



GAZ COMBURANTS

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 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.

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

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

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 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	

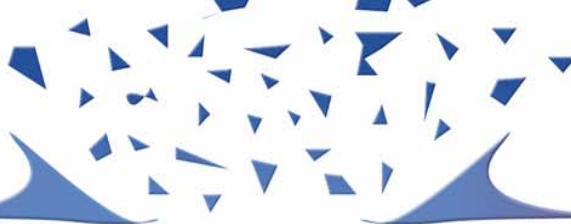
P220 : Tenir/Stocké à l'écart des vêtements/.../matières combustibles.

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



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]	10102-44-0 [1]	(*) Gaz comburant cat. 1 Gaz sous pression	H270	-	(*) O ; R8
Peroxyde azote [2]	10544-72-6 [2]				

- 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.

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_k , 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.