

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

Fiche de Classification des dangers physiques selon le SGH – 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.

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).

Rédacteurs : Patricia ROTUREAU, Agnès JANES (CARE/SUPP/DRA/INERIS) - EAT DRA 83

Validation externe : Canadian Explosives Research Laboratory, Ottawa, Canada

Date de mise en ligne PRIMARISK : 10/2009

Ressources, données / Substances chimiques / Classification des dangers physiques selon le SGH – Règlement CLP http://www.ineris.fr/primarisk/outils/fiches_sgh/fiches_sgh_list.php



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.

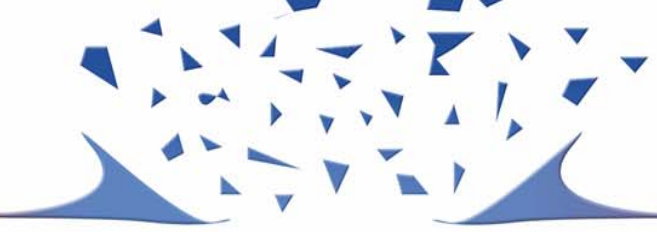
P402 + P404 : Stocker dans un endroit sec. Stocker dans un récipient fermé

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	 <p>F - Facilement inflammable</p> <p>R15</p>	 <p>Catégorie 1 : Danger H260</p>	 <p>Catégorie 2 : Danger H261</p>	 <p>Catégorie 3 : Attention H261</p>
Critères et méthodes	<p>Règlement (CE) n°440/2008, méthode A.12</p> <p>- inflammation au cours de l'épreuve ou</p> <p>- dégagement de gaz inflammable en quantité égale ou supérieure à $1 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), ONU N.5</p> <p>- inflammation au cours de l'épreuve ou</p> <p>- dégagement de gaz inflammable en quantité égale ou supérieure à $10 \text{ L.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}$</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), ONU N.5</p> <p>- dégagement de gaz inflammable en quantité égale ou supérieure à $20 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$</p>	<p>Règlement CLP (idem TMD), ONU N.5</p> <p>- dégagement de gaz inflammable en quantité égale ou supérieure à $1 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$</p>
	<p>Classification sur la base des résultats d'essais</p>	<p>Classification sur la base des résultats d'essais</p>		
	<p>Méthodes d'évaluation identiques</p>			





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).