
**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.iteh.ai)*
ISO 1431-3:2017
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2076e2db-d819-4538-85bc-243bdded59f2/iso-1431-3-2017>
*Rubber, vulcanized or thermoplastic — Resistance to ozone
cracking —*

*Part 3: Reference and alternative methods for determining the ozone
concentration in laboratory test chambers*



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 1431-3:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2076e2db-d8f9-4538-85bc-243bdded39f2/iso-1431-3-2017)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2076e2db-d8f9-4538-85bc-243bdded39f2/iso-1431-3-2017>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2017, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	2
5 Appareillage	2
6 Étalonnage	2
7 Mode opératoire	2
8 Expression des résultats	2
9 Rapport d'essai	3
Annexe A (informative) Effet de la pression atmosphérique ambiante sur le craquelage du caoutchouc par l'ozone	4
Annexe B (normative) Autres méthodes instrumentales	5
Annexe C (normative) Méthodes chimiques par voie humide	9
Bibliographie	22

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 1431-3:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2076e2db-d8f9-4538-85bc-243bddd39f2/iso-1431-3-2017)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2076e2db-d8f9-4538-85bc-243bddd39f2/iso-1431-3-2017>

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*, sous-comité SC 2, *Essais et analyses*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 1431-3:2000), qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications par rapport à la précédente édition sont les suivantes:

- une erreur de calcul a été corrigée dans la formule en [B.1.4](#);
- la valeur de la constante gazeuse a été corrigée dans les formules en [C.2.4](#) et [C.3.4](#);
- l'[Annexe A](#) a été modifiée de normative en informative, et une référence a été ajoutée à [l'Article 8](#).

Une liste de toutes les parties de la série ISO 1431 se trouve sur le site web de l'ISO.

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 sont à étalonner. 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 le présent document 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,^[3] 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, tandis qu'il convient que la concentration moyenne maximale soit nettement plus faible.

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

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 1431-3:2017

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2076e2db-d8f9-4538-85bc-243bdded39f2/iso-1431-3-2017>

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

Le présent document 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

B2: chimiluminescence

Méthode C — Techniques chimiques par voie humide:

Mode opératoire I

Mode opératoire II

Mode opératoire III

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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, *Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique — Résistance au craquelage par l’ozone — Partie 1: Essais sous allongement statique et dynamique*

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

3 Termes et définitions

Aucun terme n’est défini dans le présent document.

L’ISO et l’IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

— IEC Electropedia: disponible à l’adresse <http://www.electropedia.org/>

— ISO Online browsing platform: disponible à l’adresse <http://www.iso.org/obp>

4 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.

5 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 6](#).

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.

D'autres méthodes possibles sont décrites à l'[Annexe B](#) (méthodes instrumentales) et à l'[Annexe C](#) (méthodes chimiques par voie humide). (standards.iteh.ai)

6 Étalonnage

ISO 1431-3:2017
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2076e2db-d8f9-4538-85bc-243bd1d13907/iso-1431-3-2017>

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

7 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](#).

8 Expression des résultats

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

La concentration en ozone peut également être exprimée en mg/m³ ou en mPa. L'expression mg/m³ 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 (voir l'[Annexe A](#)).

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

$$\varphi_{O_3} \left[\text{mg/m}^3 \right] = 5,78 \times 10^{-3} \times \frac{p}{T} \times \varphi_{O_3} \left[\text{ppcm} \right]$$

où

p est la pression atmosphérique, en hPa;

T est la température, en K.

En termes de pression partielle de l'ozone:

$$p_{O_3} \left[\text{mPa} \right] = 10^{-3} p \varphi_{O_3} \left[\text{ppcm} \right]$$

où p est la pression atmosphérique, en hPa.

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

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- a) une référence au présent document, 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 ppcm ou en pression partielle de O₃ en mg/m³ ou en mPa, corrigée si nécessaire par un facteur d'étalonnage;
- e) la date de l'essai.

Annexe A (informative)

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 la pression partielle de l'ozone, en mPa;

T est la température, en K; (standards.iteh.ai)

V est le volume du mélange ozone/air, en m³;

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 ppcm = 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^[3] 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

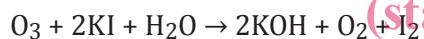
B.1 Méthode électrochimique

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 la Référence [1]).

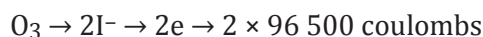
La stœchiométrie de la réaction est la suivante.



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.

B.1.3 Réactifs

Préparer une solution tamponnée d'iode de potassium de la manière suivante:

Peser les produits chimiques suivants de qualité réactifs pour analyse et les dissoudre dans 1 l d'eau distillée sans chlore et sans sulfate:

Iodure de potassium (KI)	1,50 g
Hydrogénophosphate de sodium (Na ₂ HPO ₄)	1,50 g
Dihydrogénophosphate de potassium (KH ₂ PO ₄)	1,40 g

Cela devrait donner une solution tamponnée de pH 6,5 et à pH 6,8.

B.1.4 Étalonnage de la cellule

En supposant un débit gazeux de 150 cm³/min mesuré à une température et une pression normalisée et une teneur en azote de 100 ppcm, l'intensité du courant est:

$$\frac{100 \times 10^{-8} \times 150 \times 2 \times 96,500 \times 10^6}{22,400 \times 60} = 21,54 \mu\text{A}$$

Dans le circuit courant illustré à la [Figure B.2](#), l'analyseur peut donc être étalonné directement en reliant l'intensité du courant de la cellule à la concentration en ozone.

iteh STANDARD PREVIEW

B.2 Chimiluminescence (standards.iteh.ai)

Dans les instruments de chimiluminescence, l'air ozonisé circule dans une enceinte dans laquelle il rencontre un courant d'éthylène. Les deux gaz subissent une réaction de chimiluminescence avec émission de photons à environ 430 nm. Cette émission d'énergie est mesurée par un photomultiplicateur et convertie en un signal électrique proportionnel à la concentration d'ozone.