Kapitel 2.3

Prüfverfahren

2.3.0 Allgemeines

Sofern in Kapitel 2.2 oder in diesem Kapitel nichts anderes vorgeschrieben ist, entsprechen die für die Klassifizierung gefährlicher Güter verwendeten Prüfverfahren denen, die im Handbuch Prüfungen und Kriterien beschrieben sind.

2.3.1 Prüfung auf Ausschwitzen für Sprengstoffe des Typs A

2.3.1.1 UN 0081 Sprengstoffe Typ A müssen, wenn sie einen Gehalt an flüssigem Salpetersäureester von mehr als 40 % aufweisen, zusätzlich zu der im Handbuch Prüfungen und Kriterien erwähnten Prüfung noch der nachstehenden Prüfung auf Ausschwitzen genügen.

2.3.1.2 Der Apparat für die Prüfung der Sprengstoffe auf Ausschwitzen (Abbildungen 1 bis 3) besteht aus einem hohlen Bronzezylinder. Dieser Zylinder, der an einer Seite durch eine Platte aus dem gleichen Metall verschlossen ist, hat einen inneren Durchmesser von 15,7 mm und eine Tiefe von 40 mm. Er weist an der Wand 20 Löcher von je 0,5 mm Durchmesser (4 Reihen zu 5 Löchern) auf. Ein auf einer Länge von 48 mm zylindrisch gestalteter Bronzekolben, dessen Gesamtlänge 52 mm beträgt, kann in den senkrecht gestellten Zylinder hineingleiten; dieser Kolben, dessen Durchmesser 15,6 mm beträgt, wird mit einer Masse von 2220 g belastet, so dass ein Druck von 120 kPa (1,2 bar) auf den Zylinderboden ausgeübt wird.

2.3.1.3 Man bildet aus 5 Gramm bis 8 Gramm Sprengstoff einen kleinen Wulst von 30 mm Länge und 15 mm Durchmesser, den man mit ganz feiner Gaze umgibt und in den Zylinder bringt; dann setzt man den Kolben und die Belastungsmasse darauf, damit der Sprengstoff einem Druck von 120 kPa (1,2 bar) ausgesetzt wird.

Man notiert die Zeit, die es braucht, bis die ersten öligen Tröpfchen (Nitroglycerin) an der Aussenseite der Löcher des Zylinders erscheinen.

2.3.1.4 Wenn bei einem bei 15 °C bis 25 °C durchgeführten Versuch die ersten Tröpfchen erst nach einem Zeitraum von mehr als fünf Minuten erscheinen, entspricht der Sprengstoff den Bedingungen.

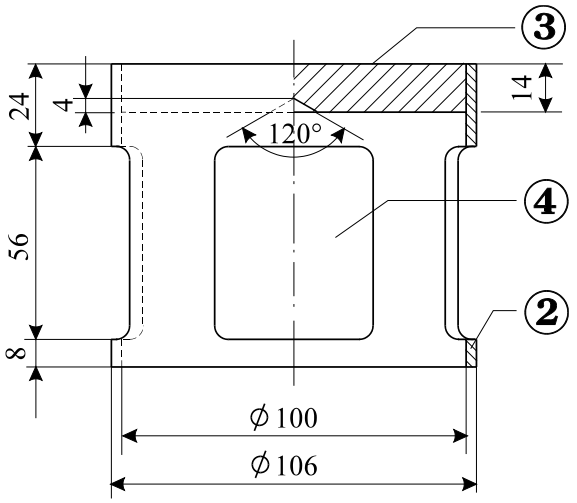


Abb. 1: Belastungskörper, glockenförmig;
Masse 2220 g; aufhängbar auf Bronzekolben

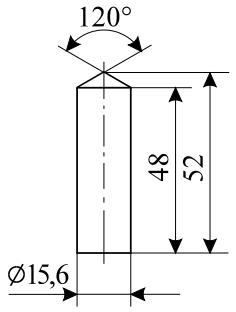


Abb. 2: Zylindrischer Bronzekolben; Masse in mm

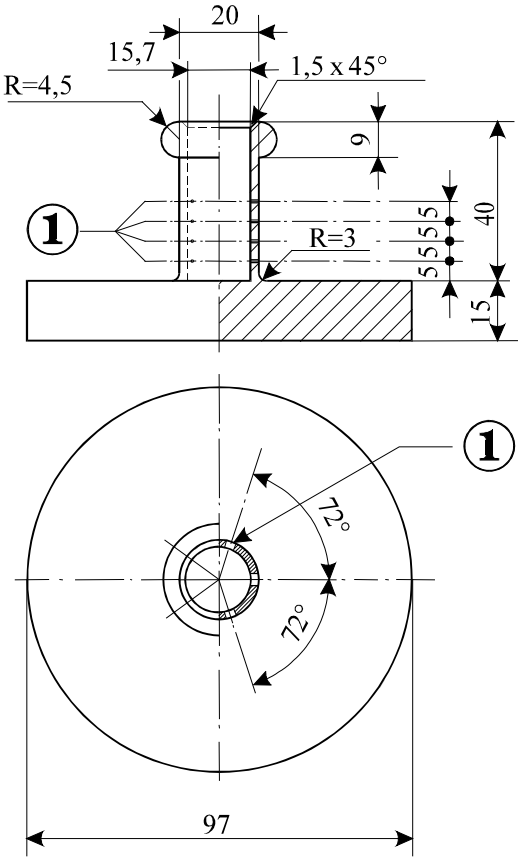


Abb. 3: Hohler Bronzezylinder, einseitig verschlossen
Aufriss und Grundriss; Masse in mm

zu Abbildungen 1 bis 3:

(1) 4 Reihen zu 5 Löchern mit einem Durchmesser von 0,5 mm

(2) Kupfer

(3) Bleiplatte mit zentrischem Konus an der Unterseite

(4) 4 Öffnungen, ca. 46 mm x 56 mm, gleichmässig auf Umfang verteilt

2.3.2 Prüfungen bezüglich der nitrierten Cellulosemischungen der Klasse 4.1

2.3.2.1 Nitrocellulose darf während eines halbstündigen Erhitzens bei 132 °C keine sichtbaren gelbbraunen nitrosen Dämpfe (nitrose Gase) abgeben. Die Entzündungstemperatur muss über 180 °C liegen. Siehe Unterabschnitte 2.3.2.3 bis 2.3.2.8, 2.3.2.9 a) und 2.3.2.10.

2.3.2.2 3 g der plastifizierten Nitrocellulose dürfen während eines einstündigen Erhitzens bei 132 °C keine sichtbaren gelbbraunen nitrosen Dämpfe (nitrose Gase) abgeben. Die Entzündungstemperatur muss über 170 °C liegen. Siehe Unterabschnitte 2.3.2.3 bis 2.3.2.8, 2.3.2.9 b) und 2.3.2.10.

2.3.2.3 Die nachstehend angegebenen Prüfverfahren sind anzuwenden, wenn über die Zulässigkeit der Strassenbeförderung der Stoffe Meinungsverschiedenheiten entstehen.

2.3.2.4 Wenn andere Verfahren zur Prüfung der in diesem Abschnitt oben angegebenen Beständigkeitsbedingungen gewählt werden, müssen diese zu der gleichen Beurteilung führen wie die nachstehend angegebenen Verfahren.

2.3.2.5 Bei der nachstehend beschriebenen Wärmebeständigkeitsprüfung darf die Temperatur im Trockenschrank, in dem sich das Muster zur Prüfung befindet, nicht mehr als 2 °C von der vorgeschriebenen Temperatur abweichen; die Prüfzeit muss bei einer Prüfdauer von 30 oder 60 Minuten mit einer Abweichung von höchstens 2 Minuten eingehalten werden. Der Trockenschrank muss so beschaffen sein, dass nach Einsetzen des Musters die Temperatur die erforderliche Höhe in höchstens 5 Minuten erreicht.

2.3.2.6 Vor den Prüfungen nach den Unterabschnitten 2.3.2.9 und 2.3.2.10 müssen die Proben während mindestens 15 Stunden in einem mit geschmolzenem und gekörntem Chlorcalcium beschickten Vakuum-Exsikkator bei Raumtemperatur getrocknet werden, wobei die Probe in dünner Schicht ausgelegt wird; zu diesem Zwecke müssen die Proben, die weder pulverförmig noch faserig sind, entweder zu Stücken mit kleinen Abmessungen zerbrochen, geraspelt oder geschnitten werden. Der Druck muss im Exsikkator unter 6,5 kPa (0,065 bar) gehalten werden.

2.3.2.7 Vor der unter den Bedingungen des Unterabschnitts 2.3.2.6 vorzunehmenden Trocknung müssen die Stoffe nach Unterabschnitt 2.3.2.2 einer Vortrocknung in einem Trockenschrank mit guter Durchlüftung, dessen Temperatur auf 70 °C eingestellt ist, so lange unterworfen werden, bis der Masseverlust innerhalb von 15 Minuten weniger als 0,3 % der Einwaage beträgt.

2.3.2.8 Schwach nitrierte Nitrocellulose nach Unterabschnitt 2.3.2.1 ist zunächst einer Vortrocknung nach den Bedingungen des Unterabschnitts 2.3.2.7 zu unterwerfen; die Trocknung wird durch einen Aufenthalt von mindestens 15 Stunden in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Exsikkator abgeschlossen.

2.3.2.9 Prüfung der chemischen Beständigkeit bei Wärme

a) Prüfung des in Unterabschnitt 2.3.2.1 genannten Stoffes.

(i) In jedes der beiden Probiergläser, die

eine Länge von 350 mm,

einen inneren Durchmesser von 16 mm,

eine Wanddicke von 1,5 mm

haben, bringt man 1 g des über Chlorcalcium getrockneten Stoffes (der Stoff ist für die Trocknung erforderlichenfalls in Stücke von nicht mehr als 0,05 g zu zerkleinern). Die beiden Probiergläser, die dicht, aber lose zu bedecken sind, werden dann in einen Trockenschrank gebracht, so dass sie wenigstens zu 4/5 ihrer Länge sichtbar und einer ständigen Temperatur von 132 °C während 30 Minuten ausgesetzt sind. Man stellt fest, ob sich während dieser Zeit nitrose Gase in Form von gelbbraunen Dämpfen entwickeln, die besonders vor einem weissen Hintergrund gut erkennbar sind.

(ii) Der Stoff gilt als beständig, wenn diese Dämpfe nicht auftreten.

b) Prüfung der plastifizierten Nitrocellulose (siehe Unterabschnitt 2.3.2.2)

(i) Es werden 3 g plastifizierter Nitrocellulose in gleiche Probiergläser wie unter a) eingefüllt und diese dann in einen Trockenschrank mit einer konstanten Temperatur von 132 °C gebracht.

(ii) Die Probiergläser mit der plastifizierten Nitrocellulose bleiben eine Stunde im Trockenschrank. Während dieser Zeit dürfen keine gelbbraunen nitrosen Dämpfe (nitrose Gase) sichtbar werden. Beobachtung und Beurteilung wie unter a).

2.3.2.10 Entzündungstemperatur (siehe Unterabschnitte 2.3.2.1 und 2.3.2.2)

a) Zur Bestimmung der Entzündungstemperatur werden 0,2 g des Stoffes in einem Probierglas erhitzt, das in ein Wood'sches Metallbad eingetaucht ist. Das Probierglas wird in das Bad eingesetzt, nachdem dieses 100 °C erreicht hat. Die Temperatur wird dann um 5 °C je Minute erhöht.

b) Die Probiergläser müssen

eine Länge von 125 mm,

einen inneren Durchmesser von 15 mm,

eine Wanddicke von 0,5 mm

haben und 20 mm tief eingetaucht sein.

c) Bei dem dreimal zu wiederholenden Versuch ist jedesmal festzustellen, bei welcher Temperatur eine Entzündung des Stoffes eintritt, ob unter langsamer oder schneller Verbrennung, ob unter Verpuffung oder Explosion.

d) Die bei den drei Versuchen festgestellte niedrigste Temperatur ist die Entzündungstemperatur.

2.3.3 Prüfungen der entzündbaren flüssigen Stoffe der Klassen 3, 6.1 und 8

2.3.3.1 Bestimmung des Flammpunktes

2.3.3.1.1 Für die Bestimmung des Flammpunktes von entzündbaren flüssigen Stoffen dürfen folgende Methoden verwendet werden:

<u>Internationale Normen:</u>

ISO 1516 (Flammpunktbestimmung – Ja/Nein-Verfahren – Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel)

ISO 1523 (Bestimmung des Flammpunktes – Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel)

ISO 2719 (Bestimmung des Flammpunktes – Verfahren nach Pensky-Martens mit geschlossenem Tiegel)

ISO 13736 (Bestimmung des Flammpunktes – Verfahren mit geschlossenem Tiegel nach Abel)

ISO 3679 (Bestimmung des Flammpunktes – Schnelles Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel)

ISO 3680 (Bestimmung des Flammpunktes – Ja/Nein-Verfahren – Schnelles Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel)

Nationale Normen:

American Society for Testing Materials International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, USA 19428-2959:

ASTM D3828-07a, Standard Test Methods for Flash Point by Small Scale Closed-Cup Tester (Standard-Prüfmethoden zur Bestimmung des Flammpunktes mit einem Kleinprüfgerät mit geschlossenem Tiegel)

ASTM D56-05, Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed-Cup Tester (Standard-Prüfmethode zur Bestimmung des Flammpunktes mit einem Tag-Prüfgerät mit geschlossenem Tiegel)

ASTM D3278-96(2004)e1, Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus (Standard-Prüfmethoden zur Bestimmung des Flammpunktes von flüssigen Stoffen mit einem Kleinprüfgerät mit geschlossenem Tiegel)

ASTM D93-08, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed-Cup Tester (Standard-Prüfmethoden zur Bestimmung des Flammpunktes durch Pensky-Martens-Prüfgeräte mit geschlossenem Tiegel)

Association française de normalisation, AFNOR, 11, rue de Pressensé, F-93571 La Plaine Saint-Denis Cedex:

Französische Norm NF M 07 - 019

Französische Normen NF M 07 - 011 / NF T 30 - 050 / NF T 66 - 009

Französische Norm NF M 07 - 036

Deutsches Institut für Normung, Burggrafenstrasse 6, D-10787 Berlin:

Norm DIN 51755 (Flammpunkte unter 65 °C)

Staatskomittee des Ministerrates für Normung, RUS-113813, GSP, Moskau, M-49 Leninsky Prospect, 9:

GOST 12.1.044-84.

2.3.3.1.2 Für die Flammpunktbestimmung von Anstrichstoffen, Klebstoffen und ähnlichen viskosen lösungsmittelhaltigen Produkten dürfen nur Apparate und Prüfmethoden verwendet werden, die für die Flammpunktbestimmung viskoser Flüssigkeiten geeignet sind und den folgenden Normen entsprechen:

a) Internationale Norm ISO 3679:1983

b) Internationale Norm ISO 3680:1983

c) Internationale Norm ISO 1523:1983

d) Internationale Normen EN ISO 13736 und EN ISO 2719 Methode B.

2.3.3.1.3 Die in Absatz 2.3.3.1.1 aufgeführten Normen sind nur für die darin angegebenen Flammpunktbereiche anzuwenden. Die Möglichkeit einer chemischen Reaktion zwischen dem Stoff und dem Probenhalter ist bei der Auswahl der anzuwendenden Norm zu beachten. Der Apparat ist, soweit dies mit der Sicherheit vereinbar ist, an einem zugfreien Ort aufzustellen. Aus Sicherheitsgründen dürfen für organische Peroxide und selbstzersetzliche Stoffe (auch als «energetische» Stoffe bekannt) oder für giftige Stoffe nur Prüfverfahren angewendet werden, bei denen kleine Probengrössen von ca. 2 ml verwendet werden.

2.3.3.1.4 Wenn nach einer Ungleichgewichtsmethode ein Flammpunkt von 23 °C ± 2 °C oder von 60 °C ± 2 °C festgestellt wird, ist dieses Ergebnis für jeden Temperaturbereich mit einer Gleichgewichtsmethode zu bestätigen.

2.3.3.1.5 Ist die Zuordnung eines entzündbaren flüssigen Stoffes umstritten, so gilt die vom Absender vorgeschlagene Zuordnung, wenn sich bei der Nachprüfung des Flammpunktes ein Wert ergibt, der um nicht mehr als 2 °C von den in Unterabschnitt 2.2.3.1 festgelegten Grenzwerten (23 °C bzw. 60 °C) abweicht. Ist die Abweichung grösser als 2 °C, so ist eine zweite Nachprüfung vorzunehmen, und es gilt der niedrigste der bei den Nachprüfungen festgestellten Werte.

2.3.3.2 Bestimmung des Siedebeginns

Für die Bestimmung des Siedebeginns von entzündbaren flüssigen Stoffen dürfen folgende Methoden verwendet werden:

Internationale Normen:

ISO 3924 (Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Siedebereichsverteilung – Gaschromatographisches Verfahren)

ISO 4626 (Flüchtige organische Flüssigkeiten – Bestimmung des Siedebereiches von organischen Lösemitteln, die als Rohstoffe verwendet werden)

ISO 3405 (Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Siedeverlaufes bei Atmosphärendruck)

Nationale Normen:

American Society for Testing Materials International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, USA 19428-2959:

ASTM D86-07a, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure (Standard-Prüfmethode für die Destillation von Erdölprodukten bei Atmosphärendruck)

ASTM D1078-05, Standard Test Method for Distillation Range of Volatile Organic Liquids (Standard-Prüfmethode für den Destillationsbereich flüchtiger organischer flüssiger Stoffe)

Weitere anwendbare Methoden:

Die in Teil A des Anhangs zur Verordnung (EG) Nr. 440/2008[1)] der Kommission beschriebene Methode A.2.

2.3.3.3 Prüfung zur Bestimmung des Gehalts an Peroxid

Der Gehalt an Peroxid eines flüssigen Stoffes wird wie folgt bestimmt:

Man giesst eine Menge p (ungefähr 5 g, auf 0,01 g genau gewogen) der zu prüfenden Flüssigkeit in einen Erlenmeyerkolben, fügt 20 cm^3 Essigsäureanhydrid und ungefähr 1 g festes pulverisiertes Kaliumiodid bei und rührt um. Nach 10 Minuten wird die Flüssigkeit während 3 Minuten bis auf 60 °C erwärmt, dann lässt man sie 5 Minuten abkühlen und gibt 25 cm^3 Wasser bei. Das frei gewordene Iod wird nach einer halben Stunde mit einer zehntelnormalen Natriumthiosulfatlösung ohne Beigabe eines Indikators titriert. Die vollständige Entfärbung zeigt das Ende der Reaktion an. Werden die erforderlichen cm^3 der Thiosulfatlösung mit n bezeichnet, so ergibt sich der prozentuale Peroxidgehalt der Probe (in H_2O_2 berechnet) durch die Formel

$$\frac{17n}{100p}.$$

2.3.4 Prüfung zur Bestimmung des Fliessverhaltens

Zur Bestimmung des Fliessverhaltens flüssiger, dickflüssiger oder pastenförmiger Stoffe und Gemische ist folgendes Verfahren anzuwenden:

2.3.4.1 *Prüfgerät*

Handelsübliches Penetrometer nach ISO-Norm 2137:1985 mit einer Führungsstange von 47,5 g ± 0,05 g;

Siebscheibe aus Duraluminium mit konischen Bohrungen und einer Masse von 102,5 g ± 0,05 g (siehe Abbildung 1);

Penetrationsgefäss mit einem Innendurchmesser von 72 mm bis 80 mm zur Aufnahme der Probe.

2.3.4.2 *Prüfverfahren*

Die Probe wird mindestens eine halbe Stunde vor der Messung in das Penetrationsgefäss gefüllt. Das Gefäss wird dicht verschlossen und bis zur Messung ruhig gelagert. Die Probe wird in dem dicht verschlossenen Penetrationsgefäss auf 35 °C ± 0,5 °C erwärmt und erst unmittelbar (höchstens 2 Minuten) vor der Messung auf den Tisch des Penetrometers gebracht. Nun wird die Spitze S der Siebscheibe auf die Flüssigkeitsoberfläche aufgesetzt und die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

2.3.4.3 *Beurteilung der Prüfergebnisse*

Ein Stoff ist pastenförmig, wenn nach Aufsetzen der Spitze S auf die Oberfläche der Probe die auf dem Messgerät abgelesene Penetration

a) nach einer Belastungszeit von 5 s ± 0,1 s weniger als 15 mm ± 0,3 mm oder

b) nach einer Belastungszeit von 5 s ± 0,1 s mehr als 15 mm ± 0,3 mm, jedoch die zusätzliche Penetration nach weiteren 55 s ± 0,5 s weniger als 5,0 mm ± 0,5 mm

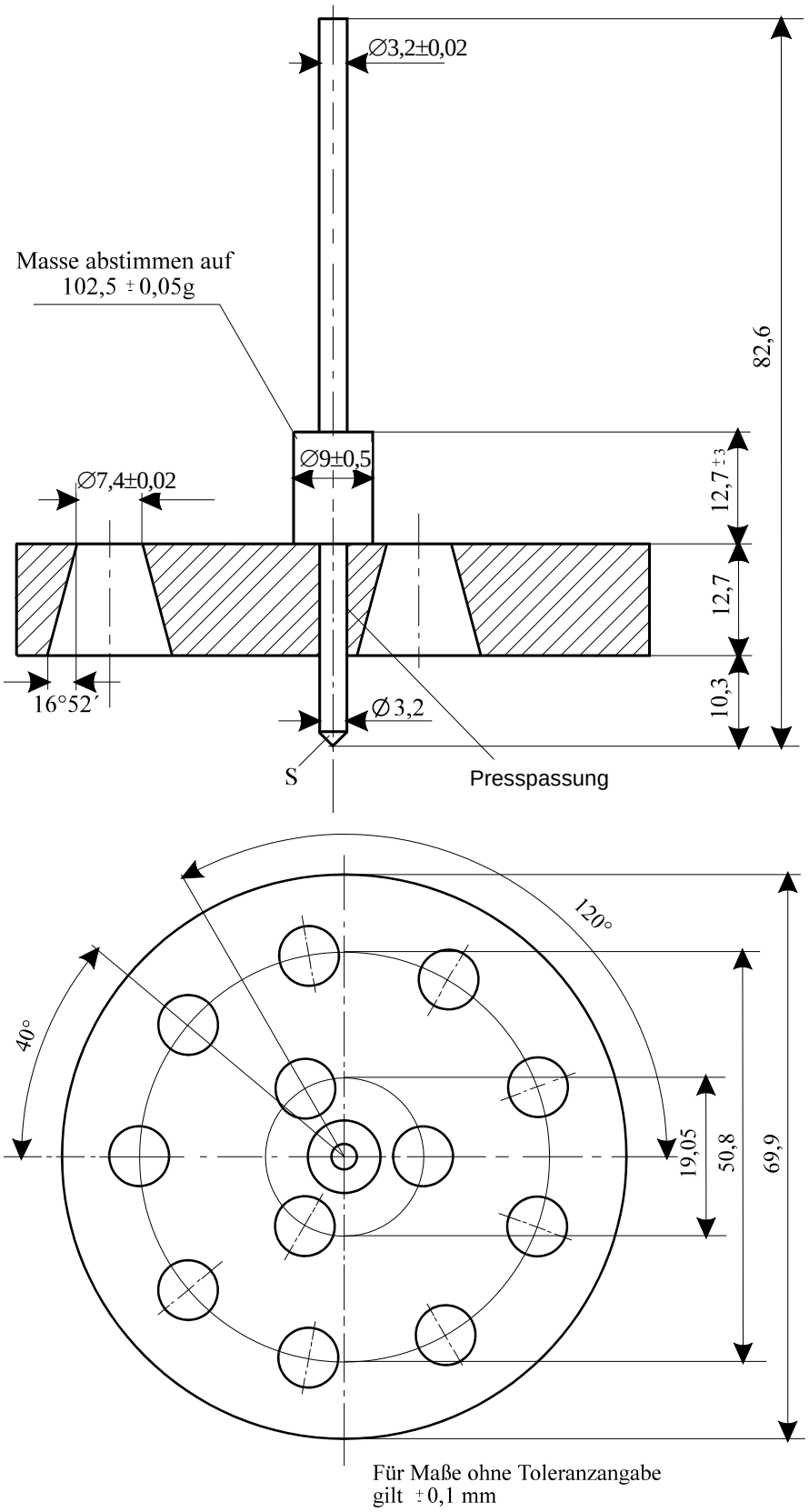
beträgt.

[1)] Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommission vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethoden gemäss der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) (Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 142 vom 31. Mai 2008, Seiten 1 – 739).

Bem. Bei Proben mit einer Fliessgrenze ist es häufig nicht möglich, im Penetrationsgefäss eine stabile Oberfläche zu erreichen und somit beim Aufsetzen der Spitze S eindeutige Anfangsbedingungen der Messung zu schaffen. Darüber hinaus kann bei manchen Proben eine elastische Verformung der Oberfläche beim Auftreffen der Siebscheibe auftreten und in den ersten Sekunden eine grössere Penetration vortäuschen. In all diesen Fällen kann eine Beurteilung der Ergebnisse nach Absatz b) zweckmässig sein.

Abbildung 1

Penetrometer



2.3.5 Zuordnung metallorganischer Stoffe zu den Klassen 4.2 und 4.3

Abhängig von ihren gemäss den Prüfungen N.1 bis N.5 des Handbuchs Prüfungen und Kriterien Teil III Abschnitt 33 festgestellten Eigenschaften können metallorganische Stoffe in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 2.3.5 dargestellten Flussdiagramm je nach Fall der Klasse 4.2 oder 4.3 zugeordnet werden.

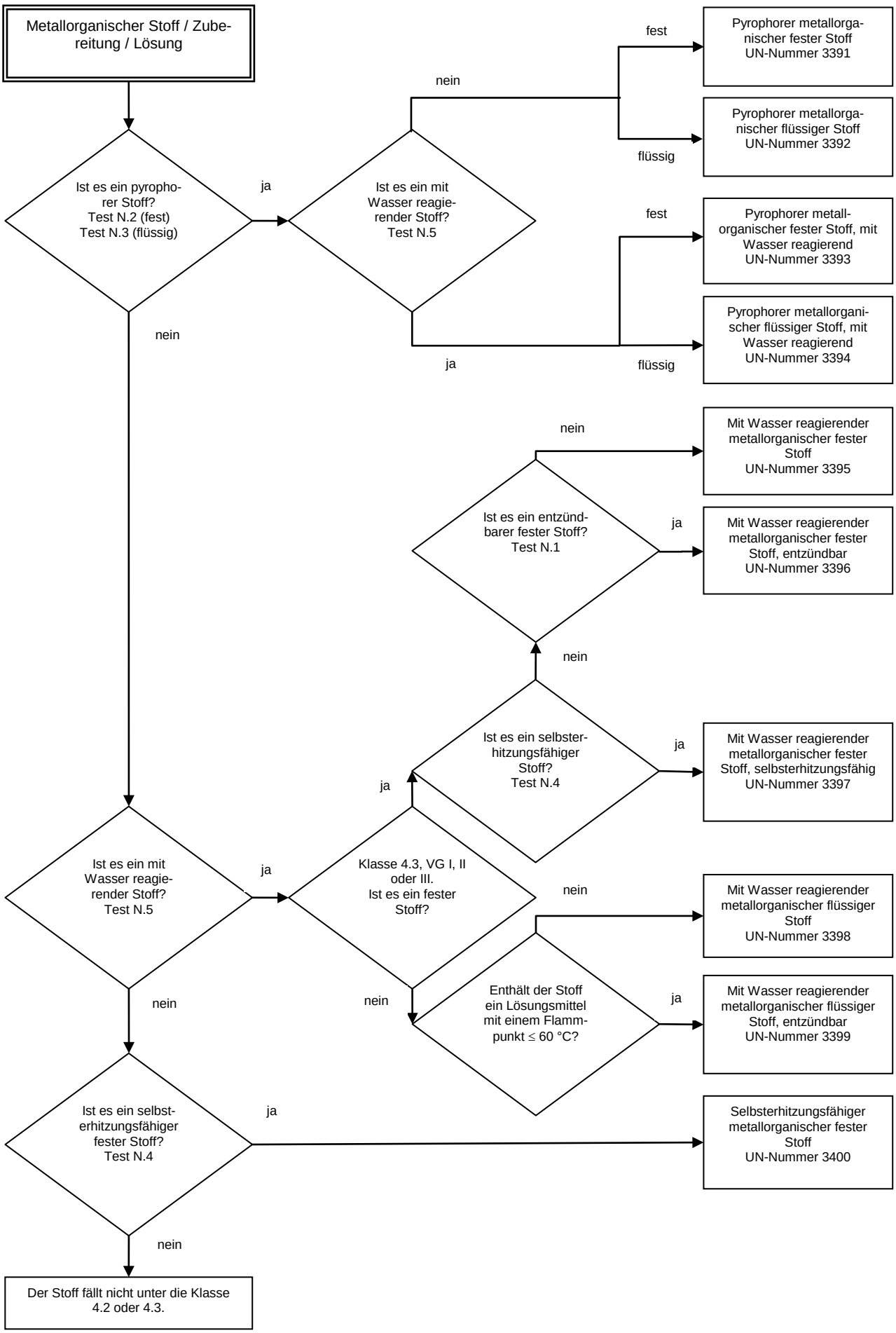
Bem. 1. Abhängig von ihren übrigen Eigenschaften und der Tabelle der überwiegenden Gefahr (siehe Unterabschnitt 2.1.3.10) können Stoffe anderen Klassen zugeordnet werden.

2. Entzündbare Lösungen mit metallorganischen Verbindungen in Konzentrationen, die nicht selbstentzündlich sind oder die in Berührung mit Wasser keine entzündbaren Gase in gefährlichen Mengen entwickeln, sind Stoffe der Klasse 3.

Abbildung 2.3.5: Flussdiagramm für die Zuordnung metallorganischer Stoffe zu den Klassen 4.2 und 4.3[a),b)]

[a)] Die Prüfverfahren N.1 bis N.5 sind im Handbuch Prüfungen und Kriterien Teil III Abschnitt 33 enthalten.

[b)] Sofern anwendbar und sofern eine Prüfung unter Berücksichtigung der Reaktionseigenschaften angebracht ist, sind die Eigenschaften der Klassen 6.1 und 8 gemäss der Tabelle der überwiegenden Gefahr in Unterabschnitt 2.1.3.10 zu bestimmen.


Metallorganischer Stoff / Zubereitung / Lösung
Ist es ein pyrophorer Stoff? Test N.2 (fest) Test N.3 (flüssig)
ja
nein
Ist es ein mit Wasser reagierender Stoff? Test N.5
nein
ja
fest
flüssig
Pyrophorer metallorganischer fester Stoff UN-Nummer 3391
Pyrophorer metallorganischer flüssiger Stoff UN-Nummer 3392
fest
flüssig
Pyrophorer metallorganischer fester Stoff, mit Wasser reagierend UN-Nummer 3393
Pyrophorer metallorganischer flüssiger Stoff, mit Wasser reagierend UN-Nummer 3394
Ist es ein entzündbarer fester Stoff? Test N.1
nein
ja
Mit Wasser reagierender metallorganischer fester Stoff UN-Nummer 3395
Mit Wasser reagierender metallorganischer fester Stoff, entzündbar UN-Nummer 3396
Ist es ein selbsterhitzungsfähiger Stoff? Test N.4
nein
ja
Mit Wasser reagierender metallorganischer fester Stoff, selbsterhitzungsfähig UN-Nummer 3397
Ist es ein mit Wasser reagierender Stoff? Test N.5
ja
nein
Klasse 4.3, VG I, II oder III. Ist es ein fester Stoff?
ja
nein
Mit Wasser reagierender metallorganischer flüssiger Stoff UN-Nummer 3398
Enthält der Stoff ein Lösungsmittel mit einem Flammpunkt ≤ 60 °C?
ja
Mit Wasser reagierender metallorganischer flüssiger Stoff, entzündbar UN-Nummer 3399
Ist es ein selbsterhitzungsfähiger fester Stoff? Test N.4
ja
Selbsterhitzungsfähiger metallorganischer fester Stoff UN-Nummer 3400
nein
Der Stoff fällt nicht unter die Klasse 4.2 oder 4.3.