
**Nanotechnologies — Évaluation de la
taille moyenne des nano-objets dans
les dispersions liquides par diffusion
statique multiple de la lumière
(DSML)**

iTeh STA *Nanotechnologies — Evaluation of the mean size of nano-objects in
liquid dispersions by static multiple light scattering (SMLS)*
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 21357:2022](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f63c2c35-f7ea-4465-a9de-74b6370ef108/iso-ts-21357-2022)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f63c2c35-f7ea-4465-a9de-74b6370ef108/iso-ts-21357-2022>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 21357:2022](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f63c2c35-f7ea-4465-a9de-74b6370ef108/iso-ts-21357-2022)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f63c2c35-f7ea-4465-a9de-74b6370ef108/iso-ts-21357-2022>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2022

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Symboles et abréviations	2
5 Principes	3
5.1 Théorie concernée	3
5.2 Mesurandes principaux	5
5.3 Applicabilité et limites de la méthode	6
5.3.1 Généralités	6
5.3.2 Concentration de l'échantillon	6
5.3.3 Diamètre équivalent moyen des particules	7
5.3.4 Homogénéité et stabilité de l'échantillon	8
5.4 Caractéristiques de la méthode	8
6 Appareillage	9
7 Mode opératoire de mesurage	10
7.1 Préparation des instruments	10
7.2 Manipulation des échantillons	10
7.3 Paramètres du système	11
7.3.1 Généralités	11
7.3.2 Mode opératoire de vérification de l'homogénéité de l'échantillon	11
7.3.3 Fraction volumique	11
7.3.4 Indice de réfraction	11
8 Qualification des performances	11
9 Enregistrement des données	12
10 Incertitude de mesure	12
Annexe A (informative) I_R et I_T versus l^* et l	13
Annexe B (informative) I_R et I_T en fonction de D pour des particules de dioxyde de titane et de résine mélamine	14
Annexe C (informative) Qualification de l'instrument	16
Annexe D (informative) Analyse comparative de suspensions de latex à diverses concentrations	17
Annexe E (informative) Analyse de suspensions de dioxyde de titane à différentes concentrations	18
Annexe F (informative) Résultats d'une étude de comparaison interlaboratoires	20
Bibliographie	23

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 www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

La présente version française de l'ISO/TS 21357:2022 correspond à la version anglaise publiée le 2022-01 et corrigée le 2022-03.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Introduction

Les dispersions liquides de nanoparticules sont largement utilisées dans l'industrie. Les nanoparticules dispersées dans des liquides interagissent selon diverses forces faibles ou fortes, ce qui peut entraîner l'agrégation ou l'agglomération des objets (particules primaires, agglomérats, agrégats, etc.). Il en résulte que l'état de dispersion et la taille moyenne des particules ainsi que la distribution granulométrique peuvent différer de ceux qui ont été déterminés pendant la fabrication, le stockage et le traitement, en particulier en cas d'utilisation de mesurages exigeant une dilution des échantillons ou une préparation extensive. La préparation des échantillons peut entraîner la rupture ou la formation d'agrégats ou d'agglomérats et peut également dans certains cas affecter la morphologie des particules primaires. Pour des raisons de développement de produit, de contrôle qualité et de conformité réglementaire, les industries concernées exigent des méthodes analytiques applicables aux dispersions dans leur état natif.

Bien qu'il existe de nombreuses méthodes de caractérisation des propriétés des nanoparticules, en particulier de leur taille et de leur distribution granulométrique, ces méthodes exigent généralement une préparation spécifique et souvent complexe des échantillons (par exemple dilution, agitation, cisaillement ou pompage) et par conséquent, ne fournissent pas les caractéristiques spécifiques des dispersions en l'état. De plus, certaines expériences n'exigent pas le mesurage d'une distribution granulométrique complète, la taille moyenne des particules étant le mesurande principal. À l'aide du mesurage de la taille moyenne des particules, il est possible de contrôler d'autres paramètres de dispersion du système, tels que l'état d'agglomération, d'agrégation ou de dissolution.

Les méthodes basées sur la diffusion statique multiple de la lumière (DSML) n'exigent aucune préparation de l'échantillon, ce qui permet, dans les limites soulignées dans le présent document, un mesurage direct du diamètre équivalent moyen des particules dans l'état de dispersion natif (en l'état). De plus et au-delà du domaine d'application du présent document, la DSML peut dans certains cas contrôler en temps réel l'évolution temporelle du diamètre équivalent moyen des particules due aux processus d'agglomération ou d'agrégation.

Le présent document décrit une méthode normalisée d'évaluation du diamètre équivalent moyen des particules dans divers types d'échantillons (dont les échantillons en l'état) présentant une large plage de concentrations, au moyen de la méthode basée sur la DSML.

Nanotechnologies — Évaluation de la taille moyenne des nano-objets dans les dispersions liquides par diffusion statique multiple de la lumière (DSML)

1 Domaine d'application

Le présent document présente des recommandations et des exigences pour la détermination du diamètre équivalent moyen (sphérique) de nano-objets (particules, gouttelettes ou bulles) dispersés dans des liquides au moyen de la technique de diffusion statique multiple de la lumière (DSML). La technique est applicable à une large gamme de matériaux et n'exige pas la dilution des échantillons concentrés.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils 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/TS 80004-1, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 1: Termes "cœur"*

ISO/TS 80004-2, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 2: Nano-objets*

ISO/TS 80004-4, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 4: Matériaux nanostructurés*

ISO/TS 80004-6, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 6: Caractérisation des nano-objets*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO/TS 80004-1, l'ISO/TS 80004-2, l'ISO/TS 80004-4, l'ISO/TS 80004-6 ainsi que les suivants s'appliquent.

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

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

3.1

diffusion statique multiple de la lumière

DSML

technique permettant de mesurer l'intensité de la lumière transmise ou rétrodiffusée après de multiples événements successifs de diffusion de la lumière incidente dans un milieu de diffusion aléatoire

3.2

distance moyenne de transport

distance moyenne parcourue par un photon avant que son vecteur directeur dans sa direction initiale de déplacement soit réduit à $1/e$ de son amplitude initiale par diffusion élastique uniquement

[SOURCE: ISO 18115-1:2013, 4.299, modifié — «particule énergétique» a été remplacé par «photon»; «momentum» a été remplacé par «vecteur directeur»; «valeur initiale» a été remplacé par «amplitude initiale»; les notes à l'article ont été supprimées.]

3.3

libre parcours moyen

distance moyenne entre des événements de diffusion de photons dans une dispersion

[SOURCE: ISO 22493:2014, 3.2.4, modifié — «électron» a été remplacé par «photon».]

3.4

fraction volumique

rapport entre le volume d'un composant spécifié et le volume total de l'échantillon

3.5

indice de réfraction

rapport entre la vitesse de la lumière (plus exactement la vitesse de phase) dans le vide et la vitesse de cette même lumière dans un matériau

[SOURCE: ISO 18369-1:2017, 3.1.6.3, modifié — «(plus exactement la vitesse de phase)» a été ajouté; le terme préféré alternatif «indice de réfraction» et la Note 1 à l'article ont été supprimés.]

3.6

diamètre équivalent des particules

diamètre de la sphère présentant des caractéristiques définies qui se comporte, dans des conditions définies, exactement de la même manière que la particule décrite

[SOURCE: ISO 21501-1:2009, 2.4]

3.7

absorption

réduction de l'intensité d'un faisceau lumineux qui n'est pas due à la diffusion

[SOURCE: ISO 13320:2020, 3.1.1]

4 Symboles et abréviations

I_R	intensité lumineuse rétrodiffusée
I_T	intensité lumineuse transmise
l^*	distance moyenne de transport
l	libre parcours moyen
g	facteur d'asymétrie
Q_e	efficacité d'extinction
φ	fraction volumique
D	diamètre équivalent moyen des particules
λ	longueur d'onde de la lumière incidente (dans le vide)
R	demi-épaisseur de l'échantillon
n	indice de réfraction
T_0	flux lumineux transmis par la phase continue
MET	microscopie électronique à transmission
DCC	dispositif à couplage de charge

CMOS	semi-conducteur à oxyde de métal complémentaire
ILC	comparaison interlaboratoires
MR	matériau de référence
VAMAS	Versailles Project on Advanced Materials and Standards

5 Principes

5.1 Théorie concernée

La technique de DSML est basée sur le principe de la diffusion élastique de la lumière par des objets dispersés dans un liquide. La lumière incidente est diffusée de multiples fois successivement, ce qui entraîne une perte de corrélation de la direction de la lumière incidente. La lumière I_R ou I_T dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente, de la concentration des particules, de la taille et de la forme des particules, des propriétés optiques (n et absorption des deux phases continue et dispersée) et de la géométrie de mesurage.

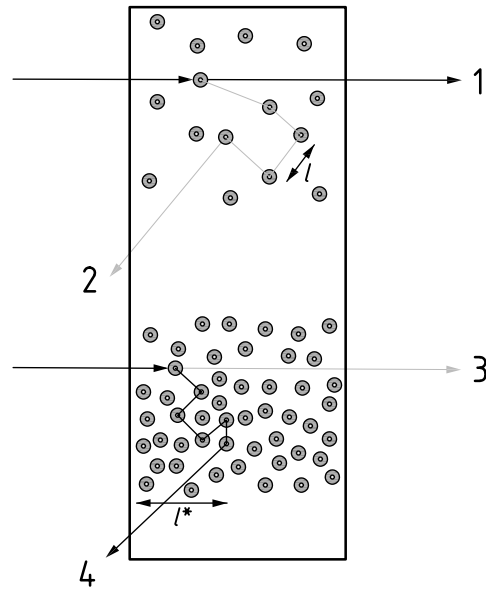
La propagation de la lumière dans les dispersions concentrées ([Figure 1](#)) peut être caractérisée par deux paramètres: le libre parcours moyen ([Formule \(1\)](#)), l et la distance moyenne de transport, l^* [8],[9],[11]. Le libre parcours moyen caractérise les phénomènes de diffusion au niveau microscopique, tandis que l^* décrit la diffusion multiple au niveau macroscopique, comme la profondeur de pénétration des rayonnements dans un milieu aléatoire (c'est-à-dire qu'il n'existe pas de corrélation significative entre les diffuseurs). Les deux paramètres l et l^* sont liés par la théorie de Mie [14] dans l'hypothèse où $l > \lambda$ [11]:

$$l = \frac{2D}{3\phi Q_e} \quad (1)$$

où D est le diamètre équivalent moyen des particules, ϕ est la fraction volumique du matériau et Q_e est l'efficacité d'extinction.

$$l^* = \frac{l}{(1-g)} \quad (2)$$

NOTE 1 La diffusion anisotrope de la lumière par un objet peut être caractérisée par le facteur d'asymétrie g , qui est la moyenne des cosinus ($\cos \theta$) des angles de diffusion pondérés par la fonction de phase ou le diagramme de diffusion du diffuseur (par exemple $g = 0$ pour les diffuseurs isotropiques de Rayleigh et $0 < g < 1$ pour les diffuseurs de Mie) [14]. Q_e tient compte des phénomènes de diffusion et d'absorption de la lumière.



Légende

- | | | | |
|---|---------------------|---|---------------------|
| 1 | signal I_T élevé | 2 | signal I_R faible |
| 3 | signal I_T faible | 4 | signal I_R élevé |

NOTE La dépendance de I_R à la fraction volumique est décrite.

Figure 1 — Représentation schématique de I_R , I_T , l et l^*

Q_e et g sont tous deux décrits par la théorie de Mie^{[8],[14]} et dépendent des propriétés optiques des particules et du milieu, de la taille des particules et de la longueur d'onde de la lumière.

La théorie de Mie est ensuite utilisée pour déterminer soit le diamètre équivalent des particules soit leur fraction volumique, à condition que l'autre soit connu, à partir de I_T ou de I_R . Cela est accompli par la comparaison des valeurs expérimentales de l ou l^* avec les valeurs déterminées par la théorie de Mie.

Pour mesurer (par exemple) I_R à partir de la lumière incidente, il est possible de dériver une approximation^[13]:

$$I_R = \sqrt{\frac{\alpha^2}{l^*}} + \beta = \left[\alpha^2 \frac{3\phi(1-g)Q_e}{2D} \right]^{1/2} + \beta \tag{3}$$

En raison de l'influence de la géométrie expérimentale et du détecteur optique, un étalonnage de sortie est utilisé pour convertir les valeurs brutes de I_R et I_T (par exemple signal de tension) en unité exploitable. Le gain α et le décalage β dans la Formule (3) sont déterminés avec un ensemble d'échantillons de fraction volumique différente avec un l^* connu (calculé théoriquement par la théorie de Mie).

Le flux lumineux transmis à travers un échantillon peut être exprimé comme suit^[15]:

$$I_T(l, R) = T_0 e^{\left[-\frac{2R}{l} \right]} = T_0 e^{\left[-\frac{3R\phi Q_e}{D} \right]} \tag{4}$$

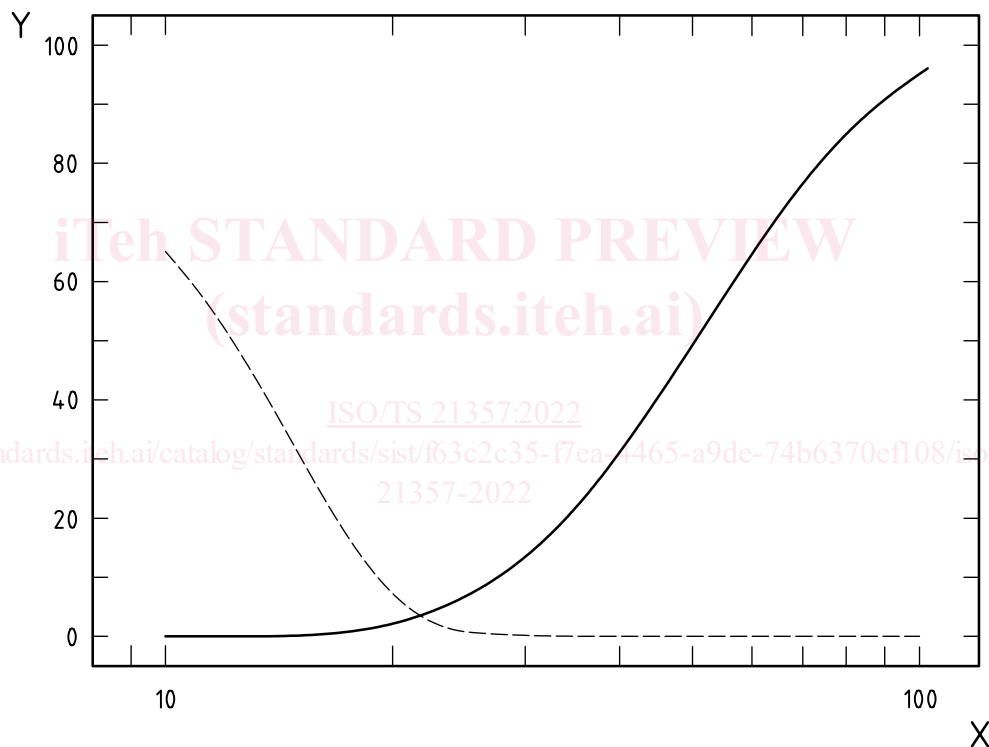
NOTE 2 Les variations de I_R et I_T en fonction de l^* et l respectivement sont illustrées à l'Annexe A. Les variations de I_R et I_T sur le diamètre équivalent moyen des particules D pour des nanoparticules de TiO_2 et de résine mélamine sont illustrées à l'Annexe B.

5.2 Mesurandes principaux

Le mesurande utilisé dans la DSML est un diamètre équivalent (sphérique) moyen des particules. Pour une suspension polydispersée, un l^* effectif est défini qui tient compte des contributions au signal de particules individuelles de diverses tailles (comme décrit en 5.1). Le diamètre correspondant au l^* effectif est appelé le diamètre équivalent (sphérique) moyen des particules, voir également la Formule (2).

Il peut être démontré que pour des particules de taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière, le diamètre équivalent moyen des particules mesuré est linéairement corrélé au diamètre volumique moyen, D ^{[10],[11]}. Dans ce cas, l'intensité lumineuse rétrodiffusée est approximativement proportionnelle à D^3 , ce qui signifie que des particules «plus grosses» (mais toujours inférieures à λ) contribuent plus au signal.

La dépendance de I_R et I_T au diamètre équivalent moyen des particules est représentée sur la Figure 2 à titre d'exemple. Il s'agit de I_R et I_T calculés en fonction du diamètre équivalent moyen des particules dans une dispersion aqueuse de dioxyde de titane à 5 % de fraction volumique.



Légende

X	D [nm]	—	I_R
Y	intensité de la lumière [%]	- - - -	I_T

Figure 2 — I_R et I_T calculés en fonction du diamètre des particules pour une dispersion aqueuse ($n = 1,33$) de dioxyde de titane ($n = 2,50$, $\varphi = 5\%$, $\lambda = 880$ nm)

Les signaux I_T et I_R dépendent des instruments et de l'échantillon. Ainsi, selon une règle empirique, l'estimation du diamètre équivalent moyen des particules est obtenue à partir du signal I_T à condition qu'il soit non nul et du signal I_R lorsque I_T est nul.

NOTE Bien que ne faisant pas partie du domaine d'application du présent document, pour les particules de taille supérieure à λ , le diamètre équivalent moyen des particules mesuré est corrélé au diamètre de surface moyen D ^{[9],[10]}. Dans ce cas, le signal I_R est proportionnel à D^{-1} , ce qui signifie que les particules «plus petites» (mais toujours supérieures à λ) contribuent plus à l'intensité de la lumière rétrodiffusée.

5.3 Applicabilité et limites de la méthode

5.3.1 Généralités

La technique de DSML permet de déterminer le diamètre équivalent moyen des particules de nano-objets dans des dispersions concentrées, et de contrôler la stabilité des dispersions dans le temps sur le même échantillon, puisqu'il s'agit d'une méthode non destructive. Il convient de noter que cette technique peut être utilisée pour les dispersions de particules solides dans des liquides (des suspensions), des émulsions de liquide dans du liquide et des dispersions de bulles dans des liquides.

La technique de DSML ne permet pas l'analyse des distributions granulométriques. Elle donne un paramètre unique basé sur le mesurage de I_R ou de I_T , qui est converti en un diamètre équivalent moyen des particules (lorsque la concentration des particules et n sont connus). Cela limite l'applicabilité de la technique de mesurage aux systèmes dynamiques dans lesquels au moins un paramètre (diamètre équivalent des particules ou fraction volumique) reste constant pendant le mesurage. Pour le mesurage du diamètre équivalent moyen des particules, le n et la fraction volumique du matériau doivent être connus indépendamment. La méthode a été appliquée avec succès à des mesurages d'oxydes métalliques, de métaux, de céramiques, d'émulsions et de dispersions de bulles ultrafines dans l'eau.

5.3.2 Concentration de l'échantillon

La capacité à analyser des échantillons non dilués (en l'état) qui n'ont pas été modifiés par une préparation est l'un des atouts majeurs de la méthode de DSML. Une autre caractéristique de cette méthode est la capacité à mesurer un diamètre équivalent moyen des particules pour une large plage de concentrations (de très faible à très élevée). Le paragraphe 5.1 décrit comment I_T et I_R sont liés aux paramètres du système et au diamètre équivalent des particules et à leur concentration. À l'aide de la théorie de Mie, I_R et I_T peuvent être calculés pour un matériau donné (par exemple des billes de silice de 100 nm de diamètre dans de l'eau). La [Figure 3](#) représente ces données.

[ISO/TS 21357:2022](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f63c2c35-f7ea-4465-a9de-74b6370ef108/iso-ts-21357-2022)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f63c2c35-f7ea-4465-a9de-74b6370ef108/iso-ts-21357-2022>