



**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-septième session**

Genève, 29 juin-8 juillet 2020

Point 2 c) de l'ordre du jour provisoire

**Explosifs et questions connexes : Révision
des épreuves des parties I, II et III
du Manuel d'épreuves et de critères****Sous-Comité d'experts du Système général harmonisé
de classification et d'étiquetage des produits chimiques****Trente-neuvième session**

Genève, 8-10 juillet 2020

Point 2 a) de l'ordre du jour provisoire

**Critères de classification et d'étiquetage 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****Manuel d'essais et de critères, examen de la série
d'épreuves H : détermination de la température
de décomposition auto-accélérée****Communication du Président du Groupe de travail des explosifs*****Introduction**

1. Le présent document contient les résultats des travaux du Groupe d'experts international sur les risques d'explosion des matières instables (IGUS), du groupe de travail des matières énergétiques et oxydantes (EOS) et du groupe de travail ad hoc sur la révision des séries d'épreuves H. Les informations figurant dans le présent document ont été présentées auparavant dans les documents informels INF.31 (cinquante-sixième session) et INF.15 (trente-huitième session).
2. Le programme de travail du Groupe de travail des explosifs comprend, entre autres, un point récurrent intitulé « Révision des épreuves des parties I, II et III du Manuel d'épreuves et de critères » dont le but est de supprimer les descriptions inutilement détaillées et les spécifications superflues relatives à des matières non essentielles. Les séries d'épreuves 1, 2, A, C et E ont déjà été examinées dans cette optique par le passé. La série d'épreuves H a été examinée au cours des deux derniers exercices biennaux.
3. Le Groupe de travail des explosifs a abordé brièvement la série d'épreuves H au cours du dernier exercice biennal. À cette occasion, seules les questions des matières qui polymérisent et de la température de polymérisation auto-accélérée (TPAA) ont été traitées, ainsi que les modifications à apporter au texte du Manuel d'épreuves et de critères de manière

* 2020 (A/74/6 (Sect.20)) et Supplément, Sous-Programme 2.



à ce que ses dispositions puissent être appliquées aux secteurs du transport tout comme aux autres secteurs visés par le SGH.

4. En parallèle, un groupe de travail ad hoc IGUS-EOS se penche depuis quelques années sur la mise à jour de la série d'épreuves H, notamment s'agissant des aspects suivants :

a) Mettre à jour les descriptions d'épreuves actuelles et suppression des spécifications superflues ;

b) Concernant la série d'épreuves H.2 : épreuve de stockage adiabatique (AST) : donner une description plus générale de l'épreuve et de l'équipement à utiliser et ajouter une épreuve de stockage adiabatique sous pression (en circuit fermé) ;

c) Concernant la série d'épreuves H.3 : Épreuve de stockage isotherme (ESI) : donner une description plus générale de l'épreuve et du matériel à utiliser ;

d) Introduire des valeurs standard de perte de chaleur, lorsque cela est possible (ou à déterminer pour une configuration spécifique), pour les emballages et les grands récipients pour vrac (GRV).

5. La liste des amendements qu'il est proposé d'apporter à la septième édition révisée du Manuel d'épreuves et de critères issue de ces discussions figure dans la proposition ci-après. Une version annotée du texte intégral de la section 28 du Manuel est diffusée séparément dans le document d'information informel INF.4 (TMD, cinquante-septième session) – INF.3 (SGH, trente-neuvième session). Les Sous-Comités TMD et SGH sont invités à examiner les amendements présentés aux fins de leur adoption.

Proposition

6. Modifier la section 28 du Manuel d'épreuves et de critères comme suit :

28.1 Le premier paragraphe sous le point 28.1 devient le 28.1.1 avec les modifications suivantes :

La dernière phrase avant les actuels alinéas a) à c) se lit comme suit : « Pour faciliter l'interprétation des résultats, les modèles suivants peuvent être utilisés :¹ »

Remplacer les alinéas a) à c) actuels par le texte suivant :

« a) Le modèle de Semenov, dans lequel la principale résistance au transfert de chaleur se trouve à la périphérie (c'est à dire au niveau de l'emballage). Ce modèle est généralement applicable aux liquides homogènes mais peut également être appliqué aux matières solides dans les emballages (à l'exclusion des GRV) ;

b) Le modèle de Frank-Kamenetskii, dans lequel la principale résistance au transfert de chaleur se trouve à l'intérieur de la matière. Ce modèle est généralement applicable aux matières solides contenues dans des emballages plus grands, des GRV ou des citernes ;

c) Le modèle de Thomas, dans lequel la résistance au transfert de chaleur se situe à la fois à la périphérie et dans la matière ;

d) Les modèles non stationnaires, par exemple les méthodes par éléments finis, ou la méthode de la mécanique numérique des fluides, combinés avec des méthodes thermocinétiques. »

Les références qui figurent actuellement à la fin du paragraphe deviennent la note de bas de page « 1 » et se lisent comme suit :

« ¹ Références : N. N. Semenov, *Z. Physik*, 48, 1928, 571 ; D. A. Frank-Kamenskii, *Zhur, Fiz. Khim*, 13, 1939, 738 ; P.H. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958,60. »

La phrase qui commence par : « Ce texte devrait être utilisé » et se termine par « 2.5.3.4 du Règlement type » devient le 28.1.2.

Ajouter le nouveau paragraphe 28.1.3 suivant :

« 28.1.3 *La TDAA tout comme la TPAA peuvent être influencées par des facteurs tels que le vieillissement de l'échantillon ou la présence d'agents stabilisants ou d'impuretés dans l'échantillon (provenant notamment des matériaux d'emballage en contact avec la matière). Ces éventuels facteurs devraient être pris en compte dans l'évaluation des résultats de la détermination d'une TDAA ou d'une TPAA.* »

28.2.2 Dans le tableau 28.1, remplacer « (ESI) » par « (ESI)^b ».

28.2.6 Remplacer « les résultats obtenus pour les grands colis du commerce » par « les résultats obtenus pour les colis plus grands ».

28.3.4 Remplacer « doivent être utilisés pour déterminer la TDAA ou la TPAA avec précision » par « doivent être utilisés pour la détermination définitive de la TDAA et de la TPAA ».

28.3.5 Ajouter une deuxième phrase comme suit :

« Pour tous les types d'emballages jusqu'à 50 kg pour les matières solides ou 200 kg/225 litres pour les liquides et, pour les GRV, jusqu'à 1250 litres pour les liquides, une perte de chaleur standard par unité de masse est indiquée dans le tableau 28.4. Pour les autres emballages, les GRV ou les citernes, ou lorsqu'il est nécessaire de disposer d'une valeur de perte de chaleur qui s'écarte de celle indiquée dans le tableau 28.4, la valeur réelle de perte de chaleur par unité de masse doit être déterminée. »

Modifier la phrase qui commence actuellement par « La perte de chaleur par unité de masse » :

Le début de la phrase se lit comme suit : « Dans ce cas, la perte de chaleur par unité de masse de colis... »

Remplacer « ... du transfert de chaleur dans la matière et du transfert de chaleur à travers l'emballage vers l'environnement) » par « ... du transfert de chaleur dans la matière, du transfert de chaleur à travers l'emballage et du transfert de chaleur de la paroi extérieure de l'emballage vers l'environnement (voir Nota))... »

Ajouter un Nota comme suit :

« *NOTA : Pour les calculs, un coefficient de transmission thermique externe (c'est-à-dire la transmission de chaleur de la paroi extérieure de l'emballage vers l'environnement) de 5 W/m².K peut être utilisé.* »

28.3.6 Sans objet en français

Ajouter une quatrième phrase comme suit : « Pour les matières solides par exemple, l'emballage peut être rempli de carbonate de sodium anhydre (masse volumique apparente supérieure à 1 g/cm³) chauffé à environ 80 °C. »

28.3.7 Modifier le début de la première phrase comme suit : « Les caractéristiques standard de perte de chaleur des emballages, GRV et citernes sont indiquées dans le tableau 28.4. » (*La deuxième phrase demeure inchangée.*)

Remplacer le tableau 28.4 actuel et les notes qui s'y rapportent par le tableau suivant :

« **Tableau 28.4 : Pertes de chaleur par unité de masse des colis, GRV et citernes** »

<i>Type de récipient</i>	<i>Capacité nominale (en litres)</i>	<i>Perte de chaleur par unité de masse (L) (mW/K.kg)</i>
Pour les liquides		
Emballages	Jusqu'à 200 kg/225 l	40 ^b
Emballages	200 kg/225 l et plus	pas de valeur standard ^c
GRV	Jusqu'à 1250 l	30
GRV	1250 l et plus	pas de valeur standard ^c
Citernes		pas de valeur standard ^c
Pour les matières solides		
Emballages	Jusqu'à 50 kg	30 ^b
Emballages	50 kg et plus	pas de valeur standard ^c
GRV		pas de valeur standard ^c
Citernes		pas de valeur standard ^c

^a Pour la série d'épreuves H.4, la perte de chaleur du vase de Dewar à utiliser doit être aussi proche que possible de la valeur indiquée dans le tableau.

^b Pour déterminer la TDAA à des fins d'exemption ou de classification, lorsque la définition de la TDAA correspond à un colis de 50 kg, la valeur à utiliser pour les liquides est de 60 mW/K.kg et de 30 mW/K.kg pour les matières solides. C'est le cas lorsque la TDAA est utilisée soit pour exclure une nouvelle matière de la division 4.1 en tant que matière autoréactive (voir 20.2.1 e)), soit comme matière autoréactive de Type G (voir 20.4.2 g)), ou comme peroxyde organique (voir 20.4.3 g)).

^c Phtalate de dicyclohexyle (solide). »

28.4.1.1 Dans la première phrase, remplacer « la décomposition auto-accélérée » par « la décomposition ou la polymérisation auto-accélérée » et, dans la dernière phrase, supprimer « ou »

28.4.1.2.3 Dans l'alinéa c), ajouter « tous » après « distance minimale entre ».

Dans le paragraphe suivant l'alinéa c), modifier la dernière phrase comme suit : « Des exemples d'étuve convenant aux petits colis tout comme aux grands colis sont donnés ci-après. »

28.4.1.2.4 et 28.4.1.2.5

Modifier les paragraphes 28.4.1.2.4 et 28.4.1.2.5 actuels comme suit :

- Le paragraphe 28.4.1.2.4 actuel devient le 28.4.1.2.3.1 et porte le titre suivant : « 28.4.1.2.3.1 Exemple 1 ». (Le texte du paragraphe 28.4.1.2.4 actuel reste inchangé.)
- Le paragraphe 28.4.1.2.5 actuel devient le 28.4.1.2.3.2 et porte le titre suivant : « 28.4.1.2.3.2 Exemple 2 ». (Le texte du paragraphe 28.4.1.2.5 actuel reste inchangé.)

28.4.1.2.3.3 (nouveau)

Ajouter un nouveau paragraphe 28.4.1.2.3.3 comme suit :

« 28.4.1.2.3.3 Exemple 3

Pour les épreuves exécutées jusqu'à des températures de 75 °C, on peut utiliser une enceinte métallique à doubles parois (la distance minimale entre les côtés de l'emballage et la paroi étant de 100 mm), la température voulue

étant obtenue par circulation de fluide, provenant d'un bain thermostaté entre les parois. L'enceinte d'épreuve est fermée au moyen d'un couvercle isolant non hermétique (fabriqué par exemple en polychlorure de vinyle de 10 mm d'épaisseur). La température de l'air dans l'étuve doit être réglée de manière telle que la température voulue d'un échantillon liquide inerte puisse être maintenue à ± 2 K pendant 10 jours au maximum. »

Les paragraphes 28.4.1.2.6 à 28.4.1.2.8 actuels deviennent les 28.4.1.2.4 à 28.4.1.2.6.

- 28.4.1.2.4 (nouveau paragraphe, anciennement le 28.4.1.2.6) : Dans la première phrase, insérer « ou le capteur de température à résistance (RTD) » après « thermocouple ».
- 28.4.1.3.1 Au début de la deuxième phrase, insérer « ou un RTD » après « thermocouple ».
- 28.4.1.3.2 Supprimer la dernière phrase (« Noter le temps ... température maximale »).
- 28.4.1.3.4 Modifier la fin de la troisième phrase comme suit : « ... pour constater si la TDAA ou la TPAA est plus élevée que la température applicable indiquée dans le tableau 28.2. »
- 28.4.1.5 Ajouter les lignes suivantes en bas du tableau :

<i>Matière</i>	<i>Masse de l'échantillon (kg)</i>	<i>Emballage</i>	<i>TDAA/TPAA (°C)</i>
Peroxyde de didecanoyle, techniquement pur	20	1G	40
Azo-2,2' bis (isobutyronitrile)	50	1G	50

Figure 28.4.1.1 Modifier le titre comme suit : « **Étuve pour petit colis (Exemple 1).** »

Figure 28.4.1.2 Modifier le titre comme suit : « **Étuve pour grand colis (vue en plan et en élévation) (Exemple 2).** »

- 28.4.2.1.1 Dans la deuxième phrase, remplacer « données sur le transfert de chaleur concernant le colis » par « données sur le transfert de chaleur du colis ». Ajouter une dernière phrase et les alinéas a) et b) qui s'y rapportent comme suit :

« Il existe deux types d'épreuve de stockage adiabatique :

- En circuit ouvert : un vase de Dewar est placé dans une étuve. Ce dispositif utilise un capillaire pour éviter une montée en pression et un système de refroidissement pour limiter l'augmentation de température due à une réaction d'emballement thermique ;
- En circuit fermé : un récipient d'épreuve (un vase de Dewar ou un récipient à paroi mince par exemple) est placé à l'intérieur d'un autoclave dans une étuve. Ici, l'autoclave prévient la libération de la pression dans l'environnement pendant l'épreuve. »

28.4.2.1.2 Modifier comme suit :

- « 28.4.2.1.2 La plus faible augmentation de température détectable avec cette méthode dépend des propriétés de l'échantillon, mais correspond généralement à une production de chaleur de 15 mW/kg. La limite supérieure de l'épreuve en circuit ouvert est déterminée par la capacité du serpentin refroidisseur de refroidir la matière en toute sécurité (jusqu'à 500 W/kg si l'on utilise l'eau comme agent de refroidissement). Cette limite n'est pas imposée à l'épreuve en circuit fermé si celle-ci est réalisée dans un autoclave haute pression. L'erreur maximale autorisée pour la production de chaleur est d'au moins 30 % à 15 mW/kg et de 10 % de 100 mW/kg à 10 W/kg. La limite de détection de l'épreuve adiabatique doit permettre d'évaluer la perte de chaleur du colis considéré (par exemple 100 à 500 mW/kg lorsque

L = 60 mW/kg K). Lorsqu'une extrapolation importante du taux de production de chaleur doit être effectuée sur la base des données d'épreuves adiabatiques, une validation par des épreuves isothermes additionnelles est recommandée. »

28.4.2.1.3 Remplacer la première phrase par la phrase suivante (*la phrase en gras qui commence par « C'est pourquoi on doit choisir » et se termine par « (explosion secondaire) » reste inchangée*) :

« Une explosion peut se produire pendant l'épreuve en circuit ouvert si le dispositif refroidisseur n'est mis en action qu'au stade où la production de chaleur dépasse sa capacité de refroidissement. S'agissant de l'épreuve en circuit fermé, une explosion pourrait entraîner une rupture de l'autoclave ou de ses pièces. »

28.4.2.2.1 Ajouter le titre suivant : « Épreuve en circuit ouvert » et modifier le paragraphe existant comme suit :

- Dans la première phrase, remplacer « (1 ou 1,5 litre) » par « (3 litres au maximum) » et insérer une virgule après « échantillon » ;
- Modifier la quatrième phrase comme suit : « Pour prévenir l'accroissement de pression dans le vase de Dewar, on munit celui-ci d'un tube capillaire suffisamment long fait d'une matière inerte (par exemple un tube en PTFE de 2 m de long), qui traverse le couvercle isolé. »
- Dans la septième phrase, remplacer « on prévoit un dispositif de sécurité secondaire, qui coupe l'alimentation » par « un dispositif de sécurité secondaire est utilisé pour couper l'alimentation électrique ».
- Modifier la dernière phrase comme suit : « La figure 28.4.2.1 présente le schéma de l'appareillage pour l'épreuve de stockage adiabatique en circuit ouvert. »

28.4.2.2.2 Ajouter les nouveaux paragraphes suivants (le 28.4.2.2.2 devient le 28.4.2.2.3) :

« 28.4.2.2.2 Circuit fermé

28.4.2.2.2.1 L'appareillage consiste en un récipient inerte approprié (comme un vase de Dewar ou une chambre d'épreuve à paroi mince) pour contenir l'échantillon, d'un autoclave haute pression et d'une étuve isolée avec système de réglage différentiel de la température. Les chambres d'épreuve à paroi mince doivent disposer d'un système de régulation de pression pour équilibrer la pression interne et externe de la chambre.

28.4.2.2.2.2 Le facteur phi (capacité thermique de l'installation et de l'échantillon divisée par la capacité thermique de l'échantillon) du système doit être connu et pris en compte dans l'évaluation des résultats des épreuves. Il convient donc de sélectionner la combinaison de facteur phi, d'isolation et de quantité de matière qui convient. Les pertes de chaleur de l'appareillage et la limite de détection du système doivent également être prises en considération. Un serpentin chauffant inerte peut être inséré à l'intérieur de l'échantillon. Outre l'autoclave haute pression, un dispositif de sécurité secondaire est utilisé pour couper l'alimentation de l'étuve à une température pré-réglée.

28.4.2.2.2.3 L'épreuve en circuit fermé est préférée pour les matières ayant une pression de vapeur élevée à la température d'épreuve afin d'éviter la perte de masse due à l'évaporation ou pour les matières dont la décomposition s'accompagne de fortes augmentations de pression (ce qui, dans le cas d'une épreuve en circuit ouvert, provoquerait l'arrachage du couvercle thermique isolé ou l'expulsion de l'échantillon de la chambre d'épreuves). Le poids de l'échantillon doit être déterminé après la mesure pour détecter la perte de masse pendant l'épreuve. Toute fuite du système et le refroidissement par

évaporation qui en résulte peut entraîner une perte importante de sensibilité pendant l'épreuve et introduire une marge d'erreur élevée dans les résultats. On peut déterminer l'intérêt qu'il y a à effectuer une épreuve en circuit ouvert en déterminant la perte de masse de l'échantillon après l'épreuve. »

28.4.2.2.3 (nouveau paragraphe, anciennement le 28.4.2.2.2)

Modifier comme suit :

- Dans la première phrase, après « capteurs à résistance en platine », ajouter « RTD ».
- Sans objet en français.
- Modifier la fin de la troisième phrase comme suit : « ... pour l'observation des températures de la matière ainsi que (de l'air) dans l'étuve. »
- Modifier la dernière phrase comme suit : « Pour les matières dont la TDAA ou la TPAA est inférieure à la température ambiante, l'épreuve doit être exécutée dans des conditions à même de garantir un refroidissement suffisant. »

28.4.2.3.1 Modifier comme suit :

« 28.4.2.3.1 Validation

- a) La procédure de validation A est la suivante :
- i) Remplir le vase de Dewar d'un sel inorganique approprié, présentant de préférence des propriétés physiques similaires à celles de la matière soumise à l'épreuve (par exemple, du chlorure de sodium ou du carbonate de sodium anhydre dense). On peut aussi utiliser une huile dont la capacité thermique spécifique est connue à la température visée (par exemple, de l'huile silicone, de densité apparente de $0,96 \pm 0,02$ à 20 °C et de capacité thermique de $1,46 \pm 0,02\text{ J/g}$ à 25 °C) ;
 - ii) Placer le vase de Dewar dans le porte-vase de l'étuve et chauffer la matière utilisée pour la validation par paliers de 20 °C au moyen du chauffage interne à puissance connue et constante, par exemple $0,333\text{ W}$ ou $1,000\text{ W}$, et déterminer les pertes de chaleur à 40 °C , 60 °C , 80 °C et 100 °C ;
 - iii) Utiliser les données obtenues pour déterminer la capacité calorifique du vase de Dewar et du dispositif d'épreuve en suivant la méthode décrite au paragraphe 28.4.2.4.
- b) La procédure de validation B est la suivante :
- i) Pour mener à bien la procédure de validation B, le dispositif d'épreuve doit être bien caractérisé (par exemple en s'appuyant sur les résultats de la procédure de validation A) ;
 - ii) Le dispositif d'épreuve doit être validé au moyen de la méthode décrite au 28.4.2.4 avec au moins deux matières ou mélanges standard, pour lesquels il convient d'utiliser du peroxyde de dicumyle dans de l'éthylbenzène¹ (40:60 % p/p, la TDAA pour une perte de chaleur de 60 mW/kg K devrait être de 90 °C), ou l'une quelconque des matières figurant dans les tableaux d'exemples de résultats du chapitre 28.

Ajouter la note de bas de page 2 suivante :

« ² **Référence** : Dürrstein S., Kappler C., Neuhaus I., Malow M., Michael-Schulz H., Gödde M., 2016, *Modell-based prediction of the adiabatic induction period and SADT of dicumyl peroxide solution and comparison to large-scale experiments performed*

using 216.5-liter barrels in the H.1 test, *Chemical Engineering Transactions*, 48, p.475-480. »

28.4.2.3.2 Modifier comme suit :

« 28.4.2.3.2 Épreuve

Procéder comme suit :

- a) Remplir le vase de Dewar/la chambre d'épreuve avec l'échantillon pesé, ajouter une quantité représentative de matériau d'emballage (si nécessaire) et placer le vase dans le porte-vase de l'étuve ;
- b) Mettre en marche la mesure de la température et ensuite porter la température de l'échantillon à une température préétablie à laquelle il peut y avoir un auto-échauffement détectable. L'élévation de la température, la durée de chauffage et la puissance de chauffage ou toute méthode d'épreuve calorimétrique effectuée au préalable, permettent de calculer la chaleur spécifique de la matière ;
- c) Chauffer l'échantillon à la température voulue, maintenir la température de l'étuve et mesurer la température de l'échantillon. Si aucune augmentation de température par échauffement spontané n'est constatée après que le système a atteint sa température d'équilibre (c'est-à-dire 24 heures pour l'installation en circuit ouvert), augmenter la température de l'étuve de 5 °C. Répéter ces opérations jusqu'à ce qu'un auto-échauffement soit détecté ;

Pour l'épreuve en circuit fermé, l'appareillage peut être chauffé à <0,5 W/kg jusqu'à ce qu'un auto-échauffement soit détecté. La puissance thermique par unité de masse doit rester en dessous du niveau de sensibilité pour la détection de l'auto-échauffement de l'appareillage d'épreuve ou de l'autoclave ;

- d) Dès qu'un auto-échauffement est détecté, laisser l'échantillon s'échauffer dans des conditions adiabatiques jusqu'à une température préétablie, à laquelle le système de refroidissement est activé ou la température de l'étuve a atteint sa limite ;

Pour l'épreuve en circuit ouvert, cette température doit être réglée de manière à ce que le taux de production de chaleur ne dépasse pas la capacité de refroidissement du système ;

Pour l'épreuve en circuit fermé, cette température est généralement une température maximale de l'étuve préétablie. L'échantillon peut dépasser cette température dans des conditions non adiabatiques. »

28.4.2.4.2 Pour B, M₁ et Cp₁, remplacer « étalonnage » par « validation ».

28.4.2.4.6 Dans la première phrase, ajouter « (Q_T) » après « par unité de masse ».

28.4.2.5 Insérer un renvoi à une note « a » à côté du nom des matières actuellement énumérées dans le tableau et ajouter une nouvelle ligne à la fin comme suit :

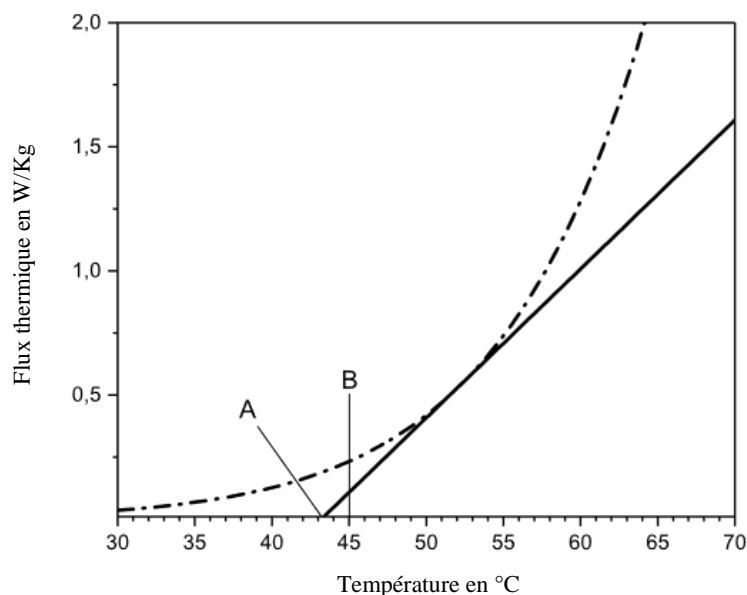
Matière	Masse		Pertes de chaleur	TDAA/TPAA (°C)
	(kg)	Conditionnement	par unité de masse (mW/K.kg)	
N-Vinylformamide	1000	31H1	33	55

Ajouter la note « a » suivante sous le tableau :

« ^a Dans ces exemples tirés d'épreuves passées, la TDAA ou la TPAA ont été déterminées avec des pertes de chaleur supérieures à celles qui sont actuellement recommandées aux fins de la classification (voir tableau 28.4). »

Figure 28.4.2.2 Modifier comme suit :

« **Figure 28.4.2.2 Exemple de détermination de la TDAA ou de la TPAA**



— · —	Courbe de production de chaleur	—	Courbe de perte de chaleur $L = 0,06 \text{ W (Kg K)}$
(A)	Température ambiante critique (au point d'intersection de la ligne de perte de chaleur et de l'axe des abscisses)	(B)	TDAA ou TPAA (température ambiante critique, arrondie au multiple de 5 °C le plus proche par valeur supérieure)

. »

28.4.3.1.2 Supprimer. Le paragraphe 28.4.3.1.3 actuel devient le paragraphe 28.4.3.1.2.

28.4.3.1.2 (nouveau paragraphe, anciennement le 28.4.3.1.3) Modifier le début de la première phrase comme suit : « Par sa construction généralement robuste ... l'appareil, qui est facilement disponible, ... »

28.4.3.2 Modifier comme suit :

« 28.4.3.2 *Appareillage et matériaux*

28.4.3.2.1 *Calorimétrie isotherme*

Des calorimètres isothermes appropriés peuvent être utilisés. L'équipement doit pouvoir mesurer des valeurs de production de chaleur de 1 mW/kg à 1500 mW/kg dans une plage de température comprise entre -20 °C et 200 °C. L'erreur maximale doit être inférieure à 5 %. L'équipement doit permettre de maintenir la température voulue à 0,2 °C près. La masse de l'échantillon utilisé comme matériel d'épreuve doit être d'au moins 200 mg. Des porte-échantillons fermés et résistants à la pression doivent être utilisés et le porte-échantillon doit être composé d'un matériau n'ayant pas d'effet catalytique sur le comportement de décomposition de la matière mise à l'épreuve. Cela peut être réalisé en sélectionnant les matériaux appropriés pour les porte-échantillons ou au moyen d'une méthode de passivation des porte-échantillons appropriée.

28.4.3.2.2 Le porte-échantillon est placé sur le fluxmètre thermique ou autour de celui-ci. La quantité de matière qu'il contient est d'au moins 200 mg. Il doit être composé d'un matériau compatible avec l'échantillon. Si une référence externe est utilisée, elle doit être traitée de la même manière que l'échantillon.

28.4.3.2.3 Le flux de chaleur de l'échantillon est enregistré en continu en fonction du temps (mesure différentielle) par un enregistreur ou un ordinateur. »

28.4.3.3 Modifier comme suit :

« 28.4.3.3 *Mode opératoire*

28.4.3.3.1 Étalonnage

Avant de pouvoir effectuer une mesure, il faut déterminer le signal résiduel et la sensibilité du fluxmètre thermique par la procédure d'étalonnage applicable à l'équipement utilisé, comprenant la plage de température de la mesure.

28.4.3.3.2 Épreuve

Procéder comme suit :

- a) Régler l'appareil à la température d'épreuve voulue. La température choisie doit suffire à donner un taux de production de chaleur de 5 mW à 1 000 mW par kg de matière ou, pour les citernes, un taux de production maximal de chaleur maximal compris entre 1 et 100 mW/kg ;
- b) Introduire dans le porte-échantillon l'échantillon pesé et une quantité représentative de matériau d'emballage (s'il est métallique) et l'insérer dans l'appareil ;
- c) Commencer la mesure du taux de production de chaleur. La durée de chaque épreuve dépend de la température d'épreuve et du taux de production de chaleur. La durée de mesure indiquée dans la figure 28.4.3.1 peut être utilisée comme ligne directrice, à moins qu'elle n'aboutisse à des valeurs irréalistes (par exemple, plus de 1 000 heures). Ces temps de mesure sont calculés afin de parvenir à un certain degré de conversion de la matière qui permette de prendre en compte les effets autocatalytiques³ ;
- d) Au terme de chaque épreuve, il faut déterminer la variation de la masse de l'échantillon ;
- e) L'épreuve est répétée avec de nouveaux échantillons à des intervalles de température de 5 °C de façon à obtenir au moins cinq résultats avec un taux de production maximal de chaleur situé entre 15 et 1 500 mW/kg ou entre 1 et 100 mW/kg pour les citernes. »

Ajouter une nouvelle note de bas de page « 3 » comme suit :

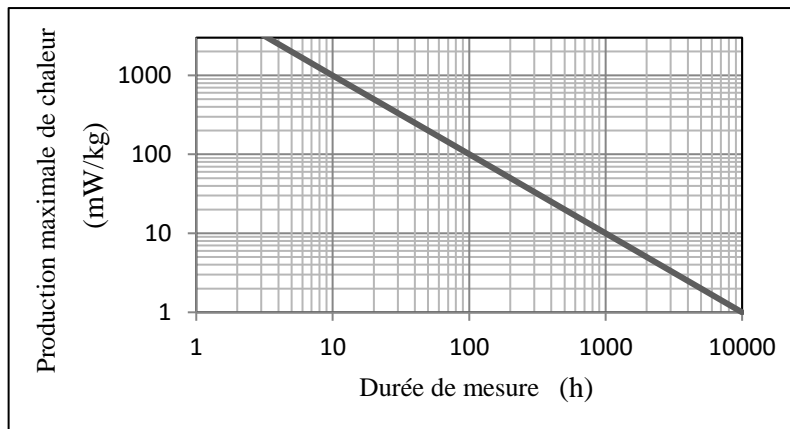
« ³ *Références* :

1) J. L.C van Geel, *Investigations into Self-Ignition Hazard of Nitrate Ester Propellants*. Thèse, Université technique de Delft, Pays-Bas, 1969.

2) Barendregt, R.B., *Thermal Investigation of Unstable Substances, Including a Comparison of Different Thermal Analytical Techniques*, Thèse, Université technique de Delft, Pays-Bas, 1981. »

Figure 28.4.3.1 Ajouter la nouvelle figure suivante :

« **Figure 28.4.3.1** Durée de mesure en fonction du taux de production maximal de chaleur mesuré



. »

28.4.3.4.1 et 28.4.3.4.2

Supprimer. Le paragraphe 28.4.3.4.3 actuel devient le 28.4.3.4.1.

28.4.3.5

Insérer un renvoi à une note « a » à côté du nom de toutes les matières actuellement énumérées dans le tableau et ajouter les rubriques suivantes à la fin :

<i>Matière</i>	<i>Masse (kg)</i>	<i>Emballage</i>	<i>Perte de chaleur par unité de masse (mW/K.kg)</i>	<i>TDAA/TPAA (°C)</i>
Peroxyneodecanoate de cumyle (75 %)	25	3H1	40	10
peroxynéodécanoate de tert-butyle	25	3H1	40	15
N-Vinylformamide	1000	31H1	33	55

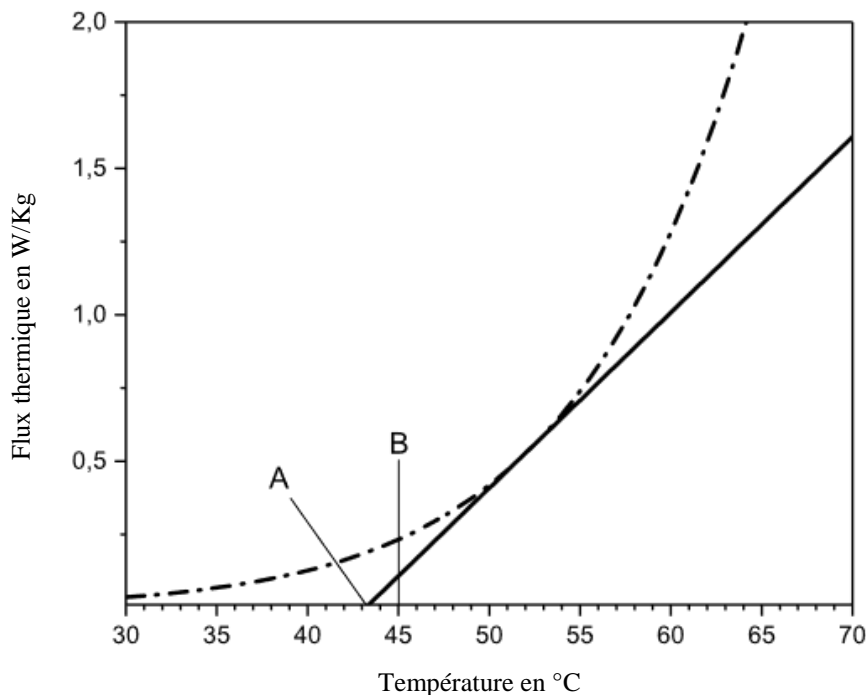
Ajouter la note « a » suivante sous le tableau :

« ^a Dans ces exemples tirés d'épreuves passées, la TDAA ou la TPAA ont été déterminées avec des pertes de chaleur supérieures à celles qui sont actuellement recommandées aux fins de la classification (voir tableau 28.4). »

Figures 28.4.3.1 et 28.4.3.2 actuelles Supprimer.

Ajouter la nouvelle figure 28.4.3.2 suivante :

« **Figure 28.4.3.2 Exemple de détermination de la TDAA ou de la TPAA**



— · —	Courbe de production de chaleur	—	Courbe de perte de chaleur $L = 0,06 \text{ W (Kg K)}$
(A)	Température ambiante critique (au point d'intersection de la ligne de perte de chaleur et de l'axe des abscisses)	(B)	TDAA ou TPAA (température ambiante critique, arrondie au multiple de 5 °C le plus proche par valeur supérieure)

. »

28.4.4.1.1 Dans la première phrase, insérer « ou une polymérisation » après « décomposition isotherme » et modifier la dernière phrase comme suit : « La méthode peut être utilisée pour déterminer la TDAA ou la TPAA d'une matière liquide dans son emballage, y compris les GRV et les petites citernes (jusqu'à 2 m³) ainsi que d'une matière solide dans son emballage jusqu'à 50 kg. »

28.4.4.2.2 Sans objet en français.

28.4.4.2.3 Dans la première phrase, remplacer « 1,5 à 2,0 mm » par « 1,5 mm à 2,0 mm » et « on utilise » par « on peut utiliser ».

Modifier la fin du paragraphe comme suit :

« La température de l'air dans la chambre métallique à double paroi doit être réglée de manière telle que la température voulue d'un échantillon liquide inerte contenu dans le vase de Dewar puisse être maintenue à ± 1 °C pendant 10 jours au maximum. La température de l'air dans la chambre métallique à double paroi et la température de l'échantillon dans le vase de Dewar doivent être mesurées et enregistrées. »

28.4.4.2.4 Modifier la troisième phrase comme suit : « La température de l'air dans l'étuve et la température de l'échantillon dans le vase de Dewar doivent être mesurées et enregistrées. »

- 28.4.4.2.5 Ajouter la phrase suivante à la fin du paragraphe : « La température de l'air dans la chambre et la température de l'échantillon dans le vase de Dewar doivent être mesurées et enregistrées. »
- 28.4.4.2.6 Modifier la première phrase comme suit : « Les vases de Dewar utilisés, y compris leur système de fermeture, doivent avoir des caractéristiques de perte de chaleur représentatives de la taille maximale de l'emballage étudié (voir également le tableau 28.4). »
- Modifier la fin de la deuxième phrase comme suit : « Doit être constitué en un matériau inerte. »
- Modifier le début de la quatrième phrase comme suit : « Un exemple de système de fermeture » et insérer « et des matières solides mouillées à l'eau » après « moyennement volatils. »
- Modifier la cinquième phrase comme suit : « Les échantillons qui sont hautement volatils à la température d'épreuve doivent être mis à l'essai dans un récipient résistant à la pression constitué en un matériau compatible avec l'échantillon et muni d'une soupape de décompression. »
- 28.4.4.2.7 Remplacer la deuxième phrase par le libellé suivant : « De petits ajustements peuvent être apportés aux caractéristiques de perte de chaleur du vase de Dewar, en modifiant le dispositif de fermeture. »
- Dans la dernière phrase, remplacer « 0,5 litre » par « 0,3 litre ».
- 28.4.4.2.8 Modifier la première phrase comme suit : « Les vases de Dewar ayant un volume de 300 à 500 ml, remplis à 80 % d'une matière liquide, avec une perte de chaleur inférieure ou égale à 40 mW/kg.K, conviennent normalement pour représenter un colis de 225 l contenant une matière liquide. »
- Supprimer la dernière phrase, qui commence par « par exemple » et se termine par « et les petites citernes. »
- 28.4.4.3.1 Sans objet en français. Modifier la quatrième phrase comme suit : « Dans le cas d'un vase de Dewar cylindrique, la sonde à température est insérée dans le premier tiers de la partie centrale du vase de Dewar à partir du fond du vase. »
- 28.4.4.3.2 Dans l'avant-dernière phrase, remplacer « si cela arrive plus tôt » par « selon ce qui se produit en premier ». Supprimer la dernière phrase (« Noter le temps ... température maximale »).
- 28.4.4.3.4 Supprimer la première phrase (« Répéter ... de 5 °C »). Modifier la nouvelle première phrase comme suit : « Si la matière est soumise à l'épreuve pour savoir si elle nécessite une température de régulation, exécuter suffisamment d'essais, par intervalles de 5 °C, en utilisant de nouveaux échantillons, pour déterminer la TDAA ou la TPAA au multiple de 5 °C le plus proche ou pour déterminer si la TDAA ou la TPAA est égale ou inférieure à la température applicable indiquée dans le tableau 28.2. »
- 28.4.4.4.1 Modifier la première phrase comme suit : « La TDAA ou la TPAA est déclarée comme température de chambre d'épreuve la moins élevée à laquelle la température de l'échantillon dépasse la température de la chambre d'épreuve d'au moins 6 °C au cours de la période de sept jours qui sert de cadre aux épreuves (voir 28.4.4.3.2). » Dans la seconde phrase, supprimer « d'épreuves » après « chambre ».
- 28.4.4.5 Ajouter un renvoi à une nouvelle note « c » après le nom de toutes les matières actuellement énumérées dans le tableau, à l'exception de l'« Azo-2,2'-bis(isobutyronitrile). »
- Dans la rubrique de l'Azo-2,2'-bis (isobutyronitrile), remplacer « 0,18 » par « 0,28 » et « 62 » par « 27 ».

Ajouter la nouvelle rubrique suivante à la fin de la liste actuelle :

<i>Matière</i>	<i>Masse de l'échantillon (kg)</i>	<i>Perte de chaleur du Dewar (mW/kg.K)</i>	<i>TDAA/TPAA (°C)</i>
Peroxyde de dilauroyle, techniquement pur	0,16	26	50
Peroxyde de didecanoyle, techniquement pur	0,20	28	40
N-Vinylformamide	0,40	33	55

Ajouter la note « c » suivante sous le tableau :

« ^c Dans ces exemples tirés d'épreuves passées, la TDAA ou la TPAA ont été déterminées avec des pertes de chaleur supérieures à celles qui sont actuellement recommandées aux fins de la classification n (voir tableau 28.4). »

La figure 28.4.4.2 reste inchangée.
