



**Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses
et du Système général harmonisé de classification
et d'étiquetage des produits chimiques****Sous-Comité d'experts du transport
des marchandises dangereuses****Cinquante-quatrième session**

Genève, 26 novembre-4 décembre 2018

Point 7 b) de l'ordre du jour provisoire

**Questions relatives au Système général harmonisé
de classification et d'étiquetage des produits
chimiques : Épreuves relatives aux matières
comburantes****Sous-Comité d'experts du Système général harmonisé
de classification et d'étiquetage des produits chimiques****Trente-sixième session**

Genève, 5-7 décembre 2018

Point 3 a) de l'ordre du jour provisoire

**Critères de classification et communication des dangers
y relatifs : Travaux du Sous-Comité d'experts
du transport des marchandises dangereuses (TMD)
sur des questions intéressant le Sous-Comité SGH****Épreuves pour les matières liquides comburantes (épreuve O.2)
et les matières solides comburantes (épreuves O.1 et O.3)
Amendements corollaires aux descriptifs des épreuves
à la suite du remplacement de la cellulose****Communication de l'expert de la France*****Contexte**

1. Au cours de la période 2014-2016, d'importants travaux ont été entrepris en vue du remplacement de la cellulose Whatman CF11 au moyen d'épreuves interlaboratoires et d'autres études réalisées avec la participation des 14 laboratoires suivants de huit pays différents : BASF SE (Allemagne), BAM Division 2.2 (Allemagne), BAYER Technology Services (Allemagne), Laboratoire canadien de recherche sur les explosifs – CanmetLCRE (Canada), CONSILAB (Allemagne), Health and Safety Laboratory – HSL (Royaume-Uni), Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) (France), Institute of Industrial Organic Chemistry – IPO (Pologne), LONZA (États-Unis), Shanghai Research Institute of Chemical Industry – SRICI (Chine), SIEMENS AG (Allemagne), SOLVAY (Allemagne), TNO (Pays-Bas) et Centre technologique YARA (Norvège).

2. Les résultats de ces travaux sont présentés dans le document informel INF.47 (TMD, quarante-neuvième session). Ces travaux ont abouti, au cours du dernier exercice biennal (2015-2016), à l'adoption d'un matériau de substitution à la cellulose comme matériau de référence pour les épreuves O.1 et O.2. Toutefois, ils ont aussi mis en évidence la nécessité

* Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour la période 2017-2018, approuvé par le Comité à sa huitième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/100, par. 98, et ST/SG/AC.10/44, par. 14).



d'améliorer les descriptifs des épreuves O.1, O.2 et O.3. Ces améliorations sont présentées dans le présent document.

Introduction

3. À sa huitième session, le Comité a approuvé le programme de travail de ses deux sous-comités pour la période biennale 2017-2018 (voir les documents ST/SG/AC.10/44, par. 14 ; ST/SG/AC.10/C.3/100, par. 98 ; et ST/SG/AC.10/C.4/64, annexe III). Parmi les questions concernant le SGH inscrites dans ce programme figurent les épreuves pour les matières comburantes.

4. Ce programme de travail mettait l'accent sur les amendements corollaires aux épreuves O.1 à O.3 qui s'imposaient à la suite du remplacement de la cellulose, comme convenu par le Comité (voir les documents ST/SG/AC.10/44, par. 11 et Add.2, sect. 34 ; ST/SG/AC.10/C.3/100, par. 79 à 82 ; et ST/SG/AC.10/C.4/64, par. 14).

5. Le calendrier pour l'élaboration des amendements corollaires aux épreuves O.1 à O.3 à la suite du remplacement de la cellulose, indiqué par l'expert de la France dans le document ST/SG/AC.10/C.3/2017/28, a été appliqué et les travaux ont été effectués par la plupart des laboratoires énumérés au paragraphe 1.

6. Le document ST/SG/AC.10/C.3/2017/45 et le document informel INF.35 (cinquante-deuxième session) contiennent un aperçu de l'état d'avancement des travaux. Des propositions d'amendements au descriptif des épreuves pour les matières liquides comburantes (épreuve O.2) et les matières solides comburantes (épreuves O.1 et O.3) ont été présentées dans le document ST/SG/AC.10/C.3/2018/35-ST/SG/AC.10/C.4/2018/8.

7. À sa cinquante-troisième session, le Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses (Sous-Comité TMD) s'est dit favorable à l'amélioration de la proposition figurant dans le document ST/SG/AC.10/C.3/2018/35-ST/SG/AC.10/C.4/2018/8, compte tenu des observations communiquées (voir ST/SG/AC.10/C.3/106 par. 156 à 159), et à sa trente-cinquième session, le Sous-Comité d'experts du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (Sous-Comité SGH) a pris note des résultats des débats du Sous-Comité TMD (voir ST/SG/AC.10/C.4/70, par. 22 et 23).

Résultats finals de l'exécution du programme de travail actuel

8. Les paragraphes ci-après décrivent les résultats des travaux menés au titre des quatre points à examiner conformément au programme de travail (voir le document informel INF.12 (cinquante et unième session)).

9. Afin d'améliorer l'épreuve O.2, il a été envisagé de remplacer les matières de référence correspondant au groupe d'emballage II (solution aqueuse de chlorate de sodium à 40 %) et au groupe d'emballage III (acide nitrique aqueux à 65 %) par des solutions aqueuses d'acide perchlorique à 30-40 %¹. Les résultats préliminaires, qui étaient prometteurs, ont été présentés par INERIS à d'autres laboratoires en septembre. Ceux-ci ont pour la plupart dit souscrire à l'idée de remplacer les trois matières de référence par une seule dans la méthode d'épreuve, mais ont aussi constaté que cette démarche nécessiterait des travaux complémentaires et un délai supplémentaire avant de pouvoir être éventuellement validée par des épreuves interlaboratoires.

10. Il a également été envisagé de mieux libeller le descriptif de l'épreuve, en particulier le paragraphe 34.4.2.3 du Manuel d'épreuves et de critères (ST/SG/AC.10/11/Rev.6). À cette fin, un questionnaire a été distribué aux neuf laboratoires ayant participé en 2015 à une épreuve interlaboratoires concernant l'épreuve O.2 (voir document informel INF.47 (quarante-neuvième session), annexe 1), afin de connaître leurs meilleures pratiques.

¹ La matière de référence correspondant au groupe d'emballage I est déjà une solution aqueuse d'acide perchlorique à 50 %.

Les renseignements tirés des réponses au questionnaire et les observations formulées par les Pays-Bas, à la cinquante-troisième session du Sous-Comité, visant à exclure plus clairement l'utilisation éventuelle d'un agitateur métallique, ont permis de formuler une proposition (voir le paragraphe 16 du présent document).

11. Le comburant de référence pour l'épreuve O.3 (peroxyde de calcium à 75 %) pouvant provenir de différentes sources et étant exposé au vieillissement, la question de la nécessité de déterminer la concentration en peroxyde de calcium avant d'utiliser le comburant de référence a été examinée. Il a été considéré que toute obligation d'effectuer cette détermination avant chaque épreuve aurait pour effet d'accroître la complexité de la méthode pour l'épreuve O.3, d'imposer des travaux interlaboratoires supplémentaires et d'alourdir inutilement le processus. Il a également été considéré que la qualité du peroxyde de calcium devait être établie sur la base du certificat d'analyse émanant du fournisseur et de sa date d'expiration. En outre, il a été constaté que la tolérance pour la concentration de peroxyde de calcium pourrait être modifiée sans que cela ait d'incidence sur les résultats de l'épreuve, et que cette démarche permettrait d'étendre la durée d'utilisation de la matière spécifiée par le fournisseur (voir la proposition correspondante au paragraphe 17 du présent document).

12. Conformément au descriptif de l'épreuve O.3 (voir le paragraphe 34.4.3.5.3 du Manuel d'épreuves et de critères (ST/SG/AC.10/11/Rev.6)), le coefficient de corrélation (R^2) doit être d'au moins 0,95 et l'écart type ne doit pas dépasser 10 %. Dans la pratique, ces critères sont tellement stricts que l'épreuve de combustion doit être répétée à de très nombreuses reprises avant qu'ils ne soient remplis.

13. De fait, à l'issue d'une épreuve interlaboratoires réalisée concernant l'épreuve O.3 (voir le document informel INF.47 (quarante-neuvième session), annexe 2) et de l'analyse de ses résultats, les critères susmentionnés ont été jugés excessivement restrictifs par la majorité des 13 laboratoires participants. L'impact et les conséquences d'un assouplissement éventuel de ces critères ont été examinés au regard des résultats de l'épreuve interlaboratoires. Cet examen a montré que les résultats globaux obtenus (classification des matières éprouvées) demeuraient sensiblement les mêmes lorsque le coefficient de corrélation (R^2) ne devait plus être d'au moins 0,95 mais d'au moins 0,90, et que l'écart type ne devait pas dépasser 20 % au lieu de 10 % (voir la proposition correspondante au paragraphe 18 du présent document).

14. Pour ce qui est de l'épreuve O.3, il arrive que le fil se rompe pendant les essais (voir le document informel INF.47 (quarante-neuvième session) (rapport d'épreuve interlaboratoires, annexe 2, par. 2.5.1.1)). La France a procédé à un examen plus approfondi des raisons qui pourraient expliquer cette rupture. Selon la littérature², ce problème est plus fréquent avec les nitrates et les matières à point de fusion peu élevé. Dans le cas de ces dernières, la fraction de l'échantillon qui est en fusion peut s'amalgamer avec le fil d'allumage et atteindre une température supérieure au point de fusion de ce fil. Les laboratoires utilisent déjà différents types de fils d'allumage. Des informations sur la performance de ces fils figurent dans un rapport d'épreuve interlaboratoires rendu public (voir le document informel INF.47 (quarante-neuvième session)) et peuvent servir de guide pour le choix d'un fil au cas par cas en fonction de l'expérience qui est celle du laboratoire. Compte tenu de ce qui précède, il n'est pas jugé nécessaire de modifier les prescriptions du paragraphe 34.4.3.3.2. Toutefois, prenant note d'une observation formulée par les Pays-Bas à la cinquante-troisième session du Sous-Comité au sujet de la référence à un fil résistif d'un diamètre inférieur à 1 mm et non de 1,00 mm (le type le plus courant), il est proposé de mettre à jour le texte de manière à autoriser l'utilisation d'un fil de 1 mm de diamètre (voir la proposition correspondante au paragraphe 19 du présent document).

15. Concernant l'épreuve O.1, qui est semblable en principe à l'épreuve O.3, le descriptif du fil résistif figurant au paragraphe 34.4.1.2.3 pourrait être aligné sur le texte du paragraphe 34.4.3.3.2, ce qui permettrait de mettre à profit le travail accompli pour élaborer l'épreuve O.3 (voir la proposition correspondante au paragraphe 20 du présent document).

² Hiroshi Koseki in Journal of Loss Prevention in the Process Industries 14 (2001), p. 431 à 434.

Propositions d'amendements

16. Dans les propositions qui suivent, les ajouts figurent en caractères soulignés et les suppressions en ~~caractères biffés~~.

Proposition concernant le descriptif de l'épreuve O.2 : Amélioration du texte

17. Modifier le descriptif de l'épreuve O.2 (par. 34.4.2.3.1 du Manuel d'épreuves et de critères (ST/SG/AC.10/11/Rev.6)) comme suit :

« 34.4.2.3.1 La bombe montée, avec son capteur de pression, mais non fermée par son disque de rupture, est posée bouchon d'allumage vers le bas dans son support. Un essai d'étanchéité doit préalablement être réalisé sur une bombe non chargée. On mélange 2,50 $\pm 0,01$ g du liquide à éprouver avec 2,50 $\pm 0,01$ g de cellulose séchée dans un bécher en verre avec un agitateur en verre ou tout autre outil adéquat non métallique de ce type (par exemple, en porcelaine, en agate...) pendant au moins deux minutes. La durée de l'opération est mesurée avec un chronomètre et doit être la même pour tous les mélanges. **Pour des raisons de sécurité, lors de cette opération, le manipulateur devrait s'abriter derrière un écran de protection.** (Si le mélange s'enflamme spontanément au cours du brassage ou du remplissage, il n'est pas nécessaire de poursuivre l'essai.) On remplit la bombe en plusieurs fois en tassant par petits chocs contre un objet dur ; on s'assure qu'il n'y a pas de vide autour de l'enroulement de chauffage et que le mélange est directement en contact avec celui-ci. On doit cependant veiller à ne pas déformer l'enroulement en tassant le mélange ; celui-ci doit recouvrir entièrement l'enroulement à l'issue du remplissage. On met en place le disque de rupture et on visse le bouchon à évent en le bloquant. La bombe chargée est alors posée sur le porte-bombe, disque de rupture vers le haut, l'ensemble est placé dans une hotte blindée ou dans une chambre de tir. On raccorde les bornes extérieures du bouchon de mise à feu à une source électrique et on applique au dispositif de chauffage un courant de 10 A $\pm 0,5$ A. La mise sous tension s'effectue avant le remplissage de la bombe et doit être maintenue telle que spécifiée pour chaque séquence d'épreuve ou jusqu'à rupture éventuelle du fil. Il ne devrait pas s'écouler plus de 10 min Le délai entre le début de la préparation du mélange et le moment de la mise sous tension doit être aussi court que possible et être maintenu identique d'une série d'épreuves à l'autre. ».

Proposition concernant l'épreuve O.3 : Comburant de référence

18. Modifier le descriptif de l'épreuve O.3 (par. 34.4.3.2.1 du Manuel d'épreuves et de critères (ST/SG/AC.10/11/Rev.6)) comme suit :

« 34.4.3.2.1 Il faut utiliser du peroxyde de calcium de qualité technique pure en poudre fine en concentration de 75 % ~~$\pm 0,5$ %~~ 1,0 % comme comburant de référence. La concentration d'impuretés telles que chlorures ou composés produisant de l'eau au cours de la combustion doit être faible, car elles sont susceptibles d'influencer le processus de combustion des ~~tas~~ mélanges de référence. Du peroxyde de calcium satisfaisant aux exigences ci-dessous peut être utilisé sans autre prétraitement⁴.

CaO ₂ :	75 % $\pm 0,5$ % <u>1,0 %</u>
Ca(OH) ₂ :	20 % à 25 %
CaCO ₃ :	0 % à 5 %
Chlorure :	max 500 ppm
Taille des particules :	min 99 % < 75 μ m, dont min 50 % < 20 μ m ».

Proposition concernant l'épreuve O.3 : Coefficient de corrélation, écart type des résultats d'épreuves et amélioration du texte

19. Modifier le descriptif de l'épreuve O.3 (par. 34.4.3.5.3 du Manuel d'épreuves et de critères (ST/SG/AC.10/11/Rev.6)) comme suit :

« 34.4.3.5.3 La vitesse de combustion (BR) dépend de l'intensité de la combustion et de la quantité de cellulose dans le mélange. Aux fins de l'épreuve, elle est ainsi définie par le quotient entre 60 % de la quantité totale de cellulose ($m_{\text{cellulose}}$) dans le tas conique et la durée de la combustion principale t_{20-80} . La valeur t_{20-80} représente le temps nécessaire pour que la perte de masse passe de 20 % à 80 % de la perte de masse totale. La perte de masse totale est la différence entre la masse avant l'inflammation et la masse à la fin de la réaction principale combustion, lorsque la vitesse de perte de masse est inférieure à 1 g par minute.

La vitesse de combustion est donc calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$BR_{20-80} = \frac{0,6 \times m_{\text{cellulose}}}{t_{20-80}}$$

où :

BR_{20-80} = vitesse de combustion entre 20 % et 80 % en g/s ;

$m_{\text{cellulose}}$ = masse de cellulose dans le mélange, en grammes ;

t_{20-80} = durée de combustion entre 20 % et 80 % du total de la masse perdue en secondes.

Cinq épreuves valables doivent être effectuées avec chacun des mélanges de référence et des mélanges de matières à éprouver. La courbe de chaque épreuve de combustion doit être examinée en représentant graphiquement la perte de masse en fonction du temps. Le graphique peut aussi servir à la prise de décisions et il faut y recourir en cas de doute. Le coefficient de corrélation (R^2) de la courbe de masse de chaque épreuve de combustion doit être d'au moins 0,95 0,90 entre 20 % et 80 % de perte de masse, faute de quoi l'épreuve doit être répétée. ~~Cinq épreuves valables doivent être effectuées avec chacun des mélanges de référence et des mélanges de matières à éprouver.~~ L'écart type des vitesses de combustion par rapport à ces cinq épreuves ne doit pas dépasser ~~10 %~~ 20 % au total. ».

Proposition concernant l'épreuve O.3 : Descriptif de la boucle métallique

20. Modifier le descriptif de l'épreuve O.3 (al. b du 34.4.3.3.2 du Manuel d'épreuves et de critères (ST/SG/AC.10/11/Rev.6)) comme suit :

b) Diamètre ~~moins de~~ inférieur ou égal à 1 mm ;

Proposition concernant l'épreuve O.1 : Descriptif de la boucle métallique

21. Modifier le descriptif de l'épreuve O.1 (par. 34.4.1.2.3 du Manuel d'épreuves et de critères (ST/SG/AC.10/11/Rev.6)) comme suit :

« 34.4.1.2.3 On doit disposer d'une source d'inflammation constituée par une boucle de fil conducteur d'un métal inerte (~~nickel/chrome, par exemple~~), raccordée à une source électrique ~~et répondant aux caractéristiques ci-après~~ capable de dissiper la puissance spécifiée ci-dessous. La résistance électrique dépend du métal dont est faite la boucle. Il est recommandé d'utiliser un fil en nickel/chrome ou en aluchrome ayant les caractéristiques ci-après :

- | | | |
|--|---|-----------------|
| a) — Longueur | — | 30 ± 1 cm ; |
| b) — Diamètre | — | 0,6 ± 0,05 mm ; |
| c) — Résistance électrique | — | 6,0 ± 0,5 Ω/m ; |
| d) — Puissance électrique dissipée dans le fil | — | 150 ± 7 W. |

- a) Longueur = 30 cm ± 1 cm ;
b) Diamètre = inférieur ou égal à 1 mm ;
c) Puissance électrique dissipée dans le fil = 150 W ± 7 W.

La boucle doit avoir la configuration de la figure 34.4.1.1. ».

Autres travaux à entreprendre concernant les épreuves relatives aux matières comburantes

22. Outre les points couverts par les propositions formulées dans le présent document, un certain nombre d'autres questions recensées dans le document informel INF.56 (TMD, cinquante-troisième session) – INF.19 (SGH, trente-cinquième session) doivent être examinées. L'expert de la France propose d'inclure les travaux correspondants dans le programme de travail des sous-comités pour 2019-2020. S'il en est décidé ainsi, il suggère de conduire les travaux en tant que suite à donner à cette question.
