

# ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

## RECOMMANDATION ISO

### R 680

*annulée 1980*

ANALYSE CHIMIQUE DES CEMENTS

### ÉLÉMENTS PRINCIPAUX DU CIMENT PORTLAND

1<sup>ère</sup> ÉDITION

Mars 1968

REPRODUCTION INTERDITE

Le droit de reproduction des Recommandations ISO et des Normes ISO est la propriété des Comités Membres de l'ISO. En conséquence, dans chaque pays, la reproduction de ces documents ne peut être autorisée que par l'organisation nationale de normalisation de ce pays, membre de l'ISO.

Seules les normes nationales sont valables dans leurs pays respectifs.

Imprimé en Suisse

Ce document est également édité en anglais et en russe. Il peut être obtenu auprès des organisations nationales de normalisation.

## HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 680, *Analyse chimique des ciments. Eléments principaux du ciment Portland*, a été élaborée par le Comité Technique ISO/TC 74, *Liants hydrauliques*, dont le Secrétariat est assuré par l'Institut Belge de Normalisation (IBN).

Les travaux relatifs à cette question furent entrepris par le Comité Technique en 1958 et aboutirent, en 1963, à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

En février 1965, ce Projet de Recommandation ISO (N° 773) fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé, sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants :

Allemagne	Inde	Portugal
Argentine	Irlande	R.A.U.
Australie	Israël	Roumanie
Autriche	Italie	Royaume-Uni
Belgique	Japon	Suède
Corée, Rép. de	Norvège	Tchécoslovaquie
Danemark	Nouvelle-Zélande	Turquie
France	Pays-Bas	U.R.S.S.
Hongrie	Pologne	Yougoslavie

Un Comité Membre se déclara opposé à l'approbation du Projet :

U.S.A.

Le Projet de Recommandation ISO fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO qui décida, en mars 1968, de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

## ANALYSE CHIMIQUE DES CIMENTS

## ÉLÉMENTS PRINCIPAUX DU CIMENT PORTLAND

OBJET ?

## 1. INDICATIONS GÉNÉRALES

## 1.1 Réactifs

Tous les réactifs utilisés doivent être de la qualité "pour analyse".

## 1.2 Papier-filtre

Les papier-filtres utilisés doivent être *exempts de cendres*. Les papier-filtres à texture très serrée sont dits *fins*, les papier-filtres à texture moyenne sont dits *moyens* et les papier-filtres à texture peu serrée sont dits *lâches*.

## 1.3 Essai à blanc

L'essai à blanc est recommandé dans tous les cas, le mieux étant de le réaliser quand cela est possible avec une substance dont la composition se rapproche de celle de l'échantillon à analyser mais ne renfermant pas l'élément à doser, sinon effectuer toutes les opérations décrites sans introduire l'échantillon.

## 2. DÉTERMINATION DE PERTE AU FEU

## 2.1 Mode opératoire

Introduire 1 g de l'échantillon dans un creuset en platine d'une capacité de 20 à 25 ml taré et couvert. Chauffer le creuset et son contenu jusqu'à masse constante dans un four à moufle à une température de  $925 \pm 25$  °C. Le chauffage initial sera d'une durée de 15 min, toutes les périodes suivantes auront une durée de 5 min.

## 2.2 Expression du résultat

Calculer le pourcentage de perte au feu à 0,1 % près.

NOTE. - Si l'on opère à une température différente il convient de la mentionner sur le procès-verbal d'essai.

## 3. DÉTERMINATION DU RÉSIDU INSOLUBLE

## 3.1 Mode opératoire

A 1 g d'échantillon, ajouter 10 ml d'eau froide et pendant que l'on agite vigoureusement le mélange, ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique ( $d = 1,19$ ).

Si nécessaire, chauffer la solution doucement et écraser l'échantillon avec l'extrémité aplatie d'un agitateur en verre pendant quelques minutes jusqu'à ce que la décomposition du ciment apparaisse tout à fait complète.

Diluer la solution jusqu'à 50ml et laisser digérer pendant 15 min à une température juste en dessous de la température d'ébullition. Filtrer le résidu sur papier-filtre moyen, laver six fois à l'eau chaude. Disposer le papier-filtre et son contenu dans le vase où s'est effectuée l'attaque. Ajouter 100 ml d'hydroxyde de sodium (10 g/l) et maintenir la solution à une température juste en dessous de la température d'ébullition pendant 15 min. Acidifier la solution avec de l'acide chlorhydrique en présence de rouge de méthyle comme indicateur, et ajouter un excès équivalent à quatre ou cinq gouttes d'acide chlorhydrique. Filtrer sur papier-filtre moyen et laver le résidu douze à quinze fois avec une solution chaude de nitrate d'ammonium (20 g/l).

Calciner le résidu dans un creuset taré à une température comprise entre 900 et 1000 °C jusqu'à masse constante.

### 3.2 Expression des résultats

Calculer le pourcentage de résidu insoluble à 0,01 près en multipliant l'augmentation de masse en grammes par 100. Si nécessaire, faire une détermination à blanc suivant le même processus et en utilisant les mêmes réactifs et corriger en conséquence les résultats analytiques obtenus. Le résultat du résidu insoluble figurera séparément sur le procès-verbal d'essai et ne sera en aucun cas déduit de la silice totale.

## 4. DOSAGE DE LA SILICE TOTALE (SiO<sub>2</sub>) (MÉTHODE MACZKOWSKI)

### 4.1 Principe

Décomposition des silicates solubles par l'acide chlorhydrique en présence de chlorure d'ammonium qui détruit le gel de silice qui se forme, ce qui permet une insolubilisation rapide et quantitative des acides siliciques par simple chauffage de 30 min au bain-marie.

Ensuite filtration, calcination et pesée de la silice. Détermination finale de la proportion de silice par volatilisation de cette dernière sous forme de tétrafluorure de silicium en présence d'acide sulfurique.

### 4.2 Causes d'erreurs

Cette méthode d'insolubilisation abrégée ne donne de résultats exacts que si les conditions du mode opératoire indiquées plus bas sont exactement observées.

Le résidu de purification de la silice par l'acide fluorhydrique doit être porté au moins à 1150 à 1200 °C sinon les traces d'oxydes totaux R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entraînées peuvent retenir une quantité notable d'anhydride sulfurique d'où une erreur par défaut sur la silice.

### 4.3 Mode opératoire

Peser avec précision 1 g de l'échantillon et 1 g de chlorure d'ammonium. Mélanger le tout soigneusement dans une capsule en verre de 250 ml et répartir la matière régulièrement dans le fond de la capsule.

Recouvrir celle-ci d'un verre de montre et introduire lentement, à l'aide d'une pipette graduée, 10 ml d'acide chlorhydrique concentré ( $d = 1,19$ ) le long de la paroi de la capsule. Après la fin de la réaction, remuer la masse à l'aide d'une baguette de verre pour désagréger les grumeaux qui se sont formés.

Placer la capsule munie de son couvercle au bain-marie durant 30 min. La température ne doit pas dépasser 100 °C.

Durant ce temps, remuer fréquemment le contenu de la capsule à l'aide de la baguette de verre pour éviter la formation de grumeaux.

Diluer le résidu sirupeux se trouvant au fond de la capsule avec environ 50 ml d'eau distillée chaude et le verser sur un papier-filtre lâche de 11 cm de diamètre. Laver le précipité tout d'abord deux fois avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 % et ensuite avec de l'eau distillée chaude jusqu'à disparition de la réaction de l'ion chlorure (au moyen du nitrate d'argent).

Introduire le précipité avec son papier-filtre dans un creuset de platine taré. Recouvrir le creuset de son couvercle et chauffer lentement pour calciner le papier-filtre sans flamme afin qu'aucun entraînement de silice ne puisse se produire. Ensuite, calciner durant 45 min de 1150 à 1200 °C au four électrique. Refroidir dans le dessiccateur jusqu'à la température ambiante (15 min environ) et peser.

On obtient ainsi la silice totale, souillée d'impuretés, notamment d'oxydes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.).

### 4.4 Purification de la silice

Humecter le contenu du creuset avec quelques gouttes d'eau et verser par dessus 5 ml d'acide fluorhydrique concentré pur et trois à quatre gouttes d'acide sulfurique concentré.

Evaporer le contenu du creuset sur un bain de sable ou tout autre évaporateur approprié, calciner durant 5 min à une température de 1150 à 1200 °C, refroidir dans le dessiccateur et peser. On obtient ainsi les traces d'oxydes entraînées par la silice; soustraire cette masse de la première pesée pour avoir la silice pure; multiplier le résultat ainsi obtenu par 100 et l'exprimer à 0,1 % près.

## NOTES

1. Pour éviter que les vapeurs d'acide fluosilicique ne se répandent, il est recommandé de recouvrir le bain de sable d'un entonnoir de plomb renversé, prolongé par une conduite du même métal et d'aspirer les gaz en dehors au moyen d'un injecteur à eau.
2. Le résidu de la silice doit être remis en solution pour le dosage précis du dioxyde de titane (voir Recommandation ISO/R 681, *Analyse chimique des ciments. Eléments mineurs du ciment Portland*).
3. Dans les cas où une erreur de 0,1 % est à prendre en considération, la séparation complète peut être vérifiée par colorimétrie sur une partie aliquote du filtrat du précipité de silice.
4. Le résultat du résidu insoluble ne sera en aucun cas déduit de la silice totale.

**5. DOSAGE DES OXYDES TOTAUX ( $R_2O_3$ )**  
(oxydes d'aluminium, de fer, de titane, de vanadium  
de chrome et anhydride phosphorique)

**5.1 Principe**

Précipitation globale des hydroxydes par l'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux et pesée de la somme des oxydes après calcination.

**5.2 Points particuliers***a) Présence de sels ammoniacaux*

Ces sels permettent une neutralisation plus commode et flocculent les colloïdes. Ils diminuent aussi l'absorption d'autres éléments et empêchent la précipitation d'hydroxydes de magnésium et de calcium par formation de sels complexes. Ils empêchent l'entraînement de chlorure de sodium et d'anhydride sulfurique.

*b) Présence de  $Ti^{4+}$ , de  $PO_4^{3-}$ , de  $V^{5+}$  et de  $Cr^{3+}$ .*

Ces ions précipitent en même temps que l'hydroxyde d'aluminium et si leur présence est reconnue en quantité appréciable, il y a lieu d'en effectuer le dosage séparément et d'en tenir compte pour le calcul de l'oxyde d'aluminium par différence (voir chapitre 9).

*c) Présence d'anhydride carbonique dans la solution d'ammoniaque*

Cette carbonatation provoque un entraînement partiel de la chaux.

**5.3 Mode opératoire**

Ajouter au filtrat de la silice environ 5 ml d'eau de brome (doubler ce volume en présence de fortes teneurs en manganèse); on peut également utiliser comme moyen d'oxydation de l'eau oxygénée à 3 % au lieu de l'eau de brome. Evaporer jusqu'à disparition du brome libre et de manière à obtenir un volume de 150 ml environ. Ajouter ensuite deux à trois gouttes de rouge de méthyle et 1 g environ de nitrate d'ammonium et précipiter les hydroxydes par addition goutte à goutte d'ammoniaque diluée à 10 %, exempté d'acide carbonique, jusqu'à coloration en jaune de la solution. Agiter fortement durant la précipitation. Recouvrir ensuite le bécher d'un verre de montre et laisser déposer le précipité durant quelques minutes. Verser la solution sur un papier-filtre moyen de 11 cm de diamètre, rincé au préalable avec une solution diluée de nitrate d'ammonium \*; ajouter au précipité une solution chaude de nitrate d'ammonium \*, verser le tout sur le papier-filtre et laver le précipité avec la même solution.

Procéder ensuite à une seconde précipitation. Pour cela, retirer avec soin le papier-filtre avec son précipité de l'entonnoir, le placer dans le bécher où se trouvait le précipité et le redissoudre dans de l'acide chlorhydrique chaud (1 + 1); remuer pour désagréger le papier-filtre et procéder à une seconde précipitation au moyen d'ammoniaque diluée (1 + 9) en présence de rouge de méthyle. Filtrer sur papier-filtre moyen et laver les hydroxydes avec une solution diluée de nitrate d'ammonium \*. Le papier-filtre avec le précipité est placé dans le creuset de platine contenant le résidu de l'évaporation de l'acide fluosilicique. Après avoir incinéré le papier-filtre, calciner le précipité à 1100 °C minimum durant 30 min, laisser refroidir dans le dessiccateur et peser; on obtient ainsi les oxydes totaux. Vérifier que la masse obtenue est constante.

Le résultat obtenu est multiplié par 100 et exprimé à 0,1 % près.

\* Solution à 20 g/l de nitrate d'ammonium neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à virage du rouge de méthyle.

Expression des  
résultats

Réced lips ?

## 6. DOSAGE DE LA CHAUX TOTALE (CaO)

Principe ?  
Réactifs ?

## 6.1 Mode opératoire

Evaporer le filtrat des hydroxydes jusqu'à un volume de 300 ml environ et acidifier légèrement avec l'acide chlorhydrique. Ajouter 2 g d'acide oxalique dihydraté, porter à l'ébullition et neutraliser à l'état bouillant avec de l'ammoniaque diluée (1 + 4) jusqu'à coloration jaune de la solution (pH 4 à 5). Laisser ensuite déposer le précipité à chaud durant 15 min environ. Filtrer sur papier-filtre moyen exempt de cendres et laver avec une solution aussi froide que possible d'oxalate d'ammonium à 1 g/l.

Retirer avec soin le papier-filtre et son précipité de l'entonnoir et le placer dans le béccher où s'est effectuée la première précipitation. Dissoudre dans 50 ml d'acide chlorhydrique (1 + 4). Après digestion, diluer à 200 ml et ajouter quelques gouttes de rouge de méthyle et 20 ml d'une solution d'oxalate d'ammonium à 50 g/l ou 1 g d'acide oxalique dihydraté. Chauffer au voisinage de l'ébullition et précipiter l'oxalate de calcium vers 70 à 80 °C en neutralisant la solution, soigneusement agitée, avec de l'ammoniaque (1 + 4) versée goutte à goutte, jusqu'à virage au jaune de l'indicateur. Laisser reposer 1 à 2 heures, filtrer sur papier-filtre moyen et laver avec la solution d'oxalate d'ammonium à 1 g/l. Incinérer le papier-filtre avec son précipité dans un creuset de platine taré et calciner 20 min à 1100 °C minimum, pour obtenir un oxyde de calcium moins altérable. Refroidir dans un dessiccateur garni de préférence avec des grains de chaux calcinés à une température plus basse (900 °C) et de gel de silice fraîchement déshydraté ou de perchlorate de magnésium (le chlorure de calcium est à proscrire). La pesée pour un seul creuset placé dans un dessiccateur de 20 cm de diamètre peut être effectuée après 5 min. Calciner de nouveau jusqu'à masse constante.

Le résultat obtenu est multiplié par 100 et exprimé à 0,1 % près.

Expresis des resultats

## 7. DOSAGE DE LA MAGNÉSIE (MgO)

## 7.1 Principe

En milieu ammoniacal et en présence de sels ammoniacaux le phosphate ammoniaco-magnésien,  $(\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  précipite quantitativement. La précipitation s'effectue à partir du milieu acide par addition d'ammoniaque. Un excès de sels ammoniacaux évite la précipitation de l'hydroxyde de magnésium et diminue la solubilité du précipité. La pesée s'effectue sous forme de pyrophosphate de magnésium obtenu par calcination du phosphate ammoniaco-magnésien.

## 7.2 Causes d'erreurs

En présence de beaucoup d'ions oxaliques, la précipitation est incomplète par formation de complexes. Il faut que la concentration en oxalate d'ammonium soit inférieure à 1 g par 100 ml. Si cela n'est pas le cas, évaporer le filtrat du calcium à sec et traiter par 40 ml d'acide nitrique ( $d = 1,42$ ) à l'ébullition jusqu'à fin de dégagement de vapeurs nitreuses. Diluer ensuite (200 à 400 ml) et traiter comme indiqué ci-après.

Le potassium, s'il se trouve en proportion notable, est entraîné par le précipité.

Pour éviter une réduction du pyrophosphate, il est recommandé de calciner le papier-filtre séparément comme il est indiqué dans le mode opératoire qui suit.

## 7.3 Mode opératoire

Réunir les filtrats provenant de la séparation de la chaux, acidifier légèrement avec de l'acide chlorhydrique dilué et évaporer jusqu'au volume de 400 ml environ. Dans la solution chaude, verser 20 ml d'une solution saturée d'hydrogénophosphate d'ammonium et environ 50 ml d'ammoniaque concentrée ( $d = 0,910$ ).

Refroidir aussitôt la solution par un courant d'eau froide jusqu'à la température ambiante et homogénéiser la solution au moyen d'un agitateur durant 20 à 30 min. Laisser déposer durant 30 min encore et filtrer sur un papier-filtre moyen. Laver le précipité à fond avec de l'eau froide contenant 2,5 % d'ammoniaque.

Incinérer séparément le papier-filtre dans un creuset de porcelaine avec addition d'une ou deux gouttes d'acide nitrique concentré, ajouter le précipité et calciner durant 20 min à 1000 °C. Peser; le composé obtenu est du pyrophosphate de magnésium ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Le facteur de transformation en magnésie est 36,23. Le résultat est exprimé à 0,1 % près.

NOTE. — La séparation du papier-filtre et du précipité n'est concevable qu'avec une quantité notable de magnésie. Sinon (cas habituel des ciments), incinérer directement le papier-filtre dans un creuset de platine et griller soigneusement en atmosphère oxydante pour éliminer toute trace de carbone et calciner à 1100 °C à masse constante. On peut d'ailleurs obtenir la combustion complète du papier-filtre en terminant le lavage du précipité par 20 ml de solution ammoniacale (1 + 3) contenant environ 2 g/l de nitrate d'ammonium.

Expresis des resultats

Oxyde ?

Réactifs

8. DOSAGE DE L'OXYDE DE FER (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

## 8.1 Réactifs

- 8.1.1 *Solution de chlorure stanneux.* Dissoudre 5 g de chlorure stanneux dihydraté (SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) dans 10 ml d'acide chlorhydrique et diluer à 100 ml. Ajouter des fragments d'étain exempt de fer et faire bouillir jusqu'à ce que la solution soit claire. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes contenant de l'étain métallique.
- 8.1.2 *Indicateur diphénylamine sulfonate de baryum.* Dissoudre 0,3 g de diphénylamine sulfonate de baryum dans 100 ml d'eau.
- 8.1.3 *Solution étalon de dichromate de potassium* (1 ml = 0,004 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dissoudre 2,457 g de dichromate de potassium dans l'eau et diluer à 1 litre.
- 8.1.4 *Solution saturée de chlorure mercurique.*

NOTE. — Il est nécessaire d'effectuer un essai à blanc pour tenir compte de l'oxyde ferrique introduit par les réactifs et du volume de solution de dichromate consommé par l'indicateur.

## 8.2 Mode opératoire

A 1 g d'échantillon, ajouter 40 ml d'eau froide et, en agitant vigoureusement le mélange, ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique ( $d = 1,19$ ). Si nécessaire, chauffer la solution et écraser le ciment avec le bout aplati d'un agitateur en verre jusqu'à ce que l'on soit certain que le ciment est complètement décomposé.

Chauffer la solution à l'ébullition et la traiter avec la solution de chlorure stanneux (8.1.1), ajouter goutte à goutte en agitant jusqu'à ce que la solution soit décolorée.

Ajouter une goutte en excès et refroidir la solution à la température ambiante. Rincer l'intérieur du vase avec de l'eau, y ajouter en une fois 10 ml d'une solution saturée de chlorure mercurique (8.1.4). Agiter la solution vigoureusement pendant 1 min et ajouter 10 ml de l'acide orthophosphorique (1 + 1) et deux gouttes d'indicateur diphénylamine sulfonate de baryum (8.1.2). Ajouter suffisamment d'eau pour que le volume après titration soit compris entre 75 et 100 ml. Titrer avec la solution étalon de dichromate de potassium (8.1.3). Le virage est atteint au point où une goutte cause une coloration pourpre intense qui reste inchangée après addition ultérieure de solution étalon de dichromate de potassium.

## 8.3 Calcul de la teneur en oxyde ferrique

Calculer le pourcentage d'oxyde ferrique d'après la relation :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ \%} = EV \times 100$$

où

$E$  est l'équivalent en oxyde ferrique de la solution de dichromate de potassium, exprimé en grammes par millilitres;

$V$  est le volume de solution de dichromate de potassium requis pour un échantillon de 1 g, exprimé en millilitres.

La teneur en oxyde ferrique est exprimée à 0,1 % près.

*Expression de résultats*

9. DOSAGE DE L'OXYDE D'ALUMINIUM (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Cet oxyde est déterminé par différence entre la teneur en oxydes totaux (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la teneur en oxyde de fer :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ \%} = \text{R}_2\text{O}_3 \text{ \%} - \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ \%}$$

Des corrections doivent être apportées pour toutes teneurs notables en TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pour éviter tout malentendu il est nécessaire de préciser sur le procès-verbal d'essai quelles corrections ont été apportées pour la teneur en oxyde d'aluminium définie précédemment.