



**Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses
et du Système général harmonisé de classification
et d'étiquetage des produits chimiques****Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses****Quarante-troisième session**

Genève, 24-28 juin 2013

Point 3 c) de l'ordre du jour provisoire

Inscription, classement et emballage: divers**Prescriptions d'emballage pour le No ONU 1873****Communication du Council on Safe Transportation
of Hazardous Articles (COSTHA)¹****Introduction**

1. L'acide perchlorique (HClO₄) extrêmement pur permet de préparer des échantillons pour l'analyse d'éléments présents à des concentrations inférieures à 1 partie par milliard (ppb) grâce à des méthodes telles que la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). Employé seul, l'acide perchlorique aux concentrations inférieures à 72 % est inefficace, car il n'est pas particulièrement agressif, ni un puissant oxydant aux températures normales. On l'ajoute couramment aux mélanges de digestions acides pour augmenter leur pouvoir oxydant, et les digestions sont effectuées à température et/ou pression élevées. Le plus souvent, il est combiné à l'acide nitrique, à l'acide sulfurique et à l'acide fluorhydrique. Il est utilisé par exemple pour dissoudre les échantillons en vue d'analyses géochimiques et le quartz employé dans l'industrie des semi-conducteurs. Plus rarement, il sert à préparer la matière organique avant l'analyse.

2. L'acide perchlorique est soumis à une réglementation, soit sous le No ONU 1873, qui relève de la classe de risque 5.1 et de la classe de risque subsidiaire 8, en solutions contenant plus de 50 % mais au maximum 72 % d'acide, soit sous le No ONU 1802, qui relève de la classe de risque 8 et de la classe de risque subsidiaire 5.1, en solutions contenant au plus 50 % d'acide.

¹ Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2013-2014, adopté par le Comité à sa sixième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/84, par. 86, et ST/SG/AC.10/40, par. 14).

3. Le No ONU 1802 doit être emballé conformément à l'instruction d'emballage P001, qui autorise des emballages intérieurs en verre, en plastique ou en métal. Le No ONU 1873 doit être emballé conformément à l'instruction d'emballage P502, qui autorise des emballages intérieurs en verre, en plastique et en métal; toutefois la disposition spéciale d'emballage PP28 stipule que seuls sont autorisés les emballages et récipients intérieurs en verre en cas d'utilisation d'emballages combinés et composites. Les emballages simples en plastique 1H1 sont autorisés pour le No ONU 1873 jusqu'à une contenance maximale de 250 litres.

4. Depuis l'adoption de la disposition spéciale d'emballage PP28, on a mis au point des plastiques de très bonne qualité, faiblement réactifs. Les fluoropolymères en particulier fournissent des emballages très stables et chimiquement résistants, qui répondent, du point de vue technique, à la définition des emballages en plastique. Pourtant, dans sa formulation actuelle, la disposition spéciale d'emballage PP28 interdit l'utilisation de ces emballages sûrs et chimiquement stables.

Plastiques fluorés

5. Les fluoropolymères sont des plastiques fluorés. La plupart des matières plastiques sont constituées de chaînes d'atomes de carbone sur lesquelles sont fixés des atomes d'hydrogène ou d'autres éléments. Dans les fluoropolymères, des atomes de fluor remplacent tous les atomes d'hydrogène (type 1, polymères entièrement fluorés) ou une partie d'entre eux (type 2, polymères partiellement fluorés). Il en résulte une énergie de liaison élevée entre les atomes des molécules de ces plastiques, ce qui les rend très stables. En conséquence, les fluoropolymères présentent généralement une résistance à la chaleur et aux agents chimiques supérieure à celle des autres plastiques. Les polymères entièrement fluorés (type 1), tels que le fluoroéthylène propylène (FEP) et le perfluoroalkoxy (PFA), possèdent en général ces propriétés à un degré élevé. Les documents et publications confirmant les propriétés et la résistance chimique des fluoropolymères sont faciles à se procurer.

6. Les emballages intérieurs de fluoropolymères répondent aux prescriptions relatives à la construction qui figurent à la section 6.1.4. Pour étayer cette affirmation, des épreuves ont été réalisées sur des bouteilles en FEP et en PFA contenant de l'acide perchlorique (No ONU 1873) à des concentrations comprises entre 67 % et 72 % pendant des périodes allant de presque six ans à plus de quatorze ans. Les bouteilles ont notamment été soumises à:

- a) Une épreuve de gerbage sur 24 heures;
- b) Une épreuve de chute d'une hauteur de 2,55 m;
- c) Une épreuve de pression interne de 95 kPa;
- d) Une épreuve de chute d'une hauteur de 3,25 m, conformément à la norme de

résistance aux chocs ASTM D2463.

Les bouteilles utilisées ont subi avec succès toutes les épreuves. Les résultats figurent en annexe du document informel INF.5.

Renforcement de la sécurité

7. Les récipients intérieurs en verre offrent une protection contre les réactions chimiques de l'acide perchlorique mais ils sont plus sensibles à des risques physiques tels que les chocs et les températures extrêmes. Dans certaines circonstances, les emballages en plastique offrent une plus grande souplesse, car ils sont capables d'absorber des chocs importants sans se fragmenter ou se fissurer. Il a été montré que les fluoropolymères en particulier assuraient une élasticité à long terme sans se fragiliser comme d'autres matières plastiques. Les résultats de l'épreuve de résistance aux chocs en cas de chute ASTM D2463 pratiquée sur des récipients thermoplastiques moulés par soufflage, qui sont mentionnés dans le document informel INF.5, confirment ces assertions.

Besoins de l'industrie

8. Le No ONU 1873 est utilisé pour les analyses élémentaires notamment dans les études géochimiques et l'industrie des semi-conducteurs. La plupart des éléments de l'acide perchlorique extrêmement pur utilisés pour les analyses élémentaires sont certifiés à des concentrations qui ne dépassent pas 1 ppt (partie par trillion) (10^{12}). Ce degré de pureté ne peut être maintenu qu'en utilisant des conteneurs en fluoropolymères ayant subi au préalable un nettoyage chimique. Les récipients en verre ou en métal ne sont pas adaptés, car ils sont incapables d'assurer un tel degré de pureté.

Discussion

9. Compte tenu de ce qui précède, le COSTHA estime que la disposition spéciale d'emballage PP28 est trop restrictive et limite trop étroitement le recours à des emballages déjà disponibles et qui ne présentent aucun risque. Le COSTHA ne propose pas ici de supprimer ou de modifier la disposition spéciale d'emballage PP28 dans l'instruction d'emballage P502, mais souhaiterait connaître l'avis du Sous-Comité sur l'utilisation d'emballages en fluoropolymères pour le No ONU 1873. Comme il est indiqué au 6.1.1.2, les emballages utilisés doivent être approuvés ou exemptés par l'autorité compétente, ce qui peut nécessiter des accords multilatéraux en cas de transport international ou intermodal.

10. À titre de base de discussion, le COSTHA suggère d'apporter les modifications suivantes à la disposition spéciale d'emballage PP28.

PP28 Pour le No ONU 1873 seuls sont autorisés les emballages intérieurs en verre et en plastique en cas d'utilisation d'emballages combinés et les récipients intérieurs en verre et en plastique en cas d'utilisation d'emballages composites. Les emballages et récipients intérieurs en plastique doivent être faits de fluoropolymères ou d'autres matières dont la stabilité chimique au contact de l'acide perchlorique pendant plus de 5 ans a été démontrée.

11. Une proposition officielle sera élaborée à partir des commentaires reçus et soumise à la quarante-quatrième session, en décembre 2013.
