MINISTÈRE DES TRANSPORTS
CENTRE DE DOCUMENTATION
PLACE HAUTE-VILLE, 24e ÉTAGE
700 EST, BOUL. ST-CYRILLE
QUÉBEC, QUÉBEC, G1R 5H1

ANALYSE DE 11 ELEMENTS CHIMIQUES DES CIMENTS (Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Sr) PAR UNE NOUVELLE METHODE DE FLUORESCENCE DES RAYONS X

CANQ
TR
GE
RC
126

Ministère des Transports
Direction recherche et controle
Service du laboratoire central

470077

Ministère des Transports
Centre de documentation
930, Chemin Ste-Foy
6e étage
Québec (Québec)
G1S 4X9

ANALYSE DE 11 ELEMENTS CHIMIQUES DES CIMENTS (Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Sr) PAR UNE NOUVELLE METHODE DE FLUORESCENCE DES RAYONS X

par

G. FRECHETTE, J.C. HEBERT, T.P. THINH, C. LAVOIE

Laboratoire Central, Direction de la Recherche et du Contrôle

Ministère des Transports, Gouvernement du Québec

et

F. CLAISSE

Département des Mines et Métallurgie, Université Laval, Sainte-Foy, Québec

QTRD
CANQ
TR
GE
RC
126
51

L'analyse des ciments par fluorescence X n'est pas difficile en soi, mais la précision atteinte est habituellement inférieure à la précision désirée. Une méthode récente et très précise de corrections des effets de matrice, développée par Claisse et Thinh (1), a été appliquée à l'analyse des ciments par Fréchette, Hébert, Thinh et al (2) avec des résultats assez étonnants. La précision moyenne obtenue dans l'analyse des 7 principaux éléments est de 0.07% absolue; elle est pratiquement égale à la précision des meilleures analyses chimiques. Pourtant, la technique analytique demeure l'une des plus simples et des plus rapides qui soient.

Cette étude n'a porté que sur des ciments dans l'état calciné pour l'analyse de 7 éléments (Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe). La présente étude a pour but d'étendre la gamme des éléments analysés à 11 éléments (avec l'addition des éléments P, Ti, Mn, Sr) et, ce, pour des ciments à l'état calciné et à l'état non calciné, i.e. brut. La soude Na_2O reste le seul constituant que nous aurions voulu ajouter si le spectrographe de rayons X utilisé (Spectrographe Philips PW 1540) avait été capable de la déceler.

Cette étude permettra aussi d'apporter une confirmation aux résultats d'analyses antérieurs (2). En effet, cette dernière étude a été faite sur une seule série de disques de verre boraté préparés à partir de chacun des 7 standards de ciment (NBS 633-639) du National Bureau of Standards. La présente étude porte sur deux séries de disques de verre, préparés à partir des mêmes ciments, l'une pour des ciments bruts et l'autre pour des ciments calcinés.

PROCEDURE

La procédure utilisée est la même que celle décrite dans la référence (2); nous nous limiterons à une très brève description.

La préparation des échantillons consiste en une fusion d'un mélange de 2.8 g de ciment brut ou calciné selon le cas, 4.2 g de tetraborate de lithium comme fondant et environ 20 mg NaBr comme agent non mouillant. La fusion est faite sur un FLUXEUR CLAISSE qui produit automatiquement des disques de verre de 30 mm de diamètre prêts à être mesurés dans l'appareil de fluorescence X.

Les raies mesurées sont corrigées pour le fond et le temps mort. Une correction particulière doit être apportée aux intensités de la raie de phosphore à cause d'une superposition de la raie $K_{\beta 1}$ (II) du Ca. Une courbe de l'intensité au pic de la raie du P en fonction de la concentration indique que la raie d'interférence a une intensité moyenne de 3.5 cps. Cette correction n'est connue qu'à 10% près, étant donné que la concentration du CaO varie entre 60 et 66%, mais cette incertitude est négligeable.

Les concentrations sont calculées par la Méthode des Coefficients Delta de Claisse et Thinh (1). Les coefficients δ de la référence 2 sont utilisés. Les coefficients additionnels ont été calculés à partir des paramètres fondamentaux, sauf ceux qui ont trait à la perte au feu. Ces derniers ont été mesurés dans le cas de l'analyse des éléments Mg, Al,

Si, Ca et Fe; ils ont été faits égaux à zéro dans le cas des autres éléments, étant donné la faible concentration de ces derniers.

RESULTATS

Les sept ciments NBS 633-639 ont été analysés en utilisant à tour de rôle l'un d'eux comme étalon. Les résultats d'analyse du Tableau I ont été obtenus lorsque l'échantillon NBS 634 jouait le rôle d'étalon. Ces échantillons n'ont pas été calcinés. Les déviations causées par la variation de la perte au feu (PAF) ont été corrigées au moyen des coefficients δ_{PAF} et des valeurs de perte au feu rapportées sur les certificats d'analyse.

Les mêmes échantillons analysés dans l'état calciné ont donné les résultats compilés dans le Tableau II.

La comparaison entre nos 462 résultats d'analyse et les concentrations certifiées par le National Bureau of Standards conduit aux précisions rapportées dans le Tableau III.

On constate tout d'abord que les analyses faites sur les ciments bruts sont aussi précises que sur les ciments calcinés. Les résultats de la présente étude confirment aussi l'exactitude des résultats antérieurs (2).

Les erreurs les plus grandes sont observées sur le CaO qui est le constituant majeur. Ces erreurs dépassent rarement 0.2% et leur moyenne est 0.1%. La précision la meilleure est observée pour les éléments en

concentration inférieure à 1%; elle est égale à 0.01%. Cependant, on ne peut tirer la conclusion que la précision varie régulièrement avec la concentration; elle dépend aussi de la sensibilité des éléments. Ceci est clairement démontré dans la Figure 1 où l'on constate que l'erreur relative varie assez régulièrement avec l'intensité des raies. Lorsque l'intensité diminue, l'erreur sur le fond devient relativement plus importante et augmente l'erreur sur la concentration. Le cas du P et du Mn en est un exemple parce que ces deux éléments sont présents à des concentrations pratiquement égales mais très basses. Comme la raie du Mn est près de 100 fois plus grande que celle du P, l'erreur relative sur le Mn est quasi nulle, alors que celle du P est environ 10%.

CONCLUSION

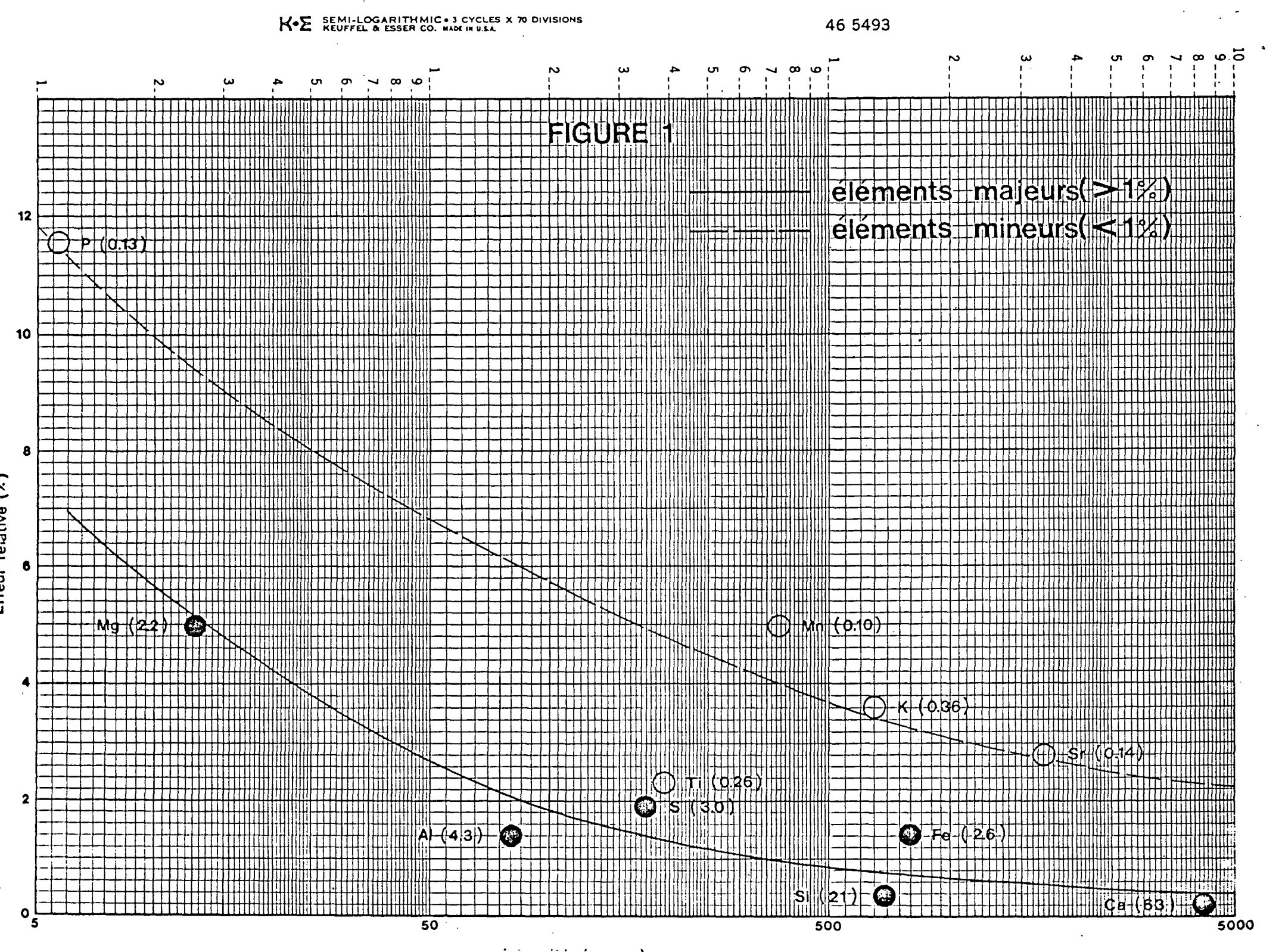
La combinaison de la technique des disques de verre et de la méthode différentielle de correction des effets de matrice montre que l'analyse des ciments par fluorescence X est aussi précise que l'analyse chimique et est de loin beaucoup plus rapide.

REFERENCES

1- Claisse F. et Thinh T.P., Analytical Chemistry (soumis pour publication).

2- Fréchette G., Hébert J.C., Thinh T.P., Rousseau R. et Claisse F., Analytical Chemistry (soumis pour publication).

FIGURE 1


éléments majeurs(>1%)
éléments mineurs(<1%)
Effet relatif (%)
0
2
4
6
8
10
12
5
50
500
5000
P (0.13)
Mg (2.2)
Mn (0.10)
K (0.36)
Sr (0.14)
Ti (0.26)
S (3.0)
Al (4.3)
Fe (2.6)
Si (21)
Ca (6.3)

Concentrations certifiées et calculées des ciments NBS
NBS-634 comme étalon

TABLEAU I
(cas des ciments calcinés)

NBS		NBS 633	NBS 634	NBS 635	NBS 636	NBS 637	NBS 638	NBS 639
MgO	Cert.	1.0_4	3.3_0	1.2_3	3.9_5	0.6_7	3.8_3	1.2_6
	Calc.	0.98	–	1.18	3.82	0.65	3.73	1.18
	Diff.	- 0.06	–	- 0.05	- 0.13	- 0.02	- 0.10	- 0.08
Al_2O_3	Cert.	3.7_8	5.2_1	6.2_9	3.0_2	3.2_8	4.4_5	4.2_8
	Calc.	3.90	–	6.29	3.17	3.31	4.57	4.34
	Diff.	0.12	–	0	0.15	0.03	0.12	0.06
SiO_2	Cert.	21.8_8	20.7_3	18.4_1	23.2_2	23.0_7	21.4_8	21.6_1
	Calc.	21.93	–	18.50	23.02	23.07	21.34	21.57
	Diff.	0.05	–	0.09	- 0.20	0	- 0.14	- 0.04
P_2O_5	Cert.	0.24	0.10	0.17	0.08	0.24	0.06	0.08
	Calc.	0.26	–	0.19	0.10	0.29	0.06	0.11
	Diff.	0.02	–	0.02	0.02	0.05	0	0.03
SO_3	Cert.	2.2_0	2.2_1	7.0_7	2.3_1	2.3_8	2.3_4	2.4_8
	Calc.	2.21	–	6.96	2.40	2.39	2.45	2.44
	Diff.	0.01	–	- 0.11	0.09	0.01	0.11	- 0.04
K_2O	Cert.	0.17	0.42	0.45	0.59	0.25	0.59	0.06
	Calc.	0.17	–	0.45	0.56	0.25	0.59	0.06
	Diff.	0	–	0	- 0.03	0	0	0
CaO	Cert.	64.5_0	62.5_8	59.8_3	63.5_4	66.0_4	62.0_9	65.7_6
	Calc.	64.57	–	60.00	63.47	65.83	62.07	65.84
	Diff.	0.07	–	0.17	- 0.07	- 0.21	- 0.02	0.08
TiO_2	Cert.	0.24	0.29	0.32	0.18	0.21	0.25	0.32
	Calc.	0.24	–	0.32	0.17	0.21	0.25	0.32
	Diff.	0	–	0	- 0.01	0	0	0
Mn_2O_3	Cert.	0.04	0.28	0.09	0.12	0.06	0.05	0.08
	Calc.	0.04	–	0.09	0.11	0.06	0.05	0.08
	Diff.	0	–	0	- 0.01	0	0	0
Fe_2O_3	Cert.	4.20	2.84	2.61	1.61	1.80	3.55	2.40
	Calc.	4.18	–	2.66	1.60	1.75	3.56	2.36
	Diff.	- 0.02	–	0.05	- 0.01	- 0.05	0.01	- 0.04
SrO	Cert.	0.31	0.12	0.21	0.04	0.09	0.07	0.15
	Calc.	0.32	–	0.21	0.04	0.09	0.07	0.14
	Diff.	0.01	–	0	0	0	0	- 0.01

TABLEAU II
(cas des ciments non-calcinés)

NBS		NBS 633	NBS 634	NBS 635	NBS 636	NBS 637	NBS 638	NBS 639
MgO	Cert.	1.0_4	3.3_0	1.2_3	3.9_5	0.6_7	3.8_3	1.2_6
	Calc.	1.01	–	1.22	4.05	0.58	3.78	1.18
	Diff.	- 0.03	–	- 0.01	0.10	- 0.09	- 0.05	- 0.08
Al_2O_3	Cert.	3.7_8	5.2_1	6.2_9	3.0_2	3.2_8	4.4_5	4.2_8
	Calc.	3.79	–	6.30	3.13	3.36	4.50	4.30
	Diff.	0.01	–	0.01	0.11	0.08	0.05	0.02
SiO_2	Cert.	21.8_8	20.7_3	18.4_1	23.2_2	23.0_7	21.4_8	21.6_1
	Calc.	21.83	–	18.47	23.23	23.14	21.35	21.50
	Diff.	- 0.05	–	0.06	0.01	0.07	- 0.13	- 0.11
P_2O_5	Cert.	0.24	0.10	0.17	0.08	0.24	0.06	0.08
	Calc.	0.24	–	0.17	0.09	0.26	0.07	0.08
	Diff.	0	–	0	0.01	0.02	0.01	0
SO_3	Cert.	2.2_0	2.2_1	7.0_7	2.3_1	2.3_8	2.3_4	2.4_8
	Calc.	2.23	–	7.05	2.37	2.36	2.39	2.46
	Diff.	0.03	–	- 0.02	0.06	- 0.02	0.05	- 0.02
K_2O	Cert.	0.17	0.42	0.45	0.59	0.25	0.59	0.06
	Calc.	0.17	–	0.45	0.55	0.25	0.56	0.06
	Diff.	0	–	0	- 0.04	0	- 0.03	0
CaO	Cert.	64.5_0	62.5_8	59.8_3	63.5_4	66.0_4	62.0_9	65.7_6
	Calc.	64.62	–	59.72	63.48	65.98	62.28	65.73
	Diff.	0.12	–	- 0.11	- 0.06	- 0.06	0.19	- 0.03
TiO_2	Cert.	0.24	0.29	0.32	0.18	0.21	0.25	0.32
	Calc.	0.24	–	0.31	0.17	0.21	0.25	0.32
	Diff.	0	–	- 0.01	- 0.01	0	0	0
Mn_2O_3	Cert.	0.04	0.28	0.09	0.12	0.06	0.05	0.08
	Calc.	0.04	–	0.09	0.11	0.06	0.05	0.08
	Diff.	0	–	0	- 0.01	0	0	0
Fe_2O_3	Cert.	4.20	2.84	2.61	1.61	1.80	3.55	2.40
	Calc.	4.20	–	2.63	1.63	1.77	3.59	2.38
	Diff.	0	–	0.02	0.02	- 0.03	0.04	- 0.02
SrO	Cert.	0.31	0.12	0.21	0.04	0.09	0.07	0.15
	Calc.	0.32	–	0.22	0.04	0.09	0.07	0.15
	Diff.	0.01	–	0.01	0	0	0	0
"L.O.I."	Cert.	0.7_5	1.6_2	3.2_4	1.1_6	1.6_9	0.9_5	1.0_0
	Calc.	–	–	–	–	–	–	–
	Diff.	–	–	–	–	–	–	–

TABLEAU III

Déviations moyennes (en % absolu) sur 462 analyses.
(Analyse de 11 éléments, chacun des 7 ciments NBS est utilisé à tour de rôle comme étalon pour analyser les autres)

	Ciments calcinés (présente étude)	Ciments non calcinés (présente étude)	Ciments calcinés (Réf.2, avec 294 analyses)	Théorie**
Sur l'ensemble *	0.05	0.05	0.07	0.03
Sur les éléments majeurs (> 1%)	0.09	0.09	0.09	0.07
Sur les éléments mineurs (< 1%)	0.01	0.01	0.01	0.01

* Incluant toutes les extrapolations, même les non raisonnables

** La précision théorique est égale à la précision rapportée par le NBS multipliée par $\sqrt{2}$.

MINISTERE DES TRANSPORTS
QTR A 104 409