



Section 1
Propriétés physico-chimiques

Essai n° 124:
Détermination de la surface spécifique
en volume des nanomatériaux
manufacturés

30 juin 2022

**Lignes directrices de l'OCDE pour
les essais de produits chimiques**



LIGNE DIRECTRICE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES

Détermination de la surface spécifique en volume des nanomatériaux manufacturés

1. INTRODUCTION	2
2. DÉFINITIONS	3
3. REMARQUES PRÉLIMINAIRES ET LIMITES	3
4. PRINCIPE DE L'ESSAI	4
4.1. Détermination de la surface spécifique	4
4.2. Détermination de la densité squelettique par pycnométrie à gaz	6
5. MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE.....	7
5.1. Détermination de la surface spécifique	7
5.2. Détermination de la densité squelettique par pycnométrie à gaz	8
6. VALIDITÉ DE LA MÉTHODE – CONDITIONS DE L'ESSAI.....	8
6.1. Détermination de la surface spécifique	8
6.2. Détermination de la densité squelettique par pycnométrie à gaz	9
7. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE ET MODE OPÉRATOIRE.....	9
7.1. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	10
7.2. Détermination de la densité squelettique par pycnométrie à gaz	10
8. RÉSULTATS ET RAPPORT.....	10
8.1. Analyse des données/Évaluation des résultats de l'essai.....	10
8.2. Calcul de la surface spécifique en volume (VSSA)	11
9. RAPPORT D'ESSAI.....	11
9.1. Surface spécifique	11
9.2. Densité squelettique.....	12
9.3. VSSA.....	13
BIBLIOGRAPHIE	14

1. INTRODUCTION

1. La présente Ligne directrice pour les essais (LD) décrit une procédure de détermination de la surface spécifique en volume (*Volume Specific Surface Area – VSSA*) de nanomatériaux manufacturés solides en poudre. Cette propriété physicochimique peut avoir une influence sur le comportement et les effets biologiques des nanomatériaux manufacturés (1)(2)(3)(4)(5), elle peut donc être demandée dans le cadre d'essais de sécurité portant sur ces matériaux (6)(7)(8)(9)(10)(11). Les données relatives à la VSSA ou la surface spécifique (SSA) peuvent renseigner sur les caractéristiques structurales du nanomatériau et aider à : a) identifier des dangers potentiels ou modifications des dangers potentiels associés à des structures similaires, b) estimer le devenir du nanomatériau dans l'environnement et c) identifier les modifications, liées aux propriétés physicochimiques, des dangers spécifiques à certains sites d'exposition (4). Dans certains cas, en outre, elles peuvent permettre d'établir un lien entre la dose et le devenir, le comportement ou les effets observés d'un nanomatériau spécifique, car la surface peut être l'indicateur pertinent de la dose d'un point de vue toxicologique (5).

2. La VSSA (en m^2/cm^3) d'un matériau est calculée en multipliant la surface spécifique (en m^2/g) par la densité squelettique (en g/cm^3). On trouvera une bonne description des usages et limites de la VSSA dans (12).

3. Pour les raisons énoncées ci-dessus, la présente Ligne directrice explique comment déterminer la SSA externe et interne de nanomatériaux manufacturés solides en poudre à l'aide de la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) (12)(13)(14)(15)(16).

4. Cette ligne directrice explique également comment déterminer la densité squelettique (ρ) des nanomatériaux manufacturés par pycnométrie à gaz. La densité squelettique est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume, y compris le volume des pores fermés (s'il y en a), mais à l'exclusion du volume des pores ouverts et du volume des espaces vides entre les particules de l'échantillon en vrac.

5. Ces valeurs pouvant être établies indépendamment, la présente Ligne directrice peut également servir à déterminer séparément la surface spécifique et/ou la densité squelettique, si nécessaire.

6. Afin de déterminer la SSA des nanomatériaux manufacturés, cette Ligne directrice s'appuie sur la norme ISO 9277:2022 « Détermination de l'aire massique (surface spécifique) des solides par adsorption de gaz – Méthode BET » (16), qui met à profit le fait qu'un matériau peut adsorber physiquement des molécules de gaz à sa surface. La méthode BET est la méthode la plus fréquemment employée pour déterminer la SSA, même s'il en existe d'autres. De plus, elle est rapide, relativement peu coûteuse et permet de mesurer la surface spécifique de volumes d'échantillon assez grands, donc plus représentatifs (12).

7. La LD 109 de l'OCDE (« Densité des liquides et des solides ») fournit déjà des instructions pour déterminer la densité et la porosité d'un échantillon de matériau à partir de la mesure de son volume (17). Cependant, la norme ISO 12154:2014 « Détermination de la masse volumique par déplacement volumétrique – Masse volumique du squelette mesurée par pycnométrie à gaz » (18) permet de déterminer rapidement et efficacement la densité (qu'on appellera ici « densité squelettique ») des matériaux solides sous forme de

particules régulières ou irrégulières : la présente Ligne directrice s'appuie donc sur ce document normatif.

8. Dans le cadre de la préparation de cette Ligne directrice, une étude comparative interlaboratoire réunissant sept laboratoires a été menée sur sept matériaux (graphène, nanotubes de carbone multifeuillets, oxyde de zinc, deux types de dioxyde de titane, pigment organique et silice pyrogénée) (19) et a permis d'évaluer la pertinence de la méthode globale, d'en identifier les limites éventuelles et de formuler des recommandations générales. Dans l'ensemble, la variabilité¹ observée tant intra- qu'interlaboratoire se situait dans des limites considérées comme acceptables, malgré le nombre réduit de jeux de données disponibles.

9. La présente Ligne directrice a été mise au point afin de répondre à un besoin d'information spécifique concernant les nanomatériaux manufacturés. En principe, cependant, cela n'exclut pas son applicabilité à d'autres matériaux solides.

2. DÉFINITIONS

10. Les définitions des termes utilisés dans cette Ligne directrice sont présentées en annexe.

3. REMARQUES PRÉLIMINAIRES ET LIMITES

11. La plupart des méthodes de détermination de la densité et/ou de la surface des solides font l'objet de normes établies par des organismes nationaux et internationaux, et sont citées par les organismes publics. Le présent document fournit une description très brève adaptée des normes ISO 9277:2022 et 12154:2014 en mettant l'accent sur leur application aux nanomatériaux manufacturés. On pourra se référer aux normes ISO susmentionnées (16)(18) et à (12) pour toute information générale complémentaire.

12. L'étude comparative interlaboratoire comprenait des matériaux inorganiques (quatre oxydes métalliques, deux matériaux carbonés) et un pigment organique (voir paragraphe 8 et (19)). Les résultats ont montré que l'étape de dégazage, ou tout autre traitement préalable du matériau, est cruciale, en particulier pour les nanomatériaux thermolabiles et pour d'autres matériaux difficiles à tester tels que les matières organiques. De plus, les conditions appropriées à l'essai doivent être vérifiées empiriquement, par exemple à l'aide d'une analyse thermogravimétrique ou spectroscopique, ainsi que dans des conditions de pression et de température variables (19)(5). Elles peuvent en effet varier en fonction du matériau soumis à la mesure. Pour l'essentiel, il s'agit de vérifier que le matériau n'est pas décomposé, ni transformé, et que sa structure n'est pas modifiée par les conditions de dégazage.

13. Il reste à vérifier l'applicabilité et la validité de la présente Ligne directrice à des types de nanomatériaux plus complexes qui n'étaient pas représentés dans l'étude comparative interlaboratoire (les nanoparticules enrobées ou composites, les nanomatériaux microporeux et les nanomatériaux présentant une SSA très élevée (de plus de $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)) ou qui étaient sous-représentés (les nanomatériaux organiques, par exemple). Appliquer la norme ISO 12154 et le calcul de la VSSA à ces nanomatériaux pourrait poser des difficultés. Les matériaux présentant une surface élevée peuvent donner

¹ Évaluée grâce à une analyse statistique robuste selon les règles décrites dans le document ISO 5725-5 (20).

lieu à des valeurs de densité squelettique significativement plus petites que la valeur réelle (18), ce qui peut générer un biais systématique lors de la détermination de la VSSA. S'agissant des particules enrobées ou composites, leur densité squelettique ne peut pas être mesurée de manière fiable si leur composition et leur structure précises ne sont pas connues. Si l'enrobage d'une particule est épais, avec une densité très différente de celle de la particule elle-même, il influera sur la VSSA puisque cette dernière est le produit de la surface spécifique par la densité squelettique. Enfin, il convient aussi de prendre des précautions particulières pour vérifier les conditions d'essai appropriées lorsqu'on s'apprête à manipuler ces catégories de nanomatériaux (19).

14. La méthode BET peut être employée pour déterminer la surface externe de particules non poreuses. Elle est applicable à tous les nanomatériaux qui n'absorbent pas le gaz utilisé et qui existent à l'état de poudres dispersées composées de particules non poreuses, mésoporeuses (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeuses. En revanche, elle n'est pas applicable à des substances microporeuses solides, bien que la norme ISO 9277:2022 comporte une annexe spécifiquement consacrée à une stratégie de mesure de la surface de ces substances. Par ailleurs, le modèle d'adsorption du gaz de BET n'est pas adapté aux pores de petite taille (de moins de 2 nm environ) et il peut être nécessaire d'appliquer une correction en fonction du nanomatériau (adsorbant) et du gaz (d'adsorption) utilisés. Lorsque les pores sont plus larges, la méthode BET permet de détecter tant la surface interne des pores que la surface externe. Il convient donc de veiller particulièrement à la manière de prendre en compte cet aspect et de différencier la surface interne des pores de la surface externe (2)(5).

15. La densité déterminée par pycnométrie à gaz est en général la densité squelettique de la poudre à mesurer, laquelle n'est égale à la densité réelle du matériau à l'état solide que pour les particules qui ne comportent pas de pores fermés ou inaccessibles. Si le matériau renferme des pores inaccessibles ou des espaces vides, la densité squelettique sera inférieure à la densité réelle. Pour les poudres très fines, en particulier lorsque les particules mesurées sont faites de nanocristaux individuels, il est cependant peu probable qu'une fraction significative du volume soit occupée par des micro- ou mésopores (12)(18).

4. PRINCIPE DE L'ESSAI

4.1. Détermination de la surface spécifique

16. Pour calculer la surface de l'échantillon, on utilise la quantité² de gaz qu'il faut adsorber physiquement pour former une monocouche d'atomes ou de molécules de gaz à la surface externe du solide. En divisant cette valeur par la masse de l'échantillon, on obtient la surface spécifique (SSA).

17. La méthode BET consiste à déterminer la quantité d'adsorbat ou de gaz d'adsorption nécessaire pour couvrir la surface externe du solide et celle de ses pores internes accessibles par une monocouche complète d'adsorbat (12)(13)(14)(15)(16). N'importe quel gaz peut être utilisé (azote, argon et krypton, par exemple), à condition que ses molécules puissent être adsorbées physiquement par des liaisons faibles (forces de van der Waals) sur la surface du solide et désorbées lors d'une baisse de pression à température constante. L'azote est le gaz le plus couramment employé avec cette méthode. Cependant, en raison de son moment quadripolaire, la molécule de diazote (N₂) peut interagir avec la

² Obtenue par des mesures volumétriques, gravimétriques, calorimétriques, spectroscopiques ou grâce à la méthode du gaz vecteur qui opère d'une façon continue ou discontinue (18).

surface du solide (par exemple, avec les surfaces hautement polarisées ou hydroxylées) ; ce phénomène modifie l'orientation de la molécule de N₂, de forme allongée, donc l'aire d'encombrement moléculaire (Équation 2), et entache la détermination de la surface d'une incertitude supplémentaire (15). L'argon à 87 K (un gaz monoatomique, donc moins sensible à la chimie de la surface) est désormais considéré comme un gaz d'adsorption plus fiable, en particulier lorsque l'on soupçonne l'existence des interactions décrites précédemment³. En revanche, pour les nanomatériaux présentant une SSA très faible (< 1 m²/g), le krypton (18) est le gaz d'adsorption recommandé.

18. Comme le processus d'adsorption/de désorption dépend de la température, la mesure de l'adsorption du gaz sur la surface de l'échantillon est réalisée à l'équilibre à une température constante donnée⁴.

19. L'isotherme d'adsorption (graphique 1) est la représentation graphique de la quantité de gaz adsorbé (n_a), de préférence exprimée en moles par gramme, en fonction de la pression relative du gaz.

20. La quantité d'atomes ou de molécules qui forment la monocouche (n_m) peut être déduite de l'isotherme d'adsorption à l'aide de la théorie de BET (12) (Équation 1), valide uniquement dans le domaine où il existe une relation linéaire entre la quantité de gaz adsorbé (n_a) et la pression relative p/p_0 (en général, lorsque p/p_0 est compris entre 0.05 et 0.3).

$$\frac{p/p_0}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Équation 1})$$

Où :

p = pression du gaz d'adsorption en équilibre avec l'adsorbat (Pa)

p_0 = pression de vapeur saturante du gaz d'adsorption (Pa)

n_a = quantité spécifique adsorbée (mol.g⁻¹)

n_m = capacité de couverture monomoléculaire spécifique de l'adsorbat (mol.g⁻¹)

C = constante de BET⁵

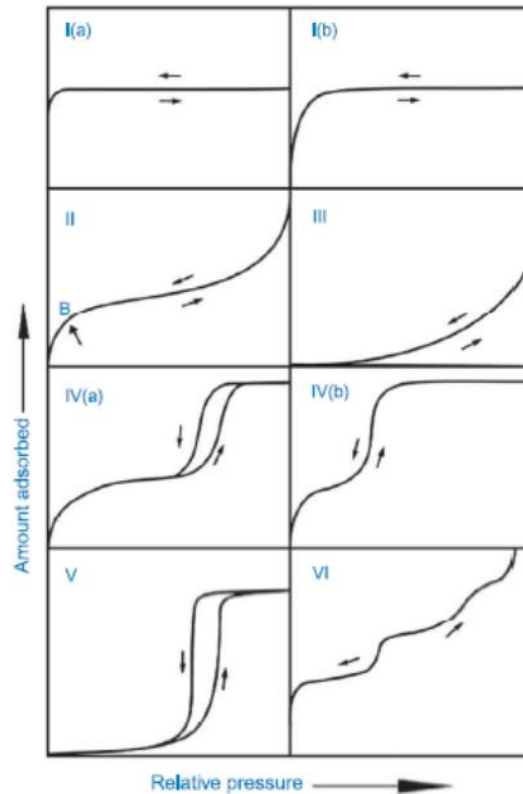
21. La méthode BET n'est applicable qu'aux isothermes d'adsorption de type II (solides dispersés, non poreux ou macroporeux) et de types IVa et IVb (solides mésoporeux) (15). Néanmoins, dans le cas des isothermes de type IVb, il convient de procéder avec précaution, car la condensation dans les pores peut se produire à des pressions relatives p/p_0 assez basses (15). Des précisions concernant les autres types d'isothermes de sorption sont disponibles dans (15).

³ Les aires d'encombrement moléculaires types des gaz les plus couramment employés sont disponibles dans (15)(16). N₂ 0.162, Ar 0.142 (87.4 K), Kr 0.202.

⁴ La technique consiste en général à effectuer la mesure tout en maintenant la ou les chambre(s) immergée(s) dans l'azote ou l'argon liquide ou dans un cryostat, après avoir attendu suffisamment de temps pour atteindre l'équilibre thermique. De plus, la plupart des instruments tiennent compte automatiquement de l'évaporation de l'azote ou de l'argon, en général par déplacement du bain cryogénique, de sorte que la chambre est maintenue sous la surface du liquide.

⁵La constante BET C est une fonction exponentielle de la chaleur d'adsorption d'une première couche et de la chaleur de liquéfaction de la vapeur.

Figure 1. Classification des isothermes d'adsorption d'après l'UIPAC (15) (le domaine d'applicabilité type de la méthode BET se situe dans la plage $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.3$ et pour les types d'isotherme II et IV uniquement) © IUPAC/De Gruyter 2015. Point B : début de la section intermédiaire de l'isotherme, presque linéaire, qui correspond habituellement à l'achèvement de la couverture monomoléculaire (15).



22. Une régression linéaire de $(p/p_0) / [n_a(1 - p/p_0)]$ sur la pression relative, p/p_0 , permet de calculer n_m , puis la surface spécifique (surface par unité de masse) d'échantillon (SSA) exprimée en m^2/g est calculée comme suit :

$$SSA = n_m a_m L \quad (\text{Équation 2})$$

Où :

SSA = surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

n_m = capacité de couverture monomoléculaire spécifique de l'adsorbat ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

a_m = aire d'encombrement moléculaire de l'adsorbat (nm^2)

L = nombre d'Avogadro ($= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

4.2. Détermination de la densité squelettique par pycnométrie à gaz

23. D'après la norme ISO 12154:2014 (18), la densité squelettique d'échantillons de matériaux solides de forme régulière ou irrégulière est déterminée par déplacement volumétrique au moyen d'un pycnomètre à gaz.

24. Cette méthode consiste à déterminer le volume d'un échantillon solide sec, dégazé et préalablement pesé en le plaçant dans une chambre au volume connu reliée par une vanne

à une seconde chambre au volume connu, puis en mesurant le volume de gaz inerte déplacé par le solide en conditions isothermes. Avant de commencer les mesures, on élimine tout l'air présent dans les deux chambres par injection d'un gaz inerte (en général He) puis fermeture des vannes (12). Deux configurations des chambres sont possibles (18) (voir paragraphe 44) ; dans les deux cas, le volume de l'échantillon est déterminé en mesurant la variation de pression dans les chambres (préalablement pressurisées avec un gaz inerte) au moment de l'ouverture de la vanne qui les sépare. Une fois le volume et la masse de l'échantillon établis, la densité squelettique se calcule aisément.

25. On calcule le volume squelettique V_S à partir de la pression initiale p_i , de la pression à l'équilibre p_e et des volumes calibrés V_{cell} (pour la chambre d'échantillon) et $V_{réf}$ (pour la chambre de référence), conformément à la norme ISO 12154:2014 (18), en appliquant la formule :

$$V_S = V_{cell} - \left(\frac{p_e}{p_i - p_e} \right) * V_{réf} \quad (\text{Équation 3})$$

Où :

V_S = volume squelettique (cm³)

V_{cell} = volume de la chambre d'échantillon (cm³)

p_e = pression à l'équilibre (Pa)

p_i = pression initiale (Pa)

$V_{réf}$ = volume de la chambre de référence (cm³)

26. La masse de l'échantillon (m_ϵ) est déterminée par pesée et sa valeur entrée dans le logiciel de l'instrument, lequel calcule automatiquement la densité squelettique (ρ_S) suivant l'Équation 4 :

$$\rho_S = \frac{m_\epsilon}{V_S} \quad (\text{Équation 4})$$

27. Pour la plupart des matériaux, la valeur de densité squelettique obtenue sera en général égale à la densité couramment mentionnée ou proche de cette valeur (21). La porosité des particules accroît certes leur surface et réduit leur densité globale, mais elle ne devrait pas modifier la densité squelettique, à moins qu'une fraction significative du volume de ces particules soit occupée par des pores fermés (ou vides) non accessibles au gaz de l'essai. Comme mentionné dans (12) et (18), cette situation ne se présente a priori que rarement pour la plupart des types de nanomatériaux.

5. MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE

5.1. Détermination de la surface spécifique

28. Afin de garantir la fiabilité des mesures, il convient de vérifier périodiquement la performance de l'appareil utilisé pour l'enregistrement des isothermes de physisorption en utilisant un matériau de référence en poudre adéquat dont la valeur de la surface spécifique a été certifiée (par la méthode BET) et qui peut être obtenu auprès des fournisseurs listés dans la norme ISO 9277:2022. Il est également possible de rechercher, dans la base de données COMAR (<https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/COMAR/comar.html>), des matériaux de référence adaptés à un essai BET disponibles dans le commerce. L'emploi de matériaux de référence certifiés vise principalement à détecter les potentiels biais expérimentaux significatifs et à évaluer

l'exactitude de la méthode. Les matériaux de référence utilisés dans l'étude comparative interlaboratoire (19) et présentés au tableau 1 peuvent également être utilisés, s'ils sont encore disponibles.

Tableau 1. Matériaux de référence utilisés dans l'étude comparative interlaboratoire (19)

Source	Numéro	Matériau	SSA (m ² /g)	Incertitude (U) (m ² /g)
KRISS	301-03-001	TiO ₂	57.00	1.32
NIST	SRM 2696	SiO ₂	22.92	0.36
BAM	P106	TiO ₂	96.60	1.70
KRISS	301-03-002	ZnO	13.51	0.25

Note: KRISS : *Korea* Research Institute of Standards and Science ; NIST : National Institute for Standards and Technology (États-Unis) ; BAM : Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung (Allemagne).

Note : bien que les références BAM P106 et KRISS 301-03-001 correspondent au même produit, le TiO₂, les matériaux de référence sont préparés à partir de lots commerciaux différents et présentent des surfaces spécifiques significativement différentes. Détermination de la densité squelettique by pycnométrie à gaz.

5.2. Détermination de la densité squelettique par pycnométrie à gaz

29. Avant toute analyse d'échantillon, on calibre le pycnomètre dans les conditions de mesure requises et à la fréquence prévue dans le manuel d'utilisation de l'instrument. En général, on utilise pour cela des sphères en acier inoxydable d'un volume certifié et traçable comme étalons. Le volume dépend du porte-échantillon utilisé.

30. Outre les matériaux utilisés dans l'étude comparative interlaboratoire ou identifiés par exemple dans la base de données COMAR, les matériaux d'essai représentatifs disponibles dans l'inventaire des nanomatériaux du Centre commun de recherche (JRC) (21) peuvent être utilisés dans certains cas, bien qu'il ne s'agisse pas de matériaux de référence, pour les vérifications en routine et pour mettre en œuvre le mode opératoire normalisé. Les utilisateurs doivent vérifier l'homogénéité et la stabilité des échantillons de ces matériaux avant toute utilisation pour des contrôles de qualité en routine.

6. VALIDITÉ DE LA MÉTHODE – CONDITIONS DE L'ESSAI

31. Le résultat des mesures dépend de la qualité de l'échantillonnage et de la préparation de l'échantillon (voir les exemples fournis dans les normes ISO 8213 (23) et ISO 14488 (24)), de la pureté du gaz d'adsorption, du contrôle de la température et de la pression et d'autres paramètres de la méthode décrits dans les normes ISO 9277:2022 (16) (pour la surface spécifique) et ISO 12154:2014 (18) (pour la densité squelettique).

6.1. Détermination de la surface spécifique

32. La taille d'échantillon appropriée pour l'analyse dépend de la surface attendue du matériau et des instruments disponibles. Les fabricants des instruments recommandent souvent de placer dans le porte-échantillon puis de mesurer une quantité de matériau d'essai dont la surface totale est déjà estimée (p. ex., 10 m²). Pour les échantillons inconnus, néanmoins, un essai préalable doit être envisagé afin d'obtenir une estimation de la surface approximative (19).

33. Il convient de mesurer au moins cinq points sur l'isotherme BET dans l'intervalle de pression relative $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.3$, afin de garantir qu'au moins quatre mesures sont

disponibles pour déterminer la courbe de corrélation. Si le nanomatériau contient des micropores, la partie linéaire du tracé BET est décalée vers des pressions relatives plus basses ; il est alors recommandé d'enregistrer l'isotherme dans l'intervalle $0.005 \leq p/p_0 \leq 0.3$.

34. Un coefficient de corrélation d'au moins 0.999 doit être obtenu lors de la réalisation de l'ajustement linéaire BET. Si cette valeur n'est pas atteinte, il convient de vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage, de vérifier les points mesurés et, si nécessaire, de modifier les conditions de mesure (par exemple, en augmentant la masse de l'échantillon).

35. Le tracé BET doit montrer une corrélation linéaire dans l'intervalle habituel de pression relative (0.05 à 0.3) et l'ordonnée à l'origine de la droite doit être positive. En cas d'ordonnée à l'origine négative, la mesure doit être refaite, car l'équation BET ne peut pas être appliquée. Dans tous les cas, il convient de suivre attentivement le guide d'utilisation du logiciel fourni par le fabricant de l'instrument (12)(19)⁶.

6.2. Détermination de la densité squelettique par pycnométrie à gaz

36. Pour déterminer la densité par pycnométrie à gaz, on utilise un gaz d'analyse suffisamment pur, qui ne réagit pas avec l'échantillon solide, n'est pas adsorbé sur l'échantillon ni absorbé par celui-ci, et dont le comportement est aussi proche que possible de celui d'un gaz parfait. L'hélium (He, pureté ≥ 99.996 % en volume) est donc le gaz recommandé pour la plupart des applications. De plus, il peut pénétrer jusque dans les plus petits pores ou petites fissures d'un matériau. Cependant, il peut présenter des difficultés avec certains matériaux organiques tels que la cellulose, et certains polymères à faible densité, en raison de sa capacité à pénétrer à travers les parois minces de particules contenant des pores fermés (18).

37. Pour chaque analyse d'échantillon, le cycle de mesure est constitué d'au moins cinq (parfois plus de vingt) mesures individuelles consécutives du volume. Le cycle se conclut lorsqu'au moins cinq points de mesure consécutifs présentent un écart-type relatif (ETR) inférieur à un seuil prédéfini (en général, $ETR < 0.01$ % du volume du porte-échantillon) (19).

38. Les mesures consécutives du volume peuvent faire apparaître une hausse ou baisse constante des valeurs de surface. Une telle corrélation indique une interaction entre l'échantillon et le gaz, ou une purge incomplète des gaz atmosphériques au moment du dégazage. Si une interaction est observée, le gaz utilisé pour la mesure doit être remplacé par un autre (19).

39. À chaque préparation d'échantillon séché, il convient de veiller à ce que ce dernier ne soit pas exposé à l'humidité atmosphérique (18)(19).

7. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE ET MODE OPÉRATOIRE

40. Les détails techniques de l'instrument et du mode opératoire de mesure peuvent être consultés respectivement dans les normes ISO 9277:2022 et ISO 12154:2014.

⁶ Une fois la corrélation linéaire établie pour un nanomatériau donné et pour une constante C élevée, il est possible d'utiliser une procédure simplifiée selon laquelle seul un point de l'isotherme est mesuré dans l'intervalle de pression relative compris entre 0.2 et 0.3 (16).

41. Les échantillons ayant servi à déterminer la SSA peuvent également être utilisés pour mesurer la densité squelettique, à condition d'être correctement soumis à un nouveau dégazage avant la mesure de la densité.

42. Certains instruments disponibles dans le commerce permettent de déterminer simultanément la surface et la densité squelettique : il est tout aussi acceptable de les utiliser dans le cadre de la présente Ligne directrice. Ces instruments comportent en général un logiciel interne qui permet de procéder à tous les calculs.

7.1. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

43. Plusieurs appareillages sont disponibles dans le commerce pour établir les isothermes de physiorption, y compris des stations de dégazage et des appareils à ultravide disponibles dans des configurations diverses⁷ qui permettent les mesures. La méthode manométrique est en général considérée comme la mieux adaptée pour mesurer la physiorption avec l'azote, l'argon et l'argon à des températures cryogéniques (16). Il convient de suivre les instructions d'utilisation détaillées figurant dans le manuel fourni avec l'instrument.

7.2. Détermination de la densité squelettique par pycnométrie à gaz

44. Pour cette mesure, deux configurations expérimentales équivalentes sont possibles⁸. Il convient de suivre les instructions d'utilisation détaillées figurant dans le manuel fourni avec l'instrument. Le volume squelettique V_s est obtenu soit par mesure, soit par calcul, en fonction du type de pycnomètre utilisé.

8. RÉSULTATS ET RAPPORT

8.1. Analyse des données/Évaluation des résultats de l'essai

8.1.1. Détermination de la surface spécifique

45. L'évaluation des données brutes d'adsorption (et désorption) est généralement effectuée à l'aide du logiciel fourni avec l'instrument de mesure, tel que décrit dans la section Conditions de l'essai et dans la norme ISO 9277:2022.

8.1.2. Détermination de la densité squelettique par pycnométrie à gaz

46. L'évaluation des données brutes de pycnométrie est généralement effectuée à l'aide du logiciel fourni avec l'instrument de mesure, tel que décrit dans la section Conditions de l'essai et dans la norme ISO 1254:2014.

⁷ Ces configurations peuvent reposer sur des mesures volumétriques, gravimétriques, calorimétriques, spectroscopiques ou sur la méthode du gaz vecteur qui opère d'une façon continue ou discontinue (18).

⁸ Pour l'essentiel, les deux configurations expérimentales sont très proches. Dans les deux cas, l'appareillage comprend une chambre d'échantillon de dimensions fixes et une chambre de référence reliées par des tubes, un capteur de pression et trois vannes. La seule différence vient de la position du capteur de pression par rapport à la vanne qui relie les deux chambres.

8.2. Calcul de la surface spécifique en volume (VSSA)

47. La surface spécifique en volume est calculée comme suit :

$$VSSA = SSA \times \rho_s \quad (\text{Équation 5})$$

Où :

SSA = surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

ρ_s = masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

9. RAPPORT D'ESSAI

48. Le rapport d'essai comprend les informations suivantes, sans s'y limiter :

- une référence à la présente Ligne directrice ;
- une description détaillée de tout écart par rapport à la méthode normalisée.

9.1. Surface spécifique

Échantillons des matériaux d'essai et de référence :

- Identification chimique telle que désignation IUPAC ou CAS, numéro CAS, code SMILES ou InChI, formule structurale, pureté, identité chimique des impuretés s'il y a lieu et si les conditions pratiques le permettent, (purification préalable, le cas échéant), valeur certifiée (pour le matériau de référence), etc. ;
- source, numéro de lot, date limite d'utilisation, si ces données sont disponibles ;
- méthode d'échantillonnage, division de l'échantillon ;
- stabilité de l'échantillon d'essai, si elle est connue ; (p. ex. par analyse thermogravimétrique ou calorimétrie différentielle à balayage) ;
- densité (voir aussi la section suivante concernant les résultats relatifs à la densité squelettique) ;
- toutes informations et observations pertinentes pour l'interprétation des résultats, en particulier en ce qui concerne les impuretés et l'état physique du matériau.

Conditions de l'essai :

- conditions de pré-traitement et de dégazage, p. ex. dégazage sous vide ou sous flux de gaz inerte, température et durée de dégazage, pression résiduelle, gaz utilisé ;
- masse de l'échantillon dégazé, mesurée avec une précision d'au moins 0.1 mg sur une balance calibrée ;
- détails de l'échantillon et de sa préparation ;
- procédure expérimentale suivie pour la détermination de l'isotherme d'adsorption, p. ex. volumétrique, gravimétrique, admission de gaz statique ou continue, détermination en un point, calibrage du volume mort ou flottabilité ;
- référence de l'instrument commercial et configuration utilisée ;

- identité chimique et impuretés de tout matériau de référence dont la surface spécifique certifiée est déterminée par la méthode BET, si un matériau de référence est utilisé pour l'étalonnage ou pour comparaison, plus l'incertitude élargie (U).

Gaz d'adsorption :

- nature chimique, pureté.

Résultats :

- isotherme d'adsorption (n_a en fonction de la pression relative p/p_0), température de mesure ;
- intervalle de pression correspondant au tracé linéaire et coefficient de corrélation ;
- valeur de SSA obtenue y compris son incertitude élargie U (selon le Guide 98-3 de l'ISO/IEC (25)) ;
- résultats obtenus avec le matériau de référence utilisé pour l'étalonnage ou pour la vérification de la performance.

Discussion des résultats :

- paramètres d'évaluation : détermination multipoints ou en un point, tracé BET ou intervalle de linéarité, quantité de la monocouche n_m , constante de BET C , aire d'encombrement moléculaire utilisés ;
- surface spécifique.

Conclusion

9.2. Densité squelettique

Matériau d'essai :

- Identification chimique telle que désignation IUPAC ou CAS, numéro CAS, code SMILES ou InChI, formule structurale, pureté, identité chimique des impuretés s'il y a lieu et si les conditions pratiques le permettent, (purification préalable, le cas échéant), etc. ;
- source, numéro de lot, date limite d'utilisation, si ces données sont disponibles ;
- pureté, méthode d'échantillonnage, division de l'échantillon ;
- stabilité du matériau d'essai, si elle est connue ;
- toutes informations et observations pertinentes pour l'interprétation des résultats, en particulier en ce qui concerne les impuretés et l'état physique du matériau.

Conditions de l'essai :

- conditions de pré-traitement et de dégazage, p. ex. dégazage sous vide ou sous flux de gaz inerte, température et durée de dégazage, pression résiduelle, gaz utilisé ;
- masse de l'échantillon dégazé, mesurée avec une précision d'au moins 0.1 mg sur une balance calibrée ;
- matériau(x) de référence certifié(s) ou local(local) utilisé(s) pour la vérification de la performance de l'instrument et pour la validation des résultats ;
- détails de l'échantillon et de sa préparation ;

- type de pycnomètre et fabricant, configuration, volumes des chambres, masse de l'échantillon, volume de l'échantillon, température ;
- pureté du gaz.

Résultats :

- densité squelettique de l'échantillon et son incertitude élargie (U) (selon le Guide 98-3 de l'ISO/IEC (25)) ;
- résultats obtenus avec le(s) matériau(x) de référence utilisé(s) pour l'étalonnage ou pour la comparaison.

9.3. VSSA

Valeur de la VSSA calculée :

- lorsque les valeurs de la VSSA sont rapportées, il convient de préciser si des valeurs de densité de référence ont été utilisées (référéncées dans le Manuel de chimie et de physique du CRC (19), par exemple), ou si les valeurs de densité squelettique ont été obtenues par pycnométrie à l'hélium ou par d'autres mesures. Si des valeurs mesurées de densité squelettique ont été utilisées, le rapport d'essai doit inclure les détails des mesures comme indiqué ci-dessus.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Physical-Chemical Parameters: Measurements and Methods Relevant for the Regulation of Nanomaterials OECD Workshop Report*. OECD Environment, Health and Safety Publications. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 63. Environment Directorate, Organisation for Economic Co-Operation and Development. Paris, 2016.
2. *Report of the OECD Expert meeting on the Physical Chemical Properties of Manufactured Nanomaterials and Test Guidelines*. OECD Environment, Health and Safety Publications. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 41. Environment Directorate. Organisation for Economic Co-Operation and Development. Paris, 2014.
3. *Physical-Chemical Properties of Nanomaterials: Evaluation of Methods Applied in the OECD-WPMN Testing Programme*. OECD Environment, Health and Safety Publications. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 65. Environment Directorate. Organisation for Economic Co-Operation and Development. Paris, 2016.
4. *Physical-Chemical Decision Framework to Inform Decisions for Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials*. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 90. Environment Directorate. Organisation for Economic Co-Operation and Development. Paris, 2019.
5. *Important Issues on Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials*. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 33. Environment Directorate. Organisation for Economic Co-Operation and Development Paris, 2012.
6. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. *Off. J. Eur. Union*, L396 (1), p1-849 (2006).
7. Commission Regulation (EU) 2018/1881 of 3 December 2018 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annexes I, III, VI, VII, VIII, IX, X, XI, and XII to address nanoforms of substances. *Off J Eur Union*, L 308, 4.12.2018, p. 1–20 (2018).
8. US Environmental Protection Agency (US-EPA) (2017), Chemical substances when manufactured or processed as nanoscale materials; TSCA reporting and record keeping requirements, 40 CFR Ch. I, *Fed. Register* 2017, 82(8), 3641–3655. RIN: 2070-AJ54
9. Health Canada (2017). Policy Statement on Health Canada’s Working Definition for Nanomaterial. <https://www.canada.ca/en/healthcanada/services/science-research/reports-publications/nanomaterial/policy-statement-health-canada-workingdefinition.html>.
10. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), 7th revised edition, United Nations (New York and Geneva), 2017.
11. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. (2011/696/EU). *Off J Eur Union*, L275, pp. 38-40 (2011).
12. *Volume Specific Surface Area by Gas Adsorption Analysis with the BET Method*. Neil Gibson, Petra Kuchenbecker, Kirsten Rasmussen, Vasile-Dan Hodoroaba, Hubert Rauscher. Chapter 4.1 in: *Characterization of Nanoparticles: Measurement Procedures for Nanoparticles*, eds. V.-D. Hodoroaba, W. Unger, A. Shard (Elsevier, 2020), 265-294, ISBN 978-0-12-814182-3

13. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Journal of the American Chemical Society, vol. 60, pp. 309-319, (1938).
14. *Reporting Physisorption data for gas /solid system with special reference to the determination of surface area and porosity [IUPAC Recommendations 1984]*. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Sieminiewska T., Pure Appl. Chem. 1985, **57**, pp. 603-619. Available at <https://www.iupac.org/publications/pac-2007/1985/pdf/5704x0603.pdf>
15. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. Pure Appl. Chem. 2015, **87** (9-10), pp1051–1069.
16. ISO 9277:2022. *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method*.
17. *Guideline for the Testing of Chemicals (No 109): Density of Liquids and Solids*. Organisation for Economic Cooperation and Development, Paris, 2012.
18. ISO 12154:2014. *Determination of density by volumetric displacement – Skeletal density by gas pycnometry*.
19. *Interlaboratory comparison on the determination of the Volume Specific Surface Area (VSSA) of Manufactured Nanomaterials*. Josefa Barrero, Chiara Senaldi, Rita La Spina, Juan Riego Sintes. EUR 30702 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2021, ISBN 978-92-76-37685-9, doi: 10.2760/41115, JRC124644.
20. ISO 5725-5:1998/Cor 1: 2005 *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method — Technical Corrigendum 1*.
21. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 98th Edition, editor-in-chief: J. C. Rumble, CRC Press, 2017.
22. European Commission. EU Science Hub. JRC Nanomaterials Repository. Last update: 07/07/2016. <https://ec.europa.eu/jrc/en/scientific-tool/jrc-nanomaterials-repository>.
23. ISO 8213:1986 *Chemical products for industrial use — Sampling techniques — Solid chemical products in the form of particles varying from powders to coarse lumps*.
24. ISO 14488:2007 *Particulate materials — Sampling and sample splitting for the determination of particulate properties* and ISO 14488:2007/Amd 1:2019 *Particulate materials — Sampling and sample splitting for the determination of particulate properties — Amendment 1*.
25. ISO/IEC Guide 98-3:2008, *Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*.

Annexe A : Définitions

Dans la présente Ligne directrice, les définitions suivantes s'appliquent.

Absorption	diffusion de particules de gaz ou de liquide dans un matériau liquide ou solide.
Adsorbat :	gaz adsorbé
Quantité adsorbée	quantité de gaz adsorbée à une pression et une température données. Cette quantité est généralement exprimée en moles.
Adsorbant	matériau solide sur la surface duquel l'adsorption se produit.
Adsorption	enrichissement du gaz d'adsorption sur la surface externe et sur la surface interne accessible d'un matériau solide.
Gaz d'adsorption :	gaz ou vapeur qui doit être adsorbé.
Pore fermé :	pore totalement clôturé par ses parois, n'étant donc connecté à aucun autre pore ni accessible aux fluides.
Densité :	rapport entre la masse d'une certaine quantité d'échantillon et le volume occupé par cette masse (en g/m ³).
Volume mort :	volume du porte-échantillon non occupé par l'échantillon. Aussi appelé « espace libre ».
Pression d'équilibre d'adsorption	pression du gaz d'adsorption en équilibre avec l'adsorbat.
Isotherme	relation entre la quantité de gaz adsorbé et la pression à l'équilibre du gaz, à température constante.
Macropore	pore présentant un diamètre supérieur à environ 50 nm.
Mésopore	pore présentant un diamètre compris entre environ 2 et 50 nm.
Micropore :	pore présentant un diamètre d'environ 2 nm au maximum.
Aire d'encombrement moléculaire	: aire moléculaire de l'adsorbat, c'est-à-dire l'aire occupée par une molécule d'adsorbat dans une monocouche complète (en nm ²).
Capacité de couverture monomoléculaire	nombre de moles d'adsorbat requis pour former une monocouche de molécules à la surface de l'adsorbant.
Pore ouvert :	pore n'étant pas totalement clos par ses parois et pouvant (éventuellement) être relié à d'autres pores ou être accessible aux fluides.
Particule :	élément de matière très fin possédant des limites physiques définies.
Physisorption :	liaison faible de l'adsorbat, réversible par de petits changements de pression ou de température.
Pression relative (p/p_0)	rapport entre la pression d'équilibre d'adsorption (p) et la pression de vapeur saturante (p_0) à la température utilisée dans l'analyse.
Pression de vapeur saturante	pression de vapeur du gaz liquéfié à la température de l'adsorption.
Densité squelettique :	rapport entre la masse de l'échantillon et son volume, y compris le volume des pores fermés (s'il y en a), mais à l'exclusion du volume des pores ouverts et du volume des espaces vides entre les particules de l'échantillon en vrac.
Surface spécifique (SSA)	surface absolue de l'échantillon divisée par sa masse (en m ² /g). La surface spécifique est parfois appelée « aire massique ».
Surface	étendue de la surface disponible telle que mesurée par une méthode donnée et dans des conditions définies. Dans la présente Ligne directrice, la surface comprend la surface externe d'un solide plus la surface interne de ses macropores, mésopores et micropores accessibles.
Surface spécifique en volume (VSSA)	surface par unité de volume d'un adsorbant (c'est-à-dire, la surface spécifique (SSA) multipliée par la densité de l'échantillon).