



---

**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****Quarante et unième session**

Genève, 25 juin-4 juillet 2012

Point 10 b) de l'ordre du jour provisoire

**Questions relatives au Système général harmonisé****de classification et d'étiquetage des produits chimiques: critères relatifs à l'hydroréactivité****Sous-Comité d'experts du Système général harmonisé  
de classification et d'étiquetage des produits chimiques****Vingt-troisième session**

Genève, 4-7 juillet 2012

Point 2 a) de l'ordre du jour provisoire

**Mise à jour du Système général harmonisé****de classification et d'étiquetage des produits  
chimiques (SGH): dangers physiques****Épreuve N.5****Communication de l'expert de la France<sup>1</sup>****Rappel des faits**

1. À la suite des débats qui ont eu lieu à la dernière réunion du Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses et du Sous-Comité d'experts du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques et pour répondre à l'invitation à fournir de nouvelles informations sur cette épreuve, l'expert de la France aimerait présenter les résultats disponibles dans son pays au sujet de l'épreuve N.5. Ces résultats ont été publiés dans l'article qui est reproduit dans le document informel INF.4 et sont résumés ci-dessous.

**I. Résumé de l'étude**

2. Le rôle de paramètres importants concernant le mode opératoire de l'épreuve N.5 de l'ONU a été étudié systématiquement. Il apparaît que certains de ces paramètres peuvent influencer considérablement sur les données finales fournies par le mode opératoire actuel (Manuel d'épreuves et de critères, cinquième édition révisée).

---

<sup>1</sup> Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2011-2012, adopté par le Comité à sa cinquième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/76, par. 116, et ST/SG/AC.10/38, par. 16).

## a) Masse de l'échantillon

La masse de l'échantillon doit être suffisante pour obtenir un dégagement de gaz significatif et facile à mesurer mais pas trop importante toutefois pour ne pas dépasser la capacité de l'appareil de mesurer le volume gazeux. Les essais montrent qu'une masse de 10 g convient dans la plupart des cas.

## b) Température

Étant donné l'importance de ce facteur, dans les cas où un auto-échauffement peut se produire quand la matière est transportée en vrac, il semble judicieux d'exécuter un autre essai à température plus élevée. Il en va de même si le produit est transporté dans un environnement à température élevée. De toute façon, indiquer les résultats en fonction de la température ambiante ou mettre en place une régulation efficace de la température aiderait à rendre les résultats plus cohérents d'un laboratoire à l'autre. Il s'agit d'un point critique car le classement dans la division 4.3 sera prédominant par rapport à la division 4.2 si les deux critères sont applicables.

## c) Volume libre du récipient en verre

Le volume libre du récipient en verre influe probablement sur le dégagement gazeux mesuré en raison de l'expansion thermique des gaz si la température ambiante varie au cours de l'essai. En fait, dans les cas les plus défavorables, l'expansion thermique des gaz suffit à créer une incertitude qui peut dépasser le critère de seuil retenu pour le classement. Il convient donc de réduire le plus possible le volume libre du récipient en verre. Le volume de la fiole conique joue aussi un rôle, de même que le rapport de la masse de la poudre à celle du liquide, dans l'humidification plus ou moins complète de la poudre. Ainsi, définir le volume global du matériel d'épreuve aiderait à limiter les écarts entre les résultats selon les laboratoires.

## d) Humidification de l'échantillon

Il existe une relation étroite entre le degré d'humidification et le débit de gaz mesuré. Les deux matières soumises à l'épreuve ont eu des comportements très différents selon leur mouillabilité réelle. Alors qu'il n'a pas été facile d'obtenir un contact étroit entre l'eau et l'aluminium, le magnésium et l'eau se mélangent très bien dans tous les cas. Nous suggérons que la meilleure solution de compromis est d'utiliser une fiole conique de 100 ml avec une ampoule à décanter de 25 ml. Les rapports de  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{1}{4}$  entre la masse de l'échantillon et le volume de liquide se sont avérés les plus efficaces.

## e) Nature de la phase liquide aqueuse (eau de mer, eau distillée,...) et pH

Étant donné l'effet de la composition et du pH du liquide, il semble important de préciser le pH de l'eau distillée utilisée pour l'essai. En outre, s'agissant du transport maritime, il apparaît judicieux d'exécuter une épreuve supplémentaire avec de l'eau de mer. Celle-ci peut arrêter la réaction ou au contraire l'amplifier selon l'échantillon.

Les résultats obtenus avec un acide et une base soulèvent la question du rôle de l'épaisseur de la couche d'oxyde ou de la couche de revêtement à la surface de l'échantillon. Dans le cas où cette couche de revêtement est susceptible d'être altérée par les conditions de transport ou de stockage, il conviendrait d'exécuter un essai supplémentaire avec un acide ou une base, si un environnement acide ou basique risque de modifier les scénarios d'accident.

3. On trouvera des détails sur tous ces résultats dans:
  - A. JANES – G. MARLAIR – D. CARSON – J. CHAINEAUX, Towards the improvement of UN N.5 test method relevant for the characterization of substances which in contact with water emit Flammable Gases, Journal of Loss Prevention in the Process industries, Volume 25, Issue 3, mai 2012, p. 524 à 534.
4. D'après ces travaux, on peut considérer que les principes énoncés ci-après représentent un progrès et proposent un mode opératoire plus sûr.

## II. Proposition

5. Les experts de la France suggèrent de modifier comme suit le mode opératoire de l'épreuve N.5 de l'ONU.
  - a) Il semble important de définir certaines conditions expérimentales qui ne sont pas précisées dans le mode opératoire actuel, par exemple:
    - i) L'utilisation d'une fiole conique de 100 ml et d'une ampoule à décanter de 25 ml;
    - ii) L'utilisation d'un échantillon de 10 g et un rapport de 1 à 2 ou de 1 à 4 entre la masse de l'échantillon et le volume de liquide;
  - b) Il est recommandé de tenir compte d'autres facteurs qui ne sont pas mentionnés dans le mode opératoire existant, et qui dépendent des conditions de stockage ou de transport (à étudier plus avant):
    - i) Transport en vrac, les matières susceptibles d'auto-échauffement au contact de l'eau seraient soumises à un essai dans un bain thermostatique à 40 °C;
    - ii) Transport maritime: épreuve exécutée avec de l'eau de mer;
    - iii) En cas de destruction possible de la couche d'oxyde ou de la couche de revêtement: épreuve exécutée avec une solution acide ou basique;
  - c) Enfin, le Groupe de travail devrait inciter à étudier plus avant la question de la solubilité des gaz dans l'eau.

---