

RAPPORT D'ÉTUDE
Réf. : DRA-09-103184-14961A

30 / 11 / 2009

**Impact du règlement CLP sur la
classification des dangers physiques des
substances et des mélanges**

Impact du règlement CLP sur la classification des dangers physiques des substances et des mélanges

Client : MEEDDM

Liste des personnes ayant participé à l'étude : A. JANES – P. ROTUREAU

PREAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

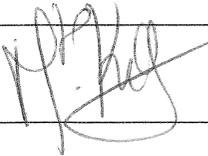
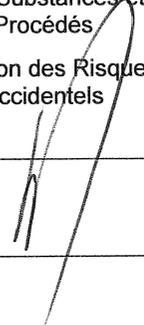
	Rédaction	Relecture	Vérification	Approbation
NOM	A. JANES / P. ROTUREAU	G. MARLAIR	M.A. KORDEK	M. DEMISSY
Qualité	Ingénieurs Unité Caractérisation des Substances et Réactions / Unité Procédés et Energies Propres et Sûrs Direction des Risques Accidentels	Référent technique Pôle Substances et Procédés Direction des Risques Accidentels	Déléguée Appui à l'Administration Direction des Risques Accidentels	Responsable Pôle Substances et Procédés Direction des Risques Accidentels
Visa				

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	5
1.1 Contexte.....	5
1.2 Problématique	6
1.3 Objectif du présent rapport.....	8
2. PRESENTATION DES FICHES D'ANALYSE COMPARATIVE	9
3. SYNTHÈSE.....	10
4. CONCLUSION.....	11
5. BIBLIOGRAPHIE	12
6. LISTE DES ANNEXES	13

1. INTRODUCTION

1.1 CONTEXTE

Les critères et méthodes de classification des dangers physiques des substances et préparations dangereuses utilisés jusqu'à présent dans la réglementation en France étaient définis depuis 1967 dans la directive 67/548/CEE dite « substances » et plus précisément dans son annexe V, ainsi que dans la directive 1999/45/CE relative aux préparations.

Le règlement européen CLP (Classification, Labelling and Packaging)¹ est entré en vigueur le 20 janvier 2009 et met en application les recommandations internationales du SGH (Système Général Harmonisé)² dans l'Union Européenne. Il s'agit de recommandations élaborées au niveau international décrivant les critères de classification des dangers des produits chimiques. Le SGH prévoit également de nouveaux éléments harmonisés relatifs à la communication sur ces dangers. Ceux-ci sont destinés à l'élaboration de nouvelles étiquettes et fiches de données de sécurité.

A la suite de la publication du règlement européen CLP, les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE seront abrogées au 1er juin 2015. Cette date correspond à la fin de la période transitoire précédant l'application complète du règlement CLP pour les mélanges. L'application complète du règlement CLP pour les substances sera effective au 1^{er} décembre 2010.

Il est à noter toutefois que les méthodes d'évaluation des dangers issues de la directive 67/548/CEE se trouvent sauvegardées dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008, établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

¹ Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Journal officiel des communautés européennes n°L 353 du 31 décembre 2008

² Système Général Harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques, désigné aussi par GHS (Globally Harmonized System en anglais). Il a fait l'objet du « livre violet » ONU (1^{ère} version en 2003, révisé tous les 2 ans)

1.2 PROBLEMATIQUE

Dans le règlement CLP, de nouvelles méthodes associées à de nouveaux critères induisent une classification encore plus détaillée des dangers physiques des substances et des mélanges. Ces méthodes et critères s'inspirent de ceux utilisés dans le domaine du transport.

L'application du règlement CLP implique, dans le cas des dangers physiques, le passage de cinq catégories de danger dans le système de classification européen préexistant à seize classes de danger. Certaines catégories de danger sont modifiées et de nouvelles classes de danger apparaissent.

Les éléments de communication relatifs à ces dangers physiques, en particulier les pictogrammes, sont également modifiés. Il en est de même pour certains termes employés. Le tableau 1 et la figure 1 suivants illustrent ces évolutions.

Système préexistant	Règlement CLP
Substance	Substance
Préparation	Mélange
Catégorie de danger	Classe de danger (divisée en une ou plusieurs catégories)
Phrases de risque (phrases R) Exemple : R11 : facilement inflammable	Mentions de danger Exemple : H225 : liquide et vapeurs très inflammables
Phrases de sécurité (phrases S)	Conseils de prudence (prévention, intervention, stockage, élimination)

Tableau 1 : Exemples de modifications de terminologie introduites par le règlement CLP

Explosif	
Inflammable	-
Facilement inflammable	
Extrêmement inflammable	
Comburant	

5 catégories de danger



Explosif	
Gaz inflammable	
Aérosol inflammable	
Gaz comburant	
Gaz sous pression	
Liquide inflammable	
Solide inflammable	
Auto-réactif	 et/ou 
Liquide pyrophorique	
Solide pyrophorique	
Auto-échauffant	
Inflammable au contact de l'eau	
Liquide comburant	
Solide comburant	
Peroxyde organique	 et/ou 
Corrosif pour les métaux	

16 classes de danger

Figure 1 : Passage des 5 catégories de danger aux 16 classes de dangers physiques décrites dans le règlement CLP

Pour certains dangers physiques, l'évaluation expérimentale est obtenue en considérant le produit dans son emballage de transport alors que les méthodes préexistantes considéraient uniquement les propriétés intrinsèques des substances et préparations.

Cette évaluation doit s'effectuer à partir de données existantes (transport, étiquetage CE,...) ou sur la base du résultat des épreuves décrites dans les recommandations des Nations Unies relatives au transport des marchandises dangereuses³. Lorsque l'application des critères n'est pas simple et directe, il est nécessaire de recourir au jugement d'expert (règlement CLP, article 9, paragraphe 3).

Par conséquent, d'importantes différences sont pressenties en ce qui concerne l'évaluation des dangers physiques entre le système de classification et d'étiquetage européen appliqué jusqu'à présent et le règlement CLP :

- réorganisation des dangers déjà définis,
- définition de nouvelles classes de dangers,
- modification des critères et seuils de classification et/ou des méthodes d'évaluation.

1.3 OBJECTIF DU PRESENT RAPPORT

L'objectif de l'opération A du programme DRA-83 « SGH et dangers physiques » est de disposer d'un document de comparaison entre l'évaluation des propriétés physiques selon les méthodes CE préexistantes et celles prévues par le règlement CLP, issues le plus souvent des méthodes ONU pour le transport des marchandises dangereuses.

16 fiches d'analyse comparative correspondant aux 16 classes de dangers physiques ont été rédigées et transmises au MEEDDAT en 2008 et 2009. Leur objectif est de mettre en évidence les modifications engendrées par l'entrée en vigueur du règlement CLP.

Le présent rapport vise à présenter et rassembler ces 16 fiches.

³ Manuel d'épreuves et de critères, ST/SG/AC.10/11/Rev 4

2. PRESENTATION DES FICHES D'ANALYSE COMPARATIVE

Les 16 fiches d'analyse comparative figurent en annexe au présent rapport.

Dans chaque fiche, les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP sont comparés avec ceux utilisés jusqu'alors pour le danger physique considéré. L'impact sur la classification est ainsi mis en évidence.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

Le plan retenu pour leur élaboration est précisé ci-dessous :

- I. Classification issue de la directive 67/548/CEE
- II. Classification selon le règlement CLP
- III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation
- IV. Classement selon la réglementation des IC
- V. Impact potentiel du changement de classification
- VI. Exemples

Ces fiches s'appuient sur la version du règlement CLP n°1272/2008 publiée au Journal officiel de l'Union européenne le 31 décembre 2008.

3. SYNTHESE

Le règlement CLP est un outil essentiel pour la mise en œuvre du règlement REACH. Il modifie sensiblement les règles en matière de classification et d'étiquetage des substances et mélanges et permettra de répondre à l'obligation d'information sur les dangers présentés par les produits chimiques pour leur mise sur le marché.

Ceci concerne tout le cycle de vie des produits chimiques dangereux et donc également tous les acteurs de ce cycle de vie (producteurs, utilisateurs, autorités compétentes, services de secours, ...).

Les classes de dangers physiques peuvent être réparties en trois groupes, en fonction des évolutions engendrées par l'application du règlement CLP, comme l'indique le tableau suivant.

Nouvelles classes de danger		gaz sous pression
		substances et mélanges auto-réactifs
		matières corrosives pour les métaux
Nouvelles classes de danger, mais pour lesquelles les dangers étaient déjà pris en compte dans d'autres classes		aérosols inflammables
		substances et mélanges auto-échauffants
		peroxydes organiques
Classes de danger déjà existantes dans le système préexistant, mais pour lesquelles les procédures, critères ou seuils de classification sont plus ou moins modifiés	différences importantes	substances, mélanges et objets explosibles
		solides comburants
	similitudes	gaz inflammables
		gaz comburants
		liquides inflammables
		solides inflammables
		substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables
	strictement identiques	liquides pyrophoriques
		solides pyrophoriques

Tableau 2 : Répartition des classes de dangers physiques du règlement CLP, en fonction des modifications introduites par rapport au système préexistant

Le système préexistant s'appuyait uniquement sur les propriétés intrinsèques des substances et préparations, alors que le règlement CLP, pour certaines classes de dangers physiques, tient compte de l'emballage. Ceci constitue également une différence importante entre les deux référentiels étudiés.

4. CONCLUSION

Dans le cadre du programme de l'opération A du programme DRA-83 « SGH et dangers physiques », l'INERIS a étudié les méthodes d'évaluation des propriétés physiques selon les méthodes CE préexistantes d'une part, et selon le règlement CLP d'autre part, afin de mettre en évidence les modifications engendrées par l'application de ce règlement.

Ce travail a donné lieu notamment à l'élaboration d'une fiche d'analyse comparative pour chacune des 16 classes de dangers physiques définies dans le règlement CLP.

Ces 16 fiches ont été soumises à un processus de relecture et de validation externe à l'INERIS, par des organismes compétents, afin de garantir leur pertinence et leur exhaustivité. Le nom de l'organisme sélectionné pour cette tâche est précisé sur la première page de chacune des fiches.

Ces fiches sont destinées à être diffusées par l'intermédiaire du site internet de l'INERIS au sein d'une rubrique dédiée au règlement CLP, à destination des industriels et du grand public, ainsi que par l'intermédiaire de PRIMARISK à l'intention des Inspecteurs des Installations Classées.

5. **BIBLIOGRAPHIE**

- Directive 67/548/CEE du Conseil du 27 juin 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses
- Directive 1999/45/CE du 31 mai 1999, relative au rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses
- Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n°1907/2006
- Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH)
- Quatrième édition révisée des recommandations des Nations Unies relatives au transport des marchandises dangereuses – Manuel d'épreuves et de critères – réf. ST/SG/AC.10/11/Rev. 4, 2003
- Quinzième édition révisée des recommandations des Nations Unies relatives au transport des marchandises dangereuses – Règlement type – réf. ST/SG/AC.10/1/Rev. 15, 2003
- Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route, ECE/TRANS/202, 2008

6. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Fiche « substances, mélanges et objets explosibles »	21 A4
Annexe 2	Fiche « gaz inflammables »	16 A4
Annexe 3	Fiche « aérosols inflammables »	9 A4
Annexe 4	Fiche « gaz comburants »	14 A4
Annexe 5	Fiche « gaz sous pression »	9 A4
Annexe 6	Fiche « liquides inflammables »	15 A4
Annexe 7	Fiche « solides inflammables »	11 A4
Annexe 8	Fiche « substances et mélanges auto-réactifs »	14 A4
Annexe 9	Fiche « liquides pyrophoriques »	8 A4
Annexe 10	Fiche « solides pyrophoriques »	9 A4
Annexe 11	Fiche « substances et mélanges auto-échauffants »	9 A4
Annexe 12	Fiche « substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables »	8 A4
Annexe 13	Fiche « liquides comburants »	9 A4
Annexe 14	Fiche « solides comburants »	13 A4
Annexe 15	Fiche « peroxydes organiques »	15 A4
Annexe 16	Fiche « substances et mélanges corrosif pour les métaux »	9 A4

ANNEXE 1

FICHE « SUBSTANCES MELANGES ET OBJETS
EXPLOSIBLES »

Validation externe : *Canadian Explosives Research Laboratory (CERL), Ottawa, Canada*

FICHE DES SUBSTANCES, MELANGES ET OBJETS EXPLOSIBLES

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des substances et préparations explosibles selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence à l'article 2.2.1 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les substances et préparations sont classées comme explosibles en fonction des résultats obtenus au moyen de la méthode d'essai A.14 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008² et dans la mesure où elles sont explosibles sous leur forme commercialisée.

Cette méthode permet de déterminer si une substance solide ou pâteuse présente un danger d'explosion lorsqu'elle est soumise à l'effet d'une flamme (sensibilité thermique), à un choc ou à une friction (sensibilité aux stimulations mécaniques), et si une substance liquide présente un danger d'explosion lorsqu'il est soumis à l'effet d'une flamme ou d'un choc.

Elle détermine les dangers intrinsèques de la substance pour le risque d'explosion à partir de trois essais :

- essai de sensibilité thermique (au chauffage sous confinement/test de Koenen),
- essai de sensibilité mécanique (au choc),
- essai de sensibilité mécanique (à la friction).

Lorsque le résultat de l'un de ces trois essais est positif, la substance ou la préparation soumise à la méthode d'essai A.14 est considérée comme explosible et affectée du symbole de danger « E », de l'indication de danger « Explosif » et des phrases de risques « R2 » : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition ou « R3 » : Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.

La phrase de risque R3 s'applique aux substances et préparations particulièrement sensibles telles que, par exemple, les sels de l'acide picrique, le tétra nitrate de pentaérythritol (penthrite).



E - Explosif

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

Des phrases de risque complémentaires concernant des substances et préparations explosibles particulières peuvent être attribuées :

- « R1 : Explosif à l'état sec ». Substances et préparations explosibles mises sur le marché en solution ou sous forme humide, par exemple la nitrocellulose contenant plus de 12,6% d'azote.
- « R44 : Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée » : s'applique aux substances et préparations qui ne sont pas en elles-mêmes classées comme explosibles mais qui peuvent néanmoins présenter en pratique des propriétés explosives lorsqu'elles sont chauffées dans une ambiance suffisamment confinée. Ainsi, certaines substances qui se décomposeraient d'une manière explosive si elles étaient chauffées dans un récipient en acier ne présentent pas cette caractéristique lorsqu'elles sont chauffées dans des récipients moins résistants. Par exemple, le 4,6 dinitro-o crésol.

Les phrases de risque R1 ou R44 ne sont toutefois pas associées obligatoirement à R2 et/ou R3.

Présélection

Il n'est pas nécessaire d'effectuer les essais lorsque les informations disponibles, d'ordre thermodynamique (par exemple : chaleur de formation, chaleur de décomposition) ou structural (absence de certains groupes réactifs dans la formule développée), montrent que la substance n'est, sans aucun doute, pas susceptible de se décomposer rapidement en libérant des gaz ou de la chaleur (à savoir, que ce matériau ne présente aucun risque d'explosion). Il est inutile de réaliser un essai de sensibilité mécanique à la friction pour les liquides.

Note : L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004³ prévoit notamment que la détermination des propriétés explosives d'une préparation n'est pas nécessaire si :

- aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
- en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des législations des législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses

II. Classification des substances et mélanges explosibles selon le règlement CLP

II.1 Définition

La classe des explosibles comprend les substances, mélanges explosibles et les objets explosibles (à l'exception des engins contenant des substances ou mélanges explosibles en quantité ou d'une nature telle que leur allumage ou leur amorçage involontaire ou accidentel ne cause aucun effet de projection, effet incendiaire, fumigène, calorifique ou sonore intense extérieur à l'engin) ainsi que les substances, mélanges et objets qui sont fabriqués en vue de produire un effet pratique par explosion ou pyrotechnique.

Par «substance ou mélange explosible», on entend une substance ou un mélange de substances solide ou liquide qui est en soi susceptible, par réaction chimique, de dégager des gaz à une température, une pression et une vitesse telles qu'il en résulte des dégâts dans la zone environnante. Les substances pyrotechniques sont incluses dans cette définition, même si elles ne dégagent pas de gaz.

Par «objet explosible», on entend un objet contenant une ou plusieurs substances explosibles ou un ou plusieurs mélanges de ces substances.

Par «explosible instable», on entend une substance explosible ou un mélange explosible thermiquement instable et/ou trop sensible pour une manipulation, un transport et une utilisation normaux.

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.1 : Explosibles.

II.2 Critères de classification

Les substances, mélanges et objets explosibles sont classés comme :

- explosibles instables,
- explosibles affectés à l'une des six divisions 1.1 à 1.6 en fonction du type de danger qu'ils représentent sur la base des méthodes d'essais (Séries 1 à 8) décrites dans la première partie des Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies.

Les critères de classification dans les six divisions définies dans le règlement CLP sont identiques à ceux retenus par les méthodes des séries 1 à 8 pour la classification relative au transport des marchandises dangereuses des produits de la classe 1. Il y a donc équivalence entre les divisions du règlement CLP et celles de la réglementation TMD.

Tableau 2.1.1

Critères applicables aux explosibles

Catégorie	Critères
Explosibles instables ou explosibles des divisions 1.1 à 1.6	<p>Pour les explosibles des divisions 1.1 à 1.6, les essais de base ci-après doivent être effectués:</p> <p>Explosibilité: selon les essais de la série 2 décrits dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, section 12. Les explosibles intentionnels ⁽¹⁾ ne sont pas soumis aux essais de la série 2 des Nations unies.</p> <p>Sensibilité: selon les essais de la série 3 décrits dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, section 13.</p> <p>Stabilité thermique: selon l'essai 3 c) décrit dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, sous-section 13.6.1.</p> <p>D'autres essais sont nécessaires pour affecter les explosibles à la division appropriée.</p>
<p>⁽¹⁾ On entend par «explosifs intentionnels» les substances, mélanges et objets fabriqués en vue de produire un effet pratique par explosion ou par effet pyrotechnique.</p>	

Remarque 1 : pour cette classe « explosibles », le terme « catégorie » n'existe pas mais le terme « division de danger » est utilisé ; cette terminologie provient de la réglementation relative au transport des marchandises dangereuses.

Remarque 2 : les explosibles non emballés ou réemballés dans des emballages autres que l'emballage initial ou un emballage similaire doivent être soumis à de nouveaux essais pour leur attribuer la division de danger 1.1 à 1.6 adéquate avec le symbole, la mention d'avertissement et/ou la mention de danger correspondante. En attendant la réalisation de cette procédure, ils portent les éléments d'emballage correspondant à la division 1.1, à savoir :

- le symbole : bombe explosant,
- la mention d'avertissement : «Danger»,
- la mention de danger : «Explosif ; danger d'explosion en masse».

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés explosives, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

La procédure de classification permet de classer les explosibles soit parmi les explosifs instables soit dans l'une des 6 divisions de cette classe.

Les divisions de 1.1 à 1.6 sont numérotées par gravité de danger décroissant :

- division 1.1 : substance, mélange ou objet pouvant présenter un danger d'explosion en masse,
- division 1.2 : substance, mélange ou objet pouvant présenter un danger de projection sans danger d'explosion en masse,
- division 1.3 : substance, mélange ou objet pouvant présenter un danger d'incendie avec un danger mineur d'effets de souffle ou de projection ou des deux, sans danger d'explosion en masse,
- division 1.4 : substance, mélange ou objet pouvant présenter un danger d'incendie ou de projection mais pas de danger notable d'explosion,
- division 1.5 : substance ou mélange très peu sensible pouvant présenter un danger d'explosion en masse en cas d'incendie,
- division 1.6 : objet très peu sensible ne présentant pas de danger d'explosion en masse.

La procédure de classification des explosibles est très complexe et s'effectue en trois étapes à partir des essais des séries 1 à 8 définies pour la classification relative au transport des marchandises dangereuses de la classe 1 (cf. annexe I, diagramme de décision d'ensemble-Figure 2.1.1).

La 1^{ère} étape consiste à déterminer s'ils ont des propriétés explosibles (épreuves de la série 1) ou s'ils doivent être classés comme explosifs instables. La sensibilité thermique (test de Koenen), la sensibilité à une onde de choc et la propagation de la détonation, la propagation de la déflagration sous confinement sont testées.

La 2^{ème} étape est une **procédure d'acceptation temporaire** : il s'agit de déterminer s'ils relèvent effectivement de la classe 1 (épreuves des séries 2 à 4) et vérifier que leur stabilité et sensibilité sont acceptables. Les mêmes tests que ceux de la série 1 sont réalisés dans la série 2 mais avec des critères moins sévères.

La 3^{ème} étape est l'**affectation à une division** : si la substance, mélange ou objet n'est pas caractérisée comme explosif instable et est provisoirement acceptée dans la classe des explosibles, il s'agit de les affecter à une division de danger particulière (épreuves des séries 5 à 7) : les dangers d'explosion en masse, de projections et d'incendies sont testés sur les substances, mélanges et objets **emballés pour le transport**.

Ces différentes étapes sont décrites dans les diagrammes de décision de l'annexe I (figures 2.1.2, 2.1.3 et 2.1.4).

Remarque : les épreuves de la série 8 permettent d'évaluer si une substance ou un mélange candidat pour la classe «émulsion, suspension ou gel de nitrate d'ammonium, servant à la fabrication d'explosibles de mine (ENA)» est suffisamment insensible pour être classée comme liquide comburant ou comme matière solide comburante.

Dans cette procédure, la stabilité thermique et la sensibilité mécanique au choc (ou impact) et à la friction sont testées lors des essais de la série 3, alors que la substance peut être exclue de la classe des explosibles à partir des tests de la série 1 ou 2. Notons que la classification dépend de l'emballage de la substance, mélange ou objet.

Présélection

Le règlement CLP prévoit qu'il n'y a pas lieu d'appliquer la procédure de classification :

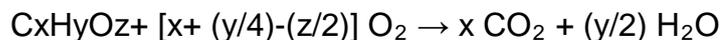
- s'il n'y a pas, dans la molécule, de groupes chimiques associés à des propriétés explosives ; des exemples de tels groupes sont donnés dans le tableau suivant⁴ :

Structure	Exemples
C-C insaturés	Acétylènes, acétylides, diènes-1,2
C-métal, N-métal	Réactifs de 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 fluoramines
O-halogène	Chlorates, perchlorates et composés iodylés

Tableau A.6.1 : Exemple de groupes chimiques dont la présence indique des propriétés explosives dans les matières organiques

- si la substance comporte des groupes chimiques ayant des propriétés explosibles et contenant de l'oxygène, mais que le bilan oxygène calculé est inférieur à -200.

Le bilan oxygène s'obtient au moyen de la réaction ci-dessous :



à l'aide de la formule :

$$\text{bilan oxygène} = -1600 [2x + (y/2) - z] / \text{poids moléculaire.}$$

- si la substance organique ou le mélange homogène de substances organiques comporte des groupes chimiques possédant des propriétés explosibles, mais que l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 500 J/g et que la température initiale de décomposition exothermique est inférieure à 500°C. L'énergie de décomposition exothermique peut être déterminée par une analyse calorimétrique appropriée ; ou

⁴ Tableau A6.1 de l'appendice 6 des Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies

- si, pour les mélanges de substances comburantes inorganiques avec une ou plusieurs matières organiques, la concentration de substance comburante inorganique est :
 - inférieure à 15 %, en masse, dans le cas d'une substance comburante des catégories 1 ou 2 ;
 - inférieure à 30 %, en masse, dans le cas d'une substance comburante de la catégorie 3.

D'autre part, si l'énergie de décomposition exothermique des substances organiques est inférieure à 800 J/g, il n'est pas nécessaire d'exécuter l'essai d'amorçage de la détonation de la série 1, type a), ni l'essai de sensibilité à l'onde de choc de la série 2, type a).

Les éléments d'étiquetage des explosibles sont résumés dans le tableau de la page suivante.

Tableau 2.1.2
Éléments d'étiquetage pour les explosibles

Classification	Explosible instable	Division 1.1	Division 1.2	Division 1.3	Division 1.4	Division 1.5	Division 1.6
Pictogrammes SGH							
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Danger	Danger	Attention	Danger	Pas de mention d'avertissement
Mention de danger	H200: Explosif instable	H201: Explosif; danger d'explosion en masse	H202: Explosif; danger sérieux de projection	H203: Explosif; danger d'incendie, d'effet de souffle ou de projection	H204: Danger d'incendie ou de projection	H205: Danger d'explosion en masse en cas d'incendie	Pas de mention de danger
Conseil de prudence Prévention	P201 P202 P281	P210 P230 P240 P250 P280	P210 P230 P240 P250 P280	P210 P230 P240 P250 P280	P210 P240 P250 P280	P210 P230 P240 P250 P280	Pas de conseil de prudence
Conseil de prudence Intervention	P372 P373 P380	P370+P380 P372 P373	P370+P380 P372 P373	P370+P380 P372 P373	P370+P380 P372 P373	P370+P380 P372 P373	Pas de conseil de prudence
Conseil de prudence Stockage	P401	P401	P401	P401	P401	P401	Pas de conseil de prudence
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501	P501	P501	P501	Pas de conseil de prudence

P201 : Se procurer les instructions avant l'utilisation.

P202 : Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les précautions de sécurité.

P281 : Utiliser l'équipement de protection individuel requis.

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P230 : Maintenir humidifié avec ...

P240 : Mise à la terre/liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception.

P250 : Éviter les abrasions/les chocs/.../les frottements.

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

P372 : Risque d'explosion en cas d'incendie.

P373 : NE PAS combattre l'incendie lorsque le feu atteint les explosifs.

P380 : Évacuer la zone.

P370 + P380 : En cas d'incendie: évacuer la zone.

P401 : Stocker ...

P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.1 : Explosibles.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogrammes, phrases de risque, mention d'avertissement et mention de danger	 E - Explosif R2 ou R3	 Explosible instable : Danger (H200) div.1.1: Danger (H201) div.1.2 : Danger (H202) div.1.3 : Danger (H203) div.1.4 : Attention (H204) ou sans pictogramme div 1.5 : Danger (H205) div 1.6 (sans mention d'avertissement ni mention de danger)
Critères et méthodes	<p>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.14</p> <p>Classification sur la base de 3 essais relatifs à la propriété intrinsèque d'explosivité</p> <ul style="list-style-type: none"> - sensibilité thermique - sensibilité au choc - sensibilité à la friction <p>1 résultat positif entraîne la classification comme explosible</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD)</p> <p>Tests des séries 1 à 8 du Manuel d'épreuves et de critères ONU</p> <p>Tests du diagramme de décision TMD (annexe I de cette fiche)</p> <p>Séries 1 à 8 de la classe 1</p>
	<p>Présélection + classification sur la base des résultats d'essais</p> <p>Méthodes d'évaluation différentes</p>	

Notes :

- Dans le règlement CLP, les explosibles non emballés ou réemballés dans des emballages autres que l'emballage initial ou un emballage similaire sont soumis à de nouveaux essais.
- Certaines phrases R qui ne sont pas encore couvertes par les classes de danger du GHS ONU sont reprises en tant que mention de danger additionnelle dans le règlement CLP. Il s'agit des mentions de dangers additionnelles européennes EUH001 "Explosif à sec" et EUH044 "Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée" relatives à des propriétés d'explosibilité particulières :

EUH001 s'applique aux substances et mélanges explosibles mis sur le marché, qui sont mouillés avec de l'eau ou des alcools, ou dilués avec d'autres substances pour neutraliser leurs propriétés explosibles.

EUH044 s'applique aux substances et mélanges qui ne sont pas en eux-mêmes classés comme explosibles mais qui peuvent néanmoins présenter en pratique des propriétés explosibles lorsqu'ils sont chauffés dans une ambiance suffisamment confinée. En particulier, des substances qui se décomposent d'une manière explosive si elles sont chauffées dans un récipient en acier ne présentent pas cette caractéristique lorsqu'elles sont chauffées dans des récipients moins résistants.

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les explosibles sont pris en compte dans plusieurs rubriques : 1310, 1311, 1312, 1313, 1320, 1321, 1330, 1331, 1332 ainsi que 1210, 1211, 1212. Ces dernières rubriques sont concernées dans la mesure où certains peroxydes organiques sont explosibles et/ou comburants.

La rubrique substance 13XX est relative aux explosifs et substances explosibles. La rubrique 131X couvre les explosifs, la rubrique 132X les autres substances explosibles. La rubrique 133X est une rubrique relative à une substance désignée dans la nomenclature des IC : le nitrate d'ammonium présentant des propriétés explosibles dans certaines conditions.

1310	Fabrication de poudres et explosifs
1311	Stockage de poudres et explosifs
1312	Emploi d'explosifs à des fins industrielles
1313	Poudres, explosifs et autres produits explosifs
1320	Fabrication de substances et préparations explosibles
1321	Emploi et stockage de substances et préparations explosibles
1330	Stockage de nitrate d'ammonium
1331	Stockage d'engrais solides simples et composés à base de nitrates d'ammonium
1332	Stockage de nitrates d'ammonium ou d'engrais hors spécification
1210	Définition et classification des peroxydes organiques
1211	Fabrication des peroxydes organiques
1212	Emploi et stockage des peroxydes organiques

V. Impact potentiel du changement de classification des explosibles

V.1 Impact des changements de définition des explosibles

La classe des explosibles dans le règlement CLP est beaucoup plus détaillée que dans la réglementation préexistante. En plus des substances et mélanges, cette classe inclut les objets explosifs (tout comme la réglementation relative au transport). Les explosifs instables sont également inclus dans le règlement CLP. Les explosifs non instables sont eux classés en fonction du type de danger qu'ils représentent en 6 divisions de danger (avec les mentions de danger associées).

V.2 Impact des changements des méthodes d'évaluation des explosibles

Les changements de méthodes d'évaluation sont importants. On notera deux changements majeurs :

a) Dans cette procédure, les tests de stabilité thermique et de sensibilité mécanique au choc (ou impact) et à la friction sont testés lors des essais de la série 3 (alors que la substance peut être exclue de la classe des explosibles à partir des tests de la série 1 ou 2). Aussi, certaines substances, par ce logigramme de décision à l'aide des résultats des épreuves, peuvent échapper à la classification des explosibles alors qu'elles présentent des dangers d'explosion intrinsèques qui étaient démontrés lors de la réalisation de l'épreuve CE A.14.

b) Après la procédure d'acceptation préalable dans la classe des explosibles du règlement CLP, les substances, mélanges et objets sont testés en emballage de transport selon le diagramme de décision de la réglementation transport. En effet, les tests de la série 6 sont effectués sur les substances ou mélanges emballés pour le transport. Le type d'emballage peut influencer significativement le résultat de l'essai. Aussi, une substance, mélange ou objet éprouvé lors de ces essais dans un emballage approprié peut donner une réponse « n'est pas un explosible » alors que les résultats des tests des séries précédentes entraînaient des propriétés explosibles de cette substance, mélange ou objet. Ces substances sont alors testées pour d'autres dangers (substances autoréactives et peroxydes organiques). A nouveau, il est donc possible par cette procédure de classification adaptée au transport que certaines substances échappent à la classification des explosibles alors qu'elles présentent des dangers d'explosion intrinsèques. Ceci est le cas par exemple des substances autoréactives et des peroxydes organiques de type C qui sont étiquetés (E ; R2) dans le système préexistant donc des substances explosibles selon l'arrêté du 20 avril 1994 modifié et qui sont étiquetés inflammables selon le règlement CLP (voir exemples des fiches relatives aux substances autoréactives et aux peroxydes organiques, paragraphe VI).

Globalement, beaucoup de substances et mélanges classés E avec les phrases de risque R2 ou R3 seront classés comme explosibles avec la classification CLP. A partir de leur classement au transport, il sera possible de leur affecter la division de danger qui convient. Cependant, un certain nombre de substances et mélanges pourront être classés dans d'autres classes de dangers telles que celles des matières autoréactives, des peroxydes organiques ou des solides comburants.

VI. Exemples

Les modifications introduites par le règlement CLP impliquent qu'il n'existe pas de correspondance entre les phrases de risque R3, R2 de la réglementation CE et les divisions de danger (et les mentions de danger associées) du règlement CLP. Le tableau suivant rassemble :

- d'une part, quelques exemples de substances ou mélanges de la classe des explosibles (soit instables soit de la division 1.1 disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP) et ;
- d'autre part, des substances ou mélanges qui ne sont pas classés ni dans la classe des explosibles ni dans la classe des matières auto-réactives ou peroxydes organiques de type A ou B (c'est-à-dire présentant des propriétés explosibles) alors qu'ils étaient étiquetés E ; R2 ou E ; R3 dans le système préexistant. Seule la note G dans le règlement CLP indique des propriétés explosibles de la substance considérée.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1		Mention de danger additionnelle	Class. selon le décret du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger		
nitroglycerine (sans flegmatisant)	55-63-0	Explosible instable	H200	-	E ; R3
1,3,5-trinitrobenzene	99-35-4	Explosible div 1.1	H201	-	(*) E ; R3
2,4,6-trinitrotoluene (TNT)	118-96-7	Explosible div 1.1	H201	-	E ; R2
nitrocellulose (contenant plus de 12,6% d'azote)	-	Explosible div 1.1 Note T	H201	EUH001	(*) E ; R3
musk xylene	81-15-2	Explosible div 1.1 Note T	H201	-	E ; R2

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1		Mention de danger supplémentaire	Class. selon le décret du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger		
ammonium perchlorate	7790-98-9	Explosible div 1.1 Comburant solide cat.1 Note T	H201 H271		(*) Contenant ≥ 80% de particules < 30 µm E ; R3 O ; R9 (note T)
					(*) Contenant < 80% de particules < 30 µm E ; R2 O ; R9 (note T)
ethyl nitrite	109-95-5	Gaz inf cat.1 Gaz sous pression	H220	-	E ; R2
ammonium dichromate	7789-09-5	Comburant solide cat.2 (****) Note G	H272	-	E ; R2 O ; R8
hydroxyl ammonium chloride	5470-11-1	Corrosif pour les métaux cat.1 Notes G et T	H290	-	(*) E ; R2
C,C'-azodi(formamide)	123-77-3	Pas de danger physique Note G	-	-	(*) E ; R2
4-diméthylamino benzenediazonium 3-carboxy-4-hydroxybenzene sulfonate	-	Autoréactif type C Note T	H242	-	E ; R2
2,2'-diméthyl-2,2'-azodipropionitrile (ADZN)	78-67-1	Autoréactif type C Note T	H242	-	E ; R2 F ; R11

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R3 : Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles
- R9 : Peut exploser en mélange avec des matières combustibles
- R11 : Facilement inflammable

- H200 : Explosif instable
- H201 : Explosif ; danger d'explosion en masse
- H220 : Gaz extrêmement inflammable
- H242 : Peut s'enflammer en cas d'échauffement
- H271 : Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant
- H272 : Peut aggraver un incendie ; comburant
- H290 : Peut être corrosif pour les métaux
- EUH001 : Explosif à l'état sec

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- (*) : classification introduite ou modifiée par le 1^{er} ATP au règlement CLP (règlement CE n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009, modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement CLP).
- La note « T » signifie que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification dans l'entrée figurant dans la troisième partie. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes prévues par l'annexe I, partie 2, du règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément au(x) résultat(s) de l'essai ou des essais effectués. Il y a lieu d'indiquer dans la fiche de données de sécurité les informations pertinentes, y compris une référence au(x) méthode(s) d'essai pertinentes.
- La note « G » signifie que la substance peut être mise sur le marché sous une forme explosible, auquel cas elle doit être évaluée à l'aide de méthodes d'essai appropriées. La classification et l'étiquetage fournis reflètent les propriétés explosibles.
- La mention « **** » signifie que la classification correcte selon le critère des dangers physiques n'a pas pu être établie en raison de l'insuffisance de données pour l'application des critères de classification énoncés dans le règlement SGH. L'entrée peut être rangée dans une catégorie différente (y compris supérieure) ou même dans une classe de danger différente de celles qui sont indiquées. La classification correcte est confirmée par des essais.

Les entrées comportant des dangers physiques qui doivent être confirmées par des essais sont donc signalées par la référence **** au tableau 3.1.

VII. Synthèse pratique

- **La classe des explosibles est étendue dans le règlement CLP aux objets explosibles et aux explosifs instables.**
- **Les substances, mélanges et objets explosibles sont différenciés en fonction du niveau de danger : ils sont soit explosifs instables soit affectés aux divisions de danger 1.1 à 1.6 de la réglementation relative au transport des marchandises dangereuses.**
- La procédure de classification des explosibles du règlement CLP est identique à celle de la réglementation du transport des marchandises dangereuses et est très complexe. Elle s'effectue en suivant 4 diagrammes de décisions.
- **Certaines substances peuvent échapper à la classification explosible** à plusieurs étapes des diagrammes de décision :
 - alors qu'ils présentent des propriétés intrinsèques d'explosion (sensibles à la chaleur, à l'impact ou à la friction) ;
 - du fait des tests réalisés **en emballage de transport** (et que les résultats des tests varient en fonction du type d'emballage).

Ces substances seront alors testées pour leur appartenance à d'autres classes de danger telles que les peroxydes organiques ou les substances autoréactives.

Le changement de méthode va dans le sens d'une classification moins sévère avec le règlement CLP et une perte de l'information relative à l'explosibilité pour l'utilisateur.

ANNEXE I : Procédure de classification des substances, mélanges et objets explosibles dans le Manuel d'épreuves et de critères relatif à la réglementation du Transport des Marchandises Dangereuses (4^{ème} édition révisée, 2003)

Figure 2.1.1

Diagramme d'ensemble de la procédure de classification d'une substance, d'un mélange ou d'un objet dans la classe des explosibles (Classe 1 pour le transport)

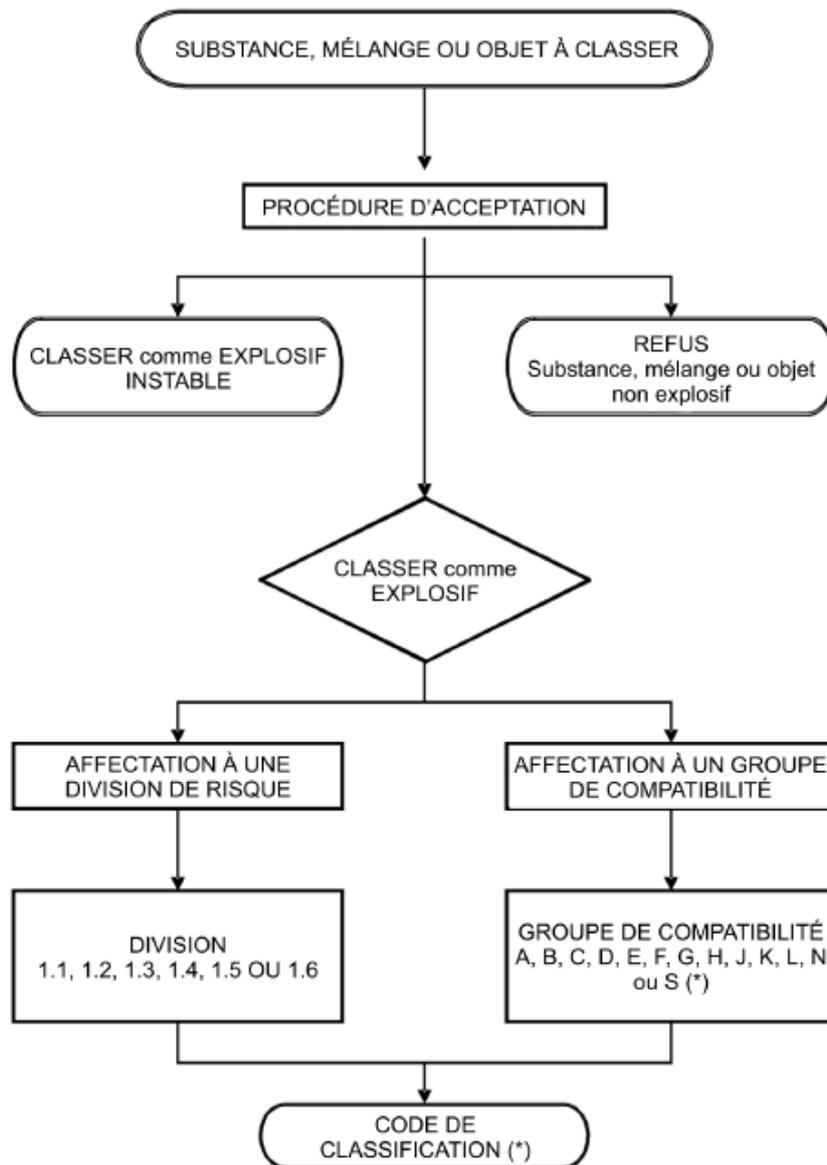
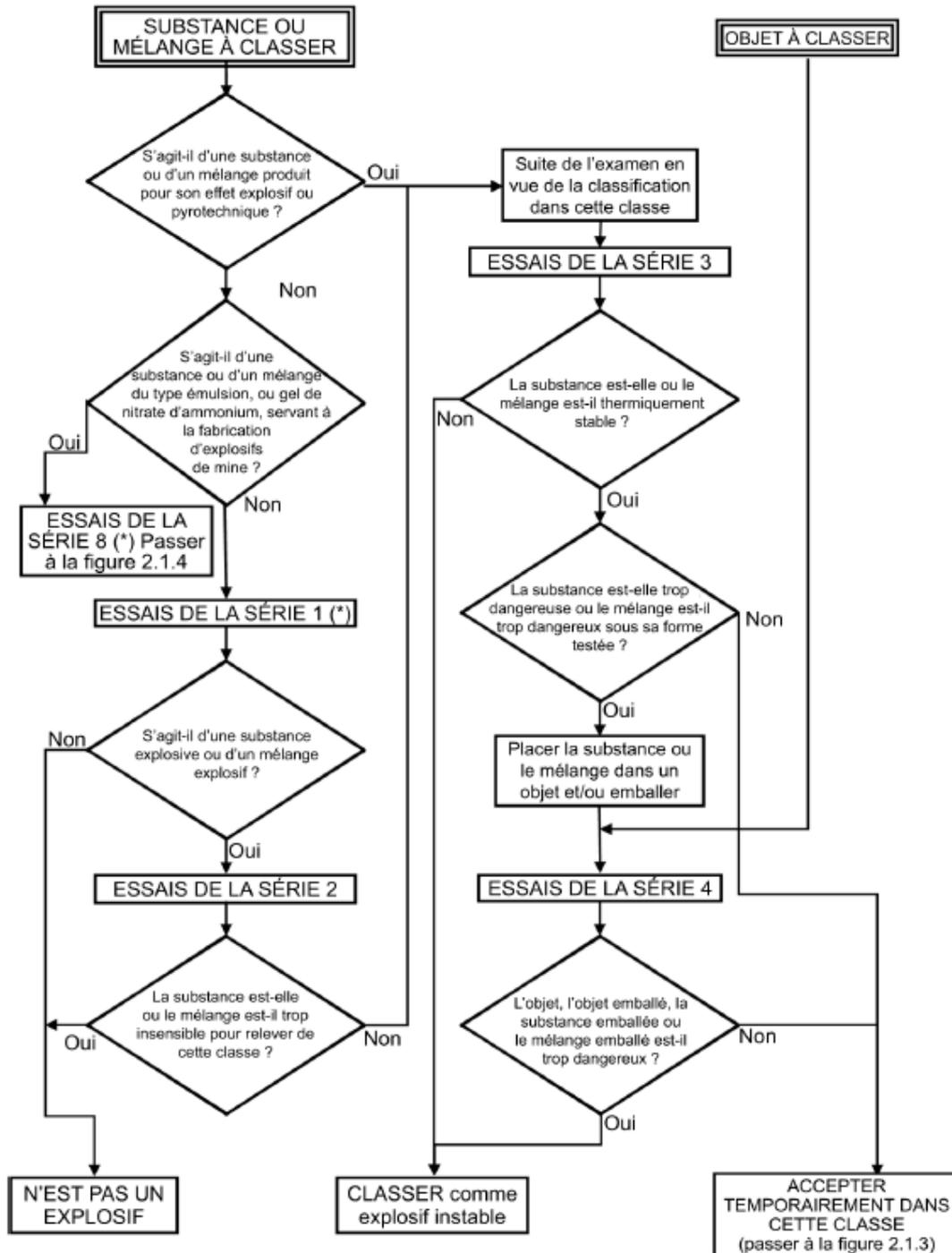


Figure 2.1.2

Procédure d'acceptation temporaire d'une substance, d'un mélange ou d'un objet dans la classe des explosibles
(Classe 1 pour le transport)



(*) Aux fins de la classification, il convient de commencer par les essais de la série 2.

Figure 2.1.3

Procédure d'affectation à une division de la classe des explosibles (Classe 1 pour le transport)

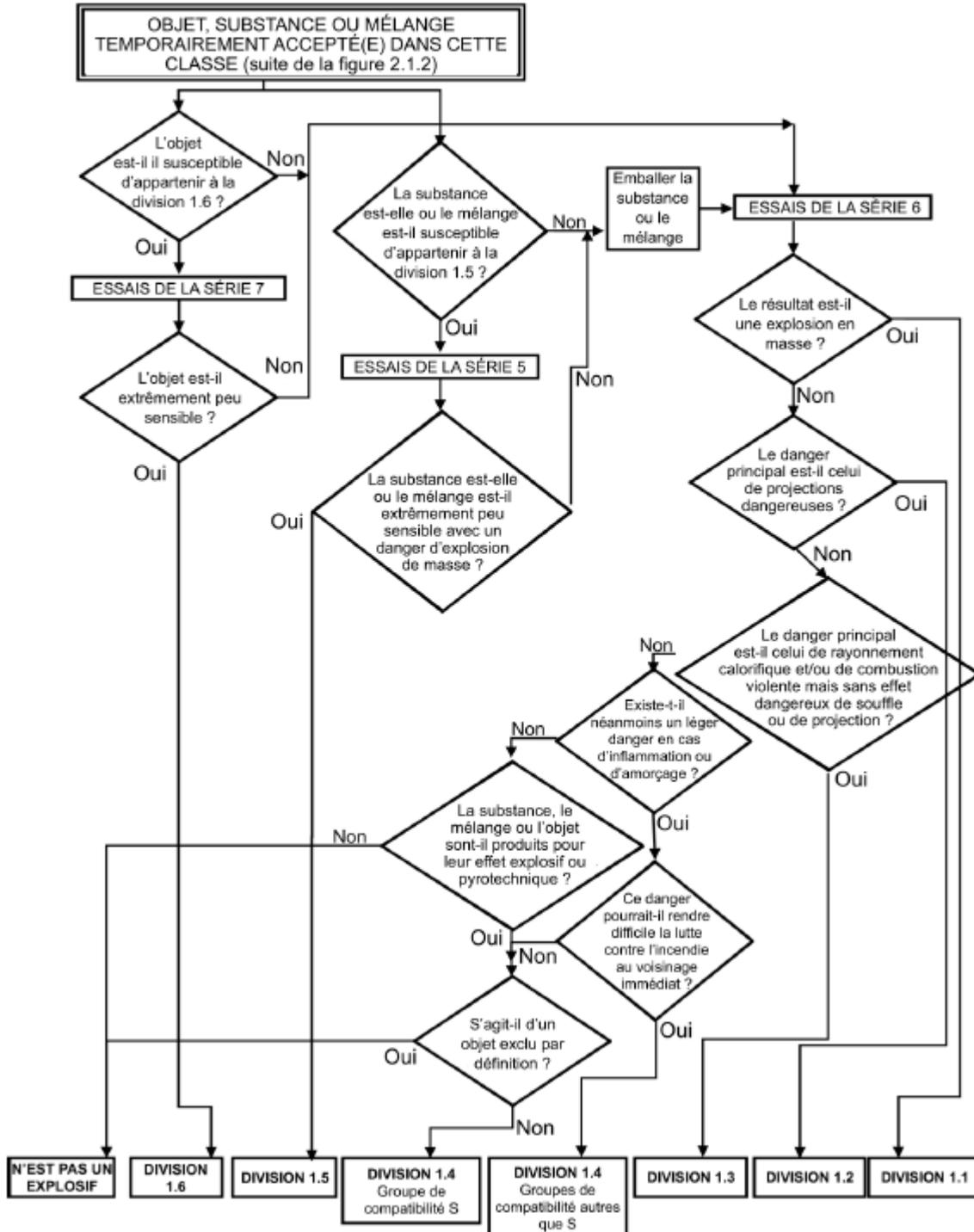
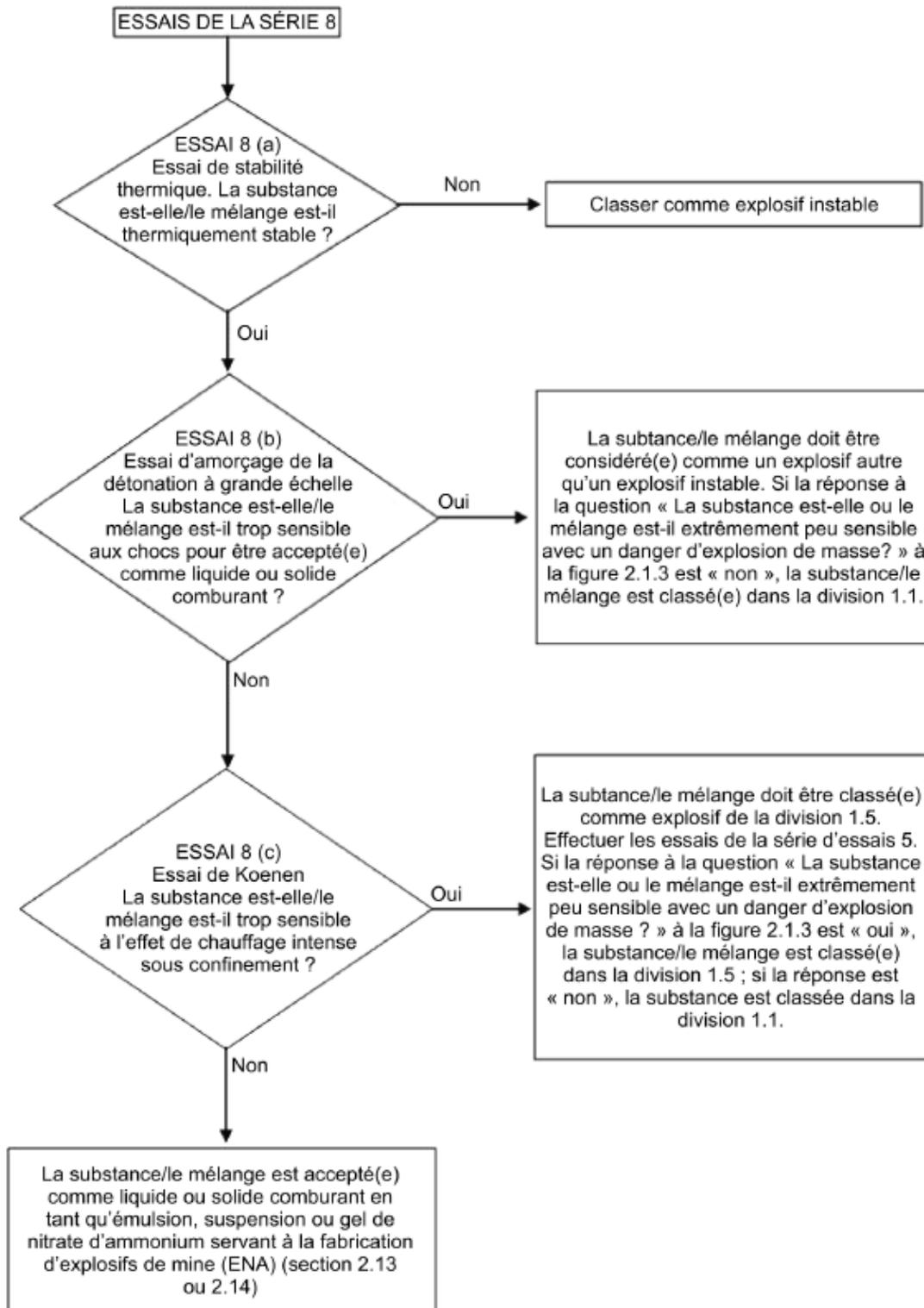


Figure 2.1.4

Procédure pour la classification des émulsions, suspensions ou gels de nitrate d'ammonium



ANNEXE 2

FICHE « GAZ INFLAMMABLES »

Validation externe : *European Industrial Gases Association (EIGA), Bruxelles, Belgique*

FICHE DES GAZ INFLAMMABLES

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des gaz inflammables selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence à l'article 2.2.3 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les substances inflammables à l'état gazeux sont classées comme extrêmement inflammables lorsque, à température et à pression ambiantes, elles sont inflammables à l'air.

Cette classification est établie sur la base du résultat obtenu au moyen de la méthode d'essai A.11 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008². Cette méthode consiste à déterminer si des gaz mélangés à l'air à température ambiante (20 °C environ) et à la pression atmosphérique sont inflammables et, s'ils le sont, dans quel intervalle de concentration. Pour cela, des mélanges contenant des concentrations croissantes de gaz à tester sont exposés à une étincelle électrique et on observe si l'inflammation se produit.

Ceci revient à déterminer le domaine d'explosivité du gaz. Celui-ci, de même que les limites inférieure et supérieure d'explosivité sont définis par³ :

- domaine d'explosivité : domaine de concentration d'une substance inflammable en mélange avec l'air ou un pré-mélange d'air et d'un gaz inerte, à l'intérieur duquel une explosion peut se produire, déterminé dans des conditions d'essai spécifiées (définition adaptée de la norme NF EN 1127-1 : Atmosphères explosives - Prévention de l'explosion et protection contre l'explosion - Partie 1 : notions fondamentales et méthodologie).
- limite inférieure d'explosivité (LIE) : limite inférieure du domaine d'explosivité.
- limite supérieure d'explosivité (LSE) : limite supérieure du domaine d'explosivité.

Note : en anglais, l'expression « limites d'inflammabilité » (« flammability limits ») est aussi utilisée pour désigner ces limites. L'expression « limites d'explosivité » est utilisée ici afin d'assurer l'homogénéité avec le vocabulaire des réglementations qui utilisent désormais cette expression.

Lorsque la propagation de la flamme est observée dans le mélange gaz/air durant l'essai, le gaz est affecté du symbole de danger « F+ », de l'indication de danger « Extrêmement inflammable » et de la phrase de risque R12 : « Extrêmement inflammable ».

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

³ Source : NF EN 1839 : 2004 : Détermination des limites d'explosivité des gaz et vapeurs



F+ - Extrêmement inflammable

En ce qui concerne les préparations gazeuses, l'arrêté du 20 avril 1994 modifié précise comment évaluer leur caractère inflammable par le calcul, par dérogation dans le cas où ces préparations gazeuses sont produites sur commande en petites quantités, (cf. Annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994, Paragraphe 9.1.1.1. Propriétés comburantes, reproduit en annexe I du présent document).

Le principe de la méthode est de comparer la teneur en gaz inflammable du mélange à la « teneur maximale en gaz inflammables qui, dans un mélange contenant de l'azote, donne une composition qui n'est pas inflammable à l'air ». Cette méthode, de même que les coefficients utilisés dans ce calcul sont issus de la norme ISO 10156 : 1996⁴. Ces coefficients sont reproduits en annexe II.

Notes :

- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004⁵ prévoit notamment que la détermination des propriétés extrêmement inflammables d'une préparation n'est pas nécessaire si :
 - aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
 - en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article L. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994⁶. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites à l'annexe V, partie A, de l'arrêté du 20 avril 1994, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁷.

⁴ ISO 10156 : 1996 ; Gaz et mélanges de gaz – Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie des robinets. Une révision de cette norme est actuellement en cours (Pr ISO 10156 : 2008).

⁵ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des législations des législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses

⁶ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

⁷ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

II. Classification des gaz inflammables selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « gaz inflammable », on entend un gaz ou un mélange de gaz ayant un domaine d'explosivité en mélange avec l'air à 20 °C et à une pression normale de 101.3 kPa.

Référence : Règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.2 : Gaz inflammables.

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme des gaz inflammables sur la base de la valeur de leur limite inférieure d'explosivité (LIE) d'une part et de l'étendue de leur domaine d'explosivité d'autre part.

Note : Les limites inférieures et supérieures d'explosivité sont données dans l'air à 20°C et à une pression normale de 101.3 kPa.

L'inflammabilité des substances est déterminée par des essais.

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés inflammables, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

Dans le cas des mélanges, lorsque les données disponibles sont suffisantes, l'inflammabilité est déterminée par calcul, conformément à la norme ISO 10156 citée ci-dessus. Un exemple de calcul figure en annexe III. Si les données nécessaires ne sont pas disponibles, le règlement CLP prévoit de recourir à la détermination expérimentale des limites d'explosivité au moyen de la norme EN 1839 précitée.

Note : Les recommandations ONU relatives au transport des marchandises dangereuses se réfèrent également à la norme ISO 10156 précitée pour le calcul des limites d'explosivité ainsi que pour leur détermination expérimentale.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Un gaz inflammable est classé dans l'une des deux catégories (catégories 1 et 2) de cette classe selon les règles du tableau suivant.

Catégorie 1	Catégorie 2
limite inférieure d'explosivité (LIE) \leq 13 % vol. ou domaine d'explosivité \geq 12% vol.	domaine d'explosivité non nul, et critères de la catégorie 1 non satisfaits.

Les règles de classement dans la catégorie 1 des gaz inflammables sont strictement identiques à celles retenues dans les recommandations ONU relatives au transport des marchandises dangereuses. En revanche, le règlement CLP prend en compte également, dans la catégorie 2, les gaz ne vérifiant pas ces règles, mais pour lesquels un domaine d'explosivité existe.

Les éléments d'étiquetage des gaz inflammables sont résumés dans le tableau de la page suivante.

Tableau 2.2.2

Éléments d'étiquetage pour les gaz inflammables

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2
Pictogramme SGH		Pas de pictogramme
Mention d'avertissement	Danger	Attention
Mention de danger	H220: Gaz extrêmement inflammable	H221: Gaz inflammable
Conseil de prudence Prévention	P210	P210
Conseil de prudence Intervention	P377 P381	P377 P381
Conseil de prudence Stockage	P403	P403
Conseil de prudence Élimination		

Source : Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.2 : Gaz inflammables.

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P377 : Fuite de gaz enflammé : Ne pas éteindre, sauf si la fuite peut être arrêtée sans risque.

P381 : Eliminer toutes les sources d'ignition si cela est faisable sans danger.

P403 : Stocker dans un endroit bien ventilé.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP	
Pictogrammes, phrase de risque, mentions d'avertissement et mentions de danger	 F+ - Extrêmement inflammable R12	 Catégorie 1 : Danger H20	 Catégorie 2 : Attention H21
Critères et méthodes	Règlement (CE) n°440/2008, Méthode A.11 Dérogation dans le cas des préparations : calcul (norme ISO 10156) Domaine d'explosivité non nul	Règlement CLP (idem TMD) Dans le cas des mélanges, essais (norme EN 1839) ou calcul (norme ISO 10156) Limite inférieure d'explosivité (LIE) ≤ 13 % vol. ou domaine d'explosivité ≥ 12 % vol.	Règlement CLP (inexistant dans le TMD) Dans le cas des mélanges, essais (norme EN 1839) ou calcul (norme ISO 10156) Domaine d'explosivité non nul, et critères de la catégorie 1 non satisfaits
	Classification sur la base de résultats d'essais (ou calcul pour les préparations, par dérogation)	Classification sur la base de résultats d'essais (ou calcul pour les mélanges)	
	Critères de classification et méthodes d'essai non identiques		

Notes :

- La norme EN 1839 diffère sensiblement de la méthode CE A.11, en ce qui concerne l'appareillage et la méthode d'essai. En effet, la première admet deux méthodes expérimentales, le tube (observation de la flamme) et la bombe (mesure de la pression), alors que la seconde ne reconnaît que le tube, dont les caractéristiques géométriques sont d'ailleurs différentes. De plus, les sources d'inflammation décrites ne sont pas identiques.
- Il convient de signaler que, dans la pratique, la détermination expérimentale des limites d'explosivité est le plus souvent réalisée suivant la norme EN 1839. Le domaine d'explosivité obtenu au moyen de cette dernière norme peut être, dans le cas de certains gaz, plus étendu (LIE plus basse et LSE plus élevée) que dans le cas de la méthode CE A.11.
 Toutefois, les limites d'explosivité des gaz et vapeurs sont en général bien documentées dans la littérature et il n'est donc en général pas nécessaire de recourir à leur détermination expérimentale.
- La norme ISO 10156, en plus de présenter une méthode de calcul pour les mélanges de gaz inflammables et de gaz inertes, définit également une méthode de calcul pour les mélanges de gaz inflammables, comburant et inertes.

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les gaz inflammables sont pris en compte dans les rubriques 141X. Il existe également plusieurs rubriques dédiées à des substances nommément désignées.

1410	Gaz inflammables (fabrication industrielle de) par distillation, pyrogénisation, etc., désulfuration de gaz inflammable à l'exclusion de la production de méthane par traitement des effluents urbains ou des déchets
1411	Gazomètres et réservoirs de gaz comprimés renfermant des gaz inflammables
1412	Gaz inflammables liquéfiés (stockage en réservoirs manufacturés de)
1413	Installations de distribution de gaz naturel ou de biogaz
1414	Gaz inflammables liquéfiés (installation de remplissage ou de distribution de)
1415	Hydrogène (fabrication industrielle de)
1416	Hydrogène (stockage et emploi de l')
1417	Acétylène (fabrication de) par action de l'eau sur le carbure de calcium
1418	Acétylène (stockage ou emploi de l')
1419	Oxyde d'éthylène ou de propylène (fabrication, stockage ou emploi de l')

V. Impact potentiel du changement de classification des substances inflammables à l'état gazeux

V.1 Modifications de la définition

La modification significative concernant la définition des gaz inflammables est l'apparition de deux mentions de danger différentes (H220 – gaz extrêmement inflammable – et H221 – gaz inflammable), alors qu'une seule était disponible dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (R12 – Extrêmement inflammable).

V.2 Impact de la modification de la méthode et des critères de classification

Le seuil induisant la classification de « gaz inflammable » est identique dans les deux systèmes de classification. Il s'agit de l'existence d'un domaine d'explosivité. Ceci implique que **le nombre de substances et mélanges classés « gaz inflammable » sera à priori inchangé.**

En revanche, l'application du règlement CLP permet une distinction entre les deux catégories de danger, ce que ne permet pas le système de classification préexistant.

La méthode préconisée par le règlement CLP est différente de celle qui devait être appliquée jusqu'alors. Son application peut conduire à des domaines d'explosivité plus étendus que dans le cas de l'ancien référentiel. Pour autant, les limites d'explosivité des gaz et vapeurs sont en général bien documentées dans la littérature et il n'est donc en général pas nécessaire de recourir à leur détermination expérimentale. **C'est pourquoi cette nouveauté n'aura que peu d'influence sur le nombre de substances et mélanges classés en « gaz inflammable ».**

VI. Exemples

Bien que le critère de classification dans la classe « gaz inflammable » reste inchangé, l'application du règlement CLP se traduit par l'apparition de deux catégories de danger. Ceci implique qu'il n'existe pas de correspondance directe de la phrase de risque R12 (Extrêmement inflammable) de la réglementation CE avec l'une ou l'autre des catégories de danger 1 et 2 et les mentions de danger H220 et H221. Cependant, des informations peuvent être obtenues à partir de la classification des substances selon les Recommandations relatives au Transport des Marchandises Dangereuses : si le gaz est classé inflammable selon cette réglementation, il est classé dans la catégorie 1 du règlement CLP.

Quelques exemples sont rassemblés dans le tableau suivant.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Hydrogène	1333-74-0	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
Monoxyde de carbone	630-08-0	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
Méthane	74-82-8	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
Ethane	74-84-0	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
Propane	74-98-6	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
Ethylène	74-85-1	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
Propylène	115-07-1	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
But-1-ène	106-98-9	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note C et Note U	H220	-	F+ ; R12
1,3-butadiène	106-99-0	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note D et Note U	H220	-	F+ ; R12
Acétylène	74-86-2	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	EUH006	F+ ; R5-6-12

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Cyclopropane	75-19-4	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
Chloro méthane	74-87-3	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
chloroéthane	75-00-3	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
Chlorure de vinyle	75-01-4	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note D et Note U	H220	-	F+ ; R12
Diméthyléther	115-10-6	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	F+ ; R12
Oxyde d'éthylène	75-21-8	Gaz inflammable cat. 1 Gaz sous pression Note U	H220	-	(*) F+ ; R6-12
Ammoniac	7664-41-7	Gaz inflammable cat. 2 Gaz sous pression Note U	H221	-	R10 ⊗

- R5 : Danger d'explosion sous l'effet de la chaleur
- R6 : Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air
- R10 : Inflammable
- R12 : Extrêmement inflammable
- H220 : Gaz extrêmement inflammable
- H221 : Gaz inflammable
- EUH006 : Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- (*) : classification modifiée par le 1^{er} ATP au règlement CLP (règlement CE n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009, modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement CLP).
- ⊗ signifie qu'il est recommandé d'actualiser les risques physiques de cette substance du tableau 3.2 du règlement CLP lors d'une prochaine adaptation au progrès technique. Tant que ces éléments n'auront pas été actualisés, l'un et l'autre tableau peuvent ne pas être concordants.
- Seul l'ammoniac est classé dans la catégorie 2 de la classe des gaz inflammables.
- La note C précise que certaines substances organiques peuvent être commercialisées soit sous une forme isomérique bien définie, soit sous forme de mélange de plusieurs isomères. Dans ces cas-là, le fournisseur doit préciser sur l'étiquette si la substance est un isomère spécifique ou un mélange d'isomères.
- La note D indique que certaines substances susceptibles de se polymériser ou de se décomposer spontanément sont généralement mises sur le marché sous une forme stabilisée. Cependant, de telles substances sont parfois mises sur le marché sous forme non stabilisée. Dans de tels cas, le fournisseur doit faire figurer sur l'étiquette le nom de la substance, suivi de la mention «non stabilisé(e)».
- La note U signifie que lorsqu'ils sont mis sur le marché, les gaz doivent être classés comme «gaz sous pression» dans l'un des groupes suivants: «gaz comprimé», «gaz liquéfié», «gaz liquéfié réfrigéré» ou «gaz dissous». L'affectation dans un groupe dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et, par conséquent, doit s'effectuer au cas par cas.

En effet, Les mentions de danger H280 et H281, normalement prévues pour les gaz sous pression, n'apparaissent pas dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP.

VII. Synthèse pratique

La méthode d'évaluation des gaz inflammables est modifiée par le règlement CLP. Toutefois, dans la pratique, les données nécessaires à la classification sont disponibles dans la bibliographie. De plus, le seuil de classification dans la classe des « gaz inflammable » est inchangé.

L'effet induit sur le nombre de substances et mélanges classé devrait être limité.

Le règlement CLP permet de différencier les gaz inflammables en fonction du niveau de danger, en introduisant deux catégories.

Annexe I : Reproduction partielle de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

Annexe VI : Critères généraux de classification et d'étiquetage des substances et des préparations dangereuses

9. Cas particuliers : préparations

9.1. Préparations gazeuses (mélanges de gaz)

9.1.1. Evaluation des propriétés physico-chimiques

9.1.1.1. Inflammabilité.

Les propriétés d'inflammabilité de ces préparations sont déterminées conformément à l'article 5 de la directive 1999/45/CE selon les méthodes spécifiées à l'annexe V de la directive 67/548/CEE.

Ces préparations seront classées en fonction des résultats des essais effectués et selon les critères de l'annexe V et ceux du guide de classification.

Toutefois, par dérogation, dans le cas où ces préparations gazeuses sont produites sur commande en petites quantités, l'inflammabilité de ces mélanges gazeux peut être évaluée grâce à la méthode de calcul suivante :

L'expression du mélange de gaz :

$$A_1F_1 + \dots + A_iF_i + \dots + A_nF_n + B_1I_1 + \dots + B_iI_i + \dots + B_pI_p$$

où :

- A_i et B_i sont les fractions molaires ;
- F_i est un gaz inflammable ;
- I_i est un gaz inerte ;
- n est le nombre de gaz inflammables ;
- p est le nombre de gaz inertes ;

peut être transformée sous une forme dans laquelle tous les I_i (gaz inertes) sont exprimés par un équivalent azote, en utilisant un coefficient K_i, et dans laquelle la teneur équivalente en gaz inflammables A'_i s'exprime comme suit :

$$A'_i = A_i \times (100 / (A_i + K_i B_i))$$

En utilisant la valeur de la teneur maximale en gaz inflammables qui, dans un mélange contenant de l'azote, donne une composition qui n'est pas inflammable à l'air (T_{cl}), on peut obtenir l'expression suivante :

$$\sum_i \frac{A'_i}{T_{cl}} \leq 1$$

Le mélange de gaz est inflammable lorsque la valeur de l'expression précitée est supérieure à 1. La préparation est classée extrêmement inflammable et la phrase R 12 est attribuée.

Coefficients d'équivalence (K_i).

Les valeurs des coefficients d'équivalence K_i entre les gaz inertes et l'azote ainsi que les valeurs de la teneur maximale en gaz inflammables (T_{CI}) figurent aux tableaux 1 et 2 de la norme ISO 10156, édition du 15 décembre 1990 (nouvelle édition 1996), relative aux « gaz et mélanges de gaz - détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie de robinets ».

Teneur maximale en gaz inflammables (T_{CI}).

La valeur de la teneur maximale en gaz inflammables (T_{CI}) figure au tableau 2 de la norme ISO 10156.

Lorsque la valeur T_{CI} d'un gaz inflammable ne figure pas dans la norme précitée, on utilisera la limite inférieure d'explosibilité (LIE). S'il n'existe aucune valeur LIE, la valeur T_{CI} sera fixée à 1% en volume.

Remarques :

- l'expression susmentionnée peut être employée pour permettre un étiquetage approprié des préparations gazeuses ; elle ne doit cependant pas être considérée comme une méthode remplaçant l'expérimentation dans la détermination des paramètres techniques de sécurité ;
- par ailleurs, cette expression ne donne aucune information sur la possibilité de préparer ou non en toute sécurité un mélange contenant des gaz comburants. Ces derniers ne sont pas pris en considération dans l'évaluation de l'inflammabilité ;
- l'expression susmentionnée ne donnera des résultats fiables que si les gaz inflammables ne s'influencent pas mutuellement du point de vue de leur inflammabilité. Il faut tenir compte de cet aspect, par exemple avec les hydrocarbures halogénés.

Annexe II : Coefficients d'équivalence et teneur maximale en gaz inflammables

Tableau 2 — Teneur maximale en gaz inflammables, T_{ci} donnant, dans les mélanges avec de l'azote, une composition qui n'est pas inflammable à l'air

Gaz	T_{ci} ¹⁾ %
Hydrogène	5,7
Monoxyde de carbone	20
Méthane	14,3
Éthane	7,6
Éthylène	6
Butanes	5,7
Propane	6
Propylène	6,5
Butènes	5,5
Isobutène	6
Butadiène	4,5
Acétylène	4
Diméthyl-2,2 propane (néopentane, tétraméthylméthane)	4
n-Pentane et isopentane	4
n-Hexane	3,5
n-Heptane	2
n-Octane	1,8
Isooctane (triméthyl-2,2,4 pentane)	1,8
n-Nonane	1,5
n-Décane	1,1
n-Dodécane	1
Cyclopropane	6,8
Cyclohexane	2,5
Benzène	4,2
Toluène	2,1
Méthanol	11
Éthanol	5,6
Acétone	4,5
Diéthyl éther	3,4
Éther diméthylque	3,7
2,2-Diméthyl-butane	2,4
Monométhylamine	6,8
Formiate de méthyle	7
Acétate de méthyle	4,3
Formiate d'éthyle	3,9
Acétate d'éthyle	4,3
Méthyl-isobutyl-cétone	2
Hydrogène sulfuré	5,2
Sulfure de carbone	1,5
Fluorure de méthyle	3,7
Difluoro-1,1 éthylène (R1132a)	6,8
Bromure de vinyle	6,8
Chloro-1 difluoro-1,1 éthane (R142b)	5,5
Fluorure de vinyle	3,2
R143a	5,6

Gaz	T_{ci} ¹⁾ %
Difluoro-1,1 éthane	4,6
R152a	1
Chlorure d'éthyle	4,3
Propadiène	2,1
Méthyle-vinyle éther	2,7
Cyclobutane	2
Méthyl-3 butène-1	1,8
Fluorure d'éthyle	4,3
Chlorure de vinyle	4,5
Cyanogène	7
Arsine	5,6
Diborane	1
Acide cyanhydrique	6,7
Oxysulfure de carbone	14
Nickel carbonyle	1,1
Phosphine	1,2
Monoéthyl-amine	4,8
Diméthyl-amine	3,5
Triméthyl-amine	2,5
Chlorure de méthyle	10
Méthyle-mercaptan	4,7
R1113	10
Tétrafluoro-éthylène	13,7
Bromure de méthyle	16
Méthyl-éthyl-éther	2,5
Plomb tétraéthyle	2,2
Trifluoro-éthylène	13,1
Hydrogène sélénié	1
Méthyle silane	1,4
Silane	1
Monochlorosilane	1
Dichlorosilane	4,5
Germane	1
Oxyde d'éthylène	3,1
Oxyde de propylène	2,0
Éthyl-acétylène	1,8
Méthyl-acétylène	1,4

1) Lorsqu'il a été impossible de trouver la valeur de T_{ci} , une valeur sous-estimée a été prise.

Source : Norme ISO 10156 : 1996 ; Gaz et mélanges de gaz – Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie des robinets

Gas	N ₂	CO ₂	He	Ar	Ne	Kr	Xe	SO ₂	SF ₆	CF ₄	C ₃ F ₈
K_{g}	1	1,5	0,9	0,55	0,7	0,5	0,5	1,5	4	2	1,5

NOTES

1 These data are conservative estimated based on experimental data and experiences within the gas industry.

2 For other non-flammable and non-oxidizing gases containing three atoms or more in their chemical formulae, the coefficient of equivalency $K_{\text{g}} = 1,5$ shall be used. Some types of non-flammable partial halogenated hydrocarbons, e.g. the refrigerant R134a, can react partially with air and oxygen in the presence of flammable gases. For all mixtures containing non flammable partially halogenated hydrocarbons and flammable gases it is not allowed to apply the calculation method if the concentration of the flammable component exceeds 0,25 %.

Source : Norme ISO 10156 : 1996 ; Gaz et mélanges de gaz – Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie des robinets

Annexe III : Exemples d'application de la méthode de calcul

Source : ISO 10156 : 1996 ; Gaz et mélanges de gaz – Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie des robinets

Exemple 1 :

Composition du mélange : **H₂ : 7 % (T_{ci} = 5,7 %)**

CO₂ : 93 % (K_i = 1,5)

Mélange équivalent (on remplace les gaz inertes par leur équivalent en azote) :

7 H₂ + (1,5 * 93) N₂

En ajustant la somme des fractions molaires à 1 :

4,78 % H₂ + 95,22 % N₂

Application de la formule de l'annexe I :

$$\sum A_i/T_{ci} = (4,78 / 5,7) = 0,84$$

0,84 < 1 : Le mélange de gaz n'est pas inflammable dans l'air.

Exemple 2 :

Composition du mélange : **H₂ : 2 % (T_{ci} = 5,7 %)**

CH₄ : 8 % (T_{ci} = 14,3 %)

Ar : 25 % (K_i = 0,5)

He : 65 % (K_i = 0,5)

Mélange équivalent (on remplace les gaz inertes par leur équivalent en azote) :

2 H₂ + 8 CH₄ + (0,5 * 25 + 0,5 * 65) N₂

En ajustant la somme des fractions molaires à 1 :

3,63 % H₂ + 14,54 % CH₄ + 81,81 % N₂

Application de la formule de l'annexe I :

$$\sum A_i/T_{ci} = (3,63 / 5,7) + (14,54 / 14,3) = 1,66$$

1,66 > 1 : Le mélange de gaz est inflammable dans l'air.

ANNEXE 3

FICHE « AEROSOLS INFLAMMABLES »

Validation externe :

Fédération internationale des aérosols (FIA)

Comité français des aérosols (CFA)

FICHE DES AEROSOLS INFLAMMABLES

Les aérosols inflammables constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Un exemple de passage du système de classification préexistant au règlement CLP est ensuite présenté.

I. Classification des aérosols inflammables issue des directives 75/324/CE et 67/548/CEE

I.1 Définition

Au sens du décret 97-106 du 3 février 1997, relatif à la prévention des risques résultant de l'usage des générateurs d'aérosols, on entend par générateur d'aérosol *l'ensemble constitué par un récipient non réutilisable en métal, en verre ou en matière plastique contenant un gaz comprimé, liquéfié ou dissous, avec ou sans liquide, pâte ou poudre, et pourvu d'un dispositif de prélèvement permettant la sortie du contenu sous forme de particules solides ou liquides en suspension dans un gaz, ou sous forme de mousse, de pâte ou de poudre, ou à l'état liquide.*

I.2 Critères de classification et d'étiquetage

L'arrêté du 20 avril 1994¹ ne prévoit pas de catégorie de danger spécifique pour les aérosols inflammables.

Pour autant, le décret 97-106 du 3 février 1997 prévoit que les générateurs d'aérosols contenant des composants inflammables soient munis d'un étiquetage spécifique. En particulier, l'art. 7 de ce décret demande que les indications suivantes figurent sur ces générateurs d'aérosols :

- le symbole de danger « F » ou « F+ », l'indication du danger d'inflammabilité présenté par les substances ou préparations contenues dans le générateur d'aérosol, propulseur inclus, ainsi que les phrases de risque correspondantes (R10 : « Inflammable », R11 : « Facilement inflammable » ou R12 : « Extrêmement inflammable »)²,



F - Facilement inflammable



F+ - Extrêmement inflammable

- les conseils de prudence suivants :
 - Ne pas vaporiser vers une flamme ou un corps incandescent,
 - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles,
 - Ne pas fumer,
 - Conserver hors de la portée des enfants,
- les mots « Usage réservé aux utilisateurs professionnels » lorsqu'il s'agit de générateurs d'aérosols de décoration ou de divertissement.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Les phrases de risques correspondantes sont celles attribuées selon les critères figurant aux points 2.2.3, 2.2.4 ou 2.2.5 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié

Notes :

- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004³ prévoit notamment que la détermination des propriétés extrêmement inflammables, facilement inflammables ou inflammables d'une préparation n'est pas nécessaire si, étant placée sur le marché sous forme d'aérosol, elle satisfait aux dispositions du point c de l'article 4 de l'arrêté du 6 janvier 1978⁴.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article L. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994⁵. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites à l'annexe V, partie A, de l'arrêté du 20 avril 1994, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁶.

II. Classification des aérosols inflammables selon le règlement CLP

II.1 Définition

Les « aérosols » - c'est-à-dire les générateurs d'aérosols - sont des récipients non rechargeables fabriqués en métal, en verre ou en plastique, contenant un gaz comprimé, liquéfié ou dissous sous pression, avec ou sans liquide, pâte ou poudre, munis d'un dispositif de détente permettant d'en expulser le contenu sous forme de particules solides ou liquides en suspension dans un gaz, ou sous forme de mousse, de pâte ou de poudre, ou encore à l'état gazeux.

Les aérosols sont soumis aux procédures de classification relatives aux aérosols inflammables s'ils contiennent un composant quelconque classé comme inflammable, au sens du règlement CLP :

- liquide dont le point d'éclair est inférieur ou égal à 93 °C⁷,
- gaz inflammable,
- matière solide inflammable.

Note : Les substances et mélanges pyrophoriques, auto-échauffants ou hydroréactifs ne sont pas pris en compte dans cette définition, dans la mesure où ils n'entrent pas dans la composition des aérosols.

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des législations des législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses

⁴ Arrêté du 6 janvier 1978, relatif à l'application de la réglementation des appareils à pression aux générateurs d'aérosols, modifié en dernier lieu par l'arrêté du 24 janvier 1995

⁵ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

⁶ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

⁷ Ceci indique que la catégorie 4 des liquides inflammables du SGH, qui n'a pas été prise en compte dans le règlement CLP, est cependant utilisée pour la classification des aérosols inflammables.

Sources :

- *Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.3 : Aérosols inflammables.*
- *Directive 2008/47/CE de la Commission du 8 avril 2008 modifiant la directive 75/324/CEE du Conseil concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux générateurs d'aérosols, en vue de son adaptation au progrès technique [Cette directive n'a pas encore été transposée en droit français].*

Il s'agit d'une nouvelle classe dans le règlement CLP qui reprend la réglementation liée au transport de marchandises dangereuses.

II.2 Critères de classification et d'étiquetage

Les substances ou mélanges sont classés comme des aérosols inflammables en fonction des critères suivants (cf. III Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation) :

- composition en substances inflammables,
- chaleur de combustion,
- éventuellement, résultats de l'essai d'inflammabilité des mousses (pour les mousses d'aérosols) et des essais de distance d'inflammation d'une part et d'inflammation dans un espace clos d'autre part (pour les aérosols vaporisés).

Ces méthodes sont décrites dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, section 31.

Note : Les aérosols qui ne sont pas soumis à la procédure de classification devront être automatiquement classés et étiquetés comme aérosols inflammables de catégorie 1.

Les critères de classification retenus dans le règlement CLP utilisent certains paramètres du code NFPA 30B⁸, en fonction de :

- la proportion massique de gaz inflammable dans le générateur d'aérosol,
- la chaleur de combustion équivalente, calculée à partir de la chaleur de combustion et de la proportion massique de chacun des constituants inflammables.

Ce code rassemble les valeurs de chaleur de combustion des constituants les plus courants des générateurs d'aérosol.

⁸ Manufacture and Storage of Aerosol Products , National Fire Protection Association, Etats-Unis, 1994

Le règlement CLP précise que :

- la « chaleur chimique de combustion » est le produit de la chaleur théorique de combustion et du rendement de la combustion, qui est en général inférieur à 1, et le plus souvent de l'ordre de 0.95,
- pour une préparation d'aérosol contenant plusieurs composants, la chaleur chimique de combustion est la somme des valeurs pondérées des chaleurs de combustion pour les composants individuels,
- les valeurs de la chaleur de combustion peuvent être extraites de la littérature, ou calculées ou déterminées par des essais. Les référentiels suivants sont cités :
 - norme ASTM D 40 : Standard Test Methods for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter,
 - norme EN ISO 13943 : Sécurité au feu – Vocabulaire, 86.1 et 86.3,
 - code NFPA 30 B : Manufacture and Storage of Aerosol Products.

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés inflammables, pour autant que lorsqu'un mélange est mis sur le marché sous forme de générateur d'aérosol, il satisfait à l'article 8, paragraphe 1 bis de la directive 75/324/CE du conseil du 20 mai 1975 concernant le rapprochement des législations des Etats membres concernant les générateurs d'aérosols.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

Les éléments d'étiquetage des aérosols inflammables sont résumés dans le tableau suivant :

Table 2.3.2 Éléments d'étiquetage pour les aérosols inflammables		
Classification	Catégorie 1	Catégorie 2
Pictogrammes SGH		
Mention d'avertissement	Danger	Attention
Mention de danger	H222: Aérosol extrêmement inflammable	H223: Aérosol inflammable
Conseil de prudence Prévention	P210 P211 P251	P210 P211 P251
Conseil de prudence Intervention		
Conseil de prudence Stockage	P410 + P412	P410 + P412
Conseil de prudence Élimination		

P210 : Tenir à l'écart des étincelles/ de la chaleur/ des flammes nues/ des surfaces chaudes. - Ne pas fumer

P211 : Ne pas vaporiser sur une flamme nue ou sur toute autre source d'ignition

P251 : Récipient sous pression : ne pas perforer ni brûler, même après usage

P410 + P412 : Protéger du rayonnement solaire. Ne pas exposer à une température supérieure à 50 °C/122 °F

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.3 : Aérosols inflammables, Tableau 2.3.2

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

Le tableau de la page suivante présente la comparaison des deux systèmes d'évaluation.

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP	
Pictogrammes, phrases de risque, mentions d'avertissement et mentions de danger	 R11 ou R12	 H222 - Catégorie 1 : Danger	 H223 - Catégorie 2 : Attention
Critères et méthodes	<p>Décret 97-106 du 3 février 1997</p> <p>La signalisation du pictogramme, des phrases de risques et des conseils de prudence s'applique dès lors que le générateur d'aérosol contient un constituant classé comme inflammable.</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD)</p> <pre> graph TD Start[L'aérosol contient au maximum 1 % d'éléments inflammables et la chaleur de combustion est < 20 kJ/kg] -- oui --> NonClassé1[Non classé] Start -- non --> Start2[L'aérosol contient au moins 85 % d'éléments inflammables et la chaleur de combustion est ≥ 30 kJ/kg] Start2 -- oui --> Cat1[Catégorie 1] Start2 -- non --> Aerosol[Aérosol vaporisé] Start2 -- non --> Mousse[Mousse d'aérosol] Aerosol --> Test1[Epreuve d'inflammation à distance Inflammation à une distance ≥ 75 cm] Test1 -- oui --> Cat1 Test1 -- non --> Test2[Chaleur de combustion < 20 kJ/kg] Test2 -- oui --> Cat2[Catégorie 2] Test2 -- non --> Test3[Epreuve d'inflammation à distance Inflammation à une distance ≥ 15 cm] Test3 -- oui --> Cat2 Test3 -- non --> Test4[Epreuve d'inflammation dans un espace clos a) Temps équivalent ≤ 300 s/m³, ou b) Densité de déflagration ≤ 300 g/m³] Test4 -- oui --> Cat2 Test4 -- non --> NonClassé2[Non classé] Mousse --> Test5[Epreuve d'inflammation des mousses c) Hauteur de flamme ≥ 20 cm et durée de flamme ≥ 2 s, ou d) Hauteur de flamme ≥ 4 cm et durée de flamme ≥ 7 s] Test5 -- oui --> Cat1 Test5 -- non --> Test6[Epreuve d'inflammation des mousses Hauteur de flamme ≥ 4 cm et durée de flamme ≥ 2 s] Test6 -- oui --> Cat2 Test6 -- non --> NonClassé2 </pre>	
	Classification sur la base de la composition	Classification sur la base de la composition ou sur la base des résultats d'essais	

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les aérosols inflammables sont pris en compte dans les rubriques relatives aux substances inflammables 14XX, en fonction de l'état physique des composants – gaz, liquide, solide. Les rubriques relatives à la fabrication des substances inflammables – 1410 et 1431 – ne sont toutefois pas concernées. La liste des rubriques concernées par les aérosols inflammables est donnée ci-dessous.

1411	Gazomètres et réservoirs de gaz comprimés renfermant des gaz inflammables (à l'exclusion des gaz visés explicitement par d'autres rubriques)
1412	Gaz inflammables liquéfiés (stockage en réservoirs manufacturé de), à l'exception de ceux visés explicitement par d'autres rubriques de la nomenclature : les gaz sont maintenus liquéfiés à une température telle que la pression absolue de la vapeur correspondante n'excède pas 1.5 bar (stockages réfrigérés ou cryogéniques) ou sous pression quelle que soit la température. <i>Cette rubrique est souvent évoquée, bien que les dispositions prévues dans l'arrêté type (Arrêté du 23 août 2005) ne soient pas applicables aux stockages de générateurs d'aérosols</i>
1413	Installations de distribution de gaz naturel ou de biogaz
1414	Gaz inflammables liquéfiés (installations de remplissage ou de distribution de)
1430	Liquides inflammables (définition), à l'exclusion des alcools de bouche, eaux de vie et autres boissons alcoolisées
1432	Liquides inflammables (stockage en réservoirs manufacturés de)
1433	Liquides inflammables (installations de mélange ou d'emploi de)
1450	Solides facilement inflammables à l'exclusion des substances visées explicitement par d'autres rubriques

V. Impact potentiel du changement de classification des aérosols inflammables

La modification principale concerne l'apparition de la classe « aérosols inflammables ». Cette classe de danger est divisée en 2 catégories avec les deux mentions de danger H222 – aérosol extrêmement inflammable – et H223 – aérosol inflammable.

Toutefois, cet impact est modéré puisque les aérosols inflammables étaient déjà étiquetés dans leur grande majorité R12 - extrêmement inflammable. Le danger représenté par les aérosols inflammables était en effet déjà identifié dans le décret 97-106 du 3 février 1997. De plus, les nouveaux critères de classification des aérosols inflammables s'appliquent dans la réglementation relative au transport de marchandises dangereuses.

Le règlement CLP introduit de nouveaux critères de classification, y compris des résultats d'essais. Actuellement, peu de résultats sont disponibles. Il n'est donc pas possible de se prononcer sur le caractère plus ou moins sévère du règlement CLP par rapport à la réglementation en vigueur jusqu'alors. Pour autant, dans la mesure où la classification du système préexistant s'appuyait uniquement sur la composition en substances inflammables, quelles que soient leurs concentrations, il est possible que les résultats d'essai permettent une classification dans une catégorie de danger moins sévère.

Le règlement CLP impose maintenant des critères harmonisés pour ne pas classer un aérosol comme « aérosol inflammable ».

VI. Exemples

Les modifications introduites par le règlement CLP impliquent qu'il n'existe pas de correspondance directe entre l'une ou l'autre des catégories de danger 1 et 2 et la mention de danger H222 ou H223 d'une part avec le système d'étiquetage préexistant d'autre part.

Le tableau 3.1 de l'annexe VI – Classification et étiquetage harmonisé pour certaines substances dangereuses – du règlement CLP ne comporte aucun exemple de classification d'aérosol inflammable. Aussi, les informations relatives à l'exemple qui suit ne peuvent être considérées comme validées par les instances européennes.

Produit	Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon le décret 97-106
	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Déodorant (générateur d'aérosol contenant 42 % de diméthylether, 55 % de butane et/ou propane, 3 % de produit actif)	Aérosol inflammable Cat. 1	H222	-	F+ ; R12

Note : Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.

VII. Synthèse pratique

Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux « aérosols inflammables » avec de nouveaux critères de classification et d'étiquetage. La classification résulte maintenant de la composition, de la chaleur de combustion, ainsi que du résultat d'essais, si approprié.

L'impact de l'introduction de cette nouvelle classe de danger est donc peu important. Ceci n'aura pas d'influence sur le risque associé à l'utilisation des aérosols inflammables.

Le règlement CLP permet de différencier les aérosols inflammables en fonction du niveau de danger, en introduisant deux catégories.

ANNEXE 4

FICHE « GAZ COMBURANTS »

Validation externe : *European Industrial Gases Association (EIGA), Bruxelles, Belgique*

FICHE DES GAZ COMBURANTS

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des liquides comburants selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence à l'article 2.2.2 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les substances et préparations comburantes sont définies sans différencier leur état physique.

Des méthodes expérimentales de caractérisation du caractère comburant sont décrites dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008² pour les solides (méthode d'essai A.17) et pour les liquides (méthode d'essai A.21), mais pas pour les gaz.

En dehors des peroxydes organiques, les substances et préparations comburantes sont affectées du symbole de danger « O », de l'indication de danger « Comburant » et de la phrase de risque R8 : « Favorise l'inflammation des matières combustibles ».



O - Comburant

Bien qu'aucune épreuve ne soit prévue pour les substances gazeuses comburantes, dans le cas des préparations gazeuses, l'arrêté du 20 avril 1994 modifié précise comment évaluer le caractère comburant (cf. Annexe VI, Paragraphe 9.1.1.2. Propriétés comburantes, reproduit en annexe I du présent document). Le principe de la méthode est de comparer le potentiel comburant des gaz dans un mélange au potentiel comburant de l'oxygène dans l'air. Les coefficients utilisés dans ce calcul sont issus de la norme ISO 10156 : 1996³.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

³ ISO 10156 : 1996 ; Gaz et mélanges de gaz – Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie des robinets. Une révision de cette norme est actuellement en cours (Pr ISO 10156 : 2008).

Notes :

- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004⁴ prévoit notamment que la détermination des propriétés comburantes d'une préparation n'est pas nécessaire si :
 - aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
 - en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article L. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994⁵. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites à l'annexe V, partie A, de l'arrêté du 20 avril 1994, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁶.

II. Classification des gaz comburants selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « gaz comburant », on entend tout gaz ou mélange gazeux capable, généralement en fournissant de l'oxygène, de provoquer ou de favoriser la combustion d'autres matières plus que l'air seul ne pourrait le faire.

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.4 : Gaz comburants.

⁴ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des législations des législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses

⁵ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

⁶ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme des gaz comburants sur la base de leur pouvoir comburant. Celui-ci est déterminé expérimentalement ou obtenu par calcul, conformément à la méthode décrite dans la norme ISO 10156 précitée, préconisée par l'arrêté du 20 avril 1994 pour l'évaluation du caractère comburant des préparations gazeuses, ainsi que dans la norme ISO 10156-2⁷.

Le règlement CLP précise sous forme d'une note que le critère de classification retenu est un pouvoir comburant supérieur à 23,5 %.

En ce qui concerne l'évaluation du caractère comburant des gaz et mélanges de gaz, la norme ISO 10156 propose une méthode de calcul (cf. annexe I). Le critère retenu dans la version applicable de cette norme est une concentration équivalente en oxygène ≥ 21 %. Le critère qui apparaît dans le texte révisé de cette norme, en cours d'adoption, est identique à celui du règlement CLP, soit 23,5 %. La méthode de calcul du pouvoir comburant évoluera également avec la mise en application de la version révisée de la norme ISO 10156. Deux exemples d'application des deux méthodes de calcul, actuelle et révisée, sont présentés en annexe III.

La norme ISO 10156-2 reprend cette même méthode en précisant une valeur de coefficient pour quelques gaz particuliers (cf. annexe II) et présente une méthode de détermination expérimentale du caractère comburant. Le principe de cet essai est de rechercher l'inflammabilité ou non de l'éthane dans un mélange de 43 % mol. du gaz à tester pour 57 % mol. d'azote. Ces proportions correspondent à celles du mélange air/azote ne permettant pas d'entretenir la combustion de l'éthane. Une vérification de la proportion de gaz à tester dans le mélange doit être effectuée par chromatographie. Le récipient d'essai à utiliser est sphérique ou cylindrique, de volume au moins égal à 5 l et agité. L'allumage est effectué au moyen d'un fil métallique fusible. La propagation de la combustion est détectée par mesure de pression dans le récipient d'essai. Si une combustion est observée, quelle que soit la concentration en éthane, le gaz à tester est considéré comme plus comburant que l'air. Dans la pratique, il semble toutefois que cette méthode d'essai soit fastidieuse, au regard de la méthode de calcul également disponible.

Le règlement CLP ne se réfère pas au Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU, puisque ce dernier ne prévoit pas de méthode d'épreuve spécifique pour la classification des gaz comburants, mais se réfère également aux deux normes précitées, sans préciser de seuil quantitatif du pouvoir comburant.

Remarque : le règlement ADR⁸ prévoit que les mélanges contenant plus de 21 % d'oxygène en volume doivent être classés comme comburants (cf. Volume I, Partie 2 Classification, Chapitre 2.2 Dispositions particulières aux diverses classes, 2.2.2 Classe 2 Gaz). Ceci devrait évoluer pour adopter le critère de retenu dans le règlement CLP, soit 23.5, qui figure déjà dans la dernière version du Règlement Type pour le Transport des Marchandises Dangereuses.

⁷ ISO 10156 : 2005 ; Bouteilles à gaz - Gaz et mélanges de gaz - Partie 2 : détermination du pouvoir oxydant des gaz et mélanges de gaz toxiques et corrosif. Cette norme a été intégrée dans les normes européennes et françaises et porte la référence NF EN ISO 10156-2 : 2006.

⁸ Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route, 2009

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés comburantes, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Un gaz comburant est classé dans la catégorie unique (catégorie 1) de cette classe s'il répond à la définition citée dans le paragraphe II.1. Les éléments d'étiquetage des gaz comburants sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 2.4.2

Éléments d'étiquetage pour les gaz comburants

Classification	Catégorie 1
Pictogramme SGH	
Classification	Catégorie 1
Mention d'avertissement	Danger
Mention de danger	H270: Peut provoquer ou aggraver un incendie; comburant
Conseil de prudence Prévention	P220 P244
Conseil de prudence Intervention	P370 + P376
Conseil de prudence Stockage	P403
Conseil de prudence Élimination	

P220 : Tenir/Stocké à l'écart des vêtements/.../matières combustibles.

P244 : S'assurer de l'absence de graisse ou d'huile sur les soupapes de réduction.

P370 + P376 : en cas d'incendie : obturer la fuite si cela peut se faire sans danger.

P403 : Stocker dans un endroit bien ventilé.

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.4 : Gaz comburants.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogrammes, phrase de risque, mention d'avertissement et mention de danger	 O - Comburant R8	 Catégorie 1 : Danger H270
Critères et méthodes	<p>(pas d'épreuve précisée dans le règlement (CE) n°440/2008)</p> <p>Norme ISO 10156 : 1996</p> <p>Pouvoir comburant > 21 %</p>	<p>Règlement CLP (<u>non idem</u> TMD)</p> <p>Pouvoir comburant > 23,5 %</p>
	<p>Classification sur la base d'essai ou du calcul du pouvoir comburant</p>	<p>Classification sur la base d'essai ou du calcul du pouvoir comburant</p>

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les gaz comburants sont pris en compte dans la rubrique 1200, qui ne distingue pas l'état physique du produit.

1200	Comburants (fabrication, emploi ou stockage des substances ou préparations), à l'exclusion des substances visées nominativement ou par famille par d'autres rubriques
------	---

V. Impact potentiel du changement de classification substances/préparations comburantes à l'état gazeux

V.1 Modifications de la définition

Les gaz comburants n'étaient pas identifiés en tant que tels dans l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Ce texte traitait des substances et préparations comburantes sans les différencier en fonction de leur état physique.

V.2 Impact de la modification des critères de classification

Le critère induisant la classification de « gaz comburant » est plus précis dans le système de classification du règlement CLP. Il n'est pas possible, avant une étude approfondie, d'évaluer l'impact de l'apparition de ce critère quantitatif sur le nombre de substances et mélanges considérés comme des gaz comburants.

VI. Exemples

Il existe une correspondance directe de la phrase de risque R8 de la réglementation CE pour un gaz avec la catégorie de danger 1 et la mention de danger H270 du règlement CLP. En revanche, la réciproque n'est pas vraie.

Dans la pratique, peu de substances gazeuses sont comburantes et la majorité d'entre elles sont classées comme telles dans la réglementation du Transport des Marchandises Dangereuses.

Le tableau suivant rassemble tous les exemples de substances et mélange gazeux disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisé des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Dioxyde de chlore	10049-04-4	Gaz comburant cat. 1 Gaz sous pression	H270	EUH006	O ; R6-8
Oxygène	7782-44-7	Gaz comburant cat. 1 Gaz sous pression	H270	-	O ; R8
Fluor	7782-41-4	Gaz comburant cat. 1 Gaz sous pression	H270	-	(*) O ; R8
Chlore	7782-50-5	Gaz comburant cat. 1 Gaz sous pression	H270	-	-
Dioxyde d'azote [1] Peroxyde azote [2]	10102-44-0 [1] 10544-72-6 [2]	(*) Gaz comburant cat. 1 Gaz sous pression	H270	-	(*) O ; R8

- R6 : Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air
- R7 : Peut provoquer un incendie
- R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles
- H270 : Peut provoquer ou aggraver un incendie ; Comburant
- EUH006 : Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La phrase de risque R6 (Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air) est reprise dans le règlement CLP avec la mention de danger additionnelle EUH006 (spécifique au règlement CLP européen).
- (*) : classification introduite ou modifiée par le 1^{er} ATP au règlement CLP (règlement CE n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009, modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement CLP).
- La note U signifie que lorsqu'ils sont mis sur le marché, les gaz doivent être classés comme «gaz sous pression» dans l'un des groupes suivants: «gaz comprimé», «gaz liquéfié», «gaz liquéfié réfrigéré» ou «gaz dissous». L'affectation dans un groupe dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et, par conséquent, doit s'effectuer au cas par cas.

En effet, Les mentions de danger H280 et H281, normalement prévues pour les gaz sous pression, n'apparaissent pas dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP.

VII. Synthèse pratique

La définition des gaz comburants est précisée par un critère quantitatif et considérée comme une classe de danger à part entière dans le règlement CLP. La méthode d'évaluation reste quant à elle inchangée.

L'évaluation de l'impact de cette nouveauté sur le nombre de substances et mélanges considérés comme des gaz comburants nécessite de conduire une étude spécifique.

Annexe I : Reproduction partielle de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

La méthode de calcul présentée est issue de la norme ISO 10156 : 1996 ; Gaz et mélanges de gaz – Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie des robinets

« Annexe VI : Critères généraux de classification et d'étiquetage des substances et des préparations dangereuses

9. Cas particuliers : préparations

9.1. Préparations gazeuses (mélanges de gaz)

9.1.1. Evaluation des propriétés physico-chimiques

9.1.1.2. Propriétés comburantes. »

L'annexe V de la directive 67/548/CEE ne contenant pas de méthode relative à la détermination des propriétés comburantes des mélanges gazeux, lesdites propriétés doivent être évaluées selon la méthode d'estimation suivante.

Le principe de cette méthode est de comparer le potentiel comburant des gaz dans un mélange au potentiel comburant de l'oxygène dans l'air. Les concentrations des gaz dans le mélange s'expriment en pourcentage volumique.

On considère que le mélange de gaz est aussi comburant ou plus comburant que l'air si la condition suivante est vérifiée :

$$\sum x_i C_i \geq 21$$

où :

x_i est la concentration de gaz i en pourcentage volumique,

C_i est le coefficient d'équivalence en oxygène.

Dans ce cas, la préparation est classée comme comburante et se voit attribuer la phrase R 8.

Coefficient d'équivalence entre les gaz comburants et l'oxygène.

Les coefficients utilisés dans le calcul visant à déterminer le pouvoir comburant de certains gaz dans un mélange par rapport au pouvoir comburant de l'oxygène dans l'air, repris au point 5.2 de la norme ISO 10156 (nouvelle édition 1996) relative aux « gaz et mélanges de gaz - détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie de robinets », sont les suivants :

O ₂	1
N ₂ O	0,6

Lorsqu'il n'existe pas de valeur du coefficient (C_i) pour une substance gazeuse dans la norme citée, une valeur de 40 est attribuée à ce coefficient.

Annexe II : Coefficients pour des gaz particuliers précisés par la norme ISO 10156-2

Gas/Vapours	C _i coefficient
Bis-trifluoromethylperoxide	40 ^a
Bromine pentafluoride	40 ^a
Bromine trifluoride	40 ^a
Chlorine	0,7
Chlorine pentafluoride	40 ^a
Chlorine trifluoride	40 ^a
Fluorine	40 ^a
Iodine pentafluoride	40 ^a
Nitric oxide	0,3
Nitrogen dioxide	1 ^b
Nitrogen trifluoride	1,6
Nitrogen trioxide	40 ^a
Nitrous oxide	0,6
Oxygen difluoride	40 ^a
Ozone	40 ^a
Tetrafluorohydrazine	40 ^a
^a For non-tested oxidizing gases and vapours, the C _i values are fixed conservatively to be 40. ^b Derived from nitric oxide and nitrogen trifluoride.	

Source : ISO 10156 : 2005 ; Bouteilles à gaz - Gaz et mélanges de gaz - Partie 2 : détermination du pouvoir oxydant des gaz et mélanges de gaz toxiques et corrosifs.

Annexe III : Exemples d'application de la méthode de calcul

Méthode actuellement applicable

Source : ISO 10156 : 1996 ; Gaz et mélanges de gaz – Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie des robinets

Exemple 1 :

Composition du mélange : **O₂ : 9 % (C_i = 1)**
 N₂O : 16 % (C_i = 0,6)
 N₂ : 75 %

Application de la formule de l'annexe I :

$$\sum xiCi = (9 * 1) + (16 * 0,6) = 18,6$$

$$18,6 < 21$$

D'après le critère de la norme, le mélange de gaz n'est pas plus comburant que l'air et n'est donc pas « hautement oxydant ».

$$18,6 < 23,5$$

D'après le critère du règlement CLP, le mélange de gaz n'est pas inclus dans la classe des gaz comburants.

Exemple 2 :

Composition du mélange : **O₂ : 10 % (C_i = 1)**
 N₂O : 50 % (C_i = 0,6)
 N₂ : 20 %
 Ar : 20 %

Application de la formule de l'annexe I :

$$\sum xiCi = (10 * 1) + (50 * 0,6) = 40$$

$$40 > 21$$

D'après le critère de la norme, le mélange de gaz est plus comburant que l'air et est donc « hautement oxydant ».

$$40 > 23,5$$

D'après le critère du règlement CLP, le mélange de gaz doit être inclus dans la classe des gaz comburants.

Future méthode

Source : ISO/DIS 10156 : 2008 ; Gaz et mélanges de gaz – Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie des robinets

(Projet de norme)

Méthode :

Le principe de la méthode est de comparer le pouvoir comburant des gaz dans un mélange au pouvoir comburant de l'oxygène dans l'air.

On considère que le mélange de gaz est aussi comburant ou plus comburant que l'air si la condition suivante est vérifiée :

$$\sum x_i C_i > 23,5$$

où :

x_i est la concentration de gaz i en pourcentage en volume,

C_i est le coefficient d'équivalence en oxygène.

Lorsque le mélange est constitué de différents gaz inertes, il est nécessaire de tenir compte du coefficient d'équivalence par rapport à l'azote des autres gaz inertes. La formule suivante est alors appliquée :

$$OP = \frac{\sum_{i=1}^n x_i C_i}{\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{k=1}^p K_k B_k}$$

où :

x_i est la concentration de gaz i en pourcentage en volume,

C_i est le coefficient d'équivalence en oxygène,

B_k est la concentration de gaz inerte k en pourcentage en volume,

K_k est le coefficient d'équivalence en azote (cf. tableau ci-dessous).

Table 1 — Coefficients of equivalency, K_{in} , for inert gases relative to nitrogen

Gas	N ₂	CO ₂	He	Ar	Ne	Kr	Xe	SO ₂	SF ₆	CF ₄	C ₃ F ₈
K_k	1	1,5	0,9	0,55	0,7	0,5	0,5	1,5	4	2	1,5

NOTES

1 These data are conservative estimated based on experimental data and experiences within the gas industry.

2 For other non-flammable and non-oxidizing gases containing three atoms or more in their chemical formulae, the coefficient of equivalency $K_k = 1,5$ shall be used. Some types of non-flammable partial halogenated hydrocarbons, e.g. the refrigerant R134a, can react partially with air and oxygen in the presence of flammable gases. For all mixtures containing non flammable partially halogenated hydrocarbons and flammable gases it is not allowed to apply the calculation method if the concentration of the flammable component exceeds 0,25 %.

Source : ISO/DIS 10156 : 2008

Exemple 3 :

Composition du mélange :
O₂ : 20 % (C_i = 1)
N₂O : 20 % (C_i = 0,6)
N₂ : 40 % (K_k = 1)
CO₂ : 20 % (K_k = 1,5)

Application de la formule :

$$OP = \frac{\sum_{i=1}^n x_i C_i}{\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{k=1}^p K_k B_k}$$

$$OP = (20 * 1) + (20 * 0,6) / [40 + (40 * 1) + (20 * 1,5)] = 29$$

$$29 > 23,5$$

D'après le critère de la norme, le mélange de gaz est plus comburant que l'air.

De même, d'après le critère du règlement CLP, le mélange de gaz doit être inclus dans la classe des gaz comburants.

ANNEXE 5

FICHE « GAZ SOUS PRESSION »

Validation externe : *European Industrial Gases Association (EIGA), Bruxelles, Belgique*

FICHE DES GAZ SOUS PRESSION

Les gaz sous pression constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des gaz sous pression issue de la directive 67/548/CEE

L'arrêté du 20 avril 1994¹ ne prévoit pas de catégorie de danger spécifique pour les gaz sous pression.

II. Classification des gaz sous pression selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par gaz sous pression, on entend un gaz contenu dans un récipient à une pression supérieure ou égale à 200 kPa (pression manométrique) ou sous forme de gaz liquéfié ou liquéfié et réfrigéré. Cette définition couvre les gaz comprimés, les gaz liquéfiés, les gaz dissous et les gaz liquides réfrigérés.

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.5 : Gaz sous pression.

Note : le règlement CLP définit un gaz comme une substance qui :

- i) exerce à 50 °C une pression de vapeur supérieure à 300 kPa (pression absolue) ou
- ii) est entièrement gazeuse à 20 °C à la pression normale de 101,3 kPa.

Il s'agit d'une nouvelle classe dans le règlement CLP qui s'inspire de la réglementation liée au transport des marchandises dangereuses.

II.2 Critères de classification

Un gaz sous pression est classé dans l'un des quatre groupes de cette classe en fonction de son état physique lorsqu'il est emballé (cf. III Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation). Il est à noter que cette classe est divisée en groupes, à la différence de la plupart des autres classes de danger du règlement CLP, qui sont divisées en catégories.

Les critères de classification sont identiques à ceux retenus dans les recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses. Le règlement CLP ne se réfère toutefois pas au Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU, dans la mesure où il n'est pas prévu de méthode d'épreuve spécifique pour la caractérisation des dangers des gaz sous pression.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

L'affectation à l'un ou l'autre des quatre groupes est fonction de caractéristiques physiques, souvent disponibles dans la littérature ou qui peuvent être obtenues par le calcul ou déterminées par des épreuves normalisées. Les données nécessaires sont listées ci-dessous :

- Température critique : température au-dessus de laquelle un gaz pur ne peut pas être liquéfié, quelle que soit la pression.
- Pression de vapeur saturante à 50 °C : pression à laquelle la phase gazeuse d'un corps est en équilibre avec sa phase liquide ou solide, portée à 50 °C. Cette pression ne dépend que de la température.
- Etat physique à 20 °C à pression normale.

Note : L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

Les éléments d'étiquetage des gaz sous pression sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2.5.2

Éléments d'étiquetage pour les gaz sous pression

Classification	Gaz comprimé	Gaz liquéfié	Gaz liquéfié réfrigéré	Gaz dissous
Pictogrammes SGH				
Mention d'avertissement	Attention	Attention	Attention	Attention
Mention de danger	H280: Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur	H280: Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur	H281: Contient un gaz réfrigéré; peut causer des brûlures ou blessures cryogéniques	H280: Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur
Conseil de prudence Prévention			P282	
Conseil de prudence Intervention			P336 P315	
Conseil de prudence Stockage	P410 + P403	P410 + P403	P403	P410 + P403
Conseil de prudence Élimination				

P282 : Porter des gants isolants contre le froid/un équipement de protection du visage/un équipement de protection des yeux.

P315 : Consulter immédiatement un médecin.

P336 : Dégeler les parties gelées avec de l'eau tiède. Ne pas frotter les zones touchées.

P403 : Stocker dans un endroit bien ventilé.

P410 + P403 : Protéger du rayonnement solaire. Stocker dans un endroit bien ventilé.

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.5 : Gaz sous pression

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP			
Pictogrammes, mentions d'avertissement et mentions de danger		 Gaz comprimé Attention H280	 Gaz liquéfié Attention H280	 Gaz liquide réfrigéré Attention H281	 Gaz dissous Attention H280
Critères et méthodes	Pas de classification	Règlement CLP (idem TMD) Un gaz qui, lorsqu'il est emballé sous pression, est entièrement gazeux à - 50 °C, ce qui inclut tous les gaz ayant une température critique ≤ - 50 °C	Règlement CLP (idem TMD) Un gaz, lorsqu'il est emballé sous pression, est partiellement liquide aux températures supérieures à -50 °C. On distingue : a) un gaz liquéfié à haute pression : gaz ayant une température critique située entre -50°C et +65°C b) un gaz liquéfié à basse pression : gaz ayant une température critique > +65°C	Règlement CLP (idem TMD) Un gaz qui, lorsqu'il est emballé, est partiellement liquide du fait qu'il est à basse température	Règlement CLP (idem TMD) Un gaz qui, lorsqu'il est emballé sous pression, est dissous dans un solvant en phase liquide
Classification sur la base de critères physiques					

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les gaz sous pression ne sont pris en compte dans aucune des rubriques de la nomenclature des installations classées.

V. Impact potentiel du changement de classification des gaz sous pression

La modification principale concerne l'apparition de la classe « gaz sous pression ». Cette classe est divisée en 4 groupes et associée à deux mentions de danger H280 – contient un gaz sous pression ; peut exploser sous l'effet de la chaleur – et H281 – contient un gaz réfrigéré ; peut causer des brûlures ou blessures cryogéniques.

VI. Exemples

Le tableau suivant rassemble quelques exemples de substances ou mélanges de la classe des gaz sous pression disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP. Cette liste est relativement fournie, dans la mesure où de nombreux gaz sous pression étaient classés antérieurement dans le cadre de la réglementation relative au transport des marchandises dangereuses. Le règlement CLP a donc repris les informations qui y étaient disponibles.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'annexe I de la directive 67/548/CEE – Régl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger supplémentaire	
Hydrogène	1333-74-0	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Trifluorure de bore	7637-07-2	Gaz sous pression	-	EUH014	R14
Trichlorure de bore	10294-34-5	Gaz sous pression	-	EUH014	R14
Monoxyde de carbone	630-08-0	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Phosgène	75-44-5	Gaz sous pression	-	-	-

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'annexe I de la directive 67/548/CEE – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Dioxyde de chlore	10049-04-4	Gaz comburant cat.1 Gaz sous pression	H270	EUH006	O ; R6-8
Ammoniac	7664-41-7	Gaz inflammable cat.2 Gaz sous pression	H221	-	R10 ⊗
Oxygène	7782-44-7	Gaz comburant cat.1 Gaz sous pression	H270	-	O ; R8
Hydrogène sulfuré	7783-06-4	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Dioxyde de soufre	7446-09-5	Gaz sous pression	-	-	-
Chlore	7782-50-5	Gaz comburant cat.1 Gaz sous pression	H270	-	-
Chlorure d'hydrogène	7647-01-0	Gaz sous pression	-	-	-
Méthane	74-82-8	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Ethane	74-84-0	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Propane	74-98-6	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Butane [1] Isobutane [2]	106-97-8 [1] 75-28-5 [2]	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Ethylène	74-85-1	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Propylène	115-07-1	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
1,3-butadiène	106-99-0	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Acétylène	74-86-2	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	EUH006	F+ ; R5-6-12
Cyclopropane	75-19-4	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'annexe I de la directive 67/548/CEE – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Chloro-méthane	74-87-3	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12
Diméthyléther	115-10-6	Gaz inflammable cat.1 Gaz sous pression	H220	-	F+ ; R12

- R5 : Danger d'explosion sous l'effet de la chaleur
- R6 : Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air
- R7 : Peut provoquer un incendie
- R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles
- R12 : Extrêmement inflammable
- R14 : Réagit violemment au contact de l'eau
- EUH 006 : Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air
- EUH 014 : Réagit violemment au contact de l'eau
- H220 : Gaz extrêmement inflammable
- H221 : Gaz inflammable
- H270 : Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- ⊗ signifie qu'il est recommandé d'actualiser les risques physiques de cette substance du tableau 3.2 du règlement CLP lors d'une prochaine adaptation au progrès technique. Tant que ces entrées n'auront pas été actualisées, les dangers physiques des entrées pertinentes de l'un et l'autre tableau ne seront pas concordants.
- Le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP ne mentionne pas le groupe (gaz comprimé, gaz liquéfié, gaz réfrigéré, gaz dissous) car celui-ci dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé. Ce tableau renvoie à une note – note U – qui précise que l'affectation d'un gaz sous pression à l'un des quatre groupes dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et que cette affectation est donc effectuée au cas par cas (exemple : oxygène comprimé ou oxygène réfrigéré). C'est la raison pour laquelle les mentions de danger H280 et H281, normalement prévues pour les gaz sous pression, n'apparaissent pas dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP. Il appartient à la personne responsable de l'étiquetage de l'emballage avant la mise sur le marché d'attribuer la mention de danger H280 ou H281 correspondant au groupe concerné.

VII. Synthèse pratique

Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux « gaz sous pression » qui est inexistante dans le système de classification préexistant.

Il permet de différencier les gaz sous pression en fonction de leur état physique dans leur emballage, en introduisant quatre groupes.

ANNEXE 6

FICHE « LIQUIDES INFLAMMABLES »

Validation externe (sauf chapitre IV et V partie « Nomenclature IC ») :



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS), Paris

FICHE DES LIQUIDES INFLAMMABLES

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères de classification introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des liquides inflammables selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence aux paragraphes 2.2.3, 2.2.4 et 2.2.5 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les substances et préparations inflammables à l'état liquide sont les substances et préparations liquides dont le point d'éclair (PE) est inférieur ou égal à 55°C. La classification est établie sur la base des résultats obtenus au moyen des méthodes d'essai A.9 et A.2 décrites dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 modifié² qui déterminent respectivement le point d'éclair (PE) et la température d'ébullition (Teb).

Note :

Sont également considérés comme facilement inflammables les produits affectés des phrases de risque R15 (« Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables ») et R17 (« Spontanément inflammable à l'air »).

On distingue trois catégories de liquides inflammables en fonction de la valeur de ces deux paramètres.

Le point d'éclair est la température la plus basse, corrigée pour une pression de 101,325 kPa, à laquelle le liquide d'essai dégage des vapeurs, dans les conditions définies dans la méthode d'essai, en quantité telle qu'il en résulte dans le récipient d'essai un mélange vapeur/air inflammable.

La température d'ébullition normale est définie comme la température à laquelle la pression de vapeur d'un liquide s'élève à 101,325 kPa.

Ces substances et préparations à l'état liquide sont classées :

- Extrêmement inflammables, lorsque le PE est inférieur à 0°C et la Teb (ou bien dans le cas d'un intervalle de distillation, la température initiale d'ébullition) est inférieure ou égale à 35°C. Ces substances et préparations sont affectées du symbole de danger « F+ », de l'indication de danger « Extrêmement inflammable » et de la phrase de risque R12 : « Extrêmement inflammable ».



F+ - Extrêmement inflammable

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

- Facilement inflammables, lorsque le PE est inférieur ou égal à 21°C (sans être extrêmement inflammables). Ces substances et préparations sont affectées du symbole de danger « F », de l'indication de danger « Facilement inflammable » et de la phrase de risque R11 : « Facilement inflammable ».



F - Facilement inflammable

- Inflammables, lorsque $21^{\circ}\text{C} \leq \text{PE} \leq 55^{\circ}\text{C}$. Aucun symbole de danger n'est associé aux substances et préparations inflammables à l'état liquide classées « Inflammables ». Seule la phrase de risque R10 : « Inflammable » est associée.

Notes :

- En pratique, il a été démontré que les préparations ayant un PE tel que $21^{\circ}\text{C} \leq \text{PE} \leq 55^{\circ}\text{C}$ n'ont pas besoin d'être classées inflammables si elles ne peuvent en aucune façon favoriser la combustion et seulement s'il n'y a aucun risque à craindre pour les personnes manipulant ces préparations ou pour les autres personnes.
- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004 modifié³ prévoit notamment que la détermination des propriétés extrêmement inflammables, facilement inflammables ou inflammables d'une préparation n'est pas nécessaire si :
 - aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
 - en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article R. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994⁴. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites dans le règlement (CE) n° 440/2008, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁵.

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses

⁴ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses

⁵ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

II. Classification des liquides inflammables selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « liquide inflammable », on entend un liquide ayant un PE $\leq 60^{\circ}\text{C}$.

Référence : Règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.6 : Liquides inflammables.

II.2 Critères de classification

Les critères de classification de la classe des liquides inflammables reposent comme dans le cas du système préexistant sur la mesure du PE et du point initial d'ébullition (Teb). On distingue trois catégories dans cette classe en fonction des différentes valeurs indiquées dans le tableau suivant.

Tableau 2.6.1

Critères applicables aux liquides inflammables

Catégorie	Critères
1	Le point d'éclair est $< 23^{\circ}\text{C}$ et le point initial d'ébullition est $\leq 35^{\circ}\text{C}$.
2	Le point d'éclair est $< 23^{\circ}\text{C}$ et le point initial d'ébullition est $> 35^{\circ}\text{C}$.
3	Le point d'éclair est $\geq 23^{\circ}\text{C}$ et $\leq 60^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁾ .

⁽¹⁾ Aux fins de ce règlement, les gazoles, carburants diesel et huiles de chauffage légères dont le point d'éclair est compris entre 55°C et 75°C peuvent être considérés comme relevant de la catégorie 3.

Notes :

- Il est précisé qu'il n'est pas nécessaire de classer les liquides ayant un PE supérieur à 35 °C dans la catégorie 3 du règlement CLP si des résultats négatifs ont été obtenus lors de l'essai de combustion entretenue L.2, décrit dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, section 32, paragraphe 32.5.2. Cet essai est destiné à déterminer si un liquide entretient la combustion lorsqu'il est chauffé dans les conditions définies pour l'épreuve et exposé à une flamme.
- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés inflammables, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Le règlement CLP précise que les données concernant le PE et le point initial d'ébullition d'un liquide peuvent être obtenues dans la littérature, déterminées par calcul, ou obtenues expérimentalement.

Si aucune donnée n'est disponible, ces données sont déterminées par des essais. La liste des méthodes pouvant être utilisées est précisée dans le règlement CLP. Il s'agit, pour le PE, de méthodes en vase clos. La spécificité de certaines méthodes d'essai est limitée à certains intervalles de point d'éclair et dépend de données relatives à la substance (par exemple haute viscosité).

Note :

En pratique, la détermination expérimentale du PE et du point initial d'ébullition est recommandée. En effet, les méthodes de type QSAR/QSPR – Quantitative Structure-Activity/Property Relationship permettant de prédire de manière qualitative ou quantitative les propriétés physico-chimiques, biologiques et environnementales à partir de la connaissance de leur structure chimique sont encore peu développées pour les mélanges et ont un domaine d'applicabilité restreint à certaines familles de molécules.

Les critères de classification des trois catégories définies dans le règlement CLP sont similaires à ceux retenus par la réglementation du transport de marchandises dangereuses (classe 3, groupes d'emballage I, II ou III).

Cas de la classification des mélanges

Dans le cas des mélanges contenant des liquides inflammables, une méthode de calcul validée (Gmehling and Rasmussen, Ind. Eng. Fundament, (1982), 21, 186) sur la base des composés volatils peut être utilisée pour déterminer le PE sans recourir à une méthode expérimentale, à condition que :

- la composition du mélange soit connue avec précision (si la composition peut varier dans des limites spécifiées, la composition ayant le point d'éclair le plus bas est retenue pour la classification) ;
- la limite inférieure d'explosion de chaque composant soit connue avec précision ainsi qu'une méthode de calcul de cette limite ;
- la relation entre la température de pression de vapeur saturante et du coefficient d'activité soit connue pour chaque composant avec précision ;
- la phase liquide soit homogène.

La valeur du PE calculé est acceptable à condition qu'elle soit supérieure d'au moins 5°C aux critères de classification, à savoir 23°C et 60°C. Dans le cas contraire, le PE du mélange doit être déterminé au moyen d'essais.

Notes :

- Il est considéré qu'un composant non volatil n'abaisse que légèrement la pression partielle des solvants et que le point d'éclair calculé est à peine inférieur à la valeur mesurée.
- Dans le cas d'un mélange (cas d'un intervalle de distillation), la température d'ébullition correspond à la température initiale d'ébullition.
- A ce jour, la méthode de calcul est validée pour des mélanges contenant jusqu'à six composants volatils. Ces composants peuvent être des liquides inflammables tels que des hydrocarbures, des éthers, des alcools, des esters (à l'exception des acrylates) et de l'eau. En revanche, la méthode n'est pas encore validée pour les mélanges contenant par exemple des composants halogénés, sulfureux et/ou phosphoriques, ainsi que des acrylates réactifs.
- De même que pour les substances, en pratique, la détermination expérimentale du PE et du point initial d'ébullition est recommandée pour les mélanges, du fait du manque de fiabilité des méthodes de type QSAR/QSPR appliquées à la détermination des Teb et PE.

Les éléments d'étiquetage sont résumés dans le tableau de la page suivante.

Tableau 2.6.2

Éléments d'étiquetage pour les liquides inflammables

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Pictogrammes SGH			
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Attention
Mention de danger	H224: Liquide et vapeurs extrêmement inflammables	H225: Liquide et vapeurs très inflammables	H226: Liquide et vapeurs inflammables
Conseil de prudence Prévention	P210 P233 P240 P241 P242 P243 P280	P210 P233 P240 P241 P242 P243 P280	P210 P233 P240 P241 P242 P243 P280
Conseil de prudence Intervention	P303 + P361 + P353 P370 + P378	P303 + P361 + P353 P370 + P378	P303 + P361 + P353 P370 + P378
Conseil de prudence Stockage	P403 + P235	P403 + P235	P403 + P235
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P233 : Maintenir le récipient fermé de manière étanche

P240 : Mise à la terre/liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception

P241 : Utiliser du matériel électrique/de ventilation/d'éclairage/.../ antidéflagrant

P242 : Ne pas utiliser d'outils produisant des étincelles

P243 : Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P303 + P361 + P353 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer à l'eau/se doucher.

P370 + P378 : En cas d'incendie: utiliser ... pour l'extinction.

P403 + P235 : Stocker dans un endroit bien ventilé. Tenir au frais.

P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...

Source : Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I: Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.6 : Liquides inflammables.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié			Règlement CLP		
Symbole et indication de danger, pictogramme, phrases de risque, catégorie de danger, mentions d'avertissement et mentions de danger	 F+ - Extrêmement inflammable R12	 F - Facilement inflammable R11	R10	 Catégorie 1 : Danger H224	 Catégorie 2 : Danger H225	 Catégorie 3 : Attention H226
Critères et méthodes	Règlement (CE) n°440/2008 A.2 et A.9 PE < 0°C Teb ≤ 35°C	Règlement (CE) n°440/2008 A.2 et A.9 PE ≤ 21°C	Règlement (CE) n°440/2008 A.9 21°C ≤ PE ≤ 55°C	Règlement CLP (idem TMD) PE < 23°C Teb ≤ 35°C	Règlement CLP (idem TMD) PE < 23°C Teb > 35°C	Règlement CLP (idem TMD) 23°C ≤ PE ≤ 60°C
	Classification sur la base des résultats d'essais			Classification sur la base des résultats d'essais ou de l'application d'une méthode de calcul		
	Méthodes d'essai identiques					

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les liquides inflammables sont pris en compte dans la rubrique 1430. Il existe également les rubriques 1431, 1432, 1433 et 1434. Il n'existe pas de rubrique 143X dédiée à une substance ou une famille nommément désignée.

1430	Liquides inflammables (définition), à l'exclusion des alcools de bouche, eaux de vie et autres boissons alcoolisées
1431	Liquides inflammables (fabrication industrielle de, dont traitement du pétrole et de ses dérivés, désulfuration)
1432	Liquides inflammables (stockage en réservoirs manufacturés de)
1433	Liquides inflammables (installations de mélange et d'emploi)
1434	Liquides inflammables (installations de mélange ou de distribution)

V. Impact potentiel du changement de classification des liquides inflammables

Les critères de classement (PE et T_{eb}) des deux systèmes de classification sont représentés dans le tableau suivant. A des fins de comparaison, nous y avons ajouté ceux de la nomenclature des IC.

Point d'éclair (°C)	< 0°C	< 21°C	< 23°C	≤ 55°C	≤ 60°C	≤ 100°C
CE	F+ ; R12 si $T_{eb} \leq 35^\circ\text{C}$ F ; R11 si $T_{eb} > 35^\circ\text{C}$	F ; R11	R10		Non classé	
Règlement CLP	Cat. 1 si $T_{eb} \leq 35^\circ\text{C}$ Cat. 2 si $T_{eb} > 35^\circ\text{C}$			Cat. 3		Non classé
Nomenclature IC	A : extrêmement inflammables si $P_{vap}(35^\circ\text{C}) > 10^5$ Pa B : inflammables de 1 ^{ère} catégorie si $P_{vap}(35^\circ\text{C}) \leq 10^5$ Pa		B : inflammables de 1 ^{ère} catégorie		C : inflammables de 2 ^{ème} catégorie	

Note : Dans la nomenclature des IC, la catégorie D – liquides peu inflammables – est constituée par les fuels (ou mazout) lourds tels qu'ils sont définis par les spécifications administratives. Ceux-ci sont exclus de la définition de la catégorie C, quel que soit leur point d'éclair.

V.1 Modifications de la définition

La définition des liquides inflammables retenue dans le règlement CLP est différente de celle de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Il s'agit d'un liquide ayant un PE ne dépassant pas 60°C, alors que le critère est de 55°C pour l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Les liquides classés inflammables par le règlement CLP (cf. exemples tableau VI b) seront donc plus nombreux.

Par ailleurs, l'introduction de nouvelles classes de dangers physiques dans le règlement CLP permet d'identifier spécifiquement les produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau et les liquides pyrophoriques. Ces produits ne sont donc plus inclus dans la classe des liquides inflammables. Par exemple, certains liquides classés jusqu'alors « extrêmement inflammables » (F+ ; R12) se retrouveront classés comme « matière auto-réactive. Les cas de ces produits ne sont pas traités dans la présente fiche, mais dans les fiches qui leur sont spécifiquement dédiées.

V.2 Impact de la modification de la méthode et des seuils de classification

Les méthodes d'évaluation sont identiques. Elles reposent sur les mesures de PE et Teb. Cependant, la méthode CE A.9 prévoit que lorsque le PE, déterminé par une méthode basée sur le non-équilibre⁶, a une valeur proche de moins de 2°C des seuils de classification, il importe de confirmer cette valeur par une méthode basée sur l'équilibre en utilisant le même appareil. Ceci ne se retrouve pas dans le règlement CLP alors qu'il est couramment admis qu'une incertitude de mesure du point d'éclair est d'environ 2°C.

On retrouve avec le règlement CLP trois catégories de danger dans la classe des liquides inflammables correspondant approximativement aux trois catégories de danger de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, cependant les nouveaux seuils sont plus sévères.

Les quatre changements majeurs par rapport à l'arrêté du 20 avril 1994 modifié sont exposés ci-dessous.

a) Le seuil de la catégorie 1 du règlement CLP est fixé à 23°C (au lieu de 0°C) (Teb est inchangée, à savoir $\leq 35^\circ\text{C}$)

Il pourrait donc y avoir plus de liquides inflammables classés en catégorie 1 du règlement CLP (catégorie la plus sévère, mention d'avertissement « danger », mention de danger « liquide et vapeurs extrêmement inflammables » et pictogramme inflammable). Figureront dans cette catégorie, en supplément des liquides classés « extrêmement inflammables » (F+ ; R12) les liquides de $\text{Teb} \leq 35^\circ\text{C}$ qui vérifient :

- $0^\circ\text{C} \leq \text{PE} < 21^\circ\text{C}$ appartenant à la catégorie « facilement inflammable » (F ; R11),
- $21^\circ\text{C} \leq \text{PE} < 23^\circ\text{C}$ appartenant à la catégorie « inflammable » (R10 ; sans symbole ni indication de danger associés).

⁶ La différence essentielle entre les méthodes basées sur l'équilibre ou le non-équilibre réside dans la vitesse de chauffe de la prise d'essai. Dans le cas de l'équilibre, elle est plus lente de façon à obtenir une situation plus proche de l'équilibre liquide-vapeur.

b) Le seuil de la catégorie 2 du règlement CLP est fixé à 23°C (au lieu de 21°C) (Teb > 35°C)

En complément des liquides classés « facilement inflammables » de $T_{eb} > 35^{\circ}\text{C}$ qui figureront dans cette catégorie 2, tous les liquides de $T_{eb} > 35^{\circ}\text{C}$ vérifiant $21^{\circ}\text{C} \leq PE < 23^{\circ}\text{C}$ vont passer de la catégorie « inflammable » (R10 ; sans symbole de danger ni indication de danger) à la catégorie 2 du règlement CLP (mention d'avertissement « danger », mention de danger « liquide et vapeurs très inflammables » et pictogramme inflammable).

Nb : Concernant les points a) et b), notons que la distinction entre les catégories 1 et 2 du règlement CLP se fait uniquement à partir de la valeur de la température d'ébullition : cette mesure de T_{eb} devient extrêmement importante.

c) Le seuil de la catégorie 3 du règlement CLP est égal à 60°C au lieu de 55°C

En complément des liquides classés « inflammables » et vérifiant $23^{\circ}\text{C} \leq PE \leq 55^{\circ}\text{C}$, tous les liquides vérifiant $55^{\circ}\text{C} < PE \leq 60^{\circ}\text{C}$ vont être classés dans la catégorie 3 du règlement CLP (mention d'avertissement « attention », mention de danger « liquide et vapeurs inflammables » et symbole inflammable) alors qu'ils n'étaient jusqu'à présent pas classés comme inflammables. Ceci a pour effet d'augmenter le nombre de substances et mélanges classés comme liquides inflammables.

d) Il est possible de ne pas classer les liquides ayant un $PE > 35^{\circ}\text{C}$ dans la catégorie 3, en fonction du résultat de l'épreuve L.2 de combustion entretenue.

Ceci est précisé dans le règlement CLP – Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.6.4.5.

La possibilité de ne pas classer les préparations ayant un $21^{\circ}\text{C} \leq PE \leq 35^{\circ}\text{C}$ comme des liquides inflammables n'existe plus. Toutefois, elle s'ouvre désormais aux substances et mélanges ayant un $PE > 35^{\circ}\text{C}$.

Note : Cette possibilité de ne pas classer les liquides inflammables doit cependant tenir compte des conditions de stockage et/ou d'utilisation du liquide. En particulier, la mise en œuvre à chaud ou la formation d'aérosol peuvent générer un risque d'incendie ou d'explosion, même si les essais mettent en évidence un point d'éclair élevé et le non entretien de la combustion.

VI. Exemples

L'application de nouveaux seuils peut se traduire par une classification des substances et mélanges différente de la classification préexistante. Il n'existe pas de correspondance directe entre toutes les phrases de risque R12, R11, R10 de la réglementation CE et les trois catégories de danger 1, 2 et 3 (et les mentions de danger H224, H225 et H226) du règlement CLP.

Seule la correspondance entre la phrase de risque R12 et la catégorie 1 est directe, mis à part pour les produits tels que les auto-réactifs, qui étaient jusqu'alors classés F+ ; R12.

Comme illustré par le tableau suivant, pour les autres cas de figure, il y a lieu de connaître les valeurs des différents critères de classification. Ainsi, les liquides classés R10 avec $23^{\circ}\text{C} \leq \text{PE} \leq 55^{\circ}\text{C}$ se retrouvent en catégorie 3 du règlement CLP.

Dans les autres cas, la correspondance entre les phrases de risque et les catégories du règlement CLP nécessite la connaissance a minima de la température d'ébullition.

Classification selon l'arrêté du 20 avril 1994 modifié	Classification selon le règlement CLP	Correspondance
F+ ; R12	Liq inf. cat.1 ; H 224	directe
F ; R11 ($\text{PE} < 21^{\circ}\text{C}$ et $\text{Teb} > 35^{\circ}\text{C}$)	Liq. Inf. cat.2 ; H225	Teb nécessaire
F ; R11 ($\text{PE} < 21^{\circ}\text{C}$ et $\text{Teb} \leq 35^{\circ}\text{C}$)	Liq inf. cat.1 ; H 224	
R10 ($23^{\circ}\text{C} \leq \text{PE} \leq 55^{\circ}\text{C}$)	Liq. Inf. cat.3 ; H226	PE nécessaire
R10 ($21^{\circ}\text{C} \leq \text{PE} < 23^{\circ}\text{C}$ et $\text{Teb} > 35^{\circ}\text{C}$)	Liq. inf.cat.2 ; H225	Teb et PE nécessaire
R10 ($21^{\circ}\text{C} \leq \text{PE} < 23^{\circ}\text{C}$ et $\text{Teb} \leq 35^{\circ}\text{C}$)	Liq inf. Cat.1 ; H 224	

a) Exemples issus de l'annexe VI, partie 3 - Liste harmonisée de classification et d'étiquetage des substances dangereuses

Le tableau suivant donne quelques exemples de classification de substances liquides inflammables selon les deux systèmes de classification. Il s'agit de substances issues de la liste des substances dangereuses qui ont fait l'objet d'une classification harmonisée.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substance		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1				Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe et catégorie de danger	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	Note	
Trichlorosilane	10025-78-2	Liq. inf. cat.1 Liq. pyr. cat.1	H224 H250	EUH014	T	F+ ; R12 R14 F ; R17
Oxyde de diéthyle	60-29-7	Liq. inf. cat.1	H224	EUH019	-	F+ ; R12 R19
Acétaldéhyde	75-07-0	Liq. inf. cat.1	H224	-	-	F+ ; R12
Cyclohexane	110-82-7	Liq. inf. cat.2	H225	-	-	F ; R11

Substance		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1				Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe et catégorie de danger	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	Note	
Benzène	71-43-2	Liq. inf. cat.2	H225	-	-	F ; R11
Toluène	108-88-3	Liq. inf. cat.2	H225	-	-	F ; R11
Acétone	67-64-1	Liq. inf. cat.2	H225	-	-	F ; R11
Tétrahydrofurane	109-99-9	Liq. inf. cat.2	H225	EUH019	-	F ; R11-19
Méthanol	67-56-1	Liq. inf. cat.2	H225	-	-	F ; R11
Alcool allylique	107-18-6	Liq. inf. cat.2	H225	-	-	R10
Acide acétique ...%	64-19-7	Liq. inf. cat.3	H226	-	B	R10 + Note B
Ethylènediamine	107-15-3	Liq. inf. cat.3	H226	-	-	R10

R10 : Inflammable

R11 : Facilement inflammable

R12 : Extrêmement inflammable

R14 : Réagit violemment au contact de l'eau

R17 : Spontanément inflammable à l'air

R19 : Peut former des peroxydes explosifs

H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables

H225 : Liquide et vapeurs très inflammables

H226 : Liquide et vapeurs inflammables

H250 : S'enflamme spontanément au contact de l'air

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La phrase de risque R14 est reprise dans le règlement CLP avec la mention de danger additionnelle EUH014 (spécifique au règlement CLP européen).
- La phrase de risque R19 est reprise dans le règlement CLP avec la mention de danger additionnelle EUH019 (spécifique au règlement CLP européen).
- La note T indique notamment que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification harmonisée. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes définies par le règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément aux résultats des essais effectués.
- On trouve dans la liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses du règlement CLP quelques exemples de substances en catégorie 2 de la classe des liquides inflammables, qui étaient jusqu'alors affectés de la phrase de risque R10. Par contre, aucun exemple de substance en catégorie 1 pour laquelle les phrases de risque R10 ou R11 avaient jusqu'alors été associées n'est disponible dans cette liste.

b) Autres exemples

On trouvera ci-dessous une liste de liquides inflammables pour lesquels les valeurs de point d'éclair engendrent des différences de classification. Il s'agit des points d'éclair compris entre 21°C et 22°C et des points d'éclair compris entre 56°C et 60°C. Cette liste n'est pas exhaustive et est issue d'une recherche bibliographique dans les sources suivantes :

[1] A.R. Katritzky, I.B. Stoyanova-Slavova, D.A. Dobchev, M. Karelson, QSPR modeling of flash points: An update, J. Mol. Graph. Model. 2007, 26, 529-536 (Seules les données expérimentales citées dans cet article sont reprises dans le tableau ci-dessous, et non les données QSAR qui y sont également présentées)

[2] INRS – « les mélanges explosifs : gaz et vapeurs » - ED 911 - 2004

Il est également précisé si la substance est HPV (High production volume : au moins 1.000 tonnes/an) ou LPV (Low Production Volume : de 10 à 1.000 tonnes/an), lorsque l'information est disponible après recherche sur la base ESIS. La mention « No » signifie que la substance chimique n'a pas été rapportée par l'industrie européenne comme substance HLV ou LPV.

La mention « (CO) » indique que le point d'éclair a été déterminé en coupelle ouverte.

Substance	N° CAS	PE (°C)	Source	HPV/LPV
1-chloro-2-méthylpropane	513-36-0	21 < 21	[1] [2]	No
Oxyde de dipropyle	111-43-3	21 21	[1] [2]	No
1-bromopropane	106-94-5	21	[1]	LPV
2-méthyl-butan-2-ol	75-85-4	21	[1]	LPV
Alcool allylique	107-18-6	21	[1] [2]	HPV
Octène	25377-83-7	21 21 (CO)	[1] [2]	HPV
but-3-éenenitrile	109-75-1	21	[1]	LPV
2-éthylbutyraldéhyde	97-96-1	21	[1]	No
Cyclooctatétrène	629-20-9	22	[1]	No
Vinylcyclohexane	695-12-5	22	[1]	No
Valérate de méthyle	624-24-8	22	[1]	No
Acétate de n-butyle	123-86-4	22	[1] [2]	HPV
1,4-diéthylbenzène	105-05-5	56	[1]	LPV
Benzofuranne	271-89-6	56	[1]	No
m-diéthylbenzène	141-93-5	56	[1]	No
acide isobutyrique	79-31-2	55	[1]	HPV
2,4,6-triméthylpyridine	108-75-8	57	[1]	LPV
Oxyde de dipentyle	693-65-2	57	[1] [2]	No

Substance	N° CAS	PE (°C)	Source	HPV/LPV
Décahydronaphtalène	91-17-8	57	[2]	LPV
Acétate de cyclohexyle	622-45-7	57	[2]	No
		58	[1]	
N,N-diméthylformamide	68-12-2	57	[2]	HPV
		58	[1]	
3-méthylpentan-1-ol	589-35-5	58	[1]	No
Heptane-1-nitrile	629-08-3	58	[1]	No
2-méthylcyclohexanol, mélange d'isomères	583-59-5	58	[1]	HPV
2-phénylpropène	98-83-9	58	[2]	HPV
2-furaldéhyde	98-01-1	60	[1][2]	HPV
t-butylbenzène	98-06-6	60	[1]	LPV
1-hexanol	111-27-3	60	[1]	HPV
1-bromoheptane	629-04-9	60	[1]	No
Sulfure de dibutyle	544-40-1	60	[1]	No
Nonan-5-one	502-56-7	60	[1]	No
2-chloroéthanol	107-07-3	60	[1][2]	HPV
Octylamine	111-86-4	60	[1]	HPV

VII. Synthèse pratique

- **La méthode d'évaluation des liquides inflammables ne change pas avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP.** Seuls les seuils des points d'éclair retenus pour la classification sont modifiés.
- Le seuil de non-classification est augmenté de 55 °C à 60°C.

Les substances potentiellement impactées par le changement de système de classification sont notamment celles pour lesquelles :

- **21 °C ≤ PE < 23 °C** : la classification peut être plus sévère et dépend de la valeur de la température d'ébullition,
- **55 °C < PE ≤ 60 °C** : le nombre de substances couvertes par le règlement CLP est augmenté.

Le changement des seuils va dans le sens d'une sévérité accrue des critères de classification des liquides inflammables.

Il convient toutefois de prendre en compte l'incertitude de mesure du point d'éclair.

ANNEXE 7

FICHE « SOLIDES INFLAMMABLES »

Validation externe (sauf chapitre IV) :



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS), Paris

FICHE DES SOLIDES INFLAMMABLES

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères de classification introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des solides inflammables selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence au paragraphe 2.2.4 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les substances et préparations solides sont classées comme facilement inflammables lorsqu'elles sont susceptibles de s'enflammer facilement après un bref contact avec une source d'inflammation et qu'elles continuent à brûler ou à se consumer après élimination de cette source d'inflammation.

Cette classification est établie sur la base du résultat obtenu au moyen de la méthode d'essai A.10 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 modifié².

Note :

Sont également considérés comme facilement inflammables les produits affectés des phrases de risque R15 (« Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables ») et R17 (« Spontanément inflammable à l'air »). La méthode d'essai A.10 n'est pas applicable pour leur classification.

Lorsque la vitesse de combustion mesurée dans les conditions de l'essai est supérieure à la valeur limite, ces substances et préparations sont classées « facilement inflammable » et affectées du symbole de danger « F », de l'indication de danger « Facilement inflammable » et de la phrase de risque R11 : « Facilement inflammable ». Cette valeur limite est différente suivant que la substance/préparation est métallique ou pas.



F - Facilement inflammable

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

Notes :

- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004 modifié³ prévoit notamment que la détermination de la propriété facilement inflammable d'une préparation n'est pas nécessaire si :
 - aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
 - en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article R. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié⁴. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites dans le règlement (CE) n° 440/2008, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁵.

II. Classification des solides inflammables selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « matière solide inflammable », on entend une substance ou un mélange solide qui est facilement inflammable, ou qui peut provoquer ou aggraver un incendie en s'enflammant par frottement. L'état solide, selon le règlement CLP, concerne la forme de poudre, de granulé ou de pâte. Les matières solides inflammables sont dangereuses si elles peuvent prendre feu facilement au contact bref d'une source d'inflammation, telle qu'une allumette qui brûle, et si la flamme se propage rapidement.

Référence : Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.7 : Matières solides inflammables.

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses

⁴ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses

⁵ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme matières solides inflammables si la durée de combustion (sur une longueur de 100 mm), lors d'un ou de plusieurs essais effectués conformément à la méthode N.1 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 33.2.1, est inférieure à 45 secondes ou si la vitesse de combustion est supérieure à 2,2 mm/s.

Dans le cas particulier des poudres de métaux ou des alliages métalliques, les substances ou mélanges doivent être classés comme matières solides inflammables si elles peuvent prendre feu et si la réaction se propage sur toute la longueur de l'échantillon en 10 minutes ou moins.

Les seuils de classification en catégorie 1 ou en catégorie 2 apparaissent dans le tableau ci-dessous.

	Catégorie 1	Catégorie 2
Substances et mélanges non métalliques	Pas d'arrêt de la propagation de la flamme par la zone humidifiée Durée de combustion < 45 s ou vitesse de combustion > 2.2 mm/s	Arrêt de la propagation de la flamme par la zone humidifiée ≥ 4 min Durée de combustion < 45 s ou vitesse de combustion > 2.2 mm/s
Poudres de métaux ou alliages métalliques	Durée de combustion ≤ 5 min	5 min < Durée de combustion ≤ 10 min

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés inflammables, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Une matière solide inflammable est classée dans l'une des deux catégories (catégories 1 et 2) de cette classe selon les résultats obtenus avec la méthode N.1 précédemment citée (cf. III Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation). Les critères de classification des deux catégories 1 et 2 définies dans le règlement CLP sont identiques à ceux retenus par la méthode N.1 pour la classification TMD des produits de la division 4.1 dans les groupes d'emballage II ou III (cf. annexes I et II).

Les éléments d'étiquetage des matières solides inflammables sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 2.7.2

Éléments d'étiquetage pour les matières solides inflammables

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2
Pictogrammes SGH		
Mention d'avertissement	Danger	Attention
Mention de danger	H228: Matière solide inflammable	H228: Matière solide inflammable
Conseil de prudence Prévention	P210 P240 P241 P280	P210 P240 P241 P280
Conseil de prudence Intervention	P370 + P378	P370 + P378
Conseil de prudence Stockage		
Conseil de prudence Élimination		

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P240 : Mise à la terre/liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception

P241 : Utiliser du matériel électrique/de ventilation/d'éclairage/.../ antidéflagrant

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P370 + P378 : En cas d'incendie: utiliser ... pour l'extinction.

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.7 : Matières solides inflammables.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP	
<p>Symbole et indication de danger, pictogramme, phrase de risque, catégorie de danger, mentions d'avertissement et mentions de danger</p>	 <p>F - Facilement inflammable</p> <p>R11</p>	 <p>Catégorie 1 : Danger H228</p>	 <p>Catégorie 2 : Attention H228</p>
<p>Critères et méthodes</p>	<p>Règlement (CE) n°440/2008 Méthode A.10</p> <p><u>Substances et préparations non métalliques</u> Temps de combustion < 45 s</p> <p><u>Poudres métalliques ou alliages métalliques</u> Inflammation + temps de propagation de la flamme ou de la zone de réaction à tout l'échantillon ≤10 min</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), ONU N1</p> <p><u>Substances et mélanges non métalliques</u> Pas d'arrêt de la propagation de la flamme par la zone humidifiée Durée de combustion < 45 s ou vitesse de combustion > 2.2 mm/s</p> <p><u>Poudres de métaux ou alliages métalliques</u> Durée de combustion ≤ 5 min</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), ONU N1</p> <p><u>Substances et mélanges non métalliques</u> Arrêt de la propagation de la flamme par la zone humidifiée ≥ 4 min Durée de combustion < 45 s ou vitesse de combustion > 2.2 mm/s</p> <p><u>Poudres de métaux ou alliages métalliques</u> 5 min < Durée de combustion ≤10 min</p>
	<p>Classification sur la base des résultats d'essais</p>	<p>Classification sur la base des résultats d'essais</p>	

Notes :

La méthode d'essai, dans les deux systèmes de classification, prévoit la réalisation d'un essai préliminaire. En cas d'absence d'inflammation et de propagation de la combustion, avec ou sans flamme, l'essai n'est pas poursuivi et le produit n'est pas classé comme solide inflammable. La durée de l'essai préliminaire au-dessus de laquelle l'épreuve est arrêtée est cependant différente dans les deux systèmes de classification :

- produits non métalliques : 4 min pour la méthode décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 et 2 min dans le règlement CLP (sur une longueur de 200 mm),
- produits métalliques ou alliages métalliques : 40 min pour la méthode décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 et 20 min dans le règlement CLP (sur une longueur de 200 mm).

Ces valeurs de critères de non-poursuite de l'épreuve après l'essai préliminaire sont dans les deux cas significativement plus élevées que les valeurs de critères de classification appliquées durant l'épreuve complète. Aussi, sous réserve que la prise d'essai soumise à l'essai préliminaire soit représentative de l'échantillon à tester, on peut admettre que ces différences n'ont pas d'influence sur le résultat de l'épreuve.

De plus, la méthode d'essai auquel se réfère le règlement CLP prévoit, pour les substances et mélanges non métalliques, de tester la propagation de la combustion au travers d'une zone humidifiée, afin de différencier les substances et mélanges de la catégorie 1 et de la catégorie 2 de la classe des matières solides inflammables. Ceci constitue une différence importante entre les méthodes d'essai du règlement (CE) n°440/2008 et du règlement CLP.

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les solides inflammables sont pris en compte dans la rubrique 1450. Il existe également la rubrique 1455, dédiée à une substance nommément désignée.

1450	Solides facilement inflammables à l'exclusion des substances visées explicitement par d'autres rubriques
1455	Carbure de calcium (stockage)

V. Impact potentiel du changement de classification des solides inflammables

V.1 Modifications de la définition

La définition des solides inflammables est précisée dans le règlement CLP. Celle-ci inclut également, à la différence de la définition de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, les produits qui peuvent provoquer ou aggraver un incendie en s'enflammant par frottement. Par ailleurs, les produits solides affectés des phrases R15 et R17 ne rentrent pas dans la définition de cette classe de danger. Enfin, certains produits qui étaient classés jusqu'alors F ; R11 sont inclus avec l'application du règlement CLP dans les classes des auto-réactifs ou des explosibles. Les cas de ces produits ne sont pas traités dans la présente fiche, mais dans les fiches qui leur sont spécifiquement dédiées.

V.2 Impact de la modification des critères de classification

Le critère de vitesse de combustion induisant la classification de « solide inflammable » est identique dans les deux systèmes de classification. Ceci implique que la classification des « solides inflammables » est identique dans les deux systèmes de classification.

L'application du règlement CLP permet une discrimination entre les deux catégories de danger ce que ne permet pas le système de classification préexistant. Pour les substances et mélanges non métalliques, cette distinction est effectuée en introduisant un critère d'arrêt de la propagation de la combustion par une zone humidifiée. Pour les poudres de métaux et alliages métalliques, c'est la valeur de durée de combustion qui différencie le classement entre les deux catégories.

VI. Exemples

La méthode, de même que les critères de classification pour les solides inflammables sont modifiés par le règlement CLP. De plus, l'application du règlement CLP se traduit par l'apparition de deux catégories de danger. Ceci implique qu'il n'existe pas de correspondance directe de la phrase de risque R11 (« Facilement inflammable ») de la réglementation CE avec l'une ou l'autre des catégories de danger 1 et 2, comme l'illustrent les exemples du tableau suivant.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et des étiquetage harmonisés des substances dangereuses – du Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substance		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1				Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 modifié – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	Note	
Magnésium, poudre ou copeaux	-	Solide inflammable cat. 1 Hydroréactif cat. 2 Auto-échauffant cat. 1	H228 H261 H252		T	F ; R11-15
Phosphore rouge	7723-14-0	Solide inflammable cat. 1	H228			F ; R11 - R16
Méthénamine	100-97-0	Solide inflammable cat. 2	H228			F ; R11
Pentachlorobenzène	608-93-5	Solide inflammable cat. 1	H228		T	F ; R11
Poudre d'aluminium (stabilisée)	-	Hydroréactif cat.2 (*) Solide inflammable cat. 1	H261 H228		T	(*) F ; R11-15

- R11 : Facilement inflammable
- R15 : Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables
- R16 : Peut exploser en mélange avec des substances comburantes
- H228 : Matière solide inflammable
- H252 : Matière auto-échauffante en grandes quantités : peut s'enflammer
- H261 : Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La phrase de risque R16 est supprimée dans le règlement CLP (pas de mention de danger additionnelle correspondante).
- Il semble qu'une erreur se soit glissée dans l'annexe VI du règlement CLP, puisque la mention de danger qui correspond à la classification de la catégorie 1 de la classe des auto-échauffants est H251 et non H252.
- (*) : classification introduite ou modifiée par la 1^{ère} ATP au règlement CLP (règlement (CE) n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009, modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement CLP).
- La note T indique notamment que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification harmonisée. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes définies par le règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément aux résultats des essais effectués.

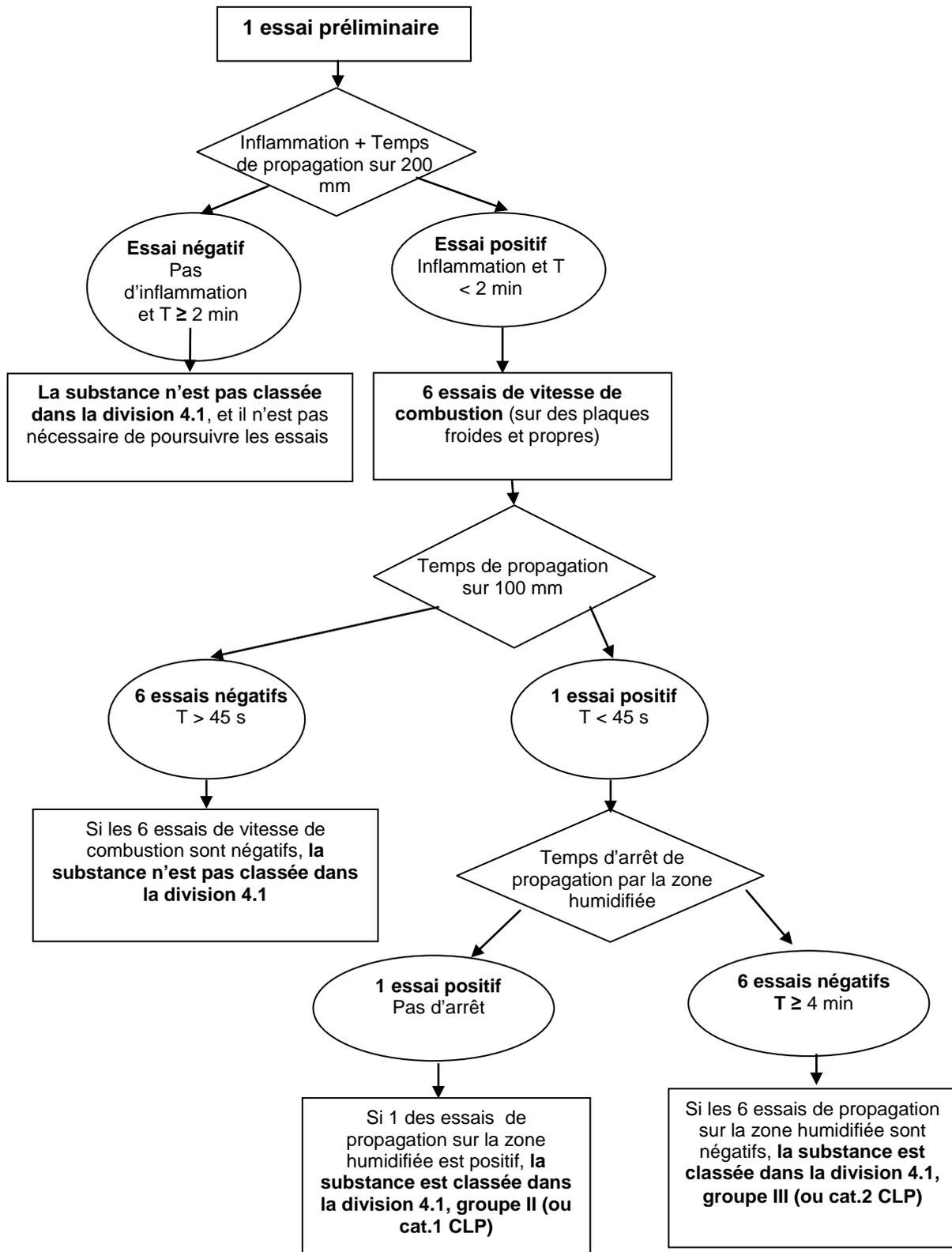
VII. Synthèse pratique

La méthode, de même que les critères de classification pour les solides inflammables sont modifiés par le règlement CLP.

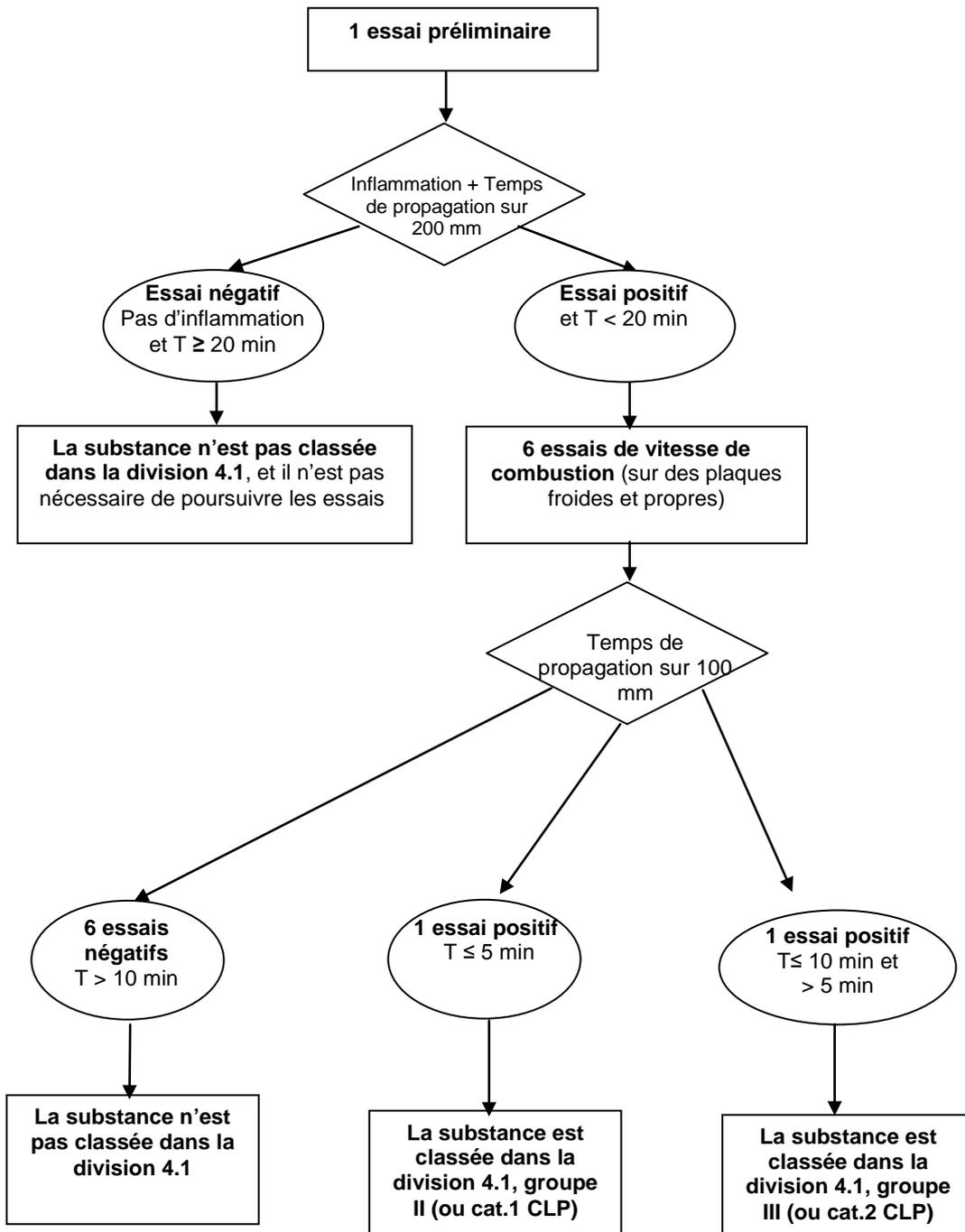
Le règlement CLP permet de différencier les substances et les mélanges solides inflammables en fonction du niveau de danger, en introduisant deux catégories, sans modifier le seuil de non-classification.

Ceci implique qu'il n'existe pas de correspondance directe de la phrase de risque R11 (Facilement inflammable) de la réglementation CE préexistante avec l'une ou l'autre des catégories de danger 1 et 2 du règlement CLP.

ANNEXE I : Logigramme de l'épreuve d'inflammabilité N.1 pour les solides non métalliques, d'après le Manuel d'épreuves et de critères relatif à la réglementation du Transport des Marchandises Dangereuses (4ème édition révisée, 2003)



ANNEXE II : Logigramme de l'épreuve d'inflammabilité N.1 pour les solides métalliques, d'après le Manuel d'épreuves et de critères relatif à la réglementation du Transport des Marchandises Dangereuses (4ème édition révisée, 2003)



ANNEXE 8

FICHE « SUBSTANCES ET MELANGES AUTO-
REACTIFS »

Validation externe : *Canadian Explosives Research Laboratory (CERL), Ottawa, Canada*

FICHE DES SUBSTANCES ET MELANGES AUTOREACTIFS

Les substances et mélanges auto-réactifs constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des substances et préparations auto-réactives selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

L'arrêté du 20 avril 1994¹ ne prévoit pas de catégorie de danger spécifique pour les substances et préparations auto-réactives. Ces substances sont classées en fonction de leurs propriétés d'explosivité ou d'inflammabilité.

L'affectation du symbole de danger « E », de l'indication de danger « explosif » et des phrases de risque R2 : « Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition » ou R3 : « Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition », s'effectue au regard de la méthode d'essai A.14 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008², qui détermine les dangers intrinsèques d'explosion de la substance à partir de trois essais :

- essai de sensibilité thermique (au chauffage sous confinement) ;
- essai de sensibilité mécanique (au choc) ;
- essai de sensibilité mécanique (à la friction).



E - Explosif

Ces substances peuvent également être classées comme liquides inflammables avec les phrases de risque R12, R11, R10 (respectivement « extrêmement inflammable », « facilement inflammable » et « inflammable ») sur la base des essais définis dans les fiches relatives aux liquides et solides inflammables. Les symboles de danger « F+ » ou « F » et les indications de danger « extrêmement inflammable », « facilement inflammable » ou « inflammables » sont alors associés.



F - Facilement inflammable



F+ - Extrêmement inflammable

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

II. Classification des substances et mélanges auto-réactifs selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « substances et mélanges auto-réactifs », on entend des substances ou mélanges liquides ou solides thermiquement instables, susceptibles de subir une décomposition fortement exothermique, même en l'absence d'oxygène (air). Cette définition exclut les substances et mélanges classés comme explosibles, peroxydes organiques ou comburants.

On considère qu'une substance auto-réactive ou un mélange auto-réactif sont caractérisés par des propriétés explosives si, lors d'épreuves en laboratoire, ils se révèlent capables de détoner, de déflagrer rapidement ou de réagir violemment à un chauffage sous confinement (cf. résumé du paragraphe III pour les essais).

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.8 : Substances et mélanges auto-réactifs.

Il s'agit d'une nouvelle classe issue intégralement de la réglementation liée au transport des marchandises dangereuses pour laquelle ce danger était bien identifié³.

La décomposition des matières auto-réactives peut être déclenchée par la chaleur, le contact avec des impuretés catalytiques, le frottement ou le choc. Elle peut entraîner le dégagement de gaz ou de vapeurs toxiques (particulièrement en l'absence d'inflammation), produire une explosion surtout sous confinement ou encore entraîner un incendie (certaines matières auto-réactives brûlent vigoureusement). Ainsi, la température de certaines matières auto-réactives doit être régulée.

Des exemples de matières auto-réactives sont indiqués ci-dessous :

- azoïques aliphatiques (-C-N=N-C-) ;
- azides organiques (-C-N₃) ;
- sels de diazonium (-CN₂⁺ Z⁻) ;
- composés N-nitrosés (-N-N=O) ;
- sulfohydrazides aromatiques (-SO₂-NH-NH₂).

³ Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR 2009), partie 2, paragraphe 2.2.41.1.10

II.2 Critères de classification

Toute substance auto-réactive ou mélange auto-réactif est soumis à la procédure de classification dans cette classe, sauf si l'une ou l'autre des conditions suivantes est satisfaite :

- a) il s'agit d'un explosif conformément aux critères énoncés au chapitre 2.1 du Règlement CE n°1272/2008,
- b) il s'agit d'un liquide comburant ou d'une matière solide comburante selon les critères énoncés aux chapitres 2.13 ou 2.14 du Règlement CE n°1272/2008, à l'exception des mélanges de substances comburantes contenant au moins 5 % de matières organiques combustibles, qui doivent être soumis à la procédure de classification des substances auto-réactives, définie au point 2.8.2.2 du Règlement CE n°1272/2008,
- c) il s'agit d'un peroxyde organique conformément aux critères énoncés au chapitre 2.15 du Règlement CE n°1272/2008,
- d) leur chaleur de décomposition est inférieure à 300 J/g, ou
- e) leur température de décomposition auto-accélérée (TDAA) est supérieure à 75°C pour un emballage de 50 kg.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Les propriétés des substances et mélanges auto-réactifs nécessaires pour leur classification sont déterminées par les essais des séries A à H décrites dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies. Notons que la classification dépend de l'emballage de la substance.

La procédure de classification est strictement identique à celle des peroxydes organiques et figure en annexe I (diagramme de décision). Les essais sont réalisés de manière à tester :

- si la substance peut engendrer une détonation,
- si la substance peut engendrer une déflagration,
- quelle est l'intensité de la réaction de la substance au chauffage sous confinement.

Si le résultat d'un des 3 essais précédents est positif, l'essai est répété avec la substance ou le mélange auto-réactif dans son emballage de transport. Si ces trois derniers essais sont négatifs, la puissance explosive est testée.

Dans cette procédure, on teste les propriétés explosives (hors sensibilités au choc et à la friction), et non les propriétés d'inflammabilité.

La procédure de classification permet de classer les substances et mélanges auto-réactifs dans l'une des 7 catégories de dangers de cette classe allant du type A à G (par gravité de danger décroissant). Ainsi, on distingue :

- les substances et mélanges auto-réactifs les plus dangereux ayant des propriétés explosives (type A avec le pictogramme SGH de danger d'explosion) :



- les substances et mélanges auto-réactifs dangereux également ayant des propriétés explosives et inflammables (type B avec les pictogrammes SGH de danger d'explosion et d'incendie) :



- les substances et mélanges auto-réactifs moins dangereux sans propriétés explosives (types C à F avec le pictogramme SGH de danger d'incendie) :



- les substances et mélanges auto-réactifs encore moins dangereux (type G, sans pictogramme SGH de danger). Ils doivent être testés vis-à-vis des autres classes de danger.

Présélection

Le règlement CLP prévoit qu'il n'y a pas lieu d'appliquer la procédure de classification pour les substances et mélanges auto-réactifs :

- s'il n'y a pas, dans la molécule, de groupes chimiques associés à des propriétés explosives ou auto-réactives ; des exemples de tels groupes sont donnés dans les 2 tableaux suivants⁴,

⁴ Tableaux A6.1 et A6.2 de l'appendice 6 des Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies

Tableau A.6.1 : Exemple de groupes chimiques dont la présence indique des propriétés explosives dans les matières organiques

Structure	Exemples
C-C insaturés	Acétylènes, acétylides, diènes-1,2
C-métal, N-métal	Réactifs de 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 fluoramines
O-halogène	Chlorates, perchlorates et composés iodés

Tableau A.6.2 : Exemple de groupes chimiques dont la présence indique des propriétés réactives dans les matières organiques

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

- si, pour une substance organique ou un mélange homogène de substances organiques, la TDAA estimée pour un emballage de 50 kg est supérieure à 75 °C ou si l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 300 J/g. La température initiale de décomposition et l'énergie de décomposition peuvent être évaluées par une méthode d'analyse calorimétrique appropriée (voir les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies), deuxième partie, sous-section 20.3.3.3.

Les éléments d'étiquetage des substances et mélanges auto-réactifs sont résumés dans le tableau de la page suivante.

Tableau 2.8.1

Éléments d'étiquetage pour les substances et mélanges autoréactifs

Classification	Type A	Type B	Types C et D	Types E et F	Type G
Pictogrammes SGH		 			Aucun élément d'étiquetage n'est attribué à cette catégorie de danger.
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Danger	Attention	
Mention de danger	H240: Peut exploser en cas d'échauffement	H241: Peut s'enflammer ou exploser en cas d'échauffement	H242: Peut s'enflammer en cas d'échauffement	H242: Peut s'enflammer en cas d'échauffement	
Conseil de prudence Prévention	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	
Conseil de prudence Intervention	P370 + P378 P370 + P380 + P375	P370 + P378 P370 + P380 + P375	P370 + P378	P370 + P378	
Conseil de prudence Stockage	P403 + P235 P411 P420	P403 + P235 P411 P420	P403 + P235 P411 P420	P403 + P235 P411 P420	
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501	P501	

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P220 : Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles

P234 : Conserver uniquement dans le récipient d'origine

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P370 + P378 : En cas d'incendie: utiliser ... pour l'extinction

P370 + P380 + P375 : En cas d'incendie: évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.

P403 + P235 : Stocker dans un endroit bien ventilé. Tenir au frais.

P411 : Stocker à une température ne dépassant pas ... °C/... °F.

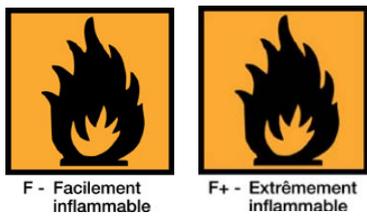
P420 : Stocker à l'écart des autres matières

P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.8 : Substances et mélanges autoréactifs.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogrammes, phrases de risque, mention d'avertissement et mention de danger	<p><i>Pas de catégorie de danger correspondant aux auto-réactifs</i></p>  <p>E - Explosif</p> <p>R2 ou R3</p>	 <p>Type A : Danger (H240) ou</p>  <p>Type B : Danger (H241)</p>
Critères et méthodes	<p>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.14</p> <p>Classification sur la base d'essais (idem classe des explosibles) relatifs à la propriété intrinsèque d'explosivité</p> <ul style="list-style-type: none"> - sensibilité thermique (chauffage sous confinement) - sensibilité au choc - sensibilité à la friction 	<p>Règlement CLP (idem TMD), tests des séries A et B du Manuel d'épreuves et de critères ONU</p> <p>Tests du diagramme de décision TMD (annexe I de cette fiche)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Type A : détonation ou déflagration rapide d'une substance auto-réactive emballée - Type B : propriété explosive sous l'effet de la chaleur (chauffage sous confinement) d'une substance auto-réactive emballée mais pas de détonation ni déflagration
	<p>Classification sur la base des résultats d'essais</p> <p>Méthodes d'évaluation identiques</p>	

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogrammes, phrase de risque, mention d'avertissement et mention de danger	<p>Pas de catégorie de danger correspondant aux auto-réactifs</p>  <p>F - Facilement inflammable F+ - Extrêmement inflammable</p> <p>R10, R11, R12</p>	 <p>Types C et D : Danger (H242) Ou</p> <p>Types E et F : Attention (H242)</p> <p>(Type G sans pictogramme et sans mention de danger)</p>
Critères et méthodes	<p>Règlement (CE) n°440/2008, épreuves d'inflammabilité Méthodes A.9 et A.10</p> <p>Méthode A.9 :</p> <p>a) R12 : $PE \leq 0^\circ\text{C}$ et $T_{eb} \leq 35^\circ\text{C}$</p> <p>b) R11 : $PE \leq 21^\circ\text{C}$</p> <p>c) R10 : $21^\circ\text{C} \leq PE \leq 55^\circ\text{C}$</p> <p>Méthode A.10 :</p> <p>a) R11 :</p> <p><u>Substances et préparation non métalliques</u></p> <p>Vitesse de combustion < 45 s</p> <p><u>Substances et préparation métalliques ou alliages métalliques</u></p> <p>Vitesse de combustion < 10 min</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), tests des séries C à H du Manuel d'épreuves et de critères ONU</p> <p>Tests du diagramme de décision TMD (annexe I de cette fiche)</p>
	<p>Classification sur la base des résultats d'essais Méthodes d'évaluation différentes</p>	

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les substances et mélanges auto-réactifs sont pris en compte dans plusieurs rubriques : 1320, 1321⁵ et les rubriques 143X.

1320	Fabrication de substances et préparations explosibles
1321	Emploi et stockage de substances et préparations explosibles
143X	Liquides inflammables

V. Impact potentiel du changement de classification des substances et mélanges auto-réactifs

V.1 Impact des changements de définition des substances et mélanges auto-réactifs

La catégorie de danger physique des substances et mélanges auto-réactifs n'existait pas dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Il s'agit donc d'une nouvelle classe dans le règlement CLP avec 7 types de catégories (types A à G) et trois mentions de danger H240 – peut exploser en cas d'échauffement, H241 – peut s'enflammer ou exploser en cas d'échauffement et H242 – peut s'enflammer en cas d'échauffement.

Aussi, l'apparition de cette classe de danger dans le règlement CLP permet une meilleure identification de cette propriété dangereuse.

En effet, les substances et mélanges n'étaient pas identifiés comme « auto-réactifs » dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, mais pouvaient être soit signalés par leurs dangers d'explosibilité et/ou inflammabilité, soit n'être classés dans aucune catégorie de danger.

V.2 Impact des changements des méthodes d'évaluation des substances et mélanges auto-réactifs

Les changements de méthodes concernent exclusivement l'évaluation du danger d'explosibilité puisque l'inflammabilité des substances et mélanges auto-réactifs n'est pas testée dans le règlement CLP.

On notera deux changements majeurs (qui sont les mêmes que ceux concernant les peroxydes organiques) :

a) Les substances et mélanges auto-réactifs sont soumis à l'épreuve dans leur emballage de transport, puisque ce ne sont plus seulement les propriétés intrinsèques de la substance qui sont prises en compte avec le diagramme de décision du règlement CLP.

Ainsi, par définition, une substance auto-réactive de type C est une substance qui a des propriétés explosives (mais qui, telle qu'emballée, ne peut pas détoner, déflagrer

⁵ Les rubriques 131X ne sont pas concernés car il s'agit des explosifs.

rapidement, ni exploser sous l'effet de la chaleur). Il est donc raisonnable de penser que cette substance était classée explosible (E ; R2) dans le système préexistant.

Le fait de tester la substance auto-réactive dans son emballage de transport avec le règlement CLP fait qu'elle ne présente pas la propriété d'explosibilité. La classification du règlement CLP est donc moins sévère pour ce type de substance auto-réactive et le danger est moins bien identifié notamment vis-à-vis du risque pour l'utilisateur.

Ainsi, des substances auto-réactives de type C, étiquetées (E ; R2) dans le système préexistant, et donc considérées comme des substances explosibles selon l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, sont maintenant étiquetées inflammables selon le règlement CLP (voir exemple, paragraphe VI).

b) Les tests de sensibilité à l'impact et à la friction ne sont pas réalisés dans le diagramme de décision du règlement CLP, alors qu'ils l'étaient dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Pourtant, cette propriété est bien identifiée dans la définition des substances et mélanges auto-réactifs dans la réglementation TMD (cf. paragraphe II.1).

VI. Exemples

Les modifications introduites par le règlement CLP impliquent qu'il n'existe pas de correspondance entre les phrases de risque R3, R2, R12, R11, R10 de la réglementation CE et les types de danger A à G (et les mentions de danger H240, H241 et H242) du règlement CLP. Le tableau suivant rassemble quelques exemples de substances ou mélanges de la classe des auto-réactifs disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Produit		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'annexe I de la directive 67/548/CEE – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
hydrazine-trinitromethane	-	Explosible div 1.1 (****) Auto-réactif type A	H201 H240	-	E ; R3 O ; R8
3-azidosulfonyl benzoic acid	15980-11-7	Auto-réactif type C (****)	H241	-	E ; R2
4-dimethylamino benzenediazonium 3-carboxy-4-hydroxybenzene sulfonate	-	Auto-réactif type C Note T	H242	-	E ; R2
2,2'-dimethyl-2,2'-azodipropionitrile (ADZN)	78-67-1	Auto-réactif type C Note T	H242	-	E ; R2 F ; R11
2,5-dibutoxy-4-(morpholin-4-yl) benzenediazonium 4-methylbenzene sulfonate	93672-52-7	Auto-réactif type C Note T	H242	-	F ; R11

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R3 : Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles
- R11 : Facilement inflammable
- H201 : Explosif ; danger d'explosion en masse
- H240 : Peut exploser en cas d'échauffement
- H241 : Peut s'enflammer ou exploser en cas d'échauffement
- H242 : Peut s'enflammer en cas d'échauffement

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La mention « **** » signifie que la classification correcte selon le critère des dangers physiques n'a pas pu être établie en raison de l'insuffisance de données pour l'application des critères de classification énoncés dans le règlement SGH. L'entrée peut être rangée dans une catégorie différente (y compris supérieure) ou même dans une classe de danger différente de celles qui sont indiquées. La classification correcte est confirmée par des essais. Les entrées comportant des dangers physiques qui doivent être confirmées par des essais sont donc signalées par la référence **** au tableau 3.1.

- La note « T » signifie que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification dans l'entrée figurant dans la troisième partie. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes prévues par l'annexe I, partie 2, du règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément au(x) résultat(s) de l'essai ou des essais effectués. Il y a lieu d'indiquer dans la fiche de données de sécurité les informations pertinentes, y compris une référence au(x) méthode(s) d'essai pertinentes.

Remarque :

On trouve également une liste de substances et mélanges auto-réactifs dans **la réglementation liée au transport des marchandises dangereuses**⁶, mais l'harmonisation avec le règlement CLP n'a pas été faite pour toutes les substances.

Par exemple, le 4-nitrosophénol (CAS : 104-91-6) est dans la liste avec le n° ONU 3236 (solide auto-réactif de type D avec régulation de température). Il est aussi dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP mais aucun danger physique n'y est identifié.

VII. Synthèse pratique

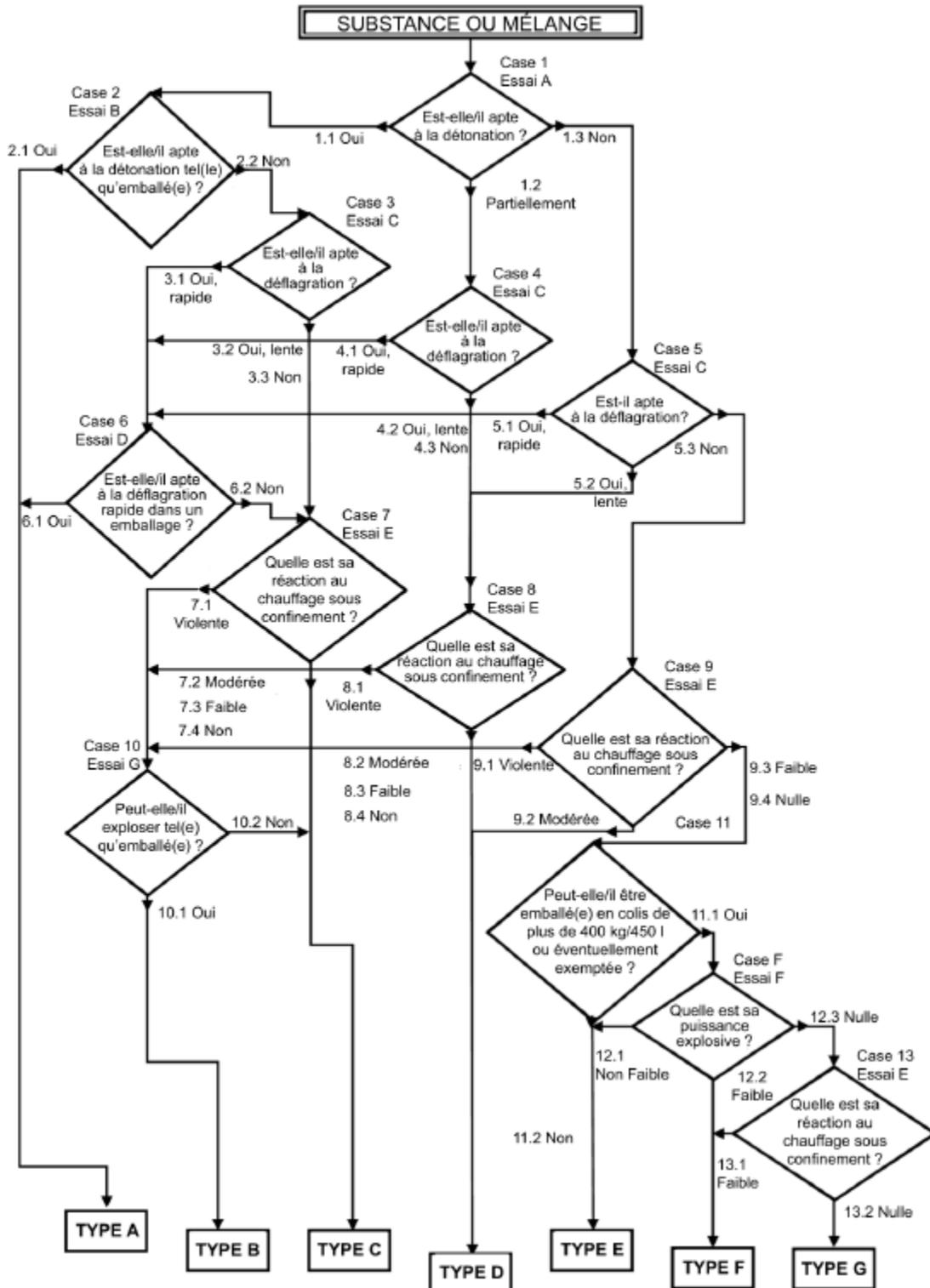
- **Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux substances et mélanges « auto-réactifs » inexistante dans le système de classification préexistant.** Il permet de les différencier en fonction du niveau de danger, en introduisant 7 catégories de dangers allant du type A à G.
- La procédure de classification du règlement CLP est identique à celle de la réglementation du transport des marchandises dangereuses et est strictement identique à celle des peroxydes organiques.
- Les substances et mélanges considérées comme auto-réactifs dans le règlement CLP pouvaient, soit relever de différentes catégories de dangers physiques dans l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (explosibles ou inflammables), soit ne pas être classés. **Le danger spécifique à ces substances, thermiquement instables et capables de dégager une grande quantité d'énergie lors de leur décomposition (même en l'absence d'oxygène), est donc mieux identifié avec le règlement CLP.**
- **Les méthodes d'évaluation du danger d'explosibilité changent avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP (cf. Fiche des substances, mélanges et objets explosibles).** La substance est testée dans son emballage de transport : aussi des substances et mélanges classés explosibles (E ; R2) dans le système préexistant sont susceptibles d'être étiquetés comme substances et mélanges auto-réactifs de type C avec seulement l'étiquette inflammable (sans étiquette d'explosivité).

Le changement de méthode va dans le sens d'une classification moins sévère avec le règlement CLP et d'une perte de l'information (de l'explosibilité) pour l'utilisateur.

⁶ Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR 2009), partie 2, paragraphe 2.2.41.4

ANNEXE I : Procédure de classification des substances et mélanges auto-réactifs dans le Manuel d'épreuves et de critères relatif à la réglementation du Transport des Marchandises Dangereuses (4^{ème} édition révisée, 2003)

Substances et mélanges autoréactifs



ANNEXE 9

FICHE « LIQUIDES PYROPHORIQUES »

Validation externe (sauf chapitre IV) :



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS), Paris

FICHE DES LIQUIDES PYROPHORIQUES

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères de classification introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des liquides pyrophoriques selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence au paragraphe 2.2.4 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses¹, les substances et préparations pyrophoriques à l'état liquide sont classées comme facilement inflammables lorsqu'elles sont susceptibles de s'échauffer et finalement de s'enflammer au contact de l'air, à la température ambiante, sans apport d'énergie.

Note : la définition des substances et préparations pyrophoriques dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié est identique pour les liquides et les solides.

Il s'agit de substances et préparations liquides, qui, en petites quantités, s'enflamment spontanément, peu de temps après être entrés en contact avec l'air à température ambiante (à 20°C environ).

Cette classification est établie sur la base du résultat de la méthode d'essai A.13 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 modifié².

Lorsqu'elles s'enflamment (5 cm³ de substance/préparation testée) ou causent l'inflammation ou la carbonisation d'un papier-filtre (après dépôt de 0,5 ml de substance/préparation sur le papier-filtre) dans les 5 minutes au contact de l'air dans les conditions de l'épreuve, ces substances ou préparations sont classées « facilement inflammables » et sont affectées du symbole de danger « F », de l'indication de danger « Facilement inflammable » et de la phrase de risque R17 : « Spontanément inflammable à l'air ».



F - Facilement inflammable

Les substances ou préparations dont l'inflammation spontanée n'intervient qu'après une exposition de plusieurs heures ou de plusieurs jours à température ambiante, ou à des températures élevées, ne sont pas couvertes par la méthode d'essai A.13.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

Notes :

- Le guide pour l'élaboration des dossiers de notification de substances nouvelles (notification prévue par la directive 67/548/CEE modifiée) permettait la non-réalisation de l'essai sur justification (expérience indiquant que le résultat est attendu comme négatif...).
- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004 modifié³ prévoit notamment que la détermination des propriétés facilement inflammables d'une préparation n'est pas nécessaire si :
 - aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
 - en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article R. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié⁴. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites dans le règlement (CE) n° 440/2008, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁵.

II. Classification des liquides pyrophoriques selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par «liquide pyrophorique», on entend une substance ou un mélange liquide qui, même en petites quantités, est susceptible de s'enflammer en moins de cinq minutes lorsqu'elle/il entre au contact de l'air.

Référence : Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.9 : Liquides pyrophoriques.

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses

⁴ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

⁵ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

II.2 Critères de classification

Un liquide pyrophorique est classé dans la catégorie unique de cette classe d'après les résultats de l'essai N.3 décrit dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 33.3.1.5, conformément au tableau suivant.

Catégorie	Critères
1	Le liquide (5 ml), lorsqu'il est versé sur une charge inerte et exposé à l'air, s'enflamme en moins de 5 minutes ou, lorsqu'il est déposé (0,5 ml) sur un morceau de papier filtre, cause l'inflammation ou la combustion sans flamme du papier filtre en moins de 5 minutes.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Les liquides pyrophoriques sont classés dans la catégorie 1 de cette classe selon les résultats obtenus avec la méthode N.3, précédemment citée.

Le critère de classification dans la catégorie 1 définie dans le règlement CLP est identique à celui retenu par la méthode N.3 pour le classement pour le transport des marchandises dangereuses des produits de la division 4.2 avec le seul groupe d'emballage I.

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés inflammables, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

Présélection

Le règlement CLP prévoit qu'il n'y a pas lieu d'appliquer la procédure de classification pour les liquides pyrophoriques lorsque l'expérience acquise dans la fabrication ou l'utilisation d'une substance ou d'un mélange montre que celle-ci/celui-ci ne s'enflamme pas spontanément au contact de l'air à température normale, c'est-à-dire que la substance demeure notoirement stable à température ambiante pendant une durée prolongée (plusieurs jours).

Les éléments d'étiquetage des liquides pyrophoriques sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 2.9.2
Éléments d'étiquetage pour les liquides pyrophoriques

Classification	Catégorie 1
Pictogramme SGH	
Mention d'avertissement	Danger
Mention de danger	H250 : S'enflamme spontanément au contact de l'air
Conseil de prudence Prévention	P210 P222 P280
Conseil de prudence Intervention	P302 + P334 P370 + P378
Conseil de prudence Stockage	P422
Conseil de prudence Élimination	

Source : Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.9 : Liquides pyrophoriques.

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P222 : Ne pas laisser au contact de l'air

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P302 + P334 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide

P370 + P378 : En cas d'incendie: utiliser ... pour l'extinction.

P422 : Stocker le contenu sous ...

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
<p>Symbole et indication de danger, Pictogrammes, phrase de risque, catégorie de danger, mention d'avertissement et mention de danger</p>	 <p>F - Facilement inflammable</p> <p>R17</p>	 <p>Catégorie 1 : Danger H250</p>
<p>Critères et méthodes</p>	<p>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.13</p> <p>a) inflammation de la substance /préparation versée sur un porteur inerte, dans les 5 min</p> <p>b) si a) négatif, inflammation ou carbonisation du papier-filtre sur lequel est déposé la substance dans les 5 min</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), ONU N.3</p> <p>a) inflammation de la substance /le mélange versé sur un porteur inerte, dans les 5 min</p> <p>b) si a) négatif, inflammation ou carbonisation du papier-filtre sur lequel est déposé la substance/le mélange dans les 5 min</p>
	<p>Classification sur la base des résultats d'essais ou de l'expérience dans certains cas</p>	

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les liquides pyrophoriques ne sont pris en compte dans aucune des rubriques de la nomenclature des installations classées.

V. Impact potentiel du changement de classification des liquides pyrophoriques

V.1 Modifications de la définition

La modification principale dans la définition des liquides pyrophoriques introduite par le règlement CLP est l'absence de référence à l'absence d'apport d'énergie pour l'inflammation.

De plus, le règlement CLP introduit une classe de danger pour les liquides pyrophoriques et une autre pour les solides pyrophoriques, alors que seule une définition commune était présente dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

V.2 Impact de la modification de la méthode et des critères de classification

La méthode d'essai à laquelle il est fait référence dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié et dans le règlement CLP sont quasiment identiques. Des différences sont néanmoins notées concernant les conditions environnementales de réalisation des tests (température, taux d'humidité). Hormis le cas où les tests ont été réalisés dans des conditions environnementales extrêmes, les résultats des essais ne devraient pas être affectés par ces différences de méthodologie.

Les critères induisant la classification de « liquide pyrophorique » sont identiques dans les deux systèmes de classification et une seule catégorie est définie dans le règlement CLP.

Aussi, aucune modification de classification des liquides pyrophoriques n'est attendue avec l'application du règlement CLP.

VI. Exemples

Les critères de classification concernant les liquides pyrophoriques étant inchangés, il existe donc une correspondance directe de la classification « facilement inflammable » et de la phrase de risque R17 (« Spontanément inflammable à l'air ») de la réglementation CE avec l'unique catégorie de danger 1 et la mention de danger H250 du règlement CLP sous réserve de connaître l'état physique du produit, comme l'illustrent les exemples du tableau suivant.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substance		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 modifié— Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Dérivés alkylés du magnésium	-	Liq. pyr. cat. 1 Hydroréactif cat.1	H250 H260	EUH014	R14 F ; R17
Diméthylzinc	544-97-8	Liq. pyr. cat. 1 Hydroréactif cat.1	H250 H260	EUH014	R14 F ; R17
Trichlorosilane	10025-78-2	Liq. inf.cat.1 Liq. pyr. cat. 1	H224 H250	EUH014	F+ ; R12 R14 F ; R17

- R12 : Extrêmement inflammable
- R14 : Réagit violemment au contact de l'eau
- R17 : Spontanément inflammable à l'air
- H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables
- H250 : S'enflamme spontanément au contact de l'air
- H260 : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément
- EUH014 : Réagit violemment au contact de l'eau

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La phrase de risque R14 est reprise dans le règlement CLP avec la mention de danger additionnelle EUH014 (spécifique au règlement CLP).

VII. Synthèse pratique

La méthode d'essai pour la classification des « liquides pyrophoriques » définie par le règlement CLP est quasiment identique à celle décrite dans le système préexistant. Les critères retenus pour cette classification sont en revanche identiques.

Aucune modification de classification des liquides pyrophoriques n'est attendue avec l'application du règlement CLP.

ANNEXE 10

FICHE « SOLIDES PYROPHORIQUES »

Validation externe (sauf chapitre IV) :



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS), Paris

FICHE DES SOLIDES PYROPHORIQUES

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères de classification introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des solides pyrophoriques selon la directive 67/548/CEE et la directive 1999/45/CE modifiées

En référence au paragraphe 2.2.4 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses¹, les substances et préparations pyrophoriques à l'état solide sont classées comme facilement inflammables lorsqu'elles sont susceptibles de s'échauffer et finalement de s'enflammer au contact de l'air, à la température ambiante, sans apport d'énergie.

Note : la définition des substances et préparations pyrophoriques dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié est identique pour les liquides et les solides.

Il s'agit de solides, qui, en petites quantités, s'enflamment spontanément, peu de temps après être entrés en contact avec l'air à température ambiante (à 20°C environ).

Cette classification est établie sur la base du résultat de la méthode d'essai A.13 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 modifié².

Lorsqu'elles s'enflamment (1 à 2 cm³ de substance ou préparation pulvérulente) pendant la chute d'environ 1 m sur une surface non combustible ou pendant les 5 minutes qui suivent la chute dans les conditions de l'épreuve, ces substances ou préparations sont classées « facilement inflammables », affectées du symbole de danger « F », de l'indication de danger – « Facilement inflammable » et de la phrase de risque R17 : « Spontanément inflammable à l'air ».



F - Facilement inflammable

Les substances ou préparations dont l'inflammation spontanée n'intervient qu'après une exposition de plusieurs heures ou de plusieurs jours à température ambiante, ou à des températures élevées, ne sont pas couvertes par la méthode d'essai A.13.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

Notes :

- Le guide pour l'élaboration des dossiers de notification de substances nouvelles (notification prévue par la directive 67/548/CEE modifiée) permettait la non-réalisation de l'essai sur justification (expérience indiquant que le résultat est attendu comme négatif...).
- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004 modifié³, prévoit notamment que la détermination des propriétés facilement inflammables d'une préparation n'est pas nécessaire si :
 - aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
 - en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article R. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié⁴. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites dans le règlement (CE) n° 440/2008, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁵.

II. Classification des solides pyrophoriques selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par «matière solide pyrophorique», on entend une substance ou un mélange solide qui, même en petites quantités, est susceptible de s'enflammer en moins de cinq minutes lorsqu'elle/il entre au contact de l'air.

Référence : *Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.10 : Matières solides pyrophoriques.*

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses

⁴ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

⁵ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

II.2 Critères de classification

Un solide pyrophorique est classé dans **la catégorie unique** de la classe de danger « matières solides pyrophoriques » d'après les résultats de l'essai N.2 décrit dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 33.3.1.4, conformément au tableau suivant :

Catégorie	Critères
1	La matière solide s'enflamme en moins de 5 minutes lorsqu'elle entre en contact avec l'air.

Note : l'essai porte sur la substance ou le mélange dans sa forme physique, telle que présentée. Si, par exemple, aux fins de la commercialisation ou du transport, une matière doit être présentée sous une forme physique différente de celle sous laquelle elle a été éprouvée et dont on peut considérer qu'elle est susceptible de modifier notablement son comportement lors d'une épreuve de classification, la matière doit aussi être éprouvée sous cette autre forme.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Les solides pyrophoriques sont classés dans la catégorie 1 de la classe des matières solides pyrophoriques selon les résultats obtenus avec la méthode N.2 précédemment citée.

Le critère de classification dans la catégorie 1 définie dans le règlement CLP est identique à celui retenu par la méthode N.2 pour le classement dans le cadre du transport de marchandises dangereuses des produits de la division 4.2 avec le seul groupe d'emballage I.

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés inflammables, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

Présélection

Le règlement CLP prévoit qu'il n'y a pas lieu d'appliquer la procédure de classification pour les matières solides pyrophoriques lorsque l'expérience acquise dans la fabrication ou l'utilisation d'une substance ou d'un mélange montre que celle-ci/celui-ci ne s'enflamme pas spontanément au contact de l'air à température normale, c'est-à-dire que la substance demeure notablement stable à température ambiante pendant une durée prolongée (plusieurs jours).

Les éléments d'étiquetage des solides pyrophoriques sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2.10.2
Critères applicables aux matières solides pyrophoriques

Classification	Catégorie 1
Pictogramme SGH	
Mention d'avertissement	Danger
Mention de danger	H250 : S'enflamme spontanément au contact de l'air
Conseil de prudence Prévention	P210 P222 P280
Conseil de prudence Intervention	P335 + P334 P370 + P378
Conseil de prudence Stockage	P422
Conseil de prudence Elimination	

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P222 : Ne pas laisser au contact de l'air

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P335 + P334 : Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau. Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide

P370 + P378 : En cas d'incendie: utiliser ... pour l'extinction.

P422 : Stocker le contenu sous ...

Source : Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.10 : Matières solides pyrophoriques.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
<p>Symbole et indication de danger, Pictogramme, phrase de risque, catégorie de danger, mention d'avertissement et mention de danger</p>	 <p>F - Facilement inflammable</p> <p>R17</p>	 <p>Catégorie 1 : Danger</p> <p>H250</p>
<p>Critères et méthodes</p>	<p>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.13</p> <p>- inflammation de 1 ou 2 cm³ de la substance/préparation pulvérulente lors d'une chute de 1 m de hauteur sur une surface non combustible ou pendant les 5 min suivant la chute</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), ONU N.2</p> <p>- inflammation de 1 à 2 ml de la substance/mélange pulvérulent lors d'une chute de 1 m de hauteur sur une surface non combustible ou pendant les 5 min suivant la chute</p>
	<p>Classification sur la base des résultats d'essais ou de l'expérience acquise dans certains cas</p>	

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les solides pyrophoriques ne sont pris en compte dans aucune des rubriques de la nomenclature des installations classées.

V. Impact potentiel du changement de classification des solides pyrophoriques

V.1 Modifications de la définition

La modification principale dans la définition des solides pyrophoriques introduite par le règlement CLP est l'absence de référence à l'absence d'apport d'énergie pour l'inflammation.

De plus, le règlement CLP introduit une classe de danger pour les liquides pyrophoriques et une autre pour les solides pyrophoriques, alors que seule une définition commune était présente dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

V.2 Impact de la modification des critères de classification

La méthode d'essai à laquelle il est fait référence dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié et dans le règlement CLP sont quasiment identiques. Des différences sont néanmoins notées concernant les conditions environnementales de réalisation des tests (température). Hormis le cas où les tests ont été réalisés dans des conditions extrêmes de température, les résultats des essais ne devraient pas être affectés par ces différences de méthodologie.

Les critères induisant la classification de « matière solide pyrophorique » sont identiques dans les deux systèmes de classification et une seule catégorie est définie dans le règlement CLP.

Aussi, aucune modification de classification des solides pyrophoriques n'est attendue avec l'application du règlement CLP.

VI. Exemples

Les critères de classification concernant les solides pyrophoriques étant inchangés, il existe donc une correspondance directe de la classification comme « facilement inflammable » et de la phrase de risque R17 (Spontanément inflammable à l'air) de la réglementation CE avec l'unique catégorie de danger 1 et la mention de danger H250 du règlement CLP sous réserve de connaître l'état physique du produit, comme l'illustrent les exemples du tableau suivant.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et des étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substance		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1				Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 modifié – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	Note	
Poudre d'aluminium (pyrophorique)	7429-90-5	Hydroréactif cat.2 Sol. pyr. cat. 1	H261 H250	-	Note T	F ; R15-17
Phosphore blanc	12185-10-3	Sol. pyr. cat. 1	H250	-		F ; R17
Cadmium (pyrophorique)	7440-43-9	Sol. pyr. cat. 1	H250	-		F ; R17
Poudre de zinc-poussière de zinc (pyrophorique)	7440-66-6	Hydroréactif cat.1 Sol. pyr. cat. 1	H260 H250	-	Note T	F ; R15-17

- R15 : Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables
- R17 : Spontanément inflammable à l'air
- H250 : S'enflamme spontanément au contact de l'air
- H260 : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément
- H261 : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La note T indique notamment que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification harmonisée. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes définies par le règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément aux résultats des essais effectués.

VII. Synthèse pratique

La méthode d'essai pour la classification des « matières solides pyrophoriques » définie par le règlement CLP est quasiment identique à celle décrite dans le système préexistant. Les critères retenus pour cette classification sont en revanche identiques.

Aucune modification de classification des solides pyrophoriques n'est attendue avec l'application du règlement CLP.

ANNEXE 11

FICHE « SUBSTANCES ET MELANGES AUTO-
ECHAUFFANTS »

Validation externe : *Canadian Explosives Research Laboratory (CERL), Ottawa, Canada*

FICHE DES SUBSTANCES ET MELANGES AUTO-ECHAUFFANTS

Les substances et mélanges auto-échauffants constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des substances auto-échauffantes selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

L'arrêté du 20 avril 1994¹ ne prévoit pas de catégorie de danger spécifique pour les substances auto-échauffantes.

Pour autant, une méthode d'essai est prévue afin de fournir des données préliminaires sur l'inflammabilité spontanée des substances solides soumises à des températures élevées. Celle-ci permet de mettre en évidence les phénomènes d'auto-échauffement liés soit à une réaction d'oxydation, soit à une décomposition exothermique.

Pour cela, la méthode d'essai A.16, décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008², permet de déterminer dans des conditions normalisées une température d'inflammation spontanée, dans le cas d'un solide.

Il est précisé que ce résultat ne doit servir qu'à des fins de comparaison, et non pour la classification.

La méthode d'essai consiste à mesurer l'exothermie au sein d'une prise d'essai disposée dans un cube de volume égal à 8 cm³ dont les parois sont grillagées, soumise à une élévation de température de 0,5 °C/min de la température ambiante à 400 °C ou à la température de fusion du produit si celle-ci est inférieure à 400 °C.

II. Classification des substances auto-échauffantes selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « substances ou mélanges auto-échauffants », on entend les substances ou mélanges solides ou liquides, autres que les solides ou liquides pyrophoriques, qui par réaction avec l'air et sans apport d'énergie, sont susceptibles de s'échauffer spontanément.

Ces substances ou mélanges diffèrent des solides ou liquides pyrophoriques en ce qu'ils s'enflamment seulement lorsqu'ils sont présents en grande quantité (plusieurs kg) et après une durée prolongée (plusieurs heures ou jours).

Le phénomène d'auto-échauffement des substances ou mélanges, aboutissant à une combustion spontanée, est dû à une réaction des substances ou mélanges avec l'oxygène de l'air et au fait que la chaleur produite n'est pas dissipée assez rapidement vers le milieu extérieur. La combustion spontanée se produit lorsque le débit de la chaleur produite est supérieur à celui de la chaleur évacuée et que la température d'auto-inflammation est atteinte.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.11 : Substances et mélanges auto-échauffants.

Il s'agit d'une nouvelle classe dans le règlement CLP qui s'inspire de la réglementation liée au transport de marchandises dangereuses.

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme substances ou mélanges auto-échauffants en fonction du résultat des essais effectués conformément à la méthode N.4 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 33.3.1.6.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Un auto-échauffant est classé dans l'une des deux catégories (catégories 1 ou 2) de cette classe selon les résultats obtenus avec la méthode N.4.

Les critères de classification des deux catégories 1 et 2 définies dans le règlement CLP sont identiques à ceux retenus par la méthode N.4 pour la classification TMD des produits de la division 4.2 dans les groupes d'emballage II ou III (cf. III Résumé et comparaison des méthodes d'épreuves).

La méthode consiste à soumettre le produit, disposé dans des cubes de 25 ou 100 mm de côté à parois grillagées, à un stockage isotherme durant 24 h à 140, 120 ou 100 °C. Le résultat est positif si une exothermie supérieure ou égale à 60 °C est mesurée ou si une inflammation spontanée est observée.

Bien que cela ne soit pas précisé, cette méthode d'essai ne s'applique dans la pratique qu'aux substances solides.

Possibilité d'exemption

Le règlement CLP prévoit que lorsque la température de combustion spontanée, c'est-à-dire la température pour laquelle une exothermie est observée au sein de la prise d'essai, est supérieure à 50 °C pour un stockage de 27 m³, la substance ou le mélange ne doit pas être classé parmi les substances et mélanges auto-échauffants. Ce critère est basé sur la température d'auto-inflammation du charbon de bois (qui est de 50°C pour un stockage cubique de 27m³).

De même, lorsque la température de combustion spontanée est supérieure à 50 °C pour un stockage de 450 L, la substance ou le mélange testé ne doit pas être classé dans la catégorie 1 des substances et mélanges auto-échauffants.

Nous ajoutons que dans la pratique, ces essais à moyenne et grande échelles sont difficiles à mettre en œuvre. De plus, il n'est pas précisé dans le règlement CLP ni dans le Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, si les parois des volumes d'essai doivent, dans ces cas particuliers, être grillagées pour permettre la diffusion d'oxygène dans la prise d'essai ou si elles peuvent être étanches. Ce point est particulièrement influent sur les résultats qui seraient obtenus. Il est toutefois possible de s'appuyer sur l'extrapolation des données obtenues à petite échelle.

Essais de présélection

Le règlement CLP, à la différence du manuel d'épreuves et de critères pour les essais ONU, prévoit également que les résultats d'autres essais de caractérisation de l'aptitude à l'auto-échauffement peuvent être utilisés, dans la mesure où une marge de sécurité suffisante est appliquée. En particulier, le règlement CLP cite les deux méthodes d'essai suivantes :

- essai Grewer (VDI 2263, partie 1, 1990 : méthodes d'essai pour la détermination des caractéristiques de sécurité des poussières),
- essai de présélection de 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).

Les éléments d'étiquetage des auto-échauffants sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2.11.2

Éléments d'étiquetage pour les substances et mélanges auto-échauffants

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2
Pictogrammes SGH		
Mention d'avertissement	Danger	Attention
Mention de danger	H251: Matière auto-échauffante; peut s'enflammer	H252: Matière auto-échauffante en grandes quantités; peut s'enflammer
Conseil de prudence Prévention	P235 + P410 P280	P235 + P410 P280
Conseil de prudence Intervention		
Conseil de prudence Stockage	P407 P413 P420	P407 P413 P420
Conseil de prudence Élimination		

P235 + P410 : Tenir au frais. Protéger du rayonnement solaire

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

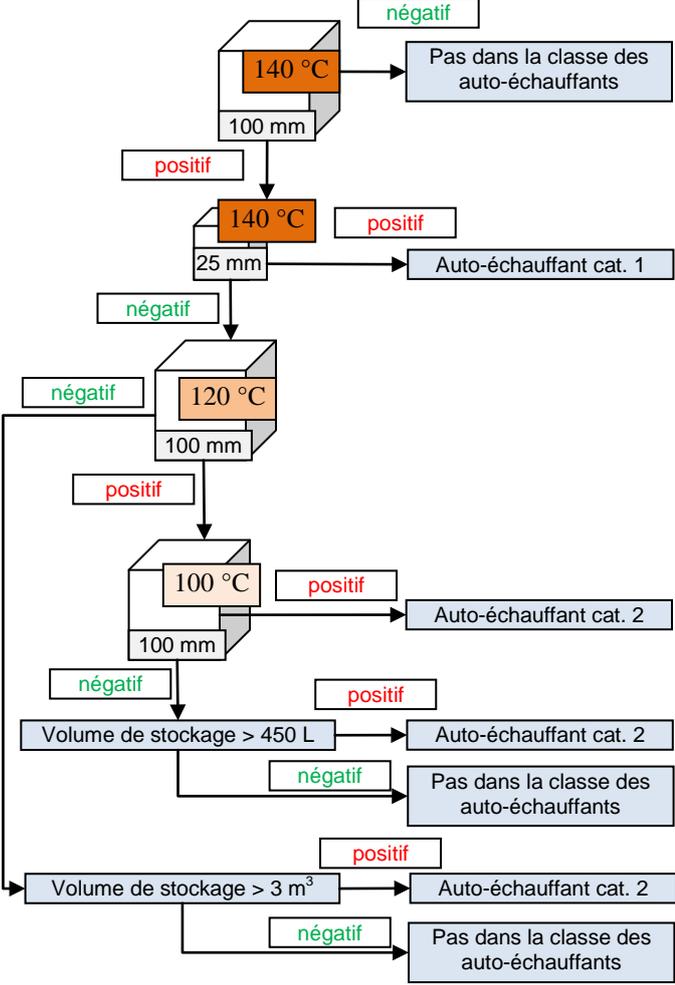
P407 : Maintenir un intervalle d'air entre les piles/palettes

P413 : Stocker les quantités en vrac de plus de ... kg/ ... lb à une température ne dépassant pas ... °C/ ... °F

P420 : Stocker à l'écart des autres matières

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.11 : Substances et mélanges auto-échauffants

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP	
<p>Pictogrammes, phrase de risque, mentions d'avertissement et mentions de danger</p>	<p>Pas de catégorie de danger correspondant aux auto-échauffants</p>	 Catégorie 1 : Danger H251	 Catégorie 2 : Attention H252
<p>Critères et méthodes</p>	<p>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.16</p> <p>Mise en évidence de données préliminaires sur l'inflammabilité spontanée des substances solides soumises à des températures élevées</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), ONU N.4</p> 	
	<p>Pas de classification associée</p>	<p>Classification sur la base des résultats d'essais</p>	

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Aucune des rubriques de la nomenclature des installations classées ne traite du cas général des substances et préparations auto-échauffantes.

Toutefois, la rubrique 2160 prend en compte le risque d'auto-échauffement dans le cas du stockage des céréales.

2160	Silos et installations de stockage de céréales, grains, produits alimentaires ou tout autre produit organique dégageant des poussières inflammables
------	---

V. Impact potentiel du changement de classification des auto-échauffants

La modification principale concerne l'apparition de la classe des substances et mélanges « auto-échauffants ». Cette classe est divisée en deux catégories avec les 2 mentions de danger H251 – matière auto-échauffante ; peut s'enflammer – et H252 – matière auto-échauffante en grandes quantités ; peut s'enflammer.

Le principe de la méthode d'essai retenue dans le règlement CLP diffère sensiblement de la méthode d'essai préliminaire décrite dans le règlement (CE) n°440/2008.

Les substances et mélanges considérés comme auto-échauffants dans le règlement CLP pouvaient soit relever de différentes catégories de dangers physiques dans l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (explosibles ou inflammables) soit ne pas être classés.

VI. Exemples

Les modifications introduites par le règlement CLP impliquent qu'il n'existe pas de correspondance entre l'une ou l'autre des catégories de danger 1 et 2 et la mention de danger H251 ou H252 d'une part avec le système d'étiquetage préexistant d'autre part.

Le tableau suivant rassemble tous les exemples de substances ou mélanges de la classe des auto-échauffants disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances	N°CAS	Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
		Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Sodium dithionite ; sodium hydrosulphite	7775-14-6	Auto-échauffant cat.1	H251	-	R7
Poudre de zirconium sec (non pyrophorique)	-	Auto-échauffant cat.1 Note T	H251	-	F ; R15
Sodium methanolate ; sodium methoxide (1) Potassium methanolate ; Potassium methoxide (2) Lithium methanolate ; Lithium methoxide (3)	124-41-4 (1) 865-33-8 (2) 865-34-9 (3)	Auto-échauffant cat.1 Note T	H251	-	F ; R11-14
Magnésium, poudre ou tournures	231-104-6	Solide inflammable cat. 1 Hydroréactif cat. 2 Auto-échauffant cat. 1 Note T	H228 H261 H252	-	F ; R11-15
Potassium iron(III) 1,3-N,N,N',N'-tetraacetate hemihydrate	-	Auto-échauffant cat. 2****	H252	-	E ; R2

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R7 : Peut provoquer un incendie
- R11 : Facilement inflammable
- R14 : Réagit violemment au contact de l'eau
- R15 : Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables
- H228 : Matière solide inflammable
- H251 : Matière auto-échauffante ; peut s'enflammer
- H252 : Matière auto-échauffante en grandes quantités ; peut s'enflammer
- H261 : Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- Il semble qu'une erreur se soit glissée dans l'annexe VI du règlement CLP, puisque la mention de danger qui correspond à la classification de la catégorie 2 de la classe des auto-échauffants est H251 et non H252.
- La mention « **** » signifie que la classification correcte selon le critère des dangers physiques n'a pas pu être établie en raison de l'insuffisance de données pour l'application des critères de classification énoncés dans le règlement CLP. L'entrée peut être rangée dans une catégorie différente (y compris supérieure) ou même dans une classe de danger différente de celles qui sont indiquées. La classification correcte est confirmée par des essais. Les entrées comportant des dangers physiques qui doivent être confirmées par des essais sont donc signalées par la référence **** au tableau 3.1.
- La note T indique que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification harmonisée. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes définies par le règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément aux résultats des essais effectués.

VII. Synthèse pratique

Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux substances et mélanges « auto-échauffants » inexistante dans le système de classification préexistant.

Il permet de les différencier en fonction du niveau de danger, en introduisant deux catégories.

Les substances et mélanges considérées comme auto-échauffantes dans le règlement CLP pouvaient relever de différentes catégories de dangers physiques dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (explosibles ou inflammables) soit ne pas être classés.

ANNEXE 12

FICHE « SUBSTANCES ET MELANGES QUI, AU
CONTACT DE L'EAU, DEGAGENT DES GAZ
INFLAMMABLES »

Validation externe : *Canadian Explosives Research Laboratory (CERL), Ottawa, Canada*

FICHE DES SUBSTANCES ET MELANGES QUI, AU CONTACT DE L'EAU, DEGAGENT DES GAZ INFLAMMABLES

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des substances et préparations qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz extrêmement inflammables selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence à l'article 2.2.4 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les substances et préparations qui dégagent des gaz extrêmement inflammables au contact de l'eau ou de l'air humide sont classées comme facilement inflammables lorsque ces gaz sont émis en quantités dangereuses, à raison de $1 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ au minimum (à température ambiante 20°C et pression atmosphérique). Cette classification est établie sur la base du résultat de la méthode d'essai A.12 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008².

Lorsqu'une inflammation survient au cours de l'épreuve ou que le débit de gaz inflammable généré dépasse la valeur limite, ces substances sont affectées du symbole de danger « F », de l'indication de danger « Facilement inflammable » et de la phrase de risque R15 : « Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables ».



F - Facilement inflammable

Note 1 : la phrase de risque R14 : « Réagit violemment avec l'eau » est affectée à certaines substances ou préparations non hydro-réactives, mais qui réagissent fortement avec l'eau, comme par exemple le chlorure d'acétyle, les métaux alcalins, le tétrachlorure de titane.

Note 2 : ce type de danger concerne en particulier les substances métalliques qui peuvent dégager de l'hydrogène en contact de l'eau.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

II. Classification des substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « substance ou mélange qui, au contact de l'eau, dégage des gaz inflammables », on entend une substance ou un mélange solide ou liquide qui, par réaction avec l'eau, est susceptible de s'enflammer spontanément ou de dégager des gaz inflammables en quantités dangereuses.

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.12 : Substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables.

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme « substances ou mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables » si une inflammation est obtenue au cours de l'épreuve ou si le débit de gaz inflammable généré dépasse le seuil limite de $1 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ lors de la réalisation de la méthode N.5 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 33.4.1.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Une matière qui, au contact de l'eau, dégage des gaz inflammables, est classée dans l'une des trois catégories (cat.1, 2 ou 3) de cette classe selon les résultats obtenus avec l'application de la méthode N.5 (c. f III Résumé et comparaison des méthodes d'épreuves). Les critères de classification dans les trois catégories définies dans le règlement CLP sont identiques à ceux retenus par la méthode N.5 pour la classification relative au transport des marchandises dangereuses (TMD) dans la division 4.3, groupes d'emballage I, II ou III (il y a donc équivalence entre catégorie du règlement CLP et groupe d'emballage du TMD).

Présélection

Le règlement CLP prévoit qu'il est possible de ne pas appliquer la procédure de classification pour cette classe :

- si la structure chimique de la substance ou du mélange ne contient pas de métaux ou de métalloïdes, ou
- si l'expérience acquise dans la production ou la manipulation de cette substance ou de ce mélange montre qu'il/elle ne réagit pas avec l'eau, par exemple si la substance est fabriquée avec adjonction d'eau ou lavée à l'eau, ou
- s'il est avéré que la substance ou le mélange est soluble dans l'eau et donne un mélange stable.

Les éléments d'étiquetage sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2.12.2

Éléments d'étiquetage pour les substances ou mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Pictogrammes SGH			
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Attention
Mention de danger	H260: Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément	H261: Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables	H261: Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables
Conseil de prudence Prévention	P223 P231 + P232 P280	P223 P231 + P232 P280	P231 + P232 P280
Conseil de prudence Intervention	P335 + P334 P370 + P378	P335 + P334 P370 + P378	P370 + P378
Conseil de prudence Stockage	P402 + P404	P402 + P404	P402 + P404
Classification	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.12 : Substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables.

P233 : Maintenir le récipient fermé de manière étanche

P223 : Eviter tout contact avec l'eau, à cause du risque de réaction violente et d'inflammation spontanée

P231 + P232 : Manipuler sous gaz inerte. Protéger de l'humidité

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P335 + P334 : Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau. Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide

P370 + P378 : En cas d'incendie: utiliser ... pour l'extinction.

P402 + P404 : Stocker dans un endroit sec. Stocker dans un récipient fermé

P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP		
Pictogrammes, phrase de risque, mentions d'avertissement et mentions de danger	 F - Facilement inflammable R15	 Catégorie 1 : Danger H260	 Catégorie 2 : Danger H261	 Catégorie 3 : Attention H261
Critères et méthodes	Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.12 - inflammation au cours de l'épreuve ou - dégagement de gaz inflammable en quantité égale ou supérieure à 1 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	Règlement CLP (idem TMD), ONU N.5 - inflammation au cours de l'épreuve ou - dégagement de gaz inflammable en quantité égale ou supérieure à 10 L.kg ⁻¹ .min ⁻¹	Règlement CLP (idem TMD), ONU N.5 - dégagement de gaz inflammable en quantité égale ou supérieure à 20 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	Règlement CLP (idem TMD), ONU N.5 - dégagement de gaz inflammable en quantité égale ou supérieure à 1 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹
	Classification sur la base des résultats d'essais	Classification sur la base des résultats d'essais		
	Méthodes d'évaluation identiques			

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les substances qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables sont pris en compte dans la rubrique 1810.

1810	Substances ou préparations réagissant violemment au contact de l'eau
------	--

V. Impact potentiel du changement de classification des substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables

La modification qui apparaît dans la définition des substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables est l'apparition de deux mentions de danger différentes (H260 : « dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément » et H261 : « dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables »), alors qu'une seule était disponible dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (R15 : « au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables »). L'adverbe « extrêmement » ne figure plus dans la définition de cette classe ni dans les deux mentions de danger.

La méthode d'évaluation et le critère de classification de débit de dégagement minimal de gaz inflammables sont identiques. Ceci implique que la classification des « substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables » est identique dans les deux systèmes de classification : **le nombre de substances et mélanges classés sera à priori inchangé.**

En revanche, l'application du règlement CLP permet une discrimination entre les trois catégories de danger que ne permet pas le système de classification préexistant.

VI. Exemples

Bien que le critère de classification dans la classe « des substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables » reste inchangé, l'application du règlement CLP se traduit par l'apparition de trois catégories de danger. Ceci implique qu'il n'existe pas de correspondance directe de la phrase de risque R15 (Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables) de la réglementation CE avec l'une ou l'autre des catégories de danger 1 et 2 et des mentions de danger H260 et H261 du règlement CLP, comme l'illustrent les exemples du tableau suivant.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Lithium	7439-93-2	Hydroréactif cat.1	H260	EUH014	F ; R14/15
Sodium	7440-23-5	Hydroréactif cat.1	H260	EUH014	F ; R14/15
Potassium	7440-09-7	Hydroréactif cat.1	H260	EUH014	R14 F ; R15
Calcium	7440-70-2	Hydroréactif cat.2	H261	-	F ; R15
Aluminium lithium hydride	16853-85-3	Hydroréactif cat.1	H260	-	F ; R15
Magnésium, poudre ou tournures	231-104-6	Solide inflammable cat. 1 Hydroréactif cat. 2 Auto-échauffant cat. 1 Note T	H228 H261 H252	-	F ; R11-15

- R14 : Réagit violemment au contact de l'eau
- R15 : Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables
- R14/15 : Réagit violemment au contact de l'eau en dégageant des gaz extrêmement inflammables
- H228 : Matière solide inflammable
- H252 : Matière auto-échauffante en grandes quantités ; peut s'enflammer
- H260 : Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément
- H261 : Dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La phrase de risque R14 « Réagit violemment avec l'eau », est affectée à certaines substances ou préparations non hydro-réactives, mais qui réagissent fortement avec l'eau, comme par exemple le chlorure d'acétyle, les métaux alcalins, le tétrachlorure de titane. Dans le règlement CLP, cette information se retrouve dans la mention de danger additionnelle EUH014.
- Il semble qu'une erreur se soit glissée dans l'annexe VI du règlement CLP, puisque la mention de danger qui correspond à la classification de la catégorie 2 de la classe des auto-échauffants est H251 et non H252.

- La note « T » signifie que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification dans l'entrée figurant dans la troisième partie. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes prévues par l'annexe I, partie 2, du règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément au(x) résultat(s) de l'essai ou des essais effectués. Il y a lieu d'indiquer dans la fiche de données de sécurité les informations pertinentes, y compris une référence au(x) méthode(s) d'essai pertinentes.

VII. Synthèse pratique

La méthode d'évaluation des substances ou mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables ne change pas avec le passage de la réglementation préexistante au règlement CLP.

Ce dernier permet de différencier les substances et les mélanges en fonction du niveau de danger, en introduisant trois catégories, sans modifier cependant le seuil de non-classification.

Aussi, la classification des substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables est aussi sévère avec le règlement CLP qu'avec le système de classification européen préexistant (arrêté du 20 avril 1994 modifié).

ANNEXE 13

FICHE « LIQUIDES COMBURANTS »

Validation externe : Netherlands Organization for Applied Scientific Research (TNO),
Delft, Pays Bas

FICHE DES LIQUIDES COMBURANTS

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des liquides comburants selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence à l'article 2.2.2 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les substances comburantes à l'état liquide sont classées comme substances et préparations comburantes en fonction des résultats obtenus au moyen de la méthode d'essai A.21 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008².

Lorsque le mélange de la prise d'essai et du combustible de référence – la cellulose – s'enflamme spontanément ou que le temps de montée en pression du mélange de la prise d'essai et de la cellulose est inférieur ou égal au temps de montée en pression d'un mélange d'acide nitrique en solution à 65% et de cellulose en proportions 1/1 en masse (cf. III Résumé et comparaison des méthodes d'épreuves), ces substances et préparations liquides sont considérées comme comburantes et affectées du symbole de danger « O », de l'indication de danger « Comburant » et des phrases de risques R8 : « favorise l'inflammation des matières combustibles » et/ou R9 : « peut exploser en mélange avec des matières combustibles ».



O - Comburant

La phrase de risque R8 est affectée lorsqu'il s'agit d'autres substances et préparations comburantes (que les peroxydes organiques), y compris les peroxydes inorganiques, qui peuvent enflammer ou augmenter le risque d'inflammabilité lorsqu'elles sont en contact avec des matières combustibles.

La phrase de risque R9 est affectée lorsqu'il s'agit d'autres substances et préparations, y compris les peroxydes inorganiques, devenant explosibles lorsqu'elles sont mélangées avec des matériaux combustibles, par exemple certains chlorates.

Note : Pour le cas des peroxydes organiques, il y a lieu de se reporter à la fiche dédiée.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009. Cette épreuve A.21 est récente dans le système de classification de l'Union européenne : le référentiel précédent – La classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses dans l'Union européenne – Partie 2 – Méthodes d'essai, 1997 – ne le mentionnait pas

La phrase de risque « R7 : peut provoquer un incendie » est affectée lorsqu'il s'agit de peroxydes organiques qui ont des caractéristiques inflammables, même lorsqu'ils ne sont pas en contact avec d'autres matériaux combustibles. Pour mémoire, la classification est réalisée sans résultats d'essais sur la base de leur structure chimique et de leur teneur en oxygène actif (les méthodes citées dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 concernant les propriétés comburantes ne peuvent s'appliquer aux peroxydes organiques).

Notes :

- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004³ prévoit notamment que la détermination des propriétés comburantes d'une préparation n'est pas nécessaire si :
 - aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
 - en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article L. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994⁴. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites à l'annexe V, partie A, de l'arrêté du 20 avril 1994, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁵.

II. Classification des liquides comburants selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « liquide comburant », on entend une substance ou un mélange liquide qui, sans être nécessairement combustible, peut, en général en cédant de l'oxygène, provoquer ou favoriser la combustion d'autres matières.

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.13 : Liquides comburants.

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des législations des législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses

⁴ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

⁵ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme des liquides comburants en fonction du résultat de l'épreuve O.2 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 34.4.2. Le critère de non-classement dans cette classe est un temps de montée en pression inférieur à celui obtenu pour un mélange 1/1 (en masse) d'acide nitrique en solution à 65 % et de cellulose.

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés comburantes, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Les liquides comburants sont classés dans l'une des trois catégories (catégories 1, 2 et 3) de cette classe selon les résultats obtenus avec la méthode O.2 (cf. III Résumé et comparaison des méthodes d'épreuves).

Les critères de classification des trois catégories définies dans le règlement CLP sont identiques à ceux retenus par la méthode O.2 pour la classification relative au transport des marchandises dangereuses des produits de la division 5.1 dans les groupes d'emballage I, II ou III.

Présélection

Le règlement CLP précise que la procédure de classification ne s'applique pas :

- A une substance ou un mélange organique :
 - a) si la substance ou le mélange ne contient pas d'oxygène, de fluor ou de chlore, ou
 - b) si la substance ou le mélange contient de l'oxygène, du fluor ou du chlore, mais que ces éléments ne sont chimiquement liés qu'au carbone ou à l'hydrogène.
- Aux substances et mélanges inorganiques s'ils ne contiennent pas d'atomes d'oxygène ou de composé halogène.

Les éléments d'étiquetage des liquides comburants sont résumés dans le tableau de la page suivante.

Tableau 2.13.2

Éléments d'étiquetage pour les liquides comburants

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Pictogrammes SGH			
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Attention
Mention de danger	H271: Peut provoquer un incendie ou une explosion; comburant puissant	H272: Peut aggraver un incendie; comburant	H272: Peut aggraver un incendie; comburant
Conseil de prudence Prévention	P210 P220 P221 P280 P283	P210 P220 P221 P280	P210 P220 P221 P280
Conseil de prudence Intervention	P306 + P360 P371 + P380 + P375 P370 + P378	P370 + P378	P370 + P378
Conseil de prudence Stockage			
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.13 : Liquides comburants.

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. – Ne pas fumer.

P220 : Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles.

P221 : Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles...

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

P283 : Porter des vêtements résistant au feu/aux flammes/ignifuges.

P306 + P360 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES VETEMENTS: rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau les vêtements contaminés et la peau avant d'enlever les vêtements.

P371 + P380 + P375 : En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités : évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.

P370 + P378 : En cas d'incendie : utiliser ... pour l'extinction.

P501 : Eliminer le contenu/réceptacle dans ...

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP		
Pictogrammes, phrase de risque, mentions d'avertissement et mentions de danger	 O - Comburant R8 et/ou R9	 Catégorie 1 : Danger H271	 Catégorie 2 : Danger H272	 Catégorie 3 : Attention H272
Critères et méthodes	Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.21 <u>Mélange 1/1 en masse avec de la cellulose :</u> Inflammation spontanée, ou Temps moyen de montée en pression ≤ Temps moyen de montée en pression du mélange 1/1 (en masse) d'acide nitrique en solution aqueuse à 65 % et de cellulose	Règlement CLP (idem TMD), ONU O.2 <u>Mélange 1/1 en masse avec de la cellulose :</u> Inflammation spontanée, ou Temps moyen de montée en pression < Temps moyen de montée en pression du mélange 1/1 (en masse) d'acide perchlorique à 50 % et de cellulose	Règlement CLP (idem TMD), ONU O.2 <u>Mélange 1/1 en masse avec de la cellulose :</u> Temps moyen de montée en pression ≤ Temps moyen de montée en pression du mélange 1/1 (en masse) de chlorate de sodium en sol. aqueuse à 40 % et de cellulose, et Critères de la cat. 1 non satisfaits	Règlement CLP (idem TMD), ONU O.2 <u>Mélange 1/1 en masse avec de la cellulose :</u> Temps moyen de montée en pression ≤ Temps moyen de montée en pression du mélange 1/1 (en masse) d'acide nitrique en sol. aqueuse à 65 % et de cellulose, et Critères des cat. 1 et 2 non satisfaits
	Classification sur la base des résultats d'essais	Classification sur la base des résultats d'essais		
		Méthodes d'évaluation similaires		

Notes :

- Le règlement CLP prévoit qu'en cas de divergence entre les résultats d'essais et l'expérience acquise dans la manipulation et l'utilisation des substances ou mélanges, montrant qu'ils sont comburants, un jugement est fait sur la base de cette expérience plutôt que sur les résultats d'essais.
- Le texte du règlement CLP précise que si une montée en pression plus forte ou plus faible que prévu est observée, du fait de réactions chimiques qui n'ont pas de rapport avec les propriétés comburantes de la substance ou du mélange, l'essai doit être répété en utilisant une substance inerte comme la dolomite (kieselguhr) par exemple au lieu de la cellulose afin d'obtenir une réaction non ambiguë et de détecter un éventuel résultat faux positif.
- La méthode d'évaluation du caractère comburant d'un liquide décrite dans le système préexistant de classification de l'Union européenne est similaire à celle du règlement CLP dans le sens où l'essai permettant la non-classification est strictement identique. En revanche, le règlement CLP prévoit des tests supplémentaires avec deux autres substances de référence afin de classer la substance ou le mélange dans l'une des trois catégories de cette classe de danger.

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les liquides comburants sont pris en compte dans la rubrique 1200, qui ne distingue pas l'état physique du produit.

1200	Comburants (fabrication, emploi ou stockage des substances ou préparations), à l'exclusion des substances visées nominativement ou par famille par d'autres rubriques
------	---

V. Impact potentiel du changement de classification des substances comburantes à l'état liquide

V.1 Modifications de la définition

Aucune modification n'apparaît dans la définition d'un produit comburant. La définition retenue dans le règlement CLP est identique à celle de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Toutefois, le texte du règlement CLP distingue les comburants liquides des comburants solides et des comburants gazeux. Ceci n'est pas le cas dans le système de classification préexistant.

V.2 Impact de la modification des critères de classification

Le critère de vitesse de réaction induisant la classification de « liquide comburant » est identique dans les deux systèmes de classification. Ceci implique que la classification des liquides comburants est identique dans les deux systèmes de classification. Le nombre de substances et mélanges classés sera a priori inchangé.

En revanche, l'application du règlement CLP permet une discrimination entre les trois catégories de danger ce que ne permet pas le système de classification préexistant.

VI. Exemples

Bien que le critère de classification dans la classe « liquide comburant » reste inchangé, l'application du règlement CLP se traduit par l'apparition de trois catégories de danger. Ceci implique qu'il n'existe pas de correspondance directe de la phrase de risque R8 de la réglementation CE avec l'une ou l'autre des catégories de danger et les mentions de danger H271 et H272. **En revanche, cette correspondance existe entre la phrase de risque R9 et la catégorie 1 et la mention de danger H271.** Il convient de noter que la réciproque n'est pas vraie.

Des informations peuvent être obtenues à partir de la classification des substances selon les Recommandations relatives au Transport des Marchandises Dangereuses : la catégorie dans le règlement CLP peut être déduite du groupe d'emballage défini dans la réglementation TMD.

Le tableau suivant rassemble tous les exemples de substances ou mélanges de la classe des liquides comburants disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substance		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Solutions de peroxyde d'hydrogène	7722-84-1	C ≥ 70 % Liquide comburant cat. 1 50 % ≤ C < 70 % Liquide comburant cat. 2 Note B	H271 ^(****) ou H272 ^(****)	-	O ; R5-8
Acide perchlorique	7601-90-3	C > 50 % Liquide comburant cat. 1 C ≤ 50 % Liquide comburant cat. 2 Note B	H271 ou H272	-	C > 50 % O ; R5-8
Dichlorure de chromyle	14977-61-8	Liquide comburant cat. 1 Note T	H271	-	O ; R8
Acide nitrique	7697-37-2	C ≥ 65 % Liquide comburant cat. 3 Note B	H272	-	C ≥ 70 % O ; R8

- R5 : Danger d'explosion sous l'effet de la chaleur
- R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles
- H271 : Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant
- H272 : Peut aggraver un incendie ; comburant

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La mention « **** » signifie que la classification correcte selon le critère des dangers physiques n'a pas pu être établie en raison de l'insuffisance de données pour l'application des critères de classification énoncés dans le règlement CLP. L'entrée peut être rangée dans une catégorie différente (y compris supérieure) ou même dans une classe de danger différente de celles qui sont indiquées. La classification correcte est confirmée par des essais. Les entrées comportant des dangers physiques qui doivent être confirmées par des essais sont donc signalées par la référence **** au tableau 3.1.
- La note B signifie que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification dans l'entrée figurant dans la troisième partie. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes prévues par l'annexe I, partie 2, du règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément au(x) résultat(s) de l'essai ou des essais effectués. Il y a lieu d'indiquer dans la fiche de données de sécurité les informations pertinentes, y compris une référence au(x) méthode(s) d'essai pertinentes.
- La note T indique que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification harmonisée. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes définies par le règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément aux résultats des essais effectués.

VII. Synthèse pratique

La méthode d'évaluation des liquides comburants ne change pas avec le passage de la réglementation préexistante au règlement CLP.

Le règlement CLP permet de différencier les substances et les mélanges liquides comburants en fonction du niveau de danger, en introduisant trois catégories, sans modifier le seuil de non-classification.

Aussi, la classification des liquides comburants est aussi sévère avec le règlement CLP qu'avec le système de classification européen issu de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

ANNEXE 14

FICHE « SOLIDES COMBURANTS »

Validation externe : Netherlands Organization for Applied Scientific Research (TNO),
Delft, Pays Bas

FICHE DES SOLIDES COMBURANTS

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des solides comburants selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence à l'article 2.2.2 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les substances comburantes à l'état solide sont classées comme substances et préparations comburantes en fonction du résultat obtenu au moyen de la méthode d'essai A.17 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008².

Cet essai prévoit un essai préliminaire, permettant en cas de réaction intense, de ne pas poursuivre la procédure d'essai. Cet essai préliminaire consiste à préparer un mélange grossier du produit à tester avec de la cellulose ou de la sciure de bois sèche en proportion spécifiée. Ce mélange est disposé en un petit tas conique, sans tassement. Une source d'allumage est mise en contact avec le tas. Si la réaction est intense (intensité et durée de réaction), la substance est considérée comme comburante.

Si cet essai préliminaire n'est pas concluant, l'essai complet est effectué. Il s'agit de réaliser des mélanges de produit à tester et de cellulose en différentes proportions, puis de former des traînées de dimensions spécifiées afin de mesurer la vitesse de combustion après contact avec une source d'allumage. Cette vitesse de combustion est comparée à celle, mesurée dans les mêmes conditions, d'un mélange de nitrate de baryum et de cellulose. Si la vitesse de combustion obtenue avec le produit à tester est supérieure à celle du mélange de référence, la substance ou la préparation soumise à l'essai est considérée comme comburante et affectée du symbole de danger « O », de l'indication de danger « Comburant » et des phrases de risques R8 : « favorise l'inflammation des matières combustibles » et/ou R9 : « peut exploser en mélange avec des matières combustibles ».



O - Comburant

La phrase de risque R8 est affectée lorsqu'il s'agit d'autres substances et préparations comburantes (que les peroxydes organiques), y compris les peroxydes inorganiques, qui peuvent enflammer ou augmenter le risque d'inflammabilité lorsqu'elles sont en contact avec des matières combustibles.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

La phrase de risque R9 est affectée lorsqu'il s'agit d'autres substances et préparations, y compris les peroxydes inorganiques, devenant explosibles lorsqu'elles sont mélangées avec des matériaux combustibles, par exemple certains chlorates.

Note : Pour le cas des peroxydes organiques, il y a lieu de se reporter à la fiche dédiée référencée DRA-08-94719-14226A.

La phrase de risque R7 : « peut provoquer un incendie » est affectée lorsqu'il s'agit de peroxydes organiques qui ont des caractéristiques inflammables, même lorsqu'ils ne sont pas en contact avec d'autres matériaux combustibles. Pour mémoire, la classification est réalisée sans résultats d'essais sur la base de leur structure chimique et de leur teneur en oxygène actif. Les méthodes existant dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 concernant les propriétés comburantes ne peuvent s'appliquer aux peroxydes organiques.

Notes :

- L'article 11 de l'arrêté du 9 novembre 2004³ prévoit notamment que la détermination des propriétés comburantes d'une préparation n'est pas nécessaire si :
 - aucun de ses composants ne présente de telles propriétés et si, sur la base des informations dont dispose le fabricant, il soit peu probable que la préparation présente des risques de cette nature,
 - en cas de modification de composition d'une préparation de composition connue, des justifications spécifiques permettent de considérer qu'une nouvelle évaluation des dangers n'aboutira pas à un changement de classification.
- L'article 14 du même arrêté précise que les dangers découlant des propriétés physico-chimiques d'un produit phytopharmaceutique (défini à l'article L. 253-1 du code rural) sont évalués par la détermination des propriétés physico-chimiques de la préparation nécessaires pour une classification appropriée conformément aux critères de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994⁴. Ces propriétés sont déterminées au moyen des méthodes décrites à l'annexe V, partie A, de l'arrêté du 20 avril 1994, sauf si d'autres méthodes reconnues internationalement sont acceptables aux termes de l'arrêté du 6 septembre 1994⁵.

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des législations des législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses

⁴ Arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances

⁵ Arrêté du 6 septembre 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques

II. Classification des solides comburants selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « solide comburant », on entend une substance ou un mélange solide qui, sans être nécessairement combustible elle-même/lui-même, peut, généralement en cédant de l'oxygène, provoquer ou favoriser la combustion d'autres matières.

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.14 : Matières solides comburantes.

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme « solides comburants » si la durée moyenne de combustion d'un mélange 4/1 ou 1/1 (en masse) de la substance ou du mélange avec la cellulose, lors d'un ou de plusieurs essais effectués conformément à l'épreuve O.1 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, sous-section 34.4.1, est inférieure ou égale à celle d'un mélange 3/7 (en masse) de bromate de potassium et de cellulose.

Notes :

- L'article 14 du règlement CLP prévoit notamment qu'un mélange n'a pas besoin d'être classé au regard des propriétés comburantes, pour autant que :
 - aucune des substances que contient le mélange ne possède une de ces propriétés et, sur la base des informations à la disposition du fournisseur, il est peu probable que le mélange présente des dangers de ce type,
 - en cas de modification de la composition d'un mélange, des preuves scientifiques indiquent qu'une évaluation des informations sur le mélange n'entraînera pas un changement de classification.
- L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Les solides comburants sont classés dans l'une des trois catégories (cat.1, 2 ou 3) de cette classe selon les résultats obtenus avec la méthode O.1 (c. f III Résumé et comparaison des méthodes d'épreuves).

La méthode consiste à déterminer si une matière solide a le pouvoir d'accroître la vitesse ou l'intensité de combustion d'une matière combustible avec laquelle elle est mélangée de manière homogène. La taille des particules a un effet sensible sur le résultat⁶.

Des essais sont respectivement réalisés sur un mélange substance/cellulose fibreuse séchée en deux proportions : 4/1 et 1/1 (en masse). Les caractéristiques de combustion de chaque mélange sont comparées à celles d'un mélange de référence bromate de potassium/cellulose en proportions 3/7 (en masse).

Si la durée de combustion sur une distance spécifiée est inférieure ou égale à celle de ce mélange de référence, la substance ou mélange est considéré comme un solide comburant. Pour déterminer la catégorie adéquate, les durées de combustion doivent être comparées avec celles des mélanges de référence dans les catégories 1 et 2, à savoir bromate de potassium/cellulose de 3/2 et 2/3 (en masse).

Les critères de classification dans les trois catégories définies dans le règlement CLP sont identiques à ceux retenus par la méthode O.1 pour la classification relative au transport des marchandises dangereuses (TMD) des produits de la division 5.1 dans les groupes d'emballage I, II ou III. Il y a donc équivalence entre catégorie du règlement CLP et groupe d'emballage de la réglementation TMD.

Présélection

Le règlement CLP précise que la procédure de classification ne s'applique pas :

- A une substance ou un mélange organique :
 - a) si la substance ou le mélange ne contient pas d'oxygène, de fluor ou de chlore, ou
 - b) si la substance ou le mélange contient de l'oxygène, du fluor ou du chlore, mais que ces éléments ne sont chimiquement liés qu'au carbone ou à l'hydrogène.
- Aux substances et mélanges inorganiques s'ils ne contiennent pas d'atomes d'oxygène ou de composé halogène.

Les éléments d'étiquetage sont résumés dans le tableau de la page suivante.

⁶ La matière est éprouvée telle qu'elle doit être transportée. Si elle contient plus de 10% en masse de particules <500µm ou si elle est friable, la matière doit être broyée en fine poudre avant les essais afin de tenir compte d'une éventuelle réduction de la granulométrie pendant la manutention et le transport.

Tableau 2.14.2

Éléments d'étiquetage pour les matières solides comburantes

	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Pictogrammes SGH			
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Attention
Mention de danger	H271: Peut provoquer un incendie ou une explosion; comburant puissant	H272: Peut aggraver un incendie; comburant	H272: Peut aggraver un incendie; comburant
Conseil de prudence Prévention	P210 P220 P221 P280 P283	P210 P220 P221 P280	P210 P220 P221 P280
Conseil de prudence Intervention	P306 + P360 P371 + P380 + P375 P370 + P378	P370 + P378	P370 + P378
Conseil de prudence Stockage			
	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.14 : Matières solides comburantes.

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P220 : Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles

P221 : Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles/...

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P283 : Porter des vêtements résistant au feu/aux flammes/ignifuges

P306 + P360 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES VETEMENTS: rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau les vêtements contaminés et la peau avant de les enlever

P371 + P380 + P375 : En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités: évacuer la zone.

Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.

P370 + P378 : En cas d'incendie: utiliser ... pour l'extinction.

P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP		
Pictogrammes, phrases de risque, mentions d'avertissement et mentions de danger	 O - Comburant R8 et/ou R9	 Catégorie 1 : Danger H271	 Catégorie 2 : Danger H272	 Catégorie 3 : Attention H272
Critères et méthodes	Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.17	Règlement CLP (idem TMD), ONU 01	Règlement CLP (idem TMD), ONU 01	Règlement CLP (idem TMD), ONU 01
	- réaction intense au cours de l'essai préliminaire ou - vitesse maximale de combustion des mélanges substance soumise à essai/cellulose (contenant 10 à 90% en poids de substance comburante) \geq à celle du mélange de référence de BaNO₃ / cellulose (à 60 % en poids de BaNO ₃)	<u>Mélange 4/1 ou 1/1 (en masse) avec de la cellulose :</u> -Durée moyenne de combustion \leq à celle du mélange de référence 3/2 (en masse) de KBrO₃ /cellulose	<u>Mélange 4/1 ou 1/1 (en masse) avec de la cellulose :</u> -Durée moyenne de combustion \leq à celle du mélange de référence 2/3 (en masse) de KBrO₃ /cellulose (et critère de la cat.1 non satisfait)	<u>Mélange 4/1 ou 1/1 (en masse) avec de la cellulose :</u> -Durée moyenne de combustion \leq à celle du mélange de référence 3/7 (en masse) de KBrO₃ /cellulose (et critères des cat.1 et 2 non satisfaits)
	Classification sur la base des résultats d'essais	Classification sur la base des résultats d'essais (présélection sur la base de la composition en éléments oxydants)		
	Méthodes et critères d'évaluation différents			

Notes :

- La méthode d'essai A.17 mesure une vitesse de combustion linéaire (mm/s) sur une trainée de forme triangulaire d'échantillon à éprouver. Cette vitesse est comparée à la vitesse maximale pour une préparation contenant de 10 à 90% en masse de substance comburante avec des incréments de 10%.
- La méthode d'essai retenue dans le règlement CLP mesure une durée de combustion (en s) à partir de l'allumage jusqu'à la fin visible de la combustion et cette durée de combustion est comparée au temps de combustion du mélange de référence.
- Le système de classification préexistant (CE) prévoit la réalisation d'un essai préliminaire (ce que ne prévoit pas le Règlement CLP). Il est inutile de continuer l'essai complet si l'essai préliminaire montre clairement que la substance a des propriétés oxydantes.
- Le règlement CLP précise que certaines substances comburantes présentent également des risques d'explosion dans certaines conditions, comme le stockage en masse. Certains nitrates d'ammonium peuvent présenter un danger d'explosion dans des conditions extrêmes, c'est pourquoi le texte recommande d'utiliser le test de résistance à la détonation (caractérisation de l'explosivité) pour évaluer ce danger.
- Il est également indiqué que l'essai porte sur la substance ou le mélange dans sa forme physique, telle que présentée. Si la substance ou le mélange est présenté sous une forme physique différente durant le transport ou en vue de sa commercialisation, il est nécessaire de soumettre également à l'essai cette nouvelle forme physique si on pense que ceci a une influence sur le comportement de la matière.
- Le règlement CLP prévoit qu'en cas de divergence entre les résultats d'essais et l'expérience acquise dans la manipulation et l'utilisation des substances ou mélanges, montrant qu'ils sont comburants, un jugement est fait sur la base de cette expérience plutôt que sur les résultats d'essais.

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les substances/préparations comburantes sont prises en compte dans la rubrique 1200, qui ne distingue pas l'état physique du produit (gaz, liquide ou solide). Il existe également la rubrique 1230, dédiée à une substance nommément désignée (nitrate de potassium).

1200	Comburants (fabrication, emploi ou stockage des substances ou préparations), à l'exclusion des substances visées nominativement ou par famille par d'autres rubriques
1230	Nitrate de potassium : engrais composés à partie de nitrate de potassium (stockage de)

V. Impact potentiel du changement de classification des substances/préparations comburantes à l'état solide

V.1 Modifications de la définition

Aucune modification n'apparaît dans la définition du caractère comburant des substances à l'état solide. La définition retenue dans le règlement CLP est identique à celle de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Toutefois, le texte du règlement CLP distingue l'état physique des substances comburantes : liquide, solide, gaz. Ceci n'est pas le cas dans le système de classification préexistant.

V.2 Impact de la modification des critères de classification

Les critères de classification précisés dans les deux systèmes sont différents :

- dans la réglementation CE, la vitesse maximale de combustion des mélanges de substance ou préparation et de cellulose (contenant 10 à 90% en poids de substance comburante) est comparée à celle d'un mélange BaNO₃/cellulose (60% en poids de BaNO₃),
- dans le règlement CLP, la durée moyenne de la combustion sur une distance spécifiée d'un mélange substance/cellulose est comparée à celle du mélange de référence 3/7 (en masse) de KBrO₃ /cellulose.

Le KBrO₃ est une substance classée comme solide comburant dans la catégorie 1 alors que le BaNO₃ ne figure pas dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP.

Le nitrate de baryum possède des propriétés comburantes identiques à celles du bromate de potassium : dans la liste de marchandises dangereuses de la réglementation relative au transport des marchandises dangereuses, le bromate de potassium (UN1484) et le nitrate de baryum (UN 1446) sont tous les deux classés en division 5.1, groupe d'emballage II.

Il est donc difficile d'évaluer l'impact du changement de substance de référence sur le nombre de substances classées comme solides comburants.

Notons que l'application du règlement CLP permet une discrimination entre les trois catégories de danger, ce que ne permet pas le système de classification préexistant.

V.3 Impact des changements des méthodes d'évaluation

Les méthodes d'évaluation CE et du règlement CLP des substances comburantes solides divergent en terme d'exigence quant à la préparation de la substance à tester, de la nature de la substance de référence, de la forme du mélange lors du test de combustion et de la source d'allumage utilisée. Une comparaison des méthodes d'évaluation est synthétisée dans le tableau suivant.

	Règlement (CE) n°440/2008, CE A.17	Règlement CLP (idem ONU 01)
Préparation de la prise d'essai	<ul style="list-style-type: none"> • Granulométrie <125µm (tamiser la substance + broyage de la fraction restante) • substance séchée à 105°C jusqu'à poids constant 	<ul style="list-style-type: none"> • matière avec granulométrie telle que transportée • si elle contient plus de 10% en masse de particules <500µm ou si elle est friable, la matière doit être broyée en fine poudre, <u>granulométrie souhaitée non connue (500µm en pratique)</u> • mélange brassé mécaniquement de manière aussi intime que possible

	Règlement (CE) n°440/2008, CE A.17	Règlement CLP (idem ONU O1)
Substance combustible	<ul style="list-style-type: none"> cellulose en poudre 85% des fibres ont une longueur telle que : $20\mu\text{m} < l < 75\mu\text{m}$ séchée à 105°C jusqu'à poids constant granulométrie $< 125\mu\text{m}$ (tamis) 	<ul style="list-style-type: none"> cellulose fibreuse séchée fibres ayant une longueur telle que : $50\mu\text{m} < l < 250\mu\text{m}$ et diamètre moyen de $25\mu\text{m}$ séchée à 105°C pendant 4 heures au moins puis maintenue dans dessiccateur jusqu'à utilisation
Substance comburante de référence	<ul style="list-style-type: none"> nitrate de baryum (pureté analytique), granulométrie $< 125\mu\text{m}$ (tamiser la substance + broyage de la fraction restante) substance séchée à 105°C jusqu'à poids constant 	<ul style="list-style-type: none"> bromate de potassium (qualité technique pure), non broyée granulométrie $> 150\mu\text{m}$ (tamis) séchée à 65°C pendant 12 heures au moins puis maintenue dans dessiccateur jusqu'à utilisation : teneur en eau $< 0,5\%$ en masse
Mode opératoire	<ul style="list-style-type: none"> essai préliminaire (sur tas conique) source d'allumage : brûleur à gaz essais de combustion sur tas linéaire, de section triangulaire : moule linéaire de 250 mm de longueur (avec section triangulaire transversale ayant une hauteur de 10 mm et une largeur de 20 mm) mesure du temps de réaction sur une distance de 200 mm après parcours d'une distance de 30 mm <u>critère de qualité sur l'exploitation des résultats</u> : les 6 vitesses de combustion mesurées pour le mélange qui a donné V_{max} ne doit pas s'écarter de plus de 10% de la moyenne arithmétique (sinon, améliorer les méthodes de broyage et de mélange) 	<ul style="list-style-type: none"> pas d'essai préliminaire source d'inflammation : boucle de fil conducteur d'un métal inerte raccordée à une source électrique avec caractéristiques spécifiques essais de combustion sur tas tronconiques de 70 mm de diamètre de base mesure du temps de combustion entre l'instant où le fil d'allumage est mis sous tension et celui où s'achève la réaction principale (inflammation, incandescence ou combustion rougeoyante) 5 essais par substance et mélange de référence

Notes : Les propriétés comburantes (oxydantes) dépendent de la taille des particules : plus elles sont petites, plus le caractère comburant est marqué (en raison d'un contact plus efficace entre la particule et la substance combustible). Or, la taille des particules est différente dans les deux méthodes d'évaluation. L'évaluation de la propriété comburante dépend également fortement de la préparation des mélanges qui est plus détaillée dans la méthode ONU O1.

Ce tableau tend à montrer que les conclusions des essais et donc les classifications de certaines substances risquent d'être différentes. Il est toutefois difficile d'évaluer aujourd'hui quantitativement l'impact de ces différences. Seul un programme expérimental comparatif permettrait de mettre en évidence une première évaluation.

VI. Exemples

L'application du règlement CLP se traduit par l'apparition de trois catégories de danger. Bien que le critère de classification des « solides comburants » change, de même que la méthode d'évaluation, il y a une correspondance directe entre la phrase de risque R9 (peut exploser en mélange avec des matières combustibles) de la réglementation CE avec la catégorie 1 et la mention de danger H271 du règlement CLP.

Il convient de noter que la réciproque n'est pas vraie. Il n'existe pas non plus de correspondance directe de la phrase de risque R8 de la réglementation CE avec l'une ou l'autre des catégories de danger et les mentions de danger H271 et H272.

Des informations peuvent être obtenues à partir de la classification des substances selon les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses (TMD). La catégorie dans le règlement CLP peut en effet être déduite du groupe d'emballage défini dans la réglementation TMD.

Le tableau suivant rassemble des exemples de substances ou mélanges de la classe des solides comburants disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Bromate de potassium	7758-01-2	Sol.comb.cat.1	H271	-	O ; R9
Chlorate de potassium	3811-04-9	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9
Chlorate de sodium	7775-09-9	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9
Chlorate de baryum	13477-00-4	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9
Perchlorate de sodium	7601-89-0	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9
Trioxide de chrome (VI)	1333-82-0	Sol.comb. cat.1	H271	-	O ; R9

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
Hypochlorite de calcium	7778-54-3	Sol.comb. cat.2 Note T	H272	-	O ; R8
Dichromate de potassium	7778-50-9	Sol.comb. cat.2	H272	-	O ; R8
Dichromate d'ammonium	7789-09-5	Sol.comb. cat.2**** Note G	H272	-	E ; R2 O ; R8
Permanganate de potassium	7722-64-7	Sol.comb. cat.2	H272	-	O ; R8
Nitrite de sodium	7632-00-0	Sol.comb.cat.3	H272	-	O ; R8

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R8 : Favorise l'inflammation des matières combustibles
- R9 : Peut exploser en mélange avec des matières combustibles
- H271 : Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant
- H272 : Peut aggraver un incendie ; comburant

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- **** signifie que la classification correcte selon le critère des dangers physiques n'a pas pu être établie en raison de l'insuffisance de données pour l'application des critères de classification énoncés dans le présent règlement. L'entrée peut être rangée dans une catégorie différente (y compris supérieure) ou même dans une classe de danger différente de celles qui sont indiquées. La classification correcte est confirmée par des essais.

Les entrées comportant des dangers physiques qui doivent être confirmées par des essais sont signalées par la référence **** au tableau 3.1.

- Note G : Cette substance peut être mise sur le marché sous une forme explosible, auquel cas elle doit être évaluée à l'aide de méthodes d'essai appropriées. La classification et l'étiquetage fournis mentionnent les propriétés explosibles.
- Note T : la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification harmonisée. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes définies par le règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément aux résultats des essais effectués.

VII. Synthèse pratique

Les méthodes d'évaluation et critères des solides comburants changent significativement avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP. Le seuil de non-classification est également différent et difficilement comparable à celui utilisé jusqu'à présent.

Il est difficile d'anticiper l'impact de ce changement de méthode sur la classification des solides comburants :

- il est possible, pour évaluer cet impact, de conduire une étude comparative sur les données disponibles relatives à la classification des substances solides comburantes selon la réglementation préexistante et la réglementation TMD,
- dans le cas des substances nouvelles et des mélanges, seule une étude expérimentale comparative selon les deux méthodes d'évaluation permettrait d'évaluer l'impact des modifications apportées.

Le règlement CLP permet de différencier les substances et les mélanges solides comburants en fonction du niveau de danger, en introduisant trois catégories.

Le jugement d'expert basé sur l'expérience prévaut sur les résultats d'essais pour la classification des solides comburants.

ANNEXE 15

FICHE « PEROXYDES ORGANIQUES »

Validation externe : *Canadian Explosives Research Laboratory (CERL), Ottawa, Canada*

FICHE DES PEROXYDES ORGANIQUES

Les peroxydes organiques (PO) constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des peroxydes organiques selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

En référence à l'article 2.2.2 de l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié¹, les peroxydes organiques sont classés dangereux de par leurs propriétés comburantes sur la base de :

- leur structure chimique, pour les substances (par exemple R-O-O-H ou R₁-O-O-R₂),
- leur teneur en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène pour les préparations de peroxyde organique,

Ainsi, tout peroxyde organique ou toute préparation de peroxyde organique est classé comme comburant si le peroxyde ou sa formulation contient :

- plus de 5 % de peroxydes organiques, ou
- plus de 0,5 % d'oxygène disponible à partir des peroxydes organiques et plus de 5 % de peroxyde d'hydrogène.

La classification est réalisée sans résultats d'essais. Les méthodes existant dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008² concernant les propriétés comburantes ne sont pas applicables aux peroxydes organiques.

Les peroxydes organiques portent au minimum le symbole de danger « O », l'indication de danger « comburant » et la phrase de risque R7 : « Peut provoquer un incendie » sauf s'ils sont explosifs. Cette phrase de risque s'applique aux peroxydes organiques qui ont des caractéristiques inflammables, même lorsqu'ils ne sont pas en contact avec d'autres matériaux combustibles³.



O - Comburant

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH) modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

³ Arrêté du 9 novembre 2004 modifié, définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des législations des législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses

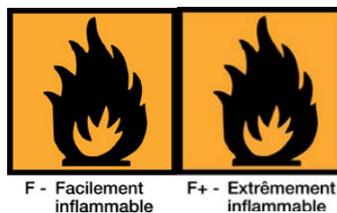
L'affectation du symbole de danger « E », de l'indication de danger « explosif » et des phrases de risque R2 « Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition » ou R3 : « Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition » s'effectue au regard de la méthode A.14, définie dans le règlement (CE) n°440/2008, qui détermine les dangers intrinsèques d'explosion de la substance à partir de trois essais :

- Essai de sensibilité thermique (au chauffage sous confinement),
- Essai de sensibilité mécanique (au choc),
- Essai de sensibilité mécanique (à la friction).



E - Explosif

Ces substances peuvent également être classées comme liquides inflammables avec les phrases de risque R12, R11, R10 (respectivement « extrêmement inflammable », « facilement inflammable » et « inflammable ») sur la base des essais définis dans les fiches relatives aux liquides et solides inflammables. Les symboles de danger « F+ » ou « F » et les indications de danger « extrêmement inflammable », « facilement inflammable » ou « inflammables » sont alors associés.



F - Facilement inflammable

F+ - Extrêmement inflammable

On notera l'absence dans le système de classification d'une étiquette spécifique aux PO (pas d'équivalent de la classe 5.2 de la réglementation TMD).

II. Classification des peroxydes organiques selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « peroxydes organiques », on entend des substances organiques liquides ou solides qui contiennent la structure bivalente -O-O- et qui, en tant que telles, sont considérées comme des dérivés du peroxyde d'hydrogène dans lesquels un ou les deux atomes d'hydrogène ont été substitués par des radicaux organiques. Par peroxydes organiques, on entend aussi les mélanges (préparations) de peroxydes organiques contenant au moins un peroxyde organique. Les peroxydes organiques sont des substances ou mélanges thermiquement instables qui peuvent subir une décomposition exothermique auto-accélérée. En outre, ils peuvent avoir une ou plusieurs des propriétés suivantes :

- a) être sujets à une décomposition explosive ;

- b) brûler rapidement ;
- c) être sensibles aux chocs mécaniques ou aux frottements ;
- d) réagir dangereusement avec d'autres substances.

On considère qu'un peroxyde organique possède des propriétés explosives si, lors d'essais de laboratoire, le mélange (la formule) se révèle susceptible de détoner, de déflager brusquement ou de réagir violemment à un chauffage sous confinement (cf. résumé du paragraphe III pour les essais).

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.15 : Peroxydes organiques.

II.2 Critères de classification

Tout peroxyde organique est soumis à la procédure de classification dans cette classe, sauf :

- a) s'il ne contient pas plus de 1,0 % d'oxygène actif pour 1,0 % au maximum de peroxyde d'hydrogène, ou
- b) s'il ne contient pas plus de 0,5 % d'oxygène actif⁴ pour plus de 1,0 %, mais au maximum 7,0 %, de peroxyde d'hydrogène.

II.3 Procédure de classification et d'étiquetage

Les peroxydes organiques ne sont pas considérés comme des comburants dans le règlement CLP. De ce fait, ils ne sont pas affectés du symbole de danger « O » et de l'indication de danger « Comburant ».

Ils sont classés par définition sur la base de leur structure chimique et de la teneur du mélange en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène (cf. II.2). Les propriétés des peroxydes organiques qui sont nécessaires pour leur classification sont déterminées par des essais. Il s'agit des essais des séries A à H décrites dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies. Notons que la classification dépend de l'emballage de la substance.

La procédure de classification figure en annexe I (diagramme de décision). Les essais sont réalisés de manière à tester :

- si la substance peut engendrer une détonation,
- si la substance peut engendrer une déflagration,
- l'intensité de la réaction de la substance au chauffage sous confinement.

⁴ Définition en annexe 2

Si le résultat d'un des 3 essais précédents est positif, l'essai est répété avec le peroxyde organique dans son emballage de transport. Si ces trois derniers essais sont négatifs, la puissance explosive est testée.

Dans cette procédure, les propriétés explosives (hors sensibilités au choc et à la friction) sont testées mais pas leurs propriétés d'inflammabilité.

La procédure de classification permet de classer les peroxydes organiques dans l'une des 7 catégories de dangers de cette classe allant du type A à G (par gravité de danger décroissant). Ainsi, on distingue :

- les peroxydes organiques les plus dangereux ayant des propriétés explosives (type A avec le pictogramme SGH de danger d'explosion) :



- les peroxydes organiques dangereux également ayant des propriétés explosives et inflammables (type B avec les pictogrammes SGH de danger d'explosion et d'incendie) :



- les peroxydes organiques moins dangereux sans propriétés explosives (types C à F avec le pictogramme SGH de danger d'incendie) :



- les peroxydes organiques encore moins dangereux (type G, sans pictogramme SGH de danger). Ils doivent être testés vis-à-vis des autres classes de danger.

Les éléments d'étiquetage des peroxydes organiques sont résumés dans le tableau de la page suivante.

Tableau 2.15.1

Éléments d'étiquetage pour les peroxydes organiques

Classification	Type A	Type B	Types C et D	Types E et F	Type G
Pictogrammes SGH					Aucun élément d'étiquetage n'est attribué à cette catégorie de danger.
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Danger	Attention	
Mention de danger	H240: Peut exploser sous l'effet de la chaleur	H241: Peut s'enflammer ou exploser sous l'effet de la chaleur	H242: Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur	H242: Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur	
Conseil de prudence Prévention	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	P210 P220 P234 P280	
Conseil de prudence Intervention					
Conseil de prudence Stockage	P411 + P235 P410 P420	P411 + P235 P410 P420	P411 + P235 P410 P420	P411 + P235 P410 P420	
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501	P501	

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/ des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. –Ne pas fumer.

P220 : Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles

P234 : Conserver uniquement dans le récipient d'origine

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage

P411 + P235 : Stocker à une température n'excédant pas ...°C/...°F. Tenir au frais.

P410 : Protéger du rayonnement solaire

P420 : Stocker à l'écart des autres matières

P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.15 : Peroxydes organiques.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
<p>Pictogrammes, phrases de risque, mention d'avertissement et mention de danger</p>	 <p>E - Explosif</p> <p>E : explosif, R2 ou R3</p>	 <p>Type A : Danger (H240) ou</p>  <p>Type B : Danger (H241)</p>
<p>Critères et méthodes</p>	<p>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.14</p> <p>Classification sur la base d'essais (idem classe des explosibles) relatifs à la propriété intrinsèque d'explosivité</p> <ul style="list-style-type: none"> - sensibilité thermique (chauffage sous confinement) - sensibilité au choc - sensibilité à la friction 	<p>Manuel d'épreuves et de critères ONU, tests des séries A à H</p> <p>a) structure chimique -O-O-</p> <p>b) concentrations</p> <p>c) tests du diagramme de décision</p> <ul style="list-style-type: none"> - Type A : détonation ou déflagration rapide d'un PO emballé - Type B : propriété explosive sous l'effet de la chaleur (chauffage sous confinement) du PO emballé mais pas de détonation ni déflagration

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogrammes, phrase de risque, mention d'avertissement et mention de danger	 <p>O - Comburant</p> <p>O : comburant, R7</p>	 <p>Types C et D : Danger (H242) Ou Types E et F : Attention (H242)</p> <p>(Type G sans pictogramme et sans mention de danger)</p>
Critères et méthodes	<p>Arrêté du 20 avril 1994 modifié, 2.2.2.1</p> <p>a) structure chimique -O-O-</p> <p>b) concentrations [peroxyde organique] > 5% ou [oxygène actif] > 0,5% et [H₂O₂] > 5%</p> <p>classification sur la base de la structure et des concentrations, pas de tests</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD)</p> <p>a) structure chimique -O-O-</p> <p>b) concentrations [oxygène actif] > 1 % et [H₂O₂] >1% ou [oxygène actif] > 0,5% et [H₂O₂] > 1% et [oxygène actif] > 0,5% et [H₂O₂] < 7%</p> <p>c) tests du diagramme de décision TMD</p>

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

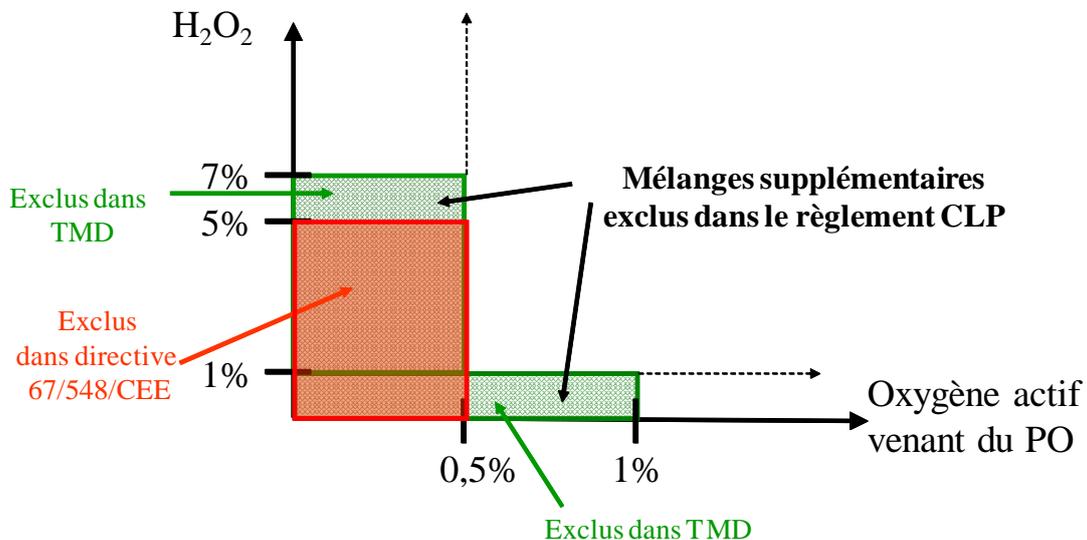
Les peroxydes organiques sont pris en compte dans trois rubriques.

1210	Peroxydes organiques (définition et classification des)
1211	Peroxydes organiques (fabrication des)
1212	Peroxydes organiques (emploi et stockage des)

V. Impact potentiel du changement de classification des peroxydes organiques

V.1 Impact des changements de concentrations dans la définition des PO

Les valeurs des concentrations en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène nécessaires pour répondre à la définition des PO (ou plutôt celles ne permettant pas de répondre à la définition d'un PO) dans les deux réglementations (arrêté du 20 avril 1994 modifié et TMD) sont représentées sur le graphique suivant :



Les gammes de concentration en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène excluant les mélanges de la classe des peroxydes organiques sont plus importantes dans la réglementation TMD que dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Il est donc raisonnable de penser qu'un certain nombre de mélanges qui étaient des peroxydes organiques comburants seront de fait exclus de la classe des PO dans le Règlement CLP de par leur structure.

Il s'agit des mélanges ayant une teneur en oxygène actif comprise entre 0,5% et 1% et une teneur en peroxyde d'hydrogène inférieure à 1% et ceux ayant une teneur en oxygène actif inférieure à 0,5% et une teneur en peroxyde d'hydrogène comprise entre 5% et 7%.

Le règlement CLP est donc plus sélectif : les substances et préparations entrant dans la classe des PO du Règlement CLP présentent des propriétés de PO plus marquées.

Nb : ces substances exclues de la classe des PO selon le règlement CLP seront alors classées selon leurs autres propriétés (corrosives, toxicité aquatique...).

V.2 Impact des changements des méthodes d'évaluation des PO

Les changements de méthodes concernent l'évaluation du danger d'explosibilité puisque l'inflammabilité des PO n'est pas testée dans le règlement CLP. On notera deux changements majeurs :

a) Le changement vient du fait d'éprouver les PO en emballage de transport puisque ce ne sont plus seulement les propriétés intrinsèques de la substance qui sont prises en compte avec le diagramme de décision du règlement CLP.

Ainsi, par définition, un PO de type C est un PO qui a des propriétés explosives (mais qui, tel qu'emballé, ne peut pas détoner, déflagrer rapidement, ni exploser sous l'effet de la chaleur). Il est donc raisonnable de penser que ce PO était classé explosible (E ; R2) dans le système préexistant.

Le fait de tester le PO dans son emballage de transport avec le règlement CLP fait qu'il ne présente pas la propriété d'explosibilité. La classification selon le règlement CLP est donc moins sévère pour ce type de PO et le danger est moins bien identifié notamment vis-à-vis du risque pour l'utilisateur.

Ainsi, plusieurs PO de type C, étiquetés (E ; R2) dans le système préexistant donc des peroxydes organiques explosibles selon l'arrêté du 20 avril 1994 modifié sont étiquetés inflammables selon le règlement CLP (voir exemples, paragraphe VI).

b) Les tests de sensibilité à l'impact et à la friction ne sont pas réalisés dans le diagramme de décision du règlement CLP alors qu'ils l'étaient dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Cette propriété est pourtant bien identifiée dans la définition des PO dans le règlement CLP (c.f. paragraphe II.1 de cette fiche).

VI. Exemples

Les modifications introduites par le règlement CLP impliquent qu'il n'existe pas de correspondance entre les phrases de risque R7, R3, R2, R12, R11, R10 de la réglementation CE et les types de danger A à G (et les mentions de danger H240, H241 et H242) du règlement CLP. Le tableau suivant rassemble quelques exemples de peroxydes organiques disponibles dans l'annexe VI du règlement CLP.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1			Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger	Mention de danger additionnelle	
acide peracétique ...%	79-21-0	Liq. inf. cat.3 PO type D**** Notes B et D	H226 H242	-	R10 O ; R7
peroxyde de di-tert-butyl	110-05-4	PO type E Liq. inf. cat.2	H242 H225	-	O ; R7 F ; R11
Peroxyde de dibenzoyl	94-36-0	PO type B	H241	-	(*) E ; R3 O ; R7
3,3-bis(tert-pentylperoxy)butyrate d'éthyle	67567-23-1	PO type D**** Liq. inf. cat.3	H242 H226	-	(*)E ; R3 O ; R7 R10
bis(4-methylbenzoyl)peroxyde	895-85-2	PO type B****	H241	-	E ; R2 O ; R7

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R3 : Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R7 : Peut provoquer un incendie
- R10 : Inflammable
- R11 : Facilement inflammable
- H225 : Liquide et vapeurs très inflammables
- H226 : Liquide et vapeurs inflammables
- H241 : Peut s'enflammer ou exploser en cas d'échauffement
- H242 : Peut s'enflammer en cas d'échauffement

Notes :

- Cette analyse ne prend en compte que les dangers physico-chimiques, à l'exclusion des dangers pour la santé et/ou pour l'environnement.
- La mention « **** » signifie que la classification correcte selon le critère des dangers physiques n'a pas pu être établie en raison de l'insuffisance de données pour l'application des critères de classification énoncés dans le règlement CLP. L'entrée peut être rangée dans une catégorie différente (y compris supérieure) ou même dans une classe de danger différente de celles qui sont indiquées. La classification correcte est confirmée par des essais. Les entrées comportant des dangers physiques qui doivent être confirmées par des essais sont donc signalées par la référence **** au tableau 3.1.
- La phrase de risque R7 (peut provoquer un incendie) est supprimée dans le règlement CLP (pas de mention de danger additionnelle EUH007).
- (*) : classification introduite ou modifiée par le 1^{er} ATP au règlement CLP (règlement CE n°790/2009 de la Commission du 10 août 2009, modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement CLP).

On trouve également une liste de peroxydes organiques dans la réglementation liée au transport des marchandises dangereuses⁵.

On notera en outre que le danger « comburant » n'est plus affecté aux peroxydes organiques dans le règlement CLP. Le symbole de danger « comburant » n'apparaît donc plus pour les PO dans le règlement CLP.

⁵ Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR 2009), partie 2, paragraphe 2.2.52.4

VII. Synthèse pratique

- Dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, les PO étaient testés seulement pour leur explosibilité (tests de la méthode A.14). S'ils ne sont pas explosifs, ils sont comburants par leur structure. Ils peuvent également être inflammables dans le cas des liquides.
- Dans le règlement CLP, ils sont classés sur la base de leur structure et de tests identiques à ceux des Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, manuel d'épreuves et de critères des Nations Unies pour l'attribution du type de danger des PO : ils peuvent être explosifs et/ou inflammables mais pas comburants. **Le pictogramme « comburant » n'existe plus pour les peroxydes organiques.**

Ce point peut avoir des conséquences sur les bonnes pratiques de stockage des produits chimiques lorsqu'elles sont basées sur leur étiquetage (gestion des incompatibilités).

Les mélanges potentiellement impactés par le changement de système de classification sont ceux dont les teneurs en oxygène actif et en peroxyde d'hydrogène sont les suivantes :

$$0,5\% > [\text{oxygène actif}] > 1\% \text{ et } [\text{H}_2\text{O}_2] < 1\%$$

$$[\text{oxygène actif}] < 0,5\% \text{ et } 5\% > [\text{H}_2\text{O}_2] > 7\%$$

Ils ne sont plus considérés comme des PO dans le règlement CLP.

Le règlement CLP restreint la classe des PO aux substances et préparations ayant des propriétés plus marquées.

Les méthodes d'évaluation du danger d'explosibilité changent avec le passage de la réglementation CE au règlement CLP (cf. Fiche des substances et mélanges explosibles). La substance est testée dans son emballage de transport.

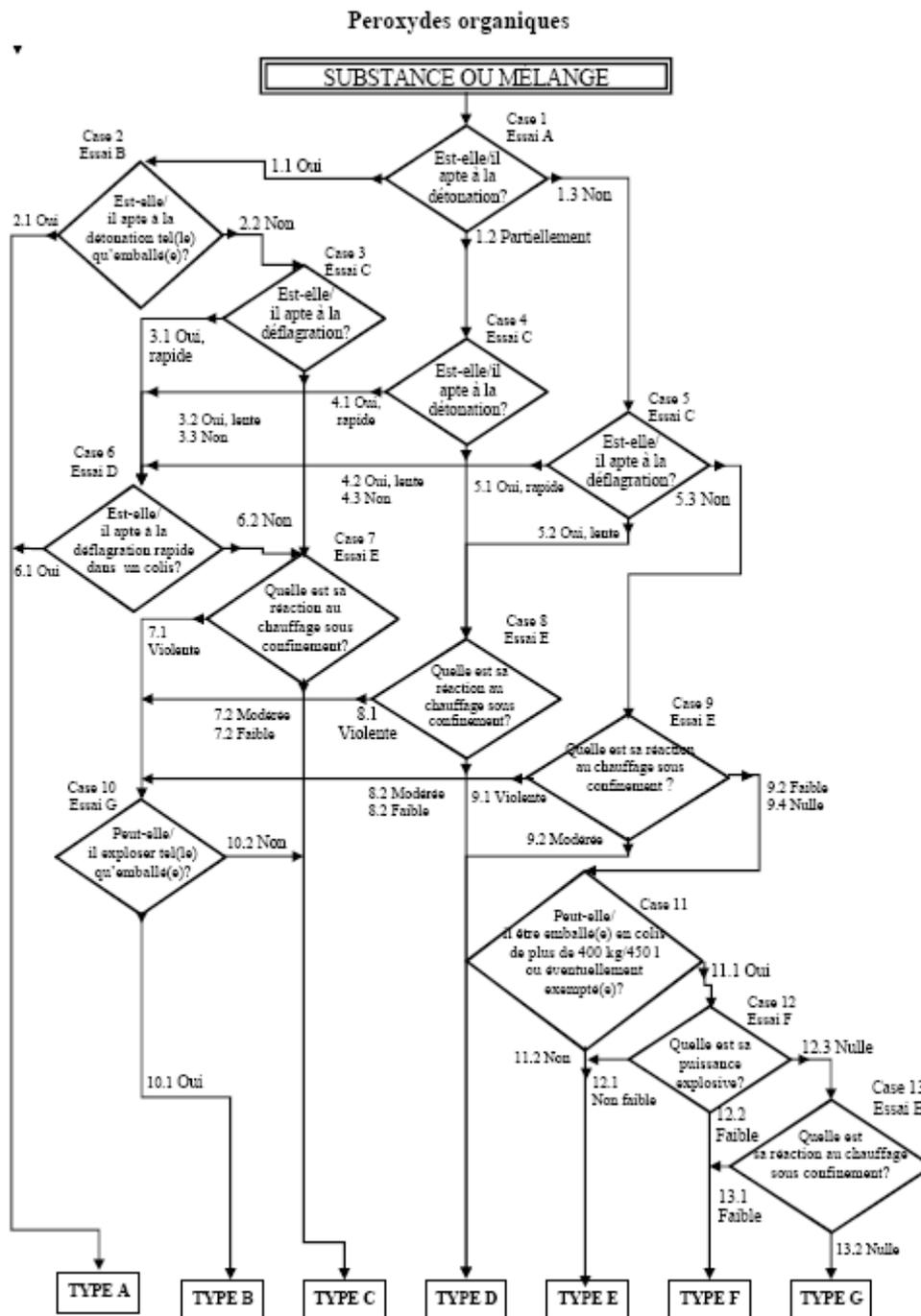
Aussi, certains PO classés explosibles (E ; R2) dans le système préexistant sont susceptibles d'être étiquetés comme PO de type C ou D avec seulement l'étiquette inflammable (sans étiquette d'explosivité)

Le changement de méthode introduit par le règlement CLP va dans le sens d'une classification moins sévère et d'une perte de l'information de l'explosibilité pour l'utilisateur.

Remarque : le test de vitesse de combustion (burning rate) n'est pas réalisé dans la procédure de classification du règlement CLP (et ne l'était pas non plus dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié). En revanche, il est pris en compte dans plusieurs réglementations nationales relatives au stockage (France*, Pays-Bas, Allemagne et Suède).

*Arrêté du 20 mars 2007 relatif à la définition et à la classification des peroxydes organiques entre les différents groupes de risque définis à la rubrique 1210 de la nomenclature des installations classées.

ANNEXE I : Procédure de classification des Peroxydes organiques dans le Manuel d'épreuves et de critères relatif à la réglementation du Transport des Marchandises Dangereuses (4^{ème} édition révisée, 2003)



ANNEXE II : Définition de l'oxygène actif

1) Source : arrêté du 9 novembre 2004 modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances et transposant la directive 2001/59/CE de la Commission du 6 août 2001 portant vingt-huitième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE modifiée.

9.5. Peroxydes organiques

Les peroxydes organiques combinent les propriétés d'une substance comburante et d'une substance combustible en une seule molécule : lorsqu'un peroxyde organique se décompose, la partie comburante de la molécule réagit exothermiquement avec la partie combustible (oxydable). En ce qui concerne les propriétés comburantes, les méthodes reprises à l'annexe V ne peuvent être appliquées aux peroxydes organiques.

Il y a lieu d'utiliser la méthode de calcul suivante, basée sur la présence d'oxygène actif.

La teneur en oxygène (%) d'une préparation de peroxyde organique s'obtient par la formule :

$$16 \times \sum \left(n_i \times \frac{c_i}{m_i} \right)$$

où :

- n_i est le nombre de groupes peroxyde par molécule de peroxyde organique i ;
- c_i est la concentration (masse en %) du peroxyde organique i
- m_i est la masse moléculaire du peroxyde organique i .

2) Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe II : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.15 : Peroxydes organiques.

La teneur en oxygène actif (en %) d'un mélange de peroxyde organique est donnée par la formule:

$$16 \times \sum_i^n \left(\frac{n_i \times c_i}{m_i} \right)$$

où:

n_i = nombre de groupes peroxy par molécule de peroxyde organique i ;

c_i = concentration (% en masse) du peroxyde organique i ;

m_i = masse moléculaire du peroxyde organique i .

ANNEXE 16

FICHE « SUBSTANCES ET MELANGES CORROSIF POUR
LES METAUX »

Validation externe : Laboratoire d'études et de recherche des emballages métalliques (LEREM), Montataire, France

FICHE DES SUBSTANCES ET MELANGES CORROSIFS POUR LES METAUX

Les substances et mélanges corrosifs pour les métaux constituent désormais une des 16 classes liées aux dangers physiques du règlement CLP.

Dans cette fiche, nous comparons les méthodes et critères d'évaluation introduits par le règlement CLP avec ceux utilisés jusqu'alors pour les lieux de travail et la consommation, en mettant en évidence l'impact du nouveau système sur la classification.

Des exemples de passage du système de classification préexistant au règlement CLP sont ensuite présentés pour quelques substances chimiques très utilisées ou dont la classification est modifiée.

I. Classification des substances et préparations corrosives pour les métaux selon les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE modifiées

L'arrêté du 20 avril 1994¹ ne prévoit pas de catégorie de danger spécifique pour les substances et préparations corrosives pour les métaux.

Note : Seules les substances et préparations corrosives sont identifiées dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié sous le chapitre 3 « Classification sur la base des propriétés toxicologiques ». Il s'agit ici de la propriété de corrosion cutanée des substances et préparations. Cette classification est établie sur la base du résultat de la méthode d'essai B.40 décrite dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008².

Les substances ou préparations sont corrosives lorsqu'appliquées sur la peau saine et intacte d'un animal, elles produisent des destructions tissulaires sur toute la profondeur de la peau, chez un animal au moins, au cours de l'essai d'irritation cutanée de ce règlement ou lors d'une méthode d'essai équivalent (OCDE 404).

Elles sont affectées du symbole de danger « C », de l'indication de danger « corrosif » et de la phrase de risque R35 : « Provoque de graves brûlures », lorsque les destructions tissulaires apparaissent après un temps d'exposition ne dépassant pas 3 minutes. Si ce temps d'exposition ne dépasse pas 4 heures, elles sont affectées de la phrase de risque R34 : « Provoque des brûlures ».

II. Classification des substances et mélanges corrosifs pour les métaux selon le règlement CLP

II.1 Définition

Par « substances et mélanges corrosifs pour les métaux », on entend les substances ou mélanges qui, par action chimique, peuvent attaquer ou même détruire les métaux.

Il s'agit d'une nouvelle classe qui s'inspire de la réglementation liée au transport des marchandises dangereuses.

Référence : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.16 : Substances et mélanges corrosifs pour les métaux.

¹ L'arrêté du 20 avril 1994 modifié relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances résulte de la transposition en droit français de la directive 67/548/CEE dite directive « substances ». Quant à la directive 1999/45/CE dite directive « préparations », celle-ci renvoie à la directive 67/548/CEE pour les critères de classification et d'étiquetage

² Règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), modifié par le règlement (CE) n° 761/2009 de la Commission du 23 juillet 2009

II.2 Critères de classification

Les substances ou mélanges sont classés comme substances ou mélanges corrosifs pour les métaux si la vitesse de corrosion sur les surfaces en acier ou en aluminium, mesurée conformément à la méthode C.1 décrite dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses, Manuel d'épreuves et de critères des Nations unies, troisième partie, section 37, est supérieure à 6,25 mm/an à une température de 55°C en cas d'essais sur les deux matières.

Note : L'article 8 du règlement CLP indique que lorsque de nouveaux essais portant sur les dangers physiques sont réalisés aux fins du règlement CLP, ceux-ci doivent être effectués, au 1^{er} janvier 2014 au plus tard, conformément à un système de qualité pertinent reconnu ou par des laboratoires qui satisfont à une norme pertinente reconnue.

II.3 Procédure de classification

Une substance ou mélange est classé dans la catégorie unique de cette classe « corrosifs pour les métaux » selon les résultats obtenus avec la méthode C.1.

La méthode consiste à soumettre une éprouvette de métal (acier ou aluminium) au contact du liquide à une température de 55°C ± 1°C pendant un minimum de 7 jours. Pour l'essai, une éprouvette doit être immergée dans le liquide, une autre plongée à moitié dans le liquide et une troisième est suspendue dans la phase gazeuse au dessus-du liquide. La vitesse de corrosion est déterminée par la mesure de perte de masse de l'éprouvette la plus corrodée.

Lorsque l'essai réalisé sur l'acier ou l'aluminium indique que la substance ou mélange est corrosif, il n'est pas nécessaire de réaliser l'essai sur l'autre métal.

Cette méthode s'adresse aux liquides et solides qui peuvent se liquéfier pendant le transport.

Le critère de classification de cette catégorie 1 définie dans le règlement CLP est identique à celui retenu par la méthode C.1 pour la classification relative au transport des marchandises dangereuses des produits de la classe 8 (corrosive) dans le groupe d'emballage III (cf.VI Exemples).

Les éléments d'étiquetage des substances et mélanges corrosifs pour les métaux sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 2.16.2

Éléments d'étiquetage pour les substances et mélanges corrosifs pour les métaux

Classification	Catégorie 1
Pictogramme SGH	
Mention d'avertissement	Attention
Mention de danger	H290: Peut être corrosif pour les métaux
Conseil de prudence Prévention	P234
Conseil de prudence Intervention	P390
Conseil de prudence Stockage	P406
Conseil de prudence Élimination	

P234 : Conserver uniquement dans le récipient d'origine

P390 : Absorber la substance répandue pour éviter qu'elle attaque les matériaux

P406 : Stocker dans un récipient résistant à la corrosion/récipient en...avec revêtement intérieur résistant

Source : Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Annexe I : Prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux, Partie 2 : Dangers physiques, Paragraphe 2.16 : Substances et mélanges corrosifs pour les métaux.

III. Résumé et comparaison des méthodes d'évaluation

	Arrêté du 20 avril 1994 modifié	Règlement CLP
Pictogramme, mention d'avertissement et mention de danger	Pas de catégorie de danger correspondant aux corrosifs pour métaux	 <p>Catégorie 1 : Attention H290</p>
Critères et méthodes	Règlement (CE) n°440/2008	Règlement CLP (idem TMD), ONU C.1
	Pas d'épreuve associée	Vitesse de corrosion supérieure à 6,25 mm/an à une température d'essai de 55°C sur l'aluminium ou l'acier
	Pas de classification	Classification sur la base des résultats d'essais

IV. Classement selon la réglementation des IC

Référence réglementaire : décret 53-578 du 20 mai 1953

Les substances et mélanges corrosifs pour les métaux ne sont pris en compte dans aucune des rubriques de la nomenclature des installations classées.

V. Impact potentiel du changement de classification des substances et mélanges corrosifs pour les métaux

La catégorie de danger physique des substances et mélanges corrosifs pour les métaux n'existait pas dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. Il s'agit donc d'une nouvelle classe dans le règlement CLP avec une catégorie unique et une mention de danger H290 : « peut être corrosif pour les métaux ».

Aussi, l'impact est l'apparition de cette classe de danger dans le règlement CLP pour des substances et mélanges dont le danger n'était pas identifié dans l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

Seul le danger de corrosion cutanée était identifié avec le symbole de danger « C », l'indication de danger « corrosif » et les phrases de risque R34 ou R35. Ces substances et mélanges présentant un danger de corrosion cutanée sont également susceptibles de présenter un danger de corrosion pour les métaux.

VI. Exemples

Une nouvelle classe apparaît dans règlement CLP. Il n'y a donc aucune correspondance entre une phrase de risque de la réglementation CE préexistante avec la catégorie 1 de cette nouvelle classe.

Seules deux substances corrosives pour les métaux apparaissent dans le tableau 3.1 de l'annexe VI du règlement CLP. Elles sont listées dans le tableau suivant.

Notre analyse est basée sur le tableau 3.1 de l'annexe VI – Liste des classifications et étiquetages harmonisés des substances dangereuses – du Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1		Mention de danger supplémentaire	Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger		
Hydroxylamine (>55% en sol. aqueuse)	7803-49-8	Explosible instable Corrosif pour les métaux Cat.1 Note B	H200 H290	-	E ; R2
Hydroxylamine (≤55% en sol. aqueuse)	7803-49-8	Corrosif pour les métaux Cat.1 Note B	H290	-	R5
Hydroxylammonium chlorure, hydroxylamine hydrochlorure,	5470-11-1	Corrosif pour les métaux Cat.1 Notes G et T	H290	-	-

- R2 : Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
- R5 : Danger d'explosion sous l'action de la chaleur
- H200 : Explosif instable
- H290 : Peut être corrosif pour les métaux

Notes :

- La note « B » indique que les dangers présentés par de certaines solutions aqueuses varient en fonction de leur concentration. Le fournisseur doit indiquer sur l'étiquette la concentration de la solution en pourcentage (poids/poids).

- La note « G » signifie que la substance peut être mise sur le marché sous une forme explosible, auquel cas elle doit être évaluée à l'aide de méthodes d'essai appropriées. La classification et l'étiquetage fournis reflètent les propriétés explosibles.
- La note « T » signifie que la substance peut être commercialisée sous une forme qui ne présente pas les dangers physiques indiqués par la classification dans l'entrée figurant dans la troisième partie. Si les résultats obtenus selon la ou les méthodes prévues par l'annexe I, partie 2, du règlement CLP révèlent que la forme spécifique de la substance commercialisée ne présente pas ce ou ces dangers physiques, la substance est classée conformément au(x) résultat(s) de l'essai ou des essais effectués. Il y a lieu d'indiquer dans la fiche de données de sécurité les informations pertinentes, y compris une référence au(x) méthode(s) d'essai pertinentes.

Par ailleurs, des informations peuvent être obtenues à partir de la classification des substances selon les recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses (TMD). En effet, appartiennent à la classe 8, groupe d'emballage III, de la réglementation TMD :

- les matières et préparations présentant un risque de corrosivité cutanée relativement faible. Elles provoquent une destruction du tissu cutané intact sur toute son épaisseur, sur une période d'observation de 14 jours commençant immédiatement après une durée d'application de plus de 60 minutes mais moins de 4 heures ; ou
- les matières et préparations dont la vitesse de corrosion sur des surfaces en acier ou en aluminium dépasse 6,25 mm par an à la température d'épreuve de 55 °C.

Aussi, à partir de la classification d'une substance selon la réglementation TMD et l'arrêté du 20 avril 1994 modifié, il est possible de déterminer si celle-ci présente des propriétés corrosives vis-à-vis des métaux avec la démarche suivante :

- identifier les substances et mélanges de la classe 8, groupe d'emballage III dans le tableau A de l'ADR,
- examiner leurs classifications dans les tableaux 3.1 et 3.2 du règlement CLP.

Si les substances ne présentent pas les phrases de risque R34 et R35 relatives à la corrosion cutanée (mais sont classées Xi avec la phrase de risque R38 – Irritant pour la peau), on en déduit que ces substances sont classées en classe 8, groupe d'emballage III pour leur propriétés de corrosion métallique. Le tableau suivant illustre cette démarche. Les substances qui y sont rassemblées sont susceptibles de présenter des dangers de corrosion métallique.

Par contre, si une substance est classée en classe 8, groupe d'emballage I ou II de la réglementation relative au transport des marchandises dangereuses, il n'est pas possible de savoir si elle présente également le danger de corrosion métallique puisque la substance a été classée uniquement sur la base des essais de corrosion cutanée.

Substances		Class. selon le règlement CLP, Annexe VI, Tab. 3.1		Classification selon ADR 2009	Class. selon l'arrêté du 20 avril 1994 – Règl. CLP, Annexe VI, Tab. 3.2
Nom	N° CAS	Classe de danger et catégorie	Mention de danger		
dimethyldichlorosilane	75-78-5	Liq. inf. cat. 2 Irritation cutanée cat. 2	H225 H315	ONU 1162 3 (+8)	F ; R11 Xi; R36/37/38
methyltrichlorosilane	75-79-6	Liq. inf. cat. 2 Irritation cutanée cat. 2	H225 EUH014 H315	ONU 1250 3 (+8)	R14 F ; R11 Xi; R36/37/38
isopropylamine	75-31-0	Liq. inf. cat. 1 Irritation cutanée cat. 2	H224 H315	ONU 1221 3 (+8)	F+ ; R12 Xi; R36/37/38
méthylamine [1] di-méthylamine[2] tri-méthylamine[3]	74-89-5[1] 124-40-3 [2] 75-50-3[3]	Gaz. inf. cat 1 Irritation cutanée cat. 2	H220 H315	ONU 1235 3 (+8)	F+ ; R12 Xi; R37/38-41

- R11 : Facilement inflammable.
- R12 : Extrêmement inflammable.
- R14 : Réagit violemment au contact de l'eau.
- R36 : Irritant pour les yeux.
- R37 : Irritant pour les voies respiratoires
- R38 : Irritant pour la peau.
- R41 : Risque de lésions oculaires graves.
- H220 : Gaz extrêmement inflammable
- H225 : Liquide et vapeurs très inflammables
- H315 : Provoque une irritation cutanée
- EUH014 : Réagit violemment au contact de l'eau

Notes :

- Cette analyse prend en compte les dangers physico-chimiques ainsi que les dangers pour la santé spécifiques à la corrosion ou irritation (les autres dangers pour la santé et/ou pour l'environnement sont exclus).
- La phrase de risque R14 (Réagit violemment avec l'eau) est reprise dans le règlement CLP avec la mention de danger additionnelle EUH014 (spécifique au règlement CLP européen).

VII. Synthèse pratique

Le règlement CLP introduit une classe de danger relative aux substances et mélanges « corrosifs pour les métaux » inexistante dans le système de classification préexistant. Une seule catégorie est introduite.

Les substances et mélanges considérées comme corrosifs pour la peau dans l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié sont susceptibles d'être également corrosifs pour les métaux.