



Secrétariat

Distr.
GENERALE

ST/SG/AC.10/C.3/1997/4
11 avril 1997

FRANCAIS
Original : ANGLAIS

COMITE D'EXPERTS EN MATIERE DE TRANSPORT
DES MARCHANDISES DANGEREUSES

Sous-Comité d'experts du transport
des marchandises dangereuses

(Treizième session,
Genève, 7-17 juillet 1997,
point 4 c) de l'ordre du jour)

PROJET D'AMENDEMENTS AU MANUEL D'EPREUVES ET DE CRITERES

Autres projets d'amendements

Epreuves supplémentaires de présélection

Communication du Conseil européen de l'industrie chimique (CEFIC)

Introduction

1. Par principe, toutes les matières candidates au classement ne sont pas soumises à des épreuves de classification complètes. Des décisions techniques sont prises sur la nécessité d'appliquer tel ou tel programme d'essai en fonction de la nature physique et chimique de la matière, mais aussi compte tenu d'autres renseignements provenant d'épreuves de présélection à petite échelle. Le CEFIC estime que la mise en place d'exemples d'épreuves de présélection aurait les avantages suivants :

- comme les quantités de matières nécessaires aux épreuves sont plus petites, le personnel d'essai est moins exposé et l'environnement en souffre moins;
- les épreuves inutiles sont évitées, ce qui représente une économie de coût; et
- les exemples d'épreuves largement acceptées ont valeur de référence.

Le CEFIC a donc soumis des épreuves de présélection (voir document ST/SG/AC.10/C.3/R.672) à la onzième session du Sous-Comité pour examen.

2. Le Sous-Comité a recommandé que l'examen soit poursuivi pour affiner les propositions. En février 1996, le CEFIC a organisé une réunion à laquelle ont participé des experts invités de l'Allemagne, des Pays-Bas, du Royaume-Uni et de la Suède. A la suite de cette réunion, le CEFIC a soumis une proposition révisée (document ST/SG/AC.10/C.3/R.672/Rev.1) à la douzième session du Sous-Comité pour examen. Afin de poursuivre l'examen de la question sous l'angle technique, le CEFIC a demandé que le Groupe de travail des matières énergétiques et oxydantes (EOS) de l'OCDE-IGUS examine sa proposition révisée. La réunion s'est tenue au siège de l'Organisation néerlandaise pour la recherche appliquée (TNO), au mois de mai, avec la participation en leurs noms propres d'experts des pays suivants : Allemagne, Etats-Unis d'Amérique, France, Japon, Norvège, Pays-Bas, Royaume-Uni et Suède. A l'issue de cette réunion, un document (INF.10) a été soumis pour examen au Groupe de travail sur l'harmonisation des critères de classement relatifs aux matières réactives lors de la douzième session du Sous-Comité.

3. Lors de la réunion du Groupe de travail, plusieurs experts ont reconnu (voir document ST/SG/AC.10/C.3/24/Add.3) que les propositions présentées étaient excellentes du point de vue technique. Le Groupe de travail est convenu qu'elles étaient bonnes dans le document INF.10 mais a reporté la décision sur le point de savoir comment et où les publier. Le CEFIC considère qu'il serait préférable de publier ces épreuves de présélection dans un nouvel appendice au Manuel d'épreuves et de critères (document ST/SG/AC.10/11/Rev.2).

4. Lors de la dernière réunion du Comité, en décembre 1996, le CEFIC a présenté le projet d'appendice au Manuel d'épreuves et de critères sous la forme du document INF.16, pour complément d'examen. Le rapport d'activité sur les critères relatifs aux risques physiques présenté par le Groupe de travail mixte OIT/Comité ONU sur l'harmonisation des critères de classement en matière d'inflammabilité et de réactivité (document ST/SG/AC.10/R.547) appuie l'instauration d'épreuves de présélection et recommande de les publier à titre indicatif afin de réduire le coût des produits nécessaires aux épreuves.

5. Les experts du Groupe de travail EOS de l'OCDE-IGUS ont examiné la proposition révisée lors de la réunion que ce groupe a tenue au Energetic Materials Research and Testing Center, du New Mexico Institute of Mining and Technology, à Socorro (Etats-Unis), du 10 au 14 mars 1997. Les amendements proposés lors de cette réunion ont été incorporés dans le projet de texte.

Propositions

6. Le CEFIC propose des exemples d'épreuves de présélection pour :

- a) Les matières qui peuvent être des explosifs de la classe 1;
- b) Les liquides inflammables de la classe 3;
- c) Les solides inflammables de la classe 4;
- d) Les matières qui peuvent être des matières comburantes

de la classe 5.

7. Le projet de texte du nouvel appendice 6 du Manuel d'épreuves et de critères est reproduit en annexe au présent document, ainsi que les amendements qu'il entraîne.

Annexe

**PROJET D'AMENDEMENTS AU MANUEL D'EPREUVES ET DE CRITERES
(ST/SG/AC.10/11/Rev.2)**

TABLE DES MATIERES GENERALE

Appendices *Ajouter la nouvelle rubrique ci-dessous :*

"Appendice 6 EXEMPLES D'EPREUVES DE PRESELECTION"

INTRODUCTION GENERALE

1.1.2 *Ajouter la phrase ci-dessous :*

"Dans certains cas, on peut recourir à une épreuve de présélection à petite échelle pour décider s'il y a lieu ou non d'effectuer des épreuves de classification à grande échelle. Les procédures appropriées figurent dans l'introduction à certaines séries d'essais ainsi que dans l'appendice 6."

1.2.1 *Modifier la dernière phrase comme suit :*

"... les conditions d'épreuves, un exemple de méthode de dimensionnement d'évent de sécurité pour les citernes mobiles destinées au transport des peroxydes organiques, ainsi que des exemples d'épreuves de présélection."

INTRODUCTION A LA DEUXIEME PARTIE

20.3.3.3 *Modifier le dernier alinéa et ajouter la phrase ci-dessous :*

"on utilise des vitesses d'échauffement élevées (calculées par analyse calorimétrique différentielle) de l'ordre de 2 à 5 K/min.

Si l'on utilise l'analyse calorimétrique différentielle, la température initiale obtenue par extrapolation est définie comme le point d'intersection entre la tangente au point de plus grande pente sur le flanc d'attaque de la pointe, et la base obtenue par extrapolation."

CONTENU DES APPENDICES

Ajouter le nouveau titre ci-dessous :

"6. EXEMPLES D'EPREUVES DE PRESELECTION"

NOUVEL APPENDICE 6

Ajouter un nouvel appendice ainsi conçu :

APPENDICE 6

EXEMPLES D'ÉPREUVES DE PRÉSELECTION

1. Objet

1.1 L'industrie utilise les épreuves de présélection pour déterminer les risques que peuvent présenter des matières premières, des mélanges réactifs, des intermédiaires, des produits et des sous-produits. Ces épreuves sont indispensables pour assurer la sécurité des activités de recherche et de développement mais aussi pour garantir que les nouveaux produits et les nouveaux procédés offrent toutes les garanties de sécurité. Ces épreuves se composent généralement d'un ensemble d'évaluations théoriques et d'épreuves à petite échelle, et bien souvent, elles permettent d'évaluer correctement les risques sans avoir à recourir à des épreuves de classification à grande échelle. Elles offrent donc l'avantage de nécessiter moins de matière, de moins nuire à l'environnement et de réduire au minimum les épreuves inutiles.

1.2 Le présent appendice a pour objet de présenter des exemples d'épreuves de présélection. Il doit être utilisé parallèlement aux épreuves de présélection figurant dans l'introduction des séries d'épreuves pertinentes. Les résultats que donnent les épreuves de présélection permettent, avec une marge de sécurité suffisante, de dire qu'il est inutile d'effectuer une épreuve de classification car elle échouera certainement. Elles n'ont qu'une valeur indicative et leur usage est purement facultatif. On peut utiliser d'autres épreuves de présélection à condition qu'il existe une corrélation suffisante avec les épreuves de classification pour une gamme représentative de matières, et que la marge de sécurité est suffisante.

2. Champ d'application

2.1 Avant d'être présenté au transport, tout nouveau produit devrait être soumis à une procédure appropriée de classification; si l'épreuve de présélection indique qu'il existe un risque, il faudrait appliquer l'épreuve de classification complète.

2.2 Les épreuves de présélection sont réservées aux matières mais aussi aux mélanges de matières pour autant qu'ils soient stables et homogènes. Les mélanges risquant de se dissocier pendant le transport doivent eux aussi être soumis aux épreuves de présélection ainsi que chacun de leurs éléments réactifs.

3. Épreuves de présélection pour les matières qui peuvent être des explosifs de la classe 1

3.1 L'épreuve de présélection peut être utilisée pour les nouvelles matières, non conçues à des fins d'explosif, qui sont soupçonnées d'avoir des propriétés explosives. Pour les propriétés explosives des matières

autoréactives de la division 4.1 ou pour les peroxydes organiques de la division 5.2, il faut se reporter à la partie II du présent Manuel et à la section 5.1 du présent appendice. L'épreuve de présélection ne devrait pas être utilisée pour les matières fabriquées dans l'intention d'obtenir un explosif pratique ou un effet pyrotechnique.

3.2 Les propriétés explosives sont liées à la présence, dans une molécule, de certains groupes chimiques capables de réagir pour produire de très rapides augmentations de température ou de pression. L'épreuve de présélection a pour but de détecter la présence de ces groupes réactifs et leur capacité à dégager rapidement de l'énergie. Si la procédure de présélection indique que la matière est un explosif potentiel, il convient d'appliquer la procédure d'acceptation de la classe 1 (voir 10.3).

3.3 La procédure d'acceptation de la classe 1 n'est pas nécessaire si :

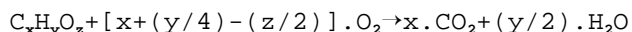
- a) La molécule ne contient aucun groupe chimique possédant des propriétés explosives. On trouvera dans le tableau A6.1 des exemples de groupes susceptibles d'avoir des propriétés explosives.

Tableau A6.1 EXEMPLES DE GROUPES CHIMIQUES PRESENTANT DES PROPRIETES EXPLOSIVES DANS DES MATIERES ORGANIQUES

Structure	Exemples
Insaturation C-C	Acétylènes, acétylides, diènes-1,2
C-métal, N-métal	Réactifs grignard et composés organiques du lithium
Atomes d'azote contigus	Azides, composés azo-aliphatiques, sels de diazonium, hydrazines et sulfonylhydrazides
Atomes d'oxygène contigus	Peroxydes et ozonides
N-O	Hydroxylamines, nitrates, composés nitrés, composés nitreux, N-oxydes et oxazoles-1,2
N-halogène	Chloramines et fluoroamines
O-halogène	Chlorates, perchlorates et composés iodosyl

ou

- b) La matière contient des atomes d'oxygène faisant partie de groupes comburants, par exemple chlorate, nitro, etc., et le bilan oxygène est inférieur à -200. Le bilan oxygène s'obtient au moyen de la réaction ci-dessous :



au moyen de la formule :

$$\text{bilan oxygène} = -1\ 600 \cdot [2 \cdot x + (y/2) - z] / \text{poids moléculaire}$$

ou

- c) Pour une matière organique simple ou un mélange homogène de matières organiques, l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 500 J/g et la température initiale de décomposition exothermique est inférieure à 500 °C. (La limite de température sert à empêcher que l'épreuve soit appliquée à un grand nombre de matières organiques qui ne sont pas explosives mais qui se décomposent lentement au-dessus de 500 °C en dégageant plus de 500 J/g.) L'énergie de décomposition exothermique peut être évaluée par une analyse calorimétrique appropriée (voir 20.3.3.3).

Note : Si l'énergie de décomposition exothermique des matières organiques est inférieure à 800 J/g, on n'a besoin ni de l'épreuve d'amorçage de la détonation de la série 1, type a), ni de l'épreuve de sensibilité à l'onde de choc de la série 2, type a).

ou

- d) Pour les mélanges de matières comburantes inorganiques de la division 5.1 contenant des matières organiques, la concentration de matière comburante inorganique est :

inférieure à 15 %, en masse, si elle est affectée au groupe d'emballage I (très dangereuse) ou II (moyennement dangereuse);

inférieure à 30 %, en masse, si elle est affectée au groupe d'emballage III (peu dangereuse).

4. Epreuves de présélection pour les matières qui peuvent être des liquides inflammables de la classe 3

4.1 L'épreuve ne porte que sur un mélange contenant des solvants connus en concentrations fixes, même s'il ne contient pas forcément des éléments non volatils comme des polymères ou des additifs, ou des matières dont le point d'éclair peut atteindre 110 °C. Le point d'éclair de ces mélanges ne doit pas nécessairement être déterminé par voie expérimentale, si le point d'éclair obtenu au moyen de la méthode définie à la division 4.2 est au moins de 5 °C supérieur aux critères de classement pertinents, et à condition que :

- a) La composition du mélange soit connue avec précision (si la matière a une gamme précise de compositions, c'est la composition ayant le point d'éclair calculé le plus bas qui doit être retenue);
- b) Le point d'éclair (en creuset fermé) de chaque élément soit connu;
- c) Le coefficient d'activité soit connu pour chaque élément présent dans le mélange, y compris le degré de dépendance vis-à-vis de la température;
- d) La formulation considérée est un mélange homogène.

4.2 Gmehling et Rasmussen ont défini une méthode appropriée (Ind. Eng. Chem. Fundament, **21**, 186, (1982)). Dans le cas d'un mélange contenant des éléments non volatils, par exemple des polymères ou des additifs, le point d'éclair est à déterminer en fonction du point d'éclair des éléments volatils. On considère qu'un élément non volatil n'abaisse que faiblement la pression partielle des solvants et que le point d'éclair calculé est à peine inférieur à la valeur mesurée.

5. Epreuves de présélection pour les matières qui peuvent être des solides inflammables de la classe 4

5.1 Matières qui peuvent être des matières autoréactives de la division 4.1

Les procédures de classification (voir sect. 20.4) des matières autoréactives ne sont pas nécessaires si :

- a) La molécule ne contient aucun groupe chimique possédant des propriétés explosives, autoréactives ou de polymérisation. On trouvera des exemples de groupes pouvant posséder des propriétés autoréactives dans le tableau A6.2 (et dans le tableau A6.1 les groupes chimiques susceptibles de présenter des propriétés explosives).

Tableau A6.2 EXEMPLES DE GROUPES CHIMIQUES PRESENTANT DES PROPRIETES AUTOREACTIVES DANS DES MATIERES ORGANIQUES

Structure	Exemples
Groupes mutuellement réactifs	Aminonitriles, haloanilines, sels organiques d'acides oxydants
S=O	Sulfonylhalides, sulfonylcyanides, sulfonylhydrazides
P-O	Phosphites
Cycles tendus	Epoxydes et aziridines
Insaturation	Oléfines et cyanates

ou

- b) Pour une matière organique simple ou un mélange homogène de matières organiques, la température initiale de décomposition exothermique est supérieure à 175 °C ou l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 300 J/g. La température initiale et l'énergie de décomposition isothermique peuvent être déterminées au moyen d'une analyse calorimétrique appropriée (voir 20.3.3.3).

Note : L'épreuve d'amorçage de la détonation A n'est pas nécessaire si l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 800 J/g.

5.2 *Matières susceptibles de combustion spontanée de la division 4.2*

5.2.1 La procédure de classification des solides et des liquides pyrophoriques n'est pas nécessaire lorsque la production ou la manutention montre que de petites quantités (quelques grammes) de matière ne s'enflamment pas spontanément au contact de l'air à des températures normales (c'est-à-dire que la substance est considérée comme stable à la température ambiante pendant de longues périodes de temps (plusieurs jours)).

5.2.2 La procédure de classification des matières autoéchauffantes n'est pas nécessaire si les résultats d'une épreuve de présélection peuvent être mis en corrélation avec les résultats d'une épreuve de classification, avec une marge de sécurité suffisante. Comme exemples d'épreuves de présélection on peut citer :

- a) L'épreuve à l'étuve de Grewer (VDI guideline 2263, part 1, 1990, *Test Methods for the Determination of the Safety Characteristics of Dusts*), avec une température initiale de 80 K au-dessus de la température critique pour un volume de 1 litre.
- b) L'épreuve de présélection dite du Bulk Powder (poudre en vrac) (Gibson, N., Harper, D.J., Rogers, R., *Evaluation of the fire and explosion risks in drying powders*, Plant Operations Progress, **4** (3), 181-189, 1985), avec une température initiale de 60 K au-dessus de la température critique pour un volume de 1 litre.

5.3 *Matières susceptibles de réagir au contact de l'eau et d'émettre des gaz inflammables de la division 4.3*

La procédure de classification des matières susceptibles de réagir au contact de l'eau et d'émettre des gaz inflammables n'est pas nécessaire si :

- a) La matière ne contient ni métaux ni métalloïdes; ou
- b) La production ou la manutention montre que la matière ne réagit pas au contact de l'eau, par exemple parce qu'elle est fabriquée dans l'eau ou lavée à l'eau; ou
- c) La matière est connue pour être soluble dans l'eau.

6. **Epreuves de présélection des matières susceptibles d'être comburantes et des peroxydes organiques de la classe 5**

6.1 *Matières susceptibles d'être des matières comburantes de la division 5.1*

6.1.1 Pour les *composés organiques*, la procédure de classification des matières comburantes de la division 5.1 n'est pas nécessaire si :

- a) Le composé ne contient ni oxygène, ni fluor, ni chlore; ou
- b) Le composé contient de l'oxygène, du fluor ou du chlore et si ces éléments ne sont liés chimiquement qu'au carbone ou à l'hydrogène.

6.1.2 Pour les *matières inorganiques*, la procédure d'épreuve de la section 34 n'est pas nécessaire si la matière ne contient ni atome d'oxygène ni atome d'halogène.

6.2 *Matières susceptibles d'être des peroxydes de la division 5.2*

6.2.1 Les peroxydes organiques sont classés par définition en fonction de leur structure chimique et de leur teneur en oxygène et en peroxyde d'hydrogène (voir 20.2.2).
