

# ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

## RECOMMANDATION ISO R 681

ANALYSE CHIMIQUE DES CIMENTS

ÉLÉMENTS MINEURS 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 681, *Analyse chimique des ciments – Eléments mineurs 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° 774) 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	Irlande	Roumanie
Argentine	Israël	Royaume-Uni
Australie	Italie	Suède
Autriche	Japon	Tchécoslovaquie
Belgique	Norvège	Turquie
Corée, Rép. de	Nouvelle-Zélande	U.R.S.S.
Danemark	Pays-Bas	U.S.A.
France	Pologne	Yougoslavie
Hongrie	Portugal	
Inde	R.A.U.	

Aucun Comité Membre ne se déclara opposé à l'approbation du Projet.

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 CEMENTS

## ÉLÉMENTS MINEURS DU CIMENT PORTLAND

## 1. INDICATIONS GÉNÉRALES

## 1.1 Réactifs

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

Les réactifs spéciaux relatifs à un dosage donné sont décrits au chapitre concernant ce dosage.

## 1.2 Papier-filtre

Les papier-filtres utilisés sont *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.

## 1.4 Mesures colorimétriques

Une détermination de faible précision peut être réalisée par comparaison visuelle avec une gamme colorimétrique correspondant à des quantités connues de l'élément à doser.

Une détermination précise s'effectue au moyen de la spectrophotométrie par absorption de la lumière. Deux types généraux d'appareils sont habituellement utilisés, les appareils à monochromateurs (prisme ou réseau) qui permettent d'obtenir une bande de longueurs d'ondes de l'ordre du nanomètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) et les appareils à filtres (colorés ou interférentiels) qui permettent d'obtenir une bande de longueurs d'ondes de 5 à 20 nm. La loi d'additivité des densités optiques est d'autant mieux vérifiée que la bande des longueurs d'ondes est plus étroite.

## 2. DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU TITANE

## 2.1 Principe

$\text{Ti}^{4+}$  forme un complexe jaune avec l'eau oxygénée en milieu acide. Pour des teneurs inférieures à 50 mg de  $\text{Ti}^{4+}$  par litre, la coloration obtenue est proportionnelle à la quantité de titane présent. Le milieu réactionnel le plus convenable est l'acide sulfurique 2 N à 3 N.

Ions gênants :  $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{V}^{5+}$ .

La perturbation apportée par la coloration due aux ions  $\text{Fe}^{+++}$  est négligeable dans le cas du ciment Portland.  $\text{V}^{5+}$  donne une coloration jaune sensiblement analogue à celle de  $\text{Ti}^{4+}$ ; le mode opératoire indiqué ne tient pas compte de cette perturbation très rarement rencontrée.

## 2.2 Réactifs spéciaux

*Eau oxygénée* à 6 % (20 volumes).

*Solution étalon de titane* : maintenir à l'ébullition pendant 15 min environ un mélange de 4,5 g d'oxalate de titane et de potassium, 8 g de sulfate d'ammonium et 50 ml d'acide sulfurique concentré. Diluer la solution refroidie à 1 litre avec de l'eau distillée. Le titane est dosé sur 50 ml de cette solution par précipitation à l'ammoniaque et pesée finale sous forme de dioxyde de titane.

## 2.3 Mode opératoire

Traiter un échantillon de 1 g de ciment selon les méthodes décrites dans la Recommandation ISO/R 680, *Analyse chimique des ciments. Eléments principaux du ciment Portland*, concernant la séparation de la silice totale. Si le résidu de la purification de la silice est négligeable, le filtrat de la silice contient tout le titane. Si, au contraire, le résidu est appréciable, le faire passer en solution par une attaque au moyen d'une petite quantité d'un mélange (1 + 1) de borax et de soude, ajouter la reprise chlorhydrique de cette fusion au filtrat de la silice.

Précipiter ensuite une seule fois les oxydes totaux selon les méthodes décrites dans la Recommandation ISO/R 680; après lavage sommaire avec la solution de nitrate d'ammonium, entraîner le précipité dans un ballon jaugé de 100 ml d'abord avec de l'eau, puis avec 25 ml d'acide sulfurique (1 + 3) chaud en prenant soin de bien redissoudre tout le précipité. Rincer finalement le papier-filtre et l'entonnoir à l'eau jusqu'à ce que le volume final atteigne environ 90 ml. Refroidir la fiole jaugée et son contenu. Ajouter alors 5 ml d'eau oxygénée à 6 % et compléter au trait à 100 ml avec de l'eau. Homogénéiser alors soigneusement le contenu de la fiole jaugée.

## 2.4 Mesure

Effectuer cette mesure par comparaison visuelle ou par spectrophotométrie.

Avec les appareils à monochromateurs, opérer à 410 nm avec la cuve de 1 cm d'épaisseur. Avec les appareils à filtre choisir le filtre dont la bande de longueurs d'ondes est la plus voisine de 410 nm.

Dans tous les cas, réaliser une gamme colorimétrique à partir de quantités connues de titane, soit pour effectuer la comparaison visuelle, soit pour établir une courbe d'étalonnage indiquant les densités optiques obtenues en fonction de concentrations connues pour les conditions opératoires décrites. En reportant sur cette courbe la densité optique obtenue pour la solution de l'échantillon lire la teneur en grammes de dioxyde de titane pour l'échantillon de 1 g de ciment. Soit :

$$\text{TiO}_2 \% = \text{valeur lue} \times 100.$$

## 3. DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU PHOSPHORE

### 3.1 Principe

Le phosphore contenu dans l'échantillon est mis en solution sous forme d'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  au moyen d'une attaque par un mélange d'acide nitrique et d'acide perchlorique. L'addition d'une solution de vanadomolybdate d'ammonium forme un complexe phosphovanadomolybdique coloré en jaune. L'alcool amylique réalise une extraction spécifique du complexe obtenu et permet ainsi la mesure du phosphate présent dans l'échantillon.

### 3.2 Réactifs spéciaux

3.2.1 *Solution de vanadomolybdate d'ammonium*. Dissoudre 1 g de vanadate d'ammonium dans 300 ml d'eau en s'aidant si possible d'un agitateur mécanique. Après complète dissolution, ajouter lentement 140 ml d'acide nitrique ( $d = 1,42$ ), puis 400 ml d'une solution à 10 % de molybdate d'ammonium. Ajuster le mélange à 1 litre. Préparer cette solution peu avant l'emploi.

3.2.2 *Solution étalon de phosphate*. Peser exactement 0,186 g de phosphate diammonique sec  $[(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4]$ . Dissoudre dans l'eau et amener à 500 ml exactement.

$$1 \text{ ml} = 0,2 \text{ mg P}_2\text{O}_5$$

### 3.3 Mode opératoire

Peser un échantillon de 0,2 g dans un bécher forme basse de 100 ml, ajouter 1 ml d'eau et 1 ml d'acide nitrique concentré ( $d = 1,42$ ). Agiter et ajouter 5 ml d'acide perchlorique à 60 %. Couvrir le bécher avec un verre de montre et chauffer sur plaque chauffante sous une hotte. Régler le chauffage de telle sorte qu'après 3 min d'abondantes fumées blanches d'acide perchlorique apparaissent. Déplacer alors le bécher vers une zone plus froide de la plaque chauffante et laisser pendant 10 min l'attaque se poursuivre avec un dégagement calme de fumées blanches. Retirer le bécher du chauffage et refroidir. Ajouter 20 ml d'eau, filtrer sur papier-filtre moyen de 9 cm en recueillant le filtrat dans une fiole conique de 300 ml. Laver quatre fois à l'eau chaude. Amener le filtrat juste à début d'ébullition et ajouter 25 ml de la solution de vanadomolybdate d'ammonium (3.2.1). Mélanger et laisser refroidir la solution à la température ambiante. Disposer 10 ml d'alcool amylique (exactement mesurés) dans une ampoule à décanter de 150 ml et ajouter alors la solution précédente avec les eaux de lavage de la fiole conique. Agiter vigoureusement le contenu de l'ampoule à décanter pendant 2 min et laisser décanter 5 min. Eliminer la couche aqueuse. Faire couler 1 ml environ de la couche alcoolique pour rincer l'extrémité de l'ampoule à décanter et filtrer le reste de l'extraction sur un petit papier-filtre fin sec. Eliminer les premières gouttes du filtrat et recueillir finalement la solution amylique limpide dans la cellule de mesure.

### 3.4 Mesure

Effectuer cette mesure par comparaison visuelle ou par spectrophotométrie.

Pour mesurer la coloration jaune du complexe phosphovanadomolybdique avec les appareils à monochromateurs, opérer à 426 nm. Pour les appareils à filtre, utiliser le filtre dont la bande de longueurs d'ondes est la plus voisine de 426 nm.

Un essai à blanc est absolument nécessaire pour tenir compte de la coloration que prend l'alcool amylique en contact avec la solution de vanadomolybdate d'ammonium.

La teneur inconnue est finalement évaluée à partir d'une gamme colorimétrique ou d'une courbe d'étalonnage établie avec des quantités connues de la solution étalon de phosphate (3.2.2).

Si la valeur lue sur la courbe correspond à la teneur en grammes d'anhydride phosphorique pour 0,2 g d'échantillon :

$$P_2O_5 \text{ \%} = \text{valeur lue} \times 500$$

## 4. DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU MANGANÈSE

### 4.1 Principe

En milieu acide et en présence de periodate,  $Mn^{2+}$  est oxydé en  $MnO_4^-$ . L'addition d'acide phosphorique favorise la formation quantitative de  $MnO_4^-$ , complexe  $Fe^{3+}$  en un ion incolore et stabilise la coloration de la solution.

### 4.2 Réactifs spéciaux

#### 4.2.1 *Periodate de potassium.*

#### 4.2.2 *Solution étalon de permanganate de potassium.* Dissoudre 0,050 g de permanganate de potassium dans l'eau et amener à 250 ml exactement.

$$1 \text{ ml} = 0,1 \text{ mg } Mn_2O_3$$

Préparer cette solution juste avant emploi.

### 4.3 Mode opératoire

Peser exactement 1 g de ciment dans un bécher de 250 ml. Ajouter en agitant 30 à 40 ml d'eau suivis de 6 ml d'acide nitrique concentré ( $d = 1,42$ ). Porter à l'ébullition jusqu'à attaque complète. Séparer le résidu insoluble par filtration sur un papier-filtre fin de 9 cm et laver à l'eau. Le volume de la solution doit être alors de 60 à 70 ml. Ajouter alors au filtrat 5 ml d'acide phosphorique ( $d = 1,75$ ) et 0,3 à 0,5 g de periodate de potassium (4.2.1). Porter la solution à douce ébullition, maintenue jusqu'à apparition de la coloration du permanganate. Si le développement de la couleur ne se produit pas, réduire l'acidité de la solution par une prudente addition d'ammoniaque.

Après formation de la coloration maintenir la solution pendant 30 min juste au-dessous de son point d'ébullition sur une plaque chauffante convenablement réglée. Refroidir et amener à 100 ml exactement.

### 4.4 Mesure

Effectuer cette mesure par comparaison visuelle ou par spectrophotométrie.

Avec les appareils à monochromateurs opérer à 525 nm. Avec les appareils à filtre utiliser le filtre dont la bande de longueurs d'ondes est la plus proche de 525 nm.

Déterminer la teneur inconnue à partir d'une gamme colorimétrique ou d'une courbe d'étalonnage établie avec des quantités connues de la solution étalon de permanganate de potassium (4.2.2).

Si la valeur lue sur la courbe correspond à la teneur en grammes d'oxyde de manganèse pour 1 g d'échantillon :

$$\text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ } \% = \text{valeur lue} \times 100$$

## 5. DOSAGE DE LA CHAUX LIBRE

### 5.1 Méthode au glycol

5.1.1 **Principe.** L'oxyde de calcium (CaO) et l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>) (chaux libre) présents dans un ciment ou un clinker passent en solution dans le glycol chaud et anhydre. La solution alcaline obtenue est titrée au moyen d'un acide fort.

#### 5.1.2 Réactifs spéciaux.

5.1.2.1 *Indicateur mixte.* Dissoudre 0,05 g de rouge de méthyle dans 40 ml environ d'éthanol et 0,05 g de vert de bromocrésol dans 40 ml environ d'éthanol. Mélanger les deux solutions et porter à 100 ml avec de l'alcool.

5.1.2.2 *Alcool absolu.* Ce liquide absorbe facilement l'humidité atmosphérique. Il doit être conservé en flacons hermétiquement bouchés, ouverts juste le temps nécessaire aux manipulations.

5.1.2.3 *Glycol (1,2 éthane-diol).* Ce réactif doit être pur et anhydre. Il absorbe aussi l'humidité atmosphérique et sera traité comme l'alcool absolu.

5.1.2.4 *Sable.* Le mieux est d'utiliser du quartz broyé (grains de 0,5 mm de diamètre environ).

### NOTES

1. La teneur en eau de l'alcool absolu et du glycol peut être déterminée par tirage selon la méthode Karl Fischer.
2. Un essai a blanc permettra d'évaluer la correction due à l'acidité ou l'alcalinité éventuelles de réactifs.

**5.1.3 Mode opératoire.** Peser un échantillon de 0,750 g dans une fiole conique sèche de 200 ml, ajouter 1 à 2 g de sable sec (5.1.2.4) et mélanger soigneusement. Ajouter 40 ml de glycol (5.1.2.3), fermer la fiole avec un bouchon de caoutchouc et agiter. Laisser pendant 30 min dans un bain d'eau à 65 à 70 °C en agitant manuellement toutes les 5 min ou mieux, en maintenant une agitation mécanique continue.

Filtrer ensuite le mélange sous vide sur un filtre en verre fritté, de porosité 3 ou 4, bien sec. En dehors des additions du mélange à filtrer, fermer l'ouverture du filtre en verre fritté au moyen d'un dispositif évitant la rentrée de l'humidité et du gaz carbonique atmosphériques (bouchon percé relié à des tubes contenant de la chaux sodée et du perchlorate de magnésium par exemple). Cette précaution est d'autant plus nécessaire que la filtration est plus lente.

Laver trois fois avec 10 ml chaque fois d'alcool absolu (5.1.2.2) en rinçant soigneusement la fiole conique, ensuite dégager la fiole à filtration, ajouter quatre gouttes de l'indicateur mixte (5.1.2.1) et titrer avec de l'acide chlorhydrique 0,1 N jusqu'à virage (la couleur passe du vert à l'orange en passant par une teinte brunâtre).

**5.1.4 Calcul.** Soit  $v$  le volume exprimé en millilitres d'acide chlorhydrique 0,1 N utilisé :

$$\text{chaux libre } \% = \frac{2,8 \times v}{0,75 \times 10}$$

**5.1.5 Etalonnage.** Etalonner la méthode (afin d'apprécier exactement le virage) en appliquant le mode opératoire précédent à l'oxyde de calcium pur. Pour cela peser exactement environ 0,2 g de carbonate de calcium pur et sec et calciner au four électrique à 1000 °C. Vérifier par pesée la décarbonatation totale et traiter l'oxyde de calcium obtenu comme indiqué précédemment.

Le nombre de millilitres d'acide chlorhydrique 0,1 N utilisés  $\times 2,8 \times \frac{100,09}{56,08}$  = masse du carbonate de calcium prélevé initialement.