

---

---

**Caoutchouc vulcanisé ou  
thermoplastique — Résistance au  
craquelage par l'ozone —**

Partie 3:

**Méthode de référence et autres méthodes  
pour la détermination de la concentration  
d'ozone dans les enceintes d'essai de  
laboratoire**

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.teh.ai)

*Rubber, vulcanized or thermoplastic — Resistance to ozone cracking —  
Part 3: Reference and alternative methods for determining the ozone  
concentration in laboratory test chambers*



**PDF – Exonération de responsabilité**

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 1431-3:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bce0a0d0-9051-41ae-9ee7-8104695fd2b8/iso-1431-3-2000>

© ISO 2000

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax. + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Version française parue en 2006

Publié en Suisse

**Sommaire**

Page

<b>Avant-propos</b> .....	<b>iv</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>v</b>
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Principe</b> .....	<b>2</b>
<b>4</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>2</b>
<b>5</b> <b>Étalonnage</b> .....	<b>2</b>
<b>6</b> <b>Mode opératoire</b> .....	<b>2</b>
<b>7</b> <b>Expression des résultats</b> .....	<b>2</b>
<b>8</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>3</b>
<b>Annexe A</b> (normative) <b>Effet de la pression atmosphérique ambiante sur le craquelage du caoutchouc par l'ozone</b> .....	<b>4</b>
<b>Annexe B</b> (normative) <b>Autres méthodes instrumentales</b> .....	<b>5</b>
<b>Annexe C</b> (normative) <b>Méthodes chimiques par voie humide</b> .....	<b>8</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>21</b>

ISO 1431-3:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bce0a0d0-9051-41ae-9ee7-8104695fd2b8/iso-1431-3-2000>

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 1431-3 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Elastomères et produits à base d'élastomères*, sous-comité SC 2, *Essais et analyses*.

L'ISO 1431 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique — Résistance au craquelage par l'ozone*.

— *Partie 1: Essais sous allongement statique et dynamique*

— *Partie 3: Méthode de référence et autres méthodes pour la détermination de la concentration d'ozone dans les enceintes d'essai de laboratoire*

## Introduction

Il existe un certain nombre de techniques destinées à l'analyse des mélanges gazeux ozone/air utilisés pour l'essai de la craquelure par l'ozone des caoutchoucs. Ces techniques comprennent les modes opératoires chimiques par voie humide, des techniques électrochimiques, l'absorption dans l'ultraviolet et la chimiluminescence avec de l'éthylène.

Théoriquement, les méthodes chimiques par voie humide, électrochimiques et par absorption dans l'ultraviolet sont toutes des méthodes absolues mais, en pratique, elles ne conduisent généralement pas aux mêmes résultats.

Les méthodes chimiques par voie humide consistent habituellement à absorber l'ozone dans une solution d'iodure de potassium et à titrer par le thiosulfate de sodium l'iode libéré. Elles ont été utilisées dans le passé dans l'industrie du caoutchouc et ont été spécifiées dans des normes nationales. Mais ces méthodes ne permettent pas un fonctionnement ou un contrôle en continu et elles sont donc moins attrayantes que les méthodes instrumentales. Les résultats obtenus se sont avérés sensibles à de petites variations apportées aux modes opératoires et aux caractéristiques de concentration et de pureté des réactifs. Enfin, la stœchiométrie de la réaction a fait l'objet d'une vive controverse.

Les méthodes électrochimiques sont largement utilisées dans l'industrie du caoutchouc et elles conviennent pour la surveillance et le contrôle en continu de l'ozone. Les méthodes chimiluminescentes ont également été utilisées.

Plus récemment, des analyseurs par absorption dans l'ultraviolet ayant une capacité similaire de surveillance et de contrôle ont vu leur utilisation s'accroître. Le plus important est que cette technique a été adoptée comme méthode normalisée par toutes les grandes agences de l'environnement qui la considèrent comme une méthode absolue.

En conséquence, cette méthode normalisée par absorption dans l'ultraviolet est adoptée comme méthode de référence par rapport à laquelle toutes les autres méthodes doivent être étalonnées. Comme c'est le cas de tout instrument de mesure, la précision d'un instrument UV particulier dépend de l'étalonnage et de l'entretien de ses éléments. Il convient donc de vérifier même les analyseurs par absorption dans l'ultraviolet par rapport à des instruments normalisés reconnus. Des études sont entreprises dans plusieurs pays pour proposer un appareil étalon primaire.

Bien que la présente partie de l'ISO 1431 concerne l'analyse de l'ozone, elle attire également l'attention sur l'influence de la pression atmosphérique sur la vitesse de craquelage du caoutchouc par l'ozone à des concentrations constantes, cette concentration étant normalement exprimée en parties par volume. Comme l'ont établi des essais interlaboratoires pratiqués en Amérique du Nord<sup>[3]</sup>, les variations de la résistance à l'ozone qui peuvent apparaître entre des laboratoires opérant sous des pressions atmosphériques notablement différentes peuvent être corrigées si la concentration en ozone est donnée en fonction de la pression partielle de l'ozone (voir l'Annexe C).

L'attention est attirée sur la nature fortement toxique de l'ozone. Il convient de s'efforcer en permanence de réduire autant que possible l'exposition des employés. En l'absence de dispositions réglementaires nationales plus rigoureuses ou opposées concernant la sécurité, il est recommandé de considérer comme concentration maximale absolue une concentration de 10 parties d'ozone par cent millions de parties d'air en volume dans l'atmosphère environnante. Il convient que la concentration moyenne maximale soit nettement plus faible.

Sauf en cas d'utilisation d'un système hermétiquement clos, il est recommandé d'installer une ventilation par aspiration pour éliminer l'air chargé d'ozone.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 1431-3:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bce0a0d0-9051-41ae-9ee7-8104695fd2b8/iso-1431-3-2000>

# Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique — Résistance au craquelage par l'ozone —

Partie 3:

## Méthode de référence et autres méthodes pour la détermination de la concentration d'ozone dans les enceintes d'essai de laboratoire

### 1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 1431 décrit trois types de méthodes destinées à déterminer la concentration d'ozone dans des enceintes d'essai de laboratoire.

**Méthode A — absorption dans l'ultraviolet:** il s'agit de la méthode de référence, qui est utilisée comme moyen d'étalonnage des autres méthodes, B et C.

**Méthode B — techniques instrumentales:**

B1: méthode électrochimique

[ISO 1431-3:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bce0a0d0-9051-41ae-9ee7-8104695fd2b8/iso-1431-3-2000)

B2: chimiluminescence

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bce0a0d0-9051-41ae-9ee7-8104695fd2b8/iso-1431-3-2000>

**Méthode C — techniques chimiques par voie humide:**

mode opératoire I

mode opératoire II

mode opératoire III

### 2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 1431-1:1989, *Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique — Résistance au craquelage par l'ozone — Partie 1: Essais sous allongement statique et dynamique*

ISO 1431-2:1994, *Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique — Résistance au craquelage par l'ozone — Partie 2: Essai de déformation dynamique*

ISO 13964:1998, *Qualité de l'air — Dosage de l'ozone dans l'air ambiant — Méthode photométrique dans l'ultraviolet*

### 3 Principe

Un mélange ozone/air est prélevé dans une enceinte d'exposition à l'ozone et la concentration en ozone est déterminée soit par la méthode de référence par absorption dans l'ultraviolet, soit par une autre méthode d'analyse chimique ou instrumentale étalonnée par rapport à la méthode de référence par absorption dans l'ultraviolet.

### 4 Appareillage

L'appareillage utilisé pour la détermination de la concentration en ozone doit appartenir à l'un des types suivants:

- Absorption dans l'ultraviolet
- Analyse électrochimique
- Chimiluminescence
- Analyse chimique par voie humide

La méthode de référence est l'absorption dans l'ultraviolet et tous les appareils doivent être étalonnés par comparaison avec cette méthode, comme spécifié à l'Article 5.

L'appareillage utilisé dans la méthode par absorption dans l'ultraviolet doit être conforme à l'ISO 13964, excepté qu'il doit être capable de mesurer les concentrations en ozone spécifiées dans l'ISO 1431-1 et l'ISO 1431-2.

ITEH STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

D'autres méthodes possibles sont décrites à l'Annexe B (méthodes instrumentales) et à l'Annexe C (méthodes chimiques par voie humide).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bce0a0d0-9051-41ae-9ee7-8104695fd2b8/iso-1431-3-2000>

### 5 Étalonnage

L'étalonnage de l'appareillage servant à déterminer la concentration en ozone doit être conforme aux modes opératoires donnés dans l'ISO 13964.

### 6 Mode opératoire

La méthode par absorption dans l'ultraviolet doit être réalisée conformément à l'ISO 13964.

Les autres méthodes instrumentales doivent être appliquées conformément aux instructions du fabricant, en prêtant attention au montage initial, à la remise à zéro et à l'entretien et la vérification de l'instrument, comme mentionné à l'Annexe B.

Les méthodes chimiques par voie humide doivent être appliquées conformément à l'Annexe C.

### 7 Expression des résultats

En général, la concentration en ozone  $\varphi_{O_3}$  est exprimée en parties d'ozone en volume par cent millions de parties d'air en volume (pphm).

La concentration en ozone peut également être exprimée en mg/m<sup>3</sup> ou en mPa. L'expression mg/m<sup>3</sup> indique le nombre de molécules d'ozone dans le volume qui est disponible pour le craquelage par l'ozone et elle dépend à la fois de la pression et de la température.



Les conversions peuvent être effectuées à l'aide de l'équation suivante:

$$\varphi_{\text{O}_3} [\text{mg} / \text{m}^3] = 5,78 \times 10^{-3} \times \frac{p}{T} \times \varphi_{\text{O}_3} [\text{pphm}]$$

où la pression atmosphérique,  $p$ , est exprimée en hPa et la température,  $T$ , est exprimée en K.

En termes de pression partielle de l'ozone:

$$p_{\text{O}_3} [\text{mPa}] = 10^{-3} p \varphi_{\text{O}_3} [\text{pphm}]$$

où la pression atmosphérique,  $p$ , est exprimée en hPa.

À 1 013 hPa et 273 K, 1 pphm = 1,01 mPa.

## 8 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- a) la référence à la présente partie de l'ISO 1431, c'est-à-dire ISO 1431-3;
- b) la méthode utilisée, c'est-à-dire le type d'instrument ou la méthode chimique par voie humide;
- c) l'intervalle de mesure si la mesure n'a pas été effectuée en continu;
- d) la concentration d'ozone ou la plage de concentrations mesurée, exprimée en pphm ou en pression partielle de  $\text{O}_3$  en  $\text{mg}/\text{m}^3$  ou en mPa, corrigée si nécessaire par un facteur d'étalonnage;
- e) la date de l'essai.

ITh STANDARD PREVIEW

(standards.itech.ai)

ISO 1431-3:2000

<https://standards.itech.ai/catalog/standards/sist/bce0a0d0-9051-41ae-9ee7-8104695fd2b8/iso-1431-3-2000>

## Annexe A (normative)

### Effet de la pression atmosphérique ambiante sur le craquelage du caoutchouc par l'ozone

La vitesse de la réaction de l'ozone sur le caoutchouc, c'est-à-dire le taux de craquelage, est fonction du nombre de collisions des molécules d'ozone contre la surface du caoutchouc, donc du nombre de molécules d'ozone présentes, tous les autres facteurs étant maintenus constants.

L'équation des gaz parfaits et la loi de Dalton permettent de calculer la pression partielle de l'ozone  $p_{O_3}$  en fonction du nombre de moles d'ozone  $n_{O_3}$  dans le volume  $V$  du mélange ozone/air, mesuré à la température  $T$ :

$$p_{O_3} = n_{O_3} \frac{RT}{V}$$

où

$p_{O_3}$  est exprimé en mPa;

$T$  est exprimé en K;

$V$  est exprimé en m<sup>3</sup>;

$R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

NOTE Dans les conditions normales de température (273 K) et de pression (1 atm., 760 torr ou 1 013 hPa), 1 pphm = 1,01 mPa.

On peut démontrer que, pour une même teneur volumique en ozone dans l'air ozonisé, mesurée à la même température mais à des pressions atmosphériques différentes, la pression partielle d'ozone et le nombre de moles d'ozone varient dans le même rapport que la pression atmosphérique.

Les résultats d'un programme d'essais interlaboratoires conduit en Amérique du Nord<sup>[3]</sup> mettent en évidence l'effet de la pression ambiante sur le taux de craquelage à teneur volumique en ozone constante.

Par conséquent, l'expression de la concentration d'ozone dans les enceintes d'essais de laboratoire en volume par volume est impropre lorsqu'il peut y avoir des différences dans la valeur de la pression atmosphérique.

L'effet de ces variations peut être corrigé en maintenant une pression constante dans l'enceinte d'essai ou en faisant varier la teneur volumique en ozone dans le mélange air/ozone de façon inversement proportionnelle à la pression atmosphérique. Cet effet peut également être annulé si l'on exprime la concentration d'ozone dans l'air ozonisé sous forme de la pression partielle de l'ozone.

## Annexe B (normative)

### Autres méthodes instrumentales

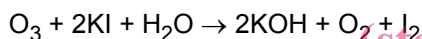
#### B.1 Méthode électrochimique

##### B.1.1 Principe

L'air ozonisé barbote à un débit déterminé à travers une cellule coulométrique contenant une solution tamponnée d'iodure de potassium et équipée d'une cathode en platine et d'une anode en mercure ou, de préférence, en argent.

L'ozone réagit avec l'iodure de potassium pour libérer de l'iode libre qui est ionisé à la cathode et éliminé à l'anode en produisant de l'iodure d'argent ou de mercure. Deux unités de charge sont produites pour chaque molécule d'ozone et le courant résultant est proportionnel à la concentration d'ozone. La force électromotrice nette de la cellule est annulée par l'application d'une force contre-électromotrice et on applique des corrections en fonction de la température et de la pression ambiantes (voir référence [1]).

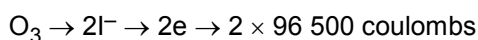
La stœchiométrie de la réaction est la suivante:



À la cathode:  $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^-$

À l'anode:  $2\text{I}^- - 2\text{e} + 2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2$

Suivant la loi de Faraday:



##### B.1.2 Appareillage

L'analyseur doit inclure une cellule coulométrique du type général illustré à la Figure B.1. Des modèles conventionnels sont disponibles dans le commerce.

La cathode a la forme d'un panier en platine à travers lequel on fait barboter l'air ozonisé. L'anode peut prendre l'une ou l'autre des formes suivantes, mais (b) est la forme préférée:

- a) un bain de mercure;
- b) une spirale maillée en argent.

L'iode libéré de la solution par l'ozone est ionisé à la cathode et transporté à l'anode par la circulation de liquide induite par le barbotage dans la direction indiquée par les flèches. À l'anode, de l'iodure d'argent ou de mercure insoluble est formé avec libération de charges ioniques qui sont exactement équivalentes à l'ozone introduit par le courant d'air.

La cellule doit être connectée à un circuit analyseur dont le type général est illustré à la Figure B.2.

Une source de courant continu stabilisé s'oppose au potentiel standard qui apparaît aux bornes de la cellule lorsque celle-ci est traversée par de l'air sans ozone. Ce potentiel standard dépend du matériau de l'anode.