОБУВАННЯ

Вміст у цементі водорозчинного хрому (VI) наводять з точністю до 0,0001 % відносно маси цементу, взятого для випробування.

Записують всі відхилення від еталонного методу.

## 11 ЗБІЖНІСТЬ ТА ВІДТВОРЮВАНІСТЬ

Для цементів із вмістом водорозчинного хрому (VI) між 0,0001 % та 0,0005 %:

- стандартне відхилення збіжності ( $S_r$ ) складає 0,000015 % відносно маси цементу, взятого для випробування;

- стандартне відхилення відтворюваності ( $S_R$ ) складає 0,000040 % відносно маси цементу, взятого для випробування.

ДОДАТОК А  
(обов'язковий)ОЦІНЮВАННЯ ВІДПОВІДНОСТІ ЦЕМЕНТУ ГРАНИЧНОМУ ЗНАЧЕННЮ ВМІСТУ  
ВОДОРОЗЧИННОГО ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМУ,  
НАВЕДЕНОМУ У ДИРЕКТИВІ 2003/53/ЄС**ПЕРЕДМОВА**

Директива 2003/53/ЄС Європейського парламенту та ради від 18 червня 2003 р., що коригує у 26-й раз Директиву ради 76/769/ЄСР щодо обмежень продажу і використання деяких небезпечних речовин і препаратів (нонілфенол, нонілфенол етоксилат і цемент), забороняє, поряд з іншими вимогами, продаж і використання цементів та сумішей, що містять цемент, які після гідратації мають вміст понад 0,0002 % водорозчинного шестивалентного хрому відносно маси сухого цементу.

Мета вказаного законодавства полягає у мінімізації обумовлених хроматами алергічних контактних дерматитів, які можуть виникати при застосуванні цементу чи сумішей, що містять цемент.

Слід відзначити, що нормативне обмеження вмісту шестивалентного хрому спрямовано на покращення захисту лише від алергічних контактних дерматитів і що користування відповідними засобами індивідуального захисту при роботах з вологим цементом і надалі залишається необхідним для захисту від виникнення неалергічних контактних дерматитів внаслідок високого вмісту лугів у цементному тісті.

Для дотримання затвердженого Директивою 2003/53/ЄС граничного вмісту водорозчинного шестивалентного хрому під час виготовлення цементу чи відповідно сумішей, що містять цемент, слід, як правило, використовувати відновник, який під час гідратації перетворює водорозчинний шестивалентний хром у нерозчинний трьохвалентний. Директива 2003/53/ЄС встановлює, що декларований термін придатності при зберіганні, протягом якого відновник залишається ефективним з точки зору дотримання граничних значень, має бути розбірливо та чітко вказаний на пакованні та у товаросупроводжувальній документації.

Технічний комітет Європейського комітету зі стандартизації (CEN/TC 51) "Цемент та будівельне вапно" включив до своєї програми робіт на 2002 р. розроблення європейського стандарту на метод випробування для визначення вмісту шестивалентного хрому в цементі (EN 196-10).

Мета цього обов'язкового додатка до EN 196-10 полягає в розробленні схеми оцінювання відповідності вимогам, затвердженим Директивою 2003/53/ЄС.

**A.1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ**

Цим документом затверджено схему оцінювання відповідності граничного вмісту водорозчинного шестивалентного хрому в цементах за Директивою 2003/53/ЄС (в залежності від прийняття тією чи іншою країною-членом). Схема базується на внутрішніх контрольних випробуваннях виробника, засвідчених незалежною стороною.

Цей документ містить технічні правила для внутрішнього заводського контролю виробника, включаючи внутрішні контрольні випробування проб, а також порядок підтвердження результатів внутрішнього заводського контролю незалежною стороною. В ньому наведені також правила щодо заходів, що мають бути застосовані при недотриманні впровадженої виробником схеми або у разі перевищення граничних значень вмісту водорозчинного шестивалентного хрому (далі - "водорозчинного хрому (VI)").

Цей документ стосується всіх цементів у розумінні поняття "цемент", викладеного у Директиві 2003/53/ЄС.

**A.2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ**

Див. розділ 2.

**A.3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ**

При застосуванні цієї схеми використовують наступні терміни та визначення:

**A.3.1 водорозчинний хром (VI)**

Хром, який знаходиться в цементі і при розчиненні у воді (наприклад, при з'амішуванні) утворює хромат

**A.3.2 "сухий" цемент**

Зразок цементу, який був отриманий випробувальною лабораторією

**A.3.3 орган з сертифікації**

Незалежний орган, який має організаційні структури, персонал, компетенцію та цілісність, придатні для того, щоб виконувати такі завдання, як оцінювання, рекомендації щодо прийняття та наступний контроль заходів виробника для перевірки відповідності цементу вимогам Директиви 2003/53/ЄС, а також, у разі необхідності, випробування та оцінювання їх результатів



#### **A.3.4 відновник**

Добавка, яку вводять для відновлення водорозчинного хрому (VI) під час гідратації, для переведення хрому до нерозчинного стану

#### **A.3.5 термін придатності**

Наведена виробником тривалість зберігання, протягом якої відновник зберігає свою ефективність щодо обмеження вмісту водорозчинного хрому (VI) до граничного значення, встановленого Директивою 2003/53/PE, якщо зберігання відбувається у відповідності з умовами, рекомендованими виробником

#### **A.3.6 відновлювальна здатність**

Кількість водорозчинного хрому (VI), яка потенційно може бути відновлена за допомогою відновника, введеного в цемент.

**Примітка.** Відновлювальна здатність може бути визначена, наприклад, методом, викладеним в додатку E.

#### **A.3.7 випробувальна лабораторія**

Лабораторія, яка вимірює, досліджує, випробовує, калібрує чи іншим способом визначає властивості або якість матеріалів чи продукції (A.5.4.7).

#### **A.3.8 нормоване (встановлене) граничне значення**

Вміст водорозчинного хрому (VI) в перерахунку на загальну суху масу цементу з урахуванням всіх відповідних вимог до застосування ефективного відновника під час наведеного терміну придатності при зберіганні

#### **A.3.9 настанова з якості**

Документ, в якому описано виробничий контроль, який застосовує виробник для забезпечення відповідності цементу вимогам Директиви 2003/53/PE.

### **A.4 ЗАВОДСЬКИЙ ВИРОБНИЧИЙ КОНТРОЛЬ, ЩО ВИКОНУЄ ВИРОБНИК**

#### **A.4.1 Загальні вимоги**

Виробник повинен впровадити наведені в цьому додатку положення для забезпечення відповідності цементу граничним значенням щодо вмісту хрому згідно з Директивою 2003/53/PE.

#### **A.4.2 Власний контроль**

##### **A.4.2.1 Керування процесом**

###### **A.4.2.1.1 Загальні положення**

У Настанові з якості мають бути описані заходи, які необхідно реалізувати при плануванні та керуванні процесом, щоб забезпечити відповідність граничних значень вмісту водорозчинного хрому в цементі вимогам Директиви 2003/53/PE. Особлива увага має бути приділена застосуванню відновника, а також проведенню випробувань, контролю, заходам коригування, підтвердженню вимог, відвантаженню, а також відповідній реєстрації. В Настанові з якості повинен також бути вказаний термін придатності цементу, що відвантажується.

У Настанові з якості повинні бути вказані також цементи, в яких вміст водорозчинного хрому (VI) не перевищує граничних значень, вказаних у Директиві 2003/53/PE, і без застосування відновника. Також для кожного з цих цементів мають бути наведені посилання на записи, якими документується дотримання відповідних положень, а також перелік параметрів, які необхідно контролювати для забезпечення стабільного вмісту водорозчинного хрому (VI) під час виробництва.

**Примітка.** Для цементів, у яких граничне значення згідно з Директивою 2003/53/PE забезпечується без застосування відновника хрому (VI), не вимагаються ні внутрішні контрольні випробування згідно з A.4.3, ні відбір проб відповідно до A.5.4. Окрім того, виробник не зобов'язаний наводити термін придатності відновника при зберіганні на пакованні та в товаросупроводжувальній документації.

###### **A.4.2.1.2 Відновник та склад цементу**

Виробник повинен задокументувати процедуру підтвердження відповідності відновника технічним умовам.

У Настанові з якості мають бути описані процедури, застосовувані виробником для забезпечення дотримання граничних значень відповідно до вимог Директиви 2003/53/PE, а також дотримання відповідності складу цементу технічним вимогам, які містяться у відповідному стандарті на продукцію.

**Примітка.** Що стосується проведення власного контролю, процедура визначення відновлювальної здатності хрому (VI) в цементі (A.3.6) в деяких країнах з багаторічним досвідом зарекомендувала себе як альтернатива безпосередньому визначенню водорозчинного хрому (VI) (додаток E).

###### **A.4.2.1.3 Спосіб дії в разі відхилень**

У Настанові з якості мають бути описані процедури належного керування виробництвом, якщо виявлено недотримання граничних значень, передбачених Директивою 2003/53/PE.

#### **A.4.2.2 Вимірювання та випробування**

##### **A.4.2.2.1 Контрольна, вимірювальна та випробувальна апаратура**

Прилади для контролю технологічного процесу, а також для вимірювань та випробувань необхідно ре-

гулярно перевіряти та калібрувати згідно з наведеними в Настанові з якості методами та періодичністю.

#### **A.4.2.2.2 Контроль та режим випробувань**

У Настанові з якості має бути наведений детальний опис процедур контролю та режиму випробувань на різних стадіях технологічного процесу.

Повинні бути зафіксовані результати перевірки умов "з окисненням/без окиснення" і вказано варіант, застосовний до кожного цементу.

Щороку необхідно перевіряти оціночні дані (стосовно умов "з окисненням/без окиснення").

При проведенні заводського виробничого контролю можуть бути застосовані альтернативні випробування (додатки C і D), однак виробник повинен при цьому знати, що такі випробування не відповідають з належною точністю еталонному методу, і результати внутрішнього контролю або контрольних випробувань, виконаних за допомогою еталонного методу, можуть відрізнитися за статистичними даними.

#### **A.4.2.3 Пакування, зберігання та транспортування**

У Настанові з якості мають бути описані заходи, які застосовують для забезпечення відповідності цементу внутрішнім вимогам виробника з урахуванням вірогідності дотримання граничних значень, передбачених Директивою 2003/53/PE, під час знаходження цементу у сфері відповідальності виробника. В Настанові з якості повинні бути описані заходи, яких потрібно вживати під час пакування, транспортування та зберігання на складах виробника. В товаросупроводжувальній документації необхідно зазначити завод-виробник продукції.

### **A.4.3 Внутрішні контрольні випробування проб**

#### **A.4.3.1 Загальні положення**

Для цементу, який відвантажують, виробник повинен запровадити процедуру внутрішніх контрольних випробувань. Вказана процедура має підтвердити дотримання граничних значень згідно з Директивою 2003/53/PE.

#### **A.4.3.2 Відбирання проб, зберігання та випробування**

##### **A.4.3.2.1 Відбирання проб**

З цементу, який відвантажують із заводу, виробник має відібрати проби відповідно до EN 196-7. При відбиранні проб цементу, що відвантажують насипом, вони повинні зазнавати щонайменшого впливу оточуючого повітря до того, як вони будуть закриті у герметичному контейнері.

Для цементів, які відвантажують безперервно, періодичність відбирання проб має складати щонайменше однієї проби на місяць (тобто 12 проб щороку).

Періодичність відбору проб та місце їх відбору для цементів, які не відвантажують безперервно, також мають бути наведені в Настанові з якості.

##### **A.4.3.2.2 Зберігання проб до випробування**

Проби цементу необхідно постійно зберігати в умовах стабільних температури та вологості. Для запобігання надмірному контакту з повітрям, яке негативно впливає на ефективність відновника, проби не можна струшувати. Проби цементу, що відвантажують насипом, необхідно зберігати у повністю заповнених герметичних контейнерах з закритою кришкою. Проби цементу, що відвантажують в мішках, необхідно зберігати в неушкоджених закритих мішках. Відкриті або ушкоджені мішки не відповідають вимогам випробувань. Умови зберігання мають якнайточніше відповідати умовам, рекомендованим виробником.

##### **A.4.3.2.3 Випробування**

Виробник має зберігати проби для внутрішніх контрольних випробувань до закінчення наведеного терміну придатності.

Виробник згідно з цим стандартом за п'ять діб до або п'ять діб після кінця терміну придатності повинен визначити вміст водорозчинного хрому (VI) в усіх пробах, що зберігались, із застосуванням методу окиснення або без нього, задокументованого відповідно до A.4.2.2.2.

Всі результати випробувань мають бути записані.

##### **A.4.3.3 Заходи коригування**

У Настанові з якості мають бути наведені процедури оцінювання та коригування внутрішнього контролю виробництва в разі перевищення граничних значень. У подібних випадках виробник має терміново визначити причини перевищення граничного значення, вжити відповідних заходів коригування, а також перевірити всі процедури, що стосуються внутрішнього заводського контролю виробництва. Всі вжиті заходи та виявлені причини мають бути у відповідній формі відображені у звіті, який перевіряє керівництво підприємства.

**Примітка.** Орган з сертифікації має право постійно отримувати відомості про подібні заходи та виявлені причини.

### **A.5 ЗАВДАННЯ ОРГАНУ З СЕРТИФІКАЦІЇ**

#### **A.5.1 Загальні положення**

Орган з сертифікації (A.3.3) виконує дві чітко відокремлені функції, а саме, інспектування (наглядання), та за необхідності, проведення випробувань. Орган з сертифікації має відповідати вимогам щодо чинної

схеми оцінювання відповідності, наведеним у відповідних розділах EN 45011 та EN ISO/IEC 17020. Випробування має здійснювати випробувальна лабораторія, яка оснащена згідно з вимогами відповідних розділів EN ISO/IEC 17025.

#### **НАЦІОНАЛЬНА ПРИМІТКА.**

В Україні вимоги до органів з сертифікації та випробувальних лабораторій наведені в наступних нормативних документах:

- ДСТУ ISO/IEC 17020-2001 Загальні критерії щодо діяльності органів різних типів, що здійснюють інспектування (ISO/IEC 17020:1998, IDT);
- ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005, IDT);
- ДСТУ EN 45011-2001 Загальні вимоги до органів, які керують системами сертифікації продукції (EN 4501 1 :1998, IDT)

### **A.5.2 Нагляд, оцінка та визнання заводського виробничого контролю**

#### **A.5.2.1 Завдання інспектування**

До завдань інспектування належать наглядання, оцінювання та визнання заводського виробничого контролю, що здійснює виробник. Орган з сертифікації має перевірити, чи відповідає заводський виробничий контроль вимогам розділу A.4 цього стандарту і чи виконується він відповідно до Настанови з якості. Під час інспектування має бути перевірено, чи повідомив виробник протягом одного місяця орган з сертифікації про всі зміни в Настанові з якості, суттєві для здійснення заводського виробничого контролю, технології виробництва та випробувань цементу.

#### **A.5.2.2 Періодичність проведення інспектування**

Звичайно інспектування здійснюють один раз на рік, і орган з сертифікації має заздалегідь сповістити виробника про час проведення інспектування.

#### **A.5.2.3 Звіти**

Після кожного інспектування повинен бути складений та надісланий виробнику конфіденційний звіт. У відповідь виробник має повідомити орган з сертифікації про заходи коригування, застосовані чи заплановані після отримання звіту. Після цього орган з сертифікації має сформулювати рішення з викладенням власної підсумкової оцінки.

### **A.5.3 Оцінка результатів внутрішніх контрольних випробувань проб**

#### **A.5.3.1 Завдання оцінювання**

Наглядання, оцінювання та визнання заводського виробничого контролю охоплюють оцінку результатів внутрішніх контрольних випробувань виробника для перевірки дотримання граничних значень відповідно до Директиви 2003/53/PE.

#### **A.5.3.2 Кількість та термін проведення випробувань**

Результати внутрішніх контрольних випробувань проб необхідно оцінювати не менше ніж двічі на рік. Термін проведення оцінювання має бути встановлений заздалегідь.

#### **A.5.3.3 Контрольний період**

Тривалість контрольного періоду має складати 12 місяців. Для цементів, які не відвантажують безперервно, контрольний період може бути узгоджений між виробником та органом з сертифікації.

#### **A.5.3.4 Оцінювання результатів випробувань**

Кожне оцінювання має охоплювати результати випробувань всіх проб певного цементу, відібраних для внутрішнього контролю протягом контрольного періоду, який передував даті проведення оцінювання.

Як правило, оцінювання може бути проведено на основі надісланих документів.

**Примітка.** До оцінювання результатів випробувань не слід включати ті результати, які органом з сертифікації визнаються як випадкові.

#### **A.5.3.5 Звіти**

Після кожного оцінювання випробувань має бути складений конфіденційний звіт, копію якого надсилають виробнику.

### **A.5.4 Контрольне (аудитне) випробування проб, відібраних на заводі/складі виробника**

#### **A.5.4.1 Загальні положення**

Доручення на проведення контрольних випробувань може бути видане органу з сертифікації в наступних випадках:

- на замовлення виробника;
- якщо в оцінці буде вказано на можливість очікування недотримання вимог, що передбачені Директивою 2003/53/PE.

Орган з сертифікації має діяти відповідно до процедур, викладених у цьому розділі.

#### **А.5.4.2 Відбирання проб**

Проби для проведення контрольних випробувань є вибірковими, відібраними відповідно до EN 196-7 відповідальним представником органу з сертифікації в місцях відвантаження цементу із заводу та/або складів, на які виробник відвантажує цемент. Проби насипного цементу бажано відбирати щонайшвидше, уникаючи струшування проб та всіляко обмежуючи контакт з оточуючим повітрям, і вони повинні бути негайно закриті у герметичних контейнерах.

В основному ці проби відбирають для перевірки точності результатів внутрішніх контрольних випробувань виробника. Уповноваженим представникам органу з сертифікації доступ на завод або склад для відбирання проб має бути дозволений у будь-який час та без попередження.

Періодичність та місце відбирання проб мають бути затверджені відповідною угодою поміж виробником та органом з сертифікації.

#### **А.5.4.3 Транспортування та зберігання проб до випробування**

Всі проби, відібрані для проведення контрольних (аудитних) випробувань, відповідальним представником органу з сертифікації слід зберігати (А.4.3.2.2) до закінчення наведеного терміну зберігання (А.4.2.1.1) в спеціально визначеному місці. Проби цементу необхідно постійно зберігати в умовах стабільної температури та вологості.

Пакування з цементом слід транспортувати до місця зберігання або від нього в старанно запечатаних пластикових пакетах.

#### **А.5.4.4 Випробування**

При зберіганні в кінці терміну придатності орган з сертифікації повинен організувати визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) відповідно до цього стандарту в усіх пробах, що зберігає виробник. Поділ проб (якщо необхідно) та будь-яке подальше транспортування слід виконувати не раніше ніж за п'ять діб до закінчення терміну придатності. Всі випробування мають бути закінчені впродовж п'яти діб після закінчення терміну придатності. Частину проб, що відібрав орган з сертифікації, слід надіслати чи доставити на випробування виробнику та випробувальній лабораторії для проведення випробування в межах вказаного терміну.

Процедура випробувань стосовно умов "з окисненням/без окиснення" має бути задокументована відповідно до А.4.2.2.2.

Всі дані випробувань мають бути задокументовані.

#### **А.5.4.5 Оцінювання результатів випробувань**

Результати випробувань повинні бути оцінені органом з сертифікації. Для оцінювання представницькості та точності результатів внутрішніх контрольних випробувань мають бути використані процедури, описані в А.7.2.

#### **А.5.4.6 Звіти**

Після кожного оцінювання результатів контрольних (аудитних) випробувань негайно має бути складений конфіденційний звіт, копія якого надсилається виробнику.

#### **А.5.4.7 Порівняльні кваліфікаційні випробування**

Випробувальна лабораторія має регулярно проводити порівняльні кваліфікаційні випробування, включаючи визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в цементі у відповідності з цим стандартом.

### **А.6 КРИТЕРІЙ ВІДПОВІДНОСТІ**

#### **А.6.1 Загальні положення**

Вміст водорозчинного хрому (VI) в пробі цементу на кінець терміну придатності при зберіганні залежить від численних параметрів, наприклад, вмісту водорозчинного хрому (VI) в складниках цементу, застосованого відновника (виду та кількості), температури під час помелу, умов зберігання перед відбиранням проби (циркуляції повітря, температури, відносної вологості повітря), способу відбирання проби та умов її зберігання, а також підготовки до випробування.

Статистичний критерій для оцінювання відповідності нормативним граничним значенням непридатний, оскільки при цьому виникала б потреба в найменшій вибірковій сукупності результатів. До того ж за певних обставин могло б статися так, що вибірка сукупність результатів внутрішніх контрольних випробувань не виявила б нормального розподілу. За цієї умови порівняльним є лише критерій відповідності для одиничних результатів.

#### **А.6.2 Критерій відповідності для одиничних результатів**

Нормоване граничне значення, наведене в додатку до Директиви 2003/53/РЄ, є критерієм відповідності для одиничних результатів, який слід наводити як максимальну складову у відсотках. Відповідність одиничного результату підтверджена, якщо він не перевищує критерію максимальної складової у відсотках. При цьому кожний результат потрібно наводити до четвертого десяткового знака; мають бути враховані також границі допустимої похибки методу випробування згідно з EN 196-10.

## **A.7 ОЦІНЮВАННЯ ВІДПОВІДНОСТІ**

### **A.7.1 Загальні положення**

З урахуванням сучасного рівня техніки оцінювання відповідності цементу щодо наведеного в Директиві 2003/53/PE нормованого граничного значення має базуватись виключно на основі процедур відбирання проб та проведення випробувань, наведених у розділах A.4 та A.5 цього документа. Результати, отримані на пробах, відмінних від указаних в Настанові з якості місцях (заводі чи складі) виробника, або які були відібрані чи випробувані в умовах, які відрізняються від наведених в пунктах A.4.3 або A.5.4, при оцінюванні відповідності не слід брати до уваги.

Оцінювання відповідності не може базуватись виключно на результатах одиничного випробування. Це підтверджується даними з практики, які свідчать, що навіть після ефективного зменшення вмісту водорозчинного хрому (VI) в результаті введення відновника нормоване граничне значення, встановлене Директивою 2003/53/PE, значно перевищувалось у деяких пробах, які були відібрані у відповідному місці й випробувані негайно. Прогнози стосовно результатів у кінці терміну придатності при зберіганні є також вкрай ненадійними, особливо щодо проб, які відбирались після транспортування на склад виробника, зберігання в силосі та досить часто після пакування.

Відповідність цементу необхідно оцінювати шляхом контролювання та оцінювання результатів випробувань після перевірки Настанови з якості, зокрема, шляхом перевірки засобів коригування, застосованих у випадку перевищення нормованих граничних значень, встановлених Директивою 2003/53/PE.

### **A.7.2 Оцінювання результатів випробувань**

Оцінювання внутрішніх контрольних випробувань виробника для кожного контрольного періоду має враховувати наступні можливі серії результатів:

- а) загальні результати внутрішніх контрольних випробувань, проведених виробником;
- в) результати випробувань, отримані виробником на пробах для контрольних (аудитних) випробувань, відібраних органом з сертифікації;
- с) результати контрольних (аудитних) випробувань, отримані органом з сертифікації.

Результати внутрішніх контрольних випробувань мають оцінюватись органом з сертифікації не менше ніж двічі на рік із проведенням попередніх наступних порівнянь:

- порівняння результатів випробувань в) та а) з метою контролю належності результатів до однієї й тієї ж сукупності;
- порівняння результатів випробувань в) та с) з метою контролю точності внутрішніх контрольних випробувань.

Якщо результати випробувань а) та в) не належать до однієї й тієї ж сукупності, слід відразу виявити причину, а оцінку провести лише для результатів випробувань в).

Якщо дані в) та с) виявляють розходження, які не узгоджуються з наведеними у цьому стандарті показниками точності, слід відразу виявити причину, а оцінку провести лише для результатів випробувань с).

Якщо в результаті порівняння трьох серій результатів випробувань буде встановлено, що внутрішні контрольні випробування виробника мають задовільну представницькість та точність, оцінку слід провести лише для серії даних а).

Для певного цементу дотримання нормованого граничного значення згідно з Директивою вважається досягнутим, якщо результати внутрішніх контрольних випробувань або контрольних (аудитних) випробувань не перевищують критерію відповідності для одиничних результатів.

Якщо результат випробувань, отриманий при внутрішньому контрольному або контрольному (аудитному) випробуванні, перевищує критерій відповідності для одиничних результатів (A.6.2, а також примітка до A.5.3.4), діють положення, наведені в A.7.3.

### **A.7.3 Перевірка та оцінювання Настанови з якості**

**Примітка.** Оцінювання Настанови з якості є складовою частиною щорічної перевірки заводу органом з сертифікації (A.5.2.). Процедура, описана в розділі A.7.3, є додатковою та специфічною, яку застосовують лише в тому разі, коли висновок чи висновки на основі випробування перевищують критерій відповідності для одиничних результатів згідно з Директивою 2003/53/PE.

Перевірку Настанови з якості повинен проводити орган з сертифікації; зокрема слід звернути увагу на наступні пункти (але не лише на них):

- чи надавались виробником замовлення на обладнання, необхідне для приймання, зберігання, розподілу та введення відновника під час виробничого процесу, в проміжки часу, звичайно передбачувані для обладнання подібного типу? Слід встановити причини відсутності замовлень на потрібне обладнання та пов'язану з цим відповідальність;

- чи надавались виробником замовлення на будь-який відновник в проміжки часу, звичайно передбачувані для продукції подібного типу? Встановити причини кожного випадку відсутності відновника на цементному заводі (або інших заводах, на яких відновник використовується в технологічному процесі) та пов'язану з цим відповідальність;

- чи додержувався виробник всіх положень Настанови з якості, які стосуються попередніх досліджень, вимог до обладнання або письмових зобов'язань постачальників відновника з точки зору відповідності вимогам Директиви при досягненні кінця терміну придатності при зберіганні?

- чи виконав виробник всі положення Настанови з якості, які мали здійснюватись у разі перевищення

критерію відповідності для одиничних результатів стосовно хрому (VI) (A.4.3.3.)?

Відповідність цементу нормованому граничному значенню Директиви 2003/53/РЄ вважається доведеною, якщо при перевірці й оцінюванні Настанови з якості виробником буде показано, що:

- виробник виконав всі положення щодо зменшення кількості водорозчинного хрому (VI) в складі цементів, результати яких перевищили критерій відповідності для одиничних результатів;
- після отримання таких результатів виробник застосував свої фахові знання, щоб виявити причину виникнення цих результатів;
- вказані результати було відповідно оцінено.

#### **A.7.4 Оцінювання відповідності цементу та звіт**

Орган з сертифікації має підготувати звіт для виробника на підставі:

- оцінювання результатів (A.7.2);
- перевірки і перегляду виробником Настанови з якості (A.7.3), якщо було перевищено критерій відповідності для одиничних результатів.

На вимогу орган з сертифікації має також надіслати примірник звіту компетентному органу.

**Примітка.** Оцінювання відповідності всіх цементів, які випускаються одним заводом, може бути наведена в одному документі.

### **A.8 ЗАХОДИ У РАЗІ НЕВІДПОВІДНОСТІ**

#### **A.8.1 Заходи, яких має вжити виробник**

Поводження з невідповідним цементом та заходи коригування, яких необхідно вжити, розглядаються в A.4.3.3. За останні цілком та повністю відповідає виробник, який повинен детально задокументувати відповідні процедури в Настанові з якості.

Якщо кілька результатів внутрішніх контрольних випробувань одного і того ж цементу перевищують критерій відповідності для одиничних результатів за період контрольних випробувань, виробник повинен негайно, не чекаючи вказівок органу з сертифікації, на період, що складає три місяці, подвоїти число контрольних випробувань, якщо він не зможе довести органу з сертифікації, що було вжито належних заходів щодо контролю технологічного процесу (A.4.2.1).

#### **A.8.2 Заходи, яких має вжити орган з сертифікації**

При виявленні невідповідності після впровадження положень, викладених у A.7.1, A.7.2 та A.7.3, орган з сертифікації має розглянути результати контрольних (аудитних) випробувань проб, відібраних відповідно до A.5.4 на заводі та складі. Він має здійснити повторне оцінювання заводського виробничого контролю, що провадиться на підставі надісланих документів, доки орган з сертифікації не визнає результати задовільними та не прийме відповідного рішення на підставі нового оцінювання. Однак, орган з сертифікації може вимагати додаткового контролю, особливо у разі, коли методи обробки цементу були змінені.

### **A.9 ВИМОГИ ДО ПОСТАЧАЛЬНИКІВ**

Так само, як і виробники, постачальники зобов'язані вживати всіх заходів, щоб відвантажуваними ними цементи відповідали нормованим граничним значенням у відповідності з Директивою 2003/53/РЄ.

Вони повинні вжити необхідних заходів, щоб забезпечити збереження відповідності цементів, оброблених при виготовленні відновником, забезпечити відповідність тих цементів, які не були відповідно оброблені, а також тих, ефективність обробки яких під час транспортування або зберігання перед відвантаженням споживачу погіршилась.

Якщо введення відновника здійснюється підприємством-постачальником, то останній розглядається як виробник, який повинен вжити всіх заходів, вказаних у цьому додатку.

ДОДАТОК В  
(довідковий)

**ЗАСТОСУВАННЯ ЦЬОГО СТАНДАРТУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ  
ВОДРОЗОЧИННОГО ХРОМУ (VI) В СУМІШАХ, ЯКІ МІСТЯТЬ ЦЕМЕНТ**

**В.1 ВСТУП**

У цьому стандарті описано метод випробування для визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в цементі. За цим методом встановлюють відповідність цементу вимогам Директиви 2003/53/PE Європейського парламенту та ради від 18 червня 2003 р., що коригує у 26-й раз Директиву ради 76/769/EEC стосовно обмежень продажу і застосування деяких небезпечних речовин і препаратів (нонілфенол, нонілфенол етоксилат і цемент).

В рамках цієї Директиви регулюється також вміст водорозчинного хрому (VI) в сумішах, які містять цемент (далі - сумішах).

Описаний у цьому стандарті метод стосується цементів. Не виключене його застосування також для інших речовин; втім у кожному конкретному випадку придатність методу має бути перевірена. У цьому додатку містяться вказівки щодо застосування цього стандарту з метою визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) у сумішах.

Під час випробувань, проведених компетентною щодо розробки відповідного європейського стандарту групою (Task Group), було встановлено, що відповідних заходів можна буде вжити також для визначення вмісту водорозчинного хрому (VI) в сумішах. У деяких випадках метод може бути застосований без зміни; в інших випадках необхідними будуть змінення процедур екстрагування та/або фільтрування. В усіх випадках має зберігатись основний принцип, згідно з яким умови випробування щодо вивільнення хрому (VI) в сумішах мають якнайбільше відповідати умовам, які мають місце при звичайному застосуванні цієї суміші з урахуванням розчинення та будь-якого впливу на Cr(VI) від інших складників.

Наведені нижче вказівки мають допомогти застосувати методи випробувань сумішей, викладені у цьому стандарті. У разі необхідності можливо адаптувати метод згідно зі специфічними характеристиками суміші, однак таке адаптування може вплинути на результат. Змінений метод має бути перевірений на такий ефект порівнянням результату для суміші, стосовно якої був використаний змінений метод, та результату, отриманого стосовно цементу, який був випробуваний із застосуванням еталонного методу з урахуванням розчинення та будь-якого впливу на Cr(VI) від інших складників.

**В.2 МЕТОД ЕКСТРАГУВАННЯ**

Сухі суміші слід випробовувати за умов, зокрема стосовно вмісту води, які якнайбільш відповідають умовам, що вказуються виробником при звичайному застосуванні суміші. Деякі суміші, наприклад, суміші, що містять добавки, які впливають на тужавлення, його прискорення чи уповільнення, гідрофобні добавки тощо, можуть потребувати підвищення водоцементного відношення для отримання необхідної кількості фільтрату.

Сухі суміші, які містять грубозернисті заповнювачі, можуть потребувати просіювання для видалення грубозернистого заповнювача (> 5 мм). При цьому масу видаленої фракції слід записати.

За умови використання таких заходів суміш слід випробовувати відповідно до методів, наведених у цьому стандарті.

Вміст води у сумішах (наприклад, бетонах, будівельних розчинах, стяжках, набризк-бетонах тощо), проби яких відбирають та випробовують у вологому стані, слід підібрати так, щоб забезпечити отримання достатньої кількості фільтрату. Додаткове змішування суміші необхідно обмежити за тривалістю, що необхідна для отримання представницької аліквотної частини екстракту. Слід визначити вміст води в пробі, безпосередньо отриманій для проведення випробувань. Всі розрахунки виконують відносно маси сухої суміші. Якщо, незважаючи на застосування додаткової кількості води, неможливо отримати 10 мл екстракту, слід використовувати об'єм екстракту, отриманий при встановленому розчиненні (1:10), і пропорційно відкоригувати кількість кожного розчину відносно екстрагованого об'єму.

**В.3 МЕТОД ФІЛЬТРУВАННЯ**

При використанні у складі суміші деяких заповнювачів, додаткових добавок або складників може виникнути цілий ряд проблем, які перешкоджатимуть отриманню прозорого, безбарвного та позбавленого піни фільтрату.

Каламутні фільтрати можна освітлити додатковим фільтруванням, центрифугуванням, екстракцією аналізованих часток крізь мікропористі фільтр-шприци, фільтр-капсули або будь-якою комбінацією цих методів.

Залишкова каламутність або забарвлення можуть бути компенсовані проведенням контрольного досліду на аліквотній частині фільтрату без додавання індикаторного розчину s-дифенілкарбазиду.

Альтернативно - за наявності відповідної апаратури - визначення водорозчинного хрому (VI) в фільтраті можна здійснювати за допомогою іонної хроматографії, яка менш чутлива до каламуті та неспецифічного забарвлення.

При застосуванні сумішей, з яких отримують пінявий фільтрат, піну можна усунути додаванням однієї

або двох крапель три-(n-бутил)-фосфату.

#### **В.4 ОБЧИСЛЕННЯ ТА НАВЕДЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ**

Для розрахунку вмісту водорозчинного хрому (VI) в суміші необхідно побудувати градувальний графік відповідно до вимог 8.2. При градуванні мають бути обрані відповідний інтервал градування та певні спеціальні зміни або доповнення до методу фільтрування, описаного в 7.3.

Вміст водорозчинного хрому (VI) має бути наведений у відсотках за масою відносно сухої суміші.

Мають бути зареєстровані будь-які відхилення між методом випробування та еталонним методом, викладеним у цьому стандарті.

Адаптування методу може, зокрема, призвести до підвищення вмісту води, у той час як розчинення екстракту, а також розчинення цементу іншими складниками суміші може вплинути на значення збіжності та відтворюваності. Це необхідно враховувати при оцінюванні невизначеності вимірювань, пов'язаної зі змінним методом.

Для порівняння вмісту водорозчинного хрому (VI) з наведеним в Директиві граничним значенням необхідно навести результат у відсотках за масою відносно сухого цементу у суміші. Щоб визначити вміст сухої маси цементу, слід запитати у виробника дані стосовно задекларованого вмісту цементу та/або методу його визначання.

**Примітка.** Джерелом водорозчинного хрому (VI) в суміші може бути не лише цемент. Тому результат, який наводять у відсотках за масою відносно цементу, може виявитись вищим ніж реальний вміст водорозчинного хрому (VI) у цементі.

#### **8.5 ОЦІНЮВАННЯ ВІДПОВІДНОСТІ**

Оскільки у додатку А описано схему, застосовану до умов безперервного масового виробництва цементів, вона також є прийнятною при застосуванні інших схем виробництва сумішей, які містять цемент.



ДОДАТОК С  
(довідковий)

**АЛЬТЕРНАТИВНІ ВИПРОБУВАННЯ (1) ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ЕКСТРАКЦІЇ  
ЦЕМЕНТНОГО ТІСТА - МЕТОД, ЯКИЙ БАЗУЄТЬСЯ НА СТАНДАРТІ DS 1020**

**С.1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ**

Цей метод може бути використаний для безпосереднього визначення вмісту водорозчинного хромату (VI) в цементах. У ньому використані зміни до методу DS 1020:1984, які були визначені при розробленні EN 196-10 і які були б використані для зміни DS 1020, якби не діяло рішення про тимчасове припинення внесення змін до цього стандарту.

**С.2 СУТЬ МЕТОДУ**

Цемент екстрагують водою і фільтрують. Частину фільтрату змішують з s-дифенілкарбазидом, який разом із хроматом у кислому середовищі утворює червоно-фіолетовий комплекс із максимальним поглинанням за довжини хвилі 540 нм. Колір комплексу вимірюють фотометричним засобом і використовують для визначення вмісту водорозчинного хромату за допомогою градую-вального графіка.

**С.3 РЕАКТИВИ**

Мають бути застосовані тільки реактиви якості не нижче "ч.д.а".

Для приготування розчинів та їх розведення має бути використана дистильована або деіонізована вода, позбавлена хромату, з електропровідністю не більше 0,5 мСм/м.

**С.3.1** Хлоридна кислота, 1,0 моль/л та 0,04 моль/л.

**С.3.2** Етанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)OH, ρ = 0,79 г/мл.

**С.3.3** Індикаторний розчин

Розчиняють 0,125 s-дифенілкарбазиду (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNNH)<sub>2</sub>CO (1,5-дифенілкарбонгидразид) у мірній колбі місткістю 50 мл у 25 мл етанолу та доповнюють водою до позначки.

Індикаторний розчин слід застосувати протягом 3 год.

**С.3.4** Хромату розчин стандартний вихідний, 50 мг Cr(VI)/л

Розчиняють 0,1414 г висушеного калій дихромату (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) у воді у мірній колбі місткістю 1000 мл та доповнюють водою до позначки.

**С.3.5** Хромату розчин стандартний, 5 мг Cr(VI)/л

50,0 мл вихідного розчину хромату переносять до мірної колби місткістю 500 мл та доповнюють водою до позначки.

Стандартний розчин має бути свіжоприготовлений.

**С.4 ПРИЛАДИ**

**С.4.1** Мішалка. Магнітна мішалка із перемішувачем, що має пластикове покриття.

**С.4.2** Скляна фільтр-лійка місткістю близько 60 мл та пористістю 4.

**Примітка.** Не слід застосовувати фільтрувальний папір, тому що це може зменшити кількість хромату.

**С.4.3** Вакуумний насос. Вакуумний насос та вакуумна колба для фільтрувального тиглю або іншого прийняттого обладнання.

**С.4.4** Фотометр. Спектрофотометр для визначення поглинання розчину за довжини хвилі 540 нм або фотометр, оснащений фільтром з максимальною світлопроникністю близько 540 нм.

Кювета з товщиною поглинаючого світло шару 10 мм.

**С.5 МЕТОДИ ГРАДУЮВАННЯ ТА АНАЛІЗУВАННЯ**

**С.5.1 Градування**

**С.5.1.1** *Градувальні розчини.* Вміщують по 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 мл та 15,0 мл розчину хромату стандартного до мірних колб місткістю 50 мл.

Додають 5 мл індикаторного розчину та 5 мл хлоридної кислоти 0,04 моль/л. Доводять водою до об'єму приблизно 40 мл. Охолоджують розчин до температури навколишнього середовища, доповнюють водою до позначки та струшують колби.

Градувальні розчини містять відповідно 5, 10, 25, 50 та 75 мкг Cr(VI).

**С.5.1.2** *Градувальний графік.* Будують градувальний графік, відклавши визначені показники поглинання розчинів у залежності від концентрації Cr(VI).

Градувальний графік має бути лінійним. Його необхідно перевіряти регулярно і завжди після зміни реактивів.

**С.5.2 Аналізування**

**С.5.2.1 Контрольний розчин реактиву.** Приготовляють контрольний розчин реактиву, як описано в 2.4.2.3 із застосуванням води замість фільтрату.

**С.5.2.2 Екстракція.** Вмішують 25,0 г цементу до лабораторної склянки місткістю 100 мл та додають 25,0 г води. Перемішують за допомогою мішалки або струшувача колб протягом  $(15 \pm 1)$  хв. Фільтрують розчин крізь сухий фільтрувальний тигель у суху вакуумну колбу.

**С.5.2.3 Вимірювання.** Відбирають 5,0 мл фільтрату у лабораторну склянку місткістю 100 мл. Додають 5,0 мл індикаторного розчину та 20 мл води та струшують. Встановлюють значення рН від 2,1 до 2,5 додаванням 1,0 моль/л хлоридної кислоти (як правило, потрібно від 0,2 мл до 0,6 мл, що відповідає 5-15 краплям). Записують значення рН. Переводять розчин у мірну колбу місткістю 50 мл. Охолоджують розчин до кімнатної температури та доповнюють водою до позначки.

Визначають поглинання розчину у порівнянні з контрольним розчином за довжини хвилі 540 нм через 15-30 хв після додавання індикаторного розчину.

**Примітка.** У регламенті РСА вказано, що оптимальний час складає 20 хв.

## С.6 ОБЧИСЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Визначають вміст Cr(VI) у розчині за допомогою градуовального графіка. Обчислюють вміст водорозчинного хрому в цементі ( $x$ ) в міліграмах на кілограм із застосуванням наступного рівняння:

$$x = y / 5, \quad (\text{С.1})$$

де  $y$  - вміст Cr(VI), визначений за допомогою градуовального графіка, мкг.

## С.7 ЗВІТ ПРО РЕЗУЛЬТАТИ

Результатом вважають середнє арифметичне результатів двох випробувань, які не відрізняються один від одного більш ніж на 0,4 мг/кг Cr(VI).

Записують результат в міліграмах на кілограм Cr(VI) двома значущими цифрами.

Записують також результати менші ніж 2 мг/кг Cr(VI), як <2 мг/кг Cr(VI), а результати більші ніж 15 мг/кг Cr(VI) - як >15 мг/кг Cr(VI).

## С.8 ТОЧНІСТЬ

Необхідно визначити значення збіжності та відтворюваності.

## С.9 ЗВІТ

Звіт має містити наступні дані:

- а) точне визначення проби;
- б) посилання на цей метод;
- в) результат, наведений в мг/кг Cr(VI);
- г) час між відбиранням проб та аналізуванням, дані про зберігання проби;
- д) інформацію щодо факторів, які впливають на результат.

ДОДАТОК D  
(довідковий)

**АЛЬТЕРНАТИВНІ ВИПРОБУВАННЯ (2) ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ЕКСТРАКЦІЇ ТІСТА –  
МЕТОД, ЯКИЙ БАЗУЄТЬСЯ НА СТАНДАРТІ TRGS 613**

**D.1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ**

За допомогою цього методу можна визначати вміст водорозчинного хрому (VI) у цементі та продуктах, які містять цемент, згідно з німецьким стандартом TRGS 613 (Technische Regeln für Gefahrstoffe - TRGS 613; жовтень 2002 р).

**D.2 СУТЬ МЕТОДУ**

**D.2.1** Хром (VI) окиснює 1,5-дифенілкарбозид в 1,5-дифенілкарбазон, який, у свою чергу, утворює за умови присутності хрому у водному розчині комплекс, що має пурпурно-червоний колір. Поглинання забарвленого розчину визначають за допомогою фотометра за довжини хвилі 540 нм.

**D.2.2** Для видалення активних відновних речовин (наприклад, сульфідів та сульфідів) додають насичену бромну воду. Надмірний бром видаляють під час кип'ятіння розчину.

**D.3 ПРИЛАДИ**

**D.3.1** Спектрофотометр.

**D.3.2** Нагрівальна пластина, що здатна підтримувати температуру (280 ±10) °С.

**D.3.3** Мірні піпетки місткістю 10 мл та 20 мл.

**D.3.4** Кювети (вимірвальні модулі) з товщиною поглинаючого світло шару 1 см.

**D.3.5** Мірні колби місткістю 100 мл та 1000 мл.

**D.3.6** Градуйовані піпетки місткістю 2 мл та 5 мл.

**D.3.7** Широкогорлі колби місткістю 250 мл.

**D.3.8** Магнітна мішалка з магнітним перемішувачем.

**D.3.9** Фільтр з фритованого скла, пористість № 3, відсмоктувальна колба.

**D.3.10** Різноманітні лабораторні склянки та мірні циліндри.

**D.3.11** Ваги, аналітичні ваги з можливістю зважувати з точністю до ±0,0005 г.

**D.4 РЕАКТИВИ**

**D.4.0** Для аналізу застосовують реактиви якості "ч.д.а", а також дистильовану або воду аналогічної чистоти.

**D.4.1** Дифенілкарбазиду розчин. Розчиняють 1 г 1,5-дифенілкарбазиду (DPC),  $\text{CO}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2$  в 100 мл ацетону та підкислюють однією краплею ацетатної (оцтової) кислоти. Зберігають цей розчин у темній скляній ємкості. Розчин залишається стабільним за умов його зберігання у холодильнику при 4 °С протягом близько 2 тижнів і при застосуванні не повинен виявляти будь-якого забарвлення.

**D.4.2** Хлоридної кислоти розчин. Змішують концентровану хлоридну кислоту з водою у відношенні (1:1).

**D.4.3** Брому розчин насичений. Додають бром у воду та перемішують розчин до отримання постійного осаду (D.8).

**D.4.4** 15% розчин натрій гідроксиду. Приготовляють 15 % (відсоток за масою) розчин натрій гідроксиду (NaOH).

**D.4.5** Хрому (VI) розчин вихідний. Розчиняють 2829 мг дихромату калію ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) у воді у мірній колбі місткістю 1000 мл та доповнюють водою до позначки. Розчин містить хрому (VI) 1 мг/мл.

**D.4.6** Хрому (VI) розчин стандартний. Вводять піпеткою 5 мл вихідного розчину хрому (VI) у мірну колбу місткістю 1000 мл та доповнюють водою до 1000 мл. Розчин містить хрому (VI) 5 мкг/мл.

**D.5 ПОБУДОВА ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА**

**D.5.1 Загальні положення**

Якщо не визначено, чи слід проводити аналіз з урахуванням відновника або без нього, необхідно застосувати обидва методи. Якщо результати аналізу відповідають один одному, то можна застосувати метод без урахування відновника.

**D.5.2 Побудова градуювального графіка з урахуванням відновних речовин**

**D.5.2.1** Вводять піпеткою 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл і 4,0 мл стандартного розчину хрому (VI) в широкогорлі

конічні колби. Ці значення відповідають 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 мкг і 20,0 мкг хрому. Ще одну конічну колбу застосовують для контрольного розчину.

**D.5.2.2** Розбавляють розчини приблизно 40 мл води, після чого додають 5 мл розчину бромю. Розчин набуває виразного жовтого кольору. Після цього додають 2 мл розчину натрій гідроксиду та ретельно перемішують. Кип'ятять пробу приблизно одну хвилину та охолоджують приблизно 5 хв. Додають 2 мл розчину хлоридної кислоти і отримують у результаті виразний жовтий колір. Якщо забарвлення не відбувається, додають ще 2 мл розчину хлоридної кислоти. Кип'ятінням видаляють бром із розчину. Процес кип'ятіння необхідно негайно припинити після зміни кольору. Після кип'ятіння значення рН розчинів має бути від 1 до 2. В іншому разі слід відкоригувати значення рН хлоридною кислотою.

**ПОПЕРЕДЖЕННЯ.** Див. D.8 щодо забезпечення правил безпеки для здоров'я людини.

**D.5.2.3** Після охолодження переливають розчини у мірні колби місткістю 100 мл, додають 2 мл розчину дифенілкарбазиду та доповнюють водою до позначки. Через 15 хв можна визначити поглинання розчину за довжини хвилі 540 нм у порівнянні із контрольним розчином.

**D.5.2.4** Градування виконують випробуванням кожного градувального розчину щонайменш двічі. На градувальному графіку поглинання наводять як функцію концентрації.

### D.5.3 Побудова градувального графіка без урахування відновних речовин

**D.5.3.1** У широкогорлі конічні колби вводять піпеткою 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл і 4,0 мл стандартного розчину хрому (VI). Ці значення відповідають 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 мкг і 20,0 мкг хрому. Ще одну конічну колбу застосовують для контрольного розчину.

**D.5.3.2** Розбавляють розчини приблизно 40 мл води, після чого додають 2 мл хлоридної кислоти. Значення рН розчинів має бути від 1 до 2. У іншому разі слід відкоригувати значення рН хлоридною кислотою.

**D.5.3.3** Переводять розчини у мірні колби місткістю 100 мл, додають по 2 мл розчину дифенілкарбазиду та доповнюють водою до позначки. Через 15 хв визначають поглинання за довжини хвилі 540 нм у порівнянні з контрольним розчином.

**D.5.3.4** Градування виконують випробуванням кожного градувального розчину щонайменш двічі. На градувальному графіку поглинання наводять як функцію концентрації.

## D.6 ПРИГОТУВАННЯ ТА АНАЛІЗУВАННЯ ПРОБИ

**D.6.1** Наважку цементу або матеріалу, що містить цемент, масою 10,0 г зважують з точністю до 0,01 г, вміщують у лабораторну склянку місткістю 250 мл, додають 40 мл води та енергійно струшують суміш протягом (15 ± 1) хв (із застосуванням магнітної мішалки з перемішувачем довжиною 40 мм, швидкість обертання - 300 об/хв). Кількість води можна змінювати за потреби. Негайно через 15 хв фільтрують суспензію за умов всмоктування крізь суху лійку із пористого скла (пористість 3) в суху фільтрувальну колбу без подальшого промивання. Піпеткою відбирають 20 мл фільтрату і використовують для отримання кінцевого препарату, як описано в розділі 5 "Побудова градувального графіка". У разі набування фільтратом виразного жовтого кольору необхідно у подальшому відбирати його меншу кількість.

**D.6.2** Фільтрат з цементовміщуючих сумішей може мати каламутність, яку неможливо видалити звичайною фільтрацією. Такі проби слід центрифугувати і далі фільтрувати крізь дрібнопористий мембранний фільтр. Контрольний розчин, що використовують разом з цими пробами, має бути фільтратом відповідної проби без додавання дифенілкарбазиду.

**D.6.3** Якщо проби мають каламутність після приготування кінцевого препарату, до вимірювання поглинання розчину необхідно відфільтрувати.

## D.7 ОБЧИСЛЕННЯ ТА НАВЕДЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

**D.7.1** Вміст хрому (VI) визначають на градувальному графіку відповідно до значень поглинання.

**D.7.2** При ручному обчисленні може бути застосоване наступне рівняння:

$$Cr(VI)_{\text{водорозч.}} = \frac{C \times V_1}{M \times V_2}, \quad (D.1)$$

де  $Cr(VI)_{\text{водорозч.}}$  - концентрація водорозчинного хрому (VI), в  $10^{-6}$  (мільйонних часток);  
 $C$  - концентрація хрому (VI) в мірній колбі місткістю 100 мл, мкг;  
 $V_1$  - кількість води, у якій суспендують початкову пробу, мл;  
 $V_2$  - кількість фільтрату, який переводять у мірну колбу, мл;  
 $M$  - маса проби цементу, г.

**Примітка.** У відношенні до матеріалів, які містять цемент,  $M$  - це маса цементу у суміші в грамах.

## D.8 ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ

**ПОПЕРЕДЖЕННЯ.** Бром - це корозійна речовина, яка справляє токсичний вплив при вдиханні і спричиняє тяжкі опіки. Дозволяється використання броду за наявності ефективної вентиляції та обладнання для відсмоктування забрудненого повітря. У деяких країнах Європи застосування броду у лабораторіях загальних досліджень обмежено або заборонено. Бромна вода, що діє як окиснювальна речовина, може бути замінена динатрій октаоксодисульфатом ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Порядок застосування  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  описано в 8.3 еталонного методу.

ДОДАТОК Е  
(довідковий)

## ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЗДАТНОСТІ ДО ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМУ В ЦЕМЕНТАХ

## ПЕРЕДМОВА

Цей метод, початково розроблений компанією "Aalborg Portland Cement" (Данія), був застосований організацією "Cementa Research" (Швеція) і сертифікований установою "Swedac" у 1992 р. "Cementa Research" є також розробником альтернативного сертифікованого аналітичного етапу, який передбачає застосування індукційного плазмового методу замість фотометричного.

## Е.1 СУТЬ МЕТОДУ

Стандартний розчин хрому (VI), утворений із калій дихромату, додають до проби цементу для визначення здатності до відновлення. Пробу разом з розчином слід струшувати протягом 15 хв, після чого профільтрувати. У фільтрат додають сульфатну кислоту. Вимірюють концентрацію хрому (VI), відновлення якого не відбулося, і обчислюють здатність до відновлення.

## Е.2 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей метод розроблено для цементів, що відновлюються ферум (II) сульфату гептагідратом. Аналіз можливості застосування з іншими речовинами, що відновлюють хром (VI), не проводився. Метод дозволяє визначити здатність хрому до відновлення в інтервалі від 5 до 50, що виражають в міліграмах Cr(VI) на кілограм цементу. Цей метод неприйнятний для цементів, що містять такі відновлювальні речовини, як сульфід.

## Е.3 ПРИЛАДИ

**Е.3.1** Колба Ерленмейера місткістю 250 мл, у пластиковій оболонці, з тугою кришкою, суха.

**Е.3.2** Лійка суха.

**Е.3.3** Фільтрувальний папір 6 мкм.

**Е.3.4** Поліетиленовий тигель 25 мл, сухий.

**Е.3.5** Мірні циліндри місткістю 25 мл та 1000 мл.

**Е.3.6** Піпетки, місткістю 5 мл та 25 мл.

**Е.3.7** Струшувальний стіл, наприклад, Sartorius ks 500.

**Е.3.8** Ваги, аналітичні ваги, здатні зважувати з точністю до  $\pm 0,0005$  г.

**Е.3.9** Мірний циліндр місткістю 200 мл.

**Е.3.10** Спектрофотометр.

**Е.3.11** Сушильна шафа з можливістю встановлення температури  $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ .

## Е.4 РЕАКТИВИ

**Е.4.1** Сульфатна (сірчана) кислота:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрована, концентрація (95-97) %, густина  $1,84 \text{ кг/дм}^3$ , молекулярна маса  $98,08 \text{ г/моль}$ .

**Е.4.2** Сульфатна кислота:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,8M (1:9); у мірний циліндр місткістю 1000 мл заливають приблизно 850 мл деіонізованої води. Додають 100 мл концентрованої N2804. Доповнюють деіонізованою водою до позначки. Розчин слід застосовувати протягом одного року.

**Е.4.3** Калій дихромат:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  якістю не нижче "ч.д.а.", молекулярна маса  $294,19 \text{ г/моль}$ . Калій дихромат висушують одну годину при  $105 ^\circ\text{C}$ . Охолоджують в ексикаторі.

**Е.4.4** Хрому (VI) розчин : молекулярна маса  $51,996 \text{ г/моль}$ .

Розчини мають бути застосовані для приготування зразка, тобто розчин 1 і розчин 2 (див. нижче) слід виготовити заздалегідь, до використання попередніх зразків. Таким чином, вони можуть бути перевірені перед використанням.

**Е.4.5** Розчин 1, 100 мг/л Cr(VI),  $0,2829 \text{ г}$  висушеного калій дихромату ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) зважують та вміщують у мірний циліндр 1000 мл. Доповнюють деіонізованою водою до позначки.

$$\frac{0,829\text{г}}{294,19\text{г / моль}} = \text{кількість молей } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7; \quad (\text{E. 1})$$

$$1 \text{ моль } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2 \text{ моля Cr (VI)}; \quad (\text{E.2})$$

$$\frac{2 \times 0,2829 \times 51,996}{294,19} = 100 \text{ мг/л Cr(VI)}. \quad (\text{E.3})$$

Розчин слід зберігати у темній склянці з притертою кришкою. Розчин придатний протягом одного року.

#### **E.4.6** Розчин 2,50 мг/л Cr(VI)

0,1414 г висушеного калій дихромату ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) зважують та вміщують у мірний циліндр місткістю 1000 мл. Доповнюють деіонізованою водою до позначки.

$$\frac{0,1414\text{г}}{294,19\text{г/моль}} = \text{кількість молей } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 ; \quad (\text{E.4})$$

$$\frac{2 \times 0,1414 \times 51,996}{294,19} = 50 \text{ мг/л Cr (VI)}. \quad (\text{E.5})$$

Розчин слід зберігати у темній склянці з притертою кришкою. Розчин придатний протягом одного року.

**E.4.7** Контроль розчинів: при приготуванні нових розчинів слід здійснювати їх контроль у такому порядку.

**E.4.7.1** Розводять 5 мл розчину 1 та 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9), доповнюють деіонізованою водою до 25 мл у мірному циліндрі.

**E.4.7.2** Повторюють цю операцію з розчином 2.

**E.4.7.3** Вимірювання розчинів слід виконати негайно на спектрофотометрі за довжини хвилі 350 нм.

**E.4.7.4** Контрольний розчин 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9) доповнюють деіонізованою водою до 25 мл у мірному циліндрі.

**E.4.7.5** Обчислення концентрацій наведені нижче у розділі "Обчислення".

**E.4.7.6** Результати вимірювань розчинів мають бути в межах від мінус 3 до 3 [мг/кг Cr(VI)] здатності хрому до відновлення. У разі більшої різниці слід приготувати нові розчини.

**E.4.7.7** Записують результати.

### **E.5 АНАЛІЗУВАННЯ**

**E.5.1** Вміщують по 25,00 г цементу у дві сухих колби Ерленмейера.

**E.5.2** Вводять піпеткою 25,00 мл розчину 1 хрому в одну колбу і 25,00 мл розчину 2 хрому в іншу колбу. Щільно закривають колби.

**E.5.3** Струшують проби протягом 15 хв на струшувальному столі.

**E.5.4** Фільтрують суспензії крізь сухі лійки із застосуванням фільтрів 6 мкм.

**E.5.5** Відбирають піпеткою по 5,00 мл фільтратів зразків та вміщують їх у мірні циліндри місткістю 25 мл.

**E.5.6** Вводять піпеткою 5,00 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9) у кожний мірний циліндр.

**E.5.7** Доповнюють деіонізованою водою до позначки.

**E.5.8** Перемішують кожну із проб і негайно вимірюють поглинання за довжини хвилі 350 нм на спектрофотометрі. Проводять вимірювання від низьких концентрацій до високих. Проби слід вимірювати двічі з контролем відсутності бульбашок повітря.

**E.5.9** Контрольний розчин 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9) доповнюють деіонізованою водою до 25 мл у мірному циліндрі.

### **E.6 ОБЧИСЛЕННЯ**

Оскільки вміст Cr(VI) у пробі цементу невідомий, приготують дві проби з розчинами 1 і 2 різних концентрацій. Значення різниці між цими концентраціями використовують при обчисленнях.

$$RC = 50 - \frac{50 \times A_{50}}{A_{100} - A_{50}}, \quad (\text{E.6})$$

де  $RC$  - здатність до відновлення, мг/кг Cr(VI);

50 = 100 мг/л до 50 мг/л;

$A_{50}$  = поглинання для проби з розчином 2;

$A_{100}$  = поглинання для проби з розчином 1.

### **E.7 РЕЗУЛЬТАТИ**

Результат визначають до найближчого цілого значення.

**Примітка.** Точність дещо знижена в інтервалі (5 та 50) граничних значень здатності до відновлення.

Якщо здатність до відновлення зразків менша ніж 5, вміст водорозчинного хрому (VI) слід визначати методом визначення вмісту водорозчинного хрому (VI), викладеного у цьому стандарті.

Деіонізовану воду, яку використовують для аналізування та у всіх розчинах, слід прокип'ятити для забезпечення відсутності повітряних бульбашок в кюветі під час вимірювань за допомогою спектрофотометра. Наявність бульбашок перевіряють трубкою.

Метод може бути використаний для аналізування здатності до відновлення за межами вище інтервалу (5-50) мг/кг Cr(VI) у разі підвищення концентрацій розчинів, як показано у таблиці.

**Таблиця Е.1**

Інтервал вимірювання здатності до відновлення, мг/кг Cr(VI)	Розчин 1 Cr(VI), мг/л	Розчин 2 Cr(VI), мг/л
5-50	100	50
50-100	200	100
100-150	300	150

Результати обчислень мають бути відкориговані згідно з обставинами.

### **Е.8 КОНТРОЛЬ ПРИЛАДІВ**

Прилади необхідно контролювати "самотестуванням" принаймні раз на місяць. Контрольний зразок слід аналізувати разом із пробами.



## БІБЛІОГРАФІЯ

- [1] Cements reduktionskapacitet, Aalborg Portland, Denmark
- [2] Bestämning av kromatreducerande kapacitet hos cement. Cementa Research AB (Gun Pettersson och Kerstin (Larsson) Nyberg. 1987-10-22
- [3] Experiences at Cementa Research, Slite, Gotland, Sweden
- [4] Directive 2003/53/PE of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003 amending for the 26<sup>th</sup> time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement)
- [5] Danish Standard DS 1020 - see Annex C
- [6] TRGS 613 method developed by Germany's Hazardous Materials Committee in support of Industrial Regulations for Hazardous Materials - see Annex D
- [7] British Cement Association "inherent colour" BCA Trace elements working group, Riverside House, 4 Meadows Business Park, Station Approach, Blackwater, Camber-ley, Surrey GU17 9AB, UK, December 1991
- [8] Draft method produced by СЕМЯС193ЛЛ/С1, reference N680, Adhesives - Determination of water-soluble chromates in cement-based adhesives by ion chromatography, November 2003
- [9] ID-215, development by the Occupational Safety and Health Administration, Branch of Inorganic Methods Development, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah, USA, June 1998.
- [10] USA Portland Cement Association, Research and Development report Serial No 2554 "Review and evaluation of analytical methods for the determination of hexavalent chromium in hydraulic cements and clinker" by Waldemar A. Klemm, Portland Cement Association, Skokie Illinois, USA, 2003.
- [11] Final draft by CEN/TC 292 of CEN/TR 14589 characterization of waste - State of the art document-Chromium VI specification in solid matrices, November 2002.

НАЦІОНАЛЬНЕ ПОЯСНЕННЯ

- [1] Здатність до відновлення цементу, "Аалборг Портланд", Данія
- [2] Визначення здатності до відновлення хромоту в цементі. Цемент Рисерч АВ (Гун Петерсен і Керстин (Ларссон) Ньюберг. 1987-10-22
- [3] Професійний досвід "Cementa Research", Slite, Gotland, Швеція
- [4] Директива 2003/53/РЄ Європейського парламенту та ради від 18 червня 2003 р., що коригує у 26-й раз Директиву ради 76/769/ЄЕР щодо обмежень продажу і застосування деяких небезпечних речовин і препаратів (ноніл-фенол, нонілфенол етоксилат і цемент)
- [5] Датський стандарт DS 1020 -див. додаток С
- [6] Метод TRGS 613, розроблений німецьким комітетом небезпечних матеріалів в підтримку Промислових норм вмісту небезпечних матеріалів - див. додаток D
- [7] Метод "inherent colour" Британської асоціації цементів, робоча група мікроелементів ВСА, Riverside House, 4 Meadows Business Park, Station Approach, Blackwater, Camberley, Surrey GU17 9AB, Великобританія, грудень 1991 р.
- [8] Проект методу, розробленого Технічним комітетом Європейського комітету зі стандартизації (СЕМЯС193АЛ/С1, посилання N680), В'яжучі - Визначення водорозчинних хромотів у в'яжучих на основі цементу методом іонної хромотографії, листопад 2003 р.
- [9] ID-215, розроблений Технічним центром Управління охорони праці, Salt Lake City, Utah, США, червень 1998 р.
- [10] Асоціація портландцементів США, дослідницький звіт, серійний номер 2554 "Огляд та оцінка аналітичних методів для визначення вмісту шестивалентного хрому у гідралічних цементах та клінкері", Вальдемар А. Клемм, Асоціація портландцементів, Skokie Illinois, США, 2003 р.
- [11] Кінцевий проект Технічного комітету Європейського комітету зі стандартизації (СЕН/ТС 292) СЕН/TR 14589 "Визначання характеристик відходів - документ, що відображає сучасний технічний рівень - технічні умови для хрому (VI) у твердих сполуках", листопад 2002 р.

ДОДАТОК НА  
(довідковий)

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

- 1 ДСТУ Б В.2.7-44-96 Будівельні матеріали. Цементи. Відбір і підготовка проб
- 2 ДСТУ EN 196-1:2007 Методи випробування цементу. Частина 1. Визначення міцності (EN 196-1:2005, IDT)
- 3 ДСТУ EN 196-3:2007 Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (EN 196-3:2005, IDT)
- 4 ДСТУ EN 196-6:2007 Методи випробування цементу. Частина 6. Визначення тонкості помелу (EN 196-6:1989, IDT)
- 5 ДСТУ ISO 3696:2003 Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння (1803696:1987, IDT)
- 6 ДСТУ ISO/IEC 17020-2001 Загальні критерії щодо діяльності органів різного типу, що здійснюють інспектування (ISO/IEC 17020:1998, IDT)
- 7 ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005, IDT)
- 8 ДСТУ EN 45011-2001 Загальні вимоги до органів, які керують системами сертифікації продукції (EN 45011:1998, IDT)
- 9 ДСТУ 2215-93 Розчини та індикатори. Терміни та визначення
- 10 ДСТУ 2216-93 Реактиви та особливо чисті речовини. Позначення та методи визначення чистоти. Терміни та визначення
- 11 ДСТУ 2439-94 Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення
- 12 ГОСТ 5382-91 Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа (Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу)
- 13 ГОСТ 6139-91 Песок стандартный для испытаний цемента. Технические условия (Пісок стандартний для випробувань цементу. Технічні умови)
- 14 ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия (Вода дистильована. Технічні умови)
- 15 ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний (Реактиви. Загальні вказівки щодо проведення випробувань)

ДСТУ Б EN 196-10:2008

Код УКНД 91.100.10

**Ключові слова:** відновник, відтворюваність, визначання водорозчинного хрому (VI), випробування, Директива 2003/53/РЄ, збіжність, контрольний аналіз, метод фотометричний, орган з сертифікації, оцінювання відповідності, розчин цементний, стандарт, цемент