



---

**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****Trente-huitième session**

Genève, 29 novembre-7 décembre 2010

Point 3 de l'ordre du jour provisoire

**Explosifs et questions connexes****Modification de l'épreuve de présélection pour les matières  
susceptibles d'avoir des propriétés explosives****Communication de l'expert du Japon et du Conseil international  
des associations chimiques (ICCA)<sup>1</sup>**

1. À l'issue de ses trente et unième (ST/SG/AC.10/C.3/2007/10 et INF.45), trente-deuxième (INF.35) et trente-troisième sessions (ST/SG/AC.10/C.3/2008/40), le Sous-Comité a institué des procédures de présélection à l'appendice 6 du Manuel d'épreuves et de critères, qui devaient permettre de déterminer si des épreuves de classement à grande échelle, à savoir les épreuves des séries 1 et 2, devaient être exécutées pour les matières susceptibles d'avoir des propriétés explosives.
2. Conformément au NOTA de la section 3 des procédures de présélection, les épreuves de la série 1, type a), et de la série 2, type a), ne sont pas requises si l'énergie de décomposition exothermique des matières organiques est inférieure à 800 J/g.
3. Dans la sous-section 20.3.3.3 du Manuel d'épreuves et de critères, il est indiqué que l'énergie de décomposition exothermique peut être déterminée au moyen d'une méthode calorimétrique appropriée telle que l'analyse calorimétrique différentielle (ACD) ou la calorimétrie adiabatique.
4. Cela suppose que l'énergie de décomposition exothermique d'échantillons strictement identiques mesurée au moyen de la première méthode et celle mesurée au moyen de la seconde méthode concordent ou presque.
5. Cette condition n'est toutefois pas nécessairement valable parce que ces deux méthodes sont fondées sur des principes de mesure différents.

---

<sup>1</sup> Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2009-2010, adopté par le Comité à sa quatrième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/68, par. 118 a), et ST/SG/AC.10/36, par. 14).

6. Dans la pratique, comme indiqué à l'annexe du présent document, les mesures obtenues pour 11 types de produits chimiques font apparaître des différences considérables entre  $Q_{ACD}$  et  $Q_{adia}$ , qui sont les énergies de décomposition exothermiques mesurées respectivement au moyen de l'analyse calorimétrique différentielle et au moyen de la calorimétrie adiabatique.

7. En outre, les valeurs observées de  $Q_{adia}$  ont tendance à être inférieures à celles de  $Q_{ACD}$ , laissant penser que l'analyse calorimétrique adiabatique tend à sous-estimer l'énergie de décomposition exothermique.

8. Ce résultat n'est pas surprenant et peut s'expliquer scientifiquement. Parmi les principaux facteurs, il convient de citer la déperdition de chaleur et le temps de réaction de l'équipement (la méthode n'est donc que quasi adiabatique).

9. Il est donc proposé que la méthode de calorimétrie adiabatique ne soit pas utilisée pour déterminer l'énergie de décomposition thermique des matières et des mélanges.

## Proposition

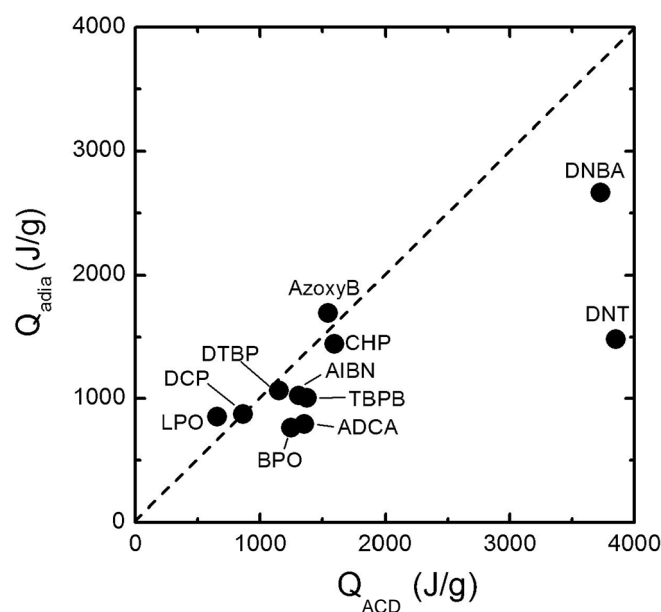
10. Nous proposons que le Sous-Comité envisage qu'au cours de la prochaine période biennale les méthodes de calorimétrie adiabatique ne soient plus utilisées pour déterminer l'énergie de décomposition thermique des matières et des mélanges. Le paragraphe 20.3.3.3 du Manuel d'épreuves et de critères pourrait être modifié comme suit:

«La stabilité thermique et l'énergie de décomposition exothermique peuvent être déterminées au moyen ~~d'un procédé calorimétrique approprié, tel que de l'analyse calorimétrique différentielle ou la calorimétrie adiabatique. En utilisant ces techniques,~~ il II convient d'exercer un soin particulier pour interpréter les résultats, quand:

- On prélève des échantillons de mélanges pour les soumettre à des épreuves;
- Le matériau dont est fait le récipient contenant l'échantillon peut influencer sur les résultats;
- Une composition endothermique précède immédiatement une réaction exothermique;
- L'évaporation des constituants abaisse l'exothermicité (normalement il faut utiliser des récipients porte-échantillons scellés);
- La présence d'air peut influencer de façon critique sur l'énergie de décomposition mesurée;
- Il y a une grande différence entre la chaleur spécifique des réactifs et celle des produits;
- On utilise des vitesses de chauffe élevées (~~avec l'analyse calorimétrique différentielle,~~ ces vitesses de chauffe devraient être normalement de l'ordre de 2 à 5 K/min).

~~Si l'on utilise l'analyse calorimétrique différentielle,~~ la 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 du pic, et la base obtenue par extrapolation.».

## Annexe



ADCA	azodicarbonamide	DNBA	acide dinitrobenzoïque
AIBN	azobisisobutyronitrile-2,2	DNT	dinitrotoluène-2,4
AzoxyB	azoxybenzène;	DTBP	peroxyde de tert-butyle
BPO	peroxyde de benzoyle	LPO	peroxyde de lauroyle
CHP	hydroperoxyde de cumyle	TBPB	perbenzoate de tert-butyle
DCP	peroxyde de dicumyle		

Comparaison entre l'énergie de décomposition exothermique mesurée au moyen de l'analyse calorimétrique différentielle ( $Q_{ACD}$ ) et celle mesurée au moyen de la calorimétrie adiabatique ( $Q_{adia}$ ), pour 11 types de produits chimiques. Un instrument de type ARC a été employé pour la calorimétrie adiabatique.