



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement des Innern
Bundesamt für Gesundheit BAG
Anmeldestelle Chemikalien
Abteilung Chemikalien
Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und
Bundesamt für Umwelt BAFU
Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien

Datum: 1.10.2015

Für ergänzende Auskünfte:

Anmeldestelle Chemikalien

Überprüfung der Selbstkontrolle für Gase freisetzende Ablaufreiniger (Resultate der Marktüberwachung 2013 – 2014)

Autoren

Urs Näf, Kantonales Labor Zürich
Urs von Arx, Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Projektgruppe

Urs von Arx, Bundesamt für Umwelt (BAFU)
Harold Bouchex-Bellomie, Bundesamt für Umwelt (BAFU)
Diana Burkhalter, Anmeldestelle Chemikalien
Peter Krähenbühl, Bundesamt für Gesundheit (BAG)
Sabine Frey, Bundesamt für Gesundheit (BAG)
Urs Näf, Kantonales Labor Zürich

Die Anmeldestelle Chemikalien ist die gemeinsame Anlauf- und Verfügungsstelle für Chemikalien des BAFU, BAG und SECO.

Überprüfung der Selbstkontrolle für Gase freisetzende Ablaufreiniger (Resultate der Marktüberwachung 2013 - 2014)

Zusammenfassung

Ausgangslage

Feste Ablaufreiniger (Rohrreiniger) auf Basis von Natrium- oder Kaliumhydroxid weisen gefährliche Eigenschaften auf und können bei unsachgemässer Anwendung rasch zu schweren Verätzungen führen. Bei aluminiumhaltigen Mitteln entstehen zusätzliche Risiken durch das Freiwerden von Gasen. Damit die Anwender entsprechend auf diese Gefährdungen reagieren können, ist es von zentraler Bedeutung, dass in der Lieferkette die diesbezüglichen Informationen über die Etikette, das Sicherheitsdatenblatt und der Gebrauchsanweisung weitergegeben werden. Im Rahmen der Marktüberwachung überprüfen die Vollzugsbehörden von Bund und Kantonen, ob die chemikalienrechtlichen Vorschriften in diesem Bereich eingehalten werden.

Durchführung der Kampagne

Im Rahmen der vorliegenden Kampagne konnten im Jahr 2013, soweit erkennbar, praktisch alle auf dem schweizerischen Markt erhältlichen Produkte dieser Art auf ihre chemikalienrechtliche Konformität überprüft werden. Dabei wurde insbesondere die Einstufung und Kennzeichnung im Bereich der physikalischen Gefahren kontrolliert.

Es wurden 32 feste Rohrreiniger auf dem schweizerischen Markt gefunden und erhoben, wobei es sich um 11 Produkte für private Anwender und 21 Reiniger für die ausschliesslich berufliche oder gewerbliche Anwendung handelte. Neben den Produkten selbst wurden Sicherheitsdatenblätter der Produkte und Rohstoffe sowie vorhandene Selbstkontrollunterlagen angefordert.

Im Hinblick auf die Einstufung der Produkte bezüglich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften wurden die Gehalte an Aluminium, welches für die Bildung von Wasserstoff verantwortlich ist, und an Nitrat, welches die Bildung von Ammoniak verursacht, qualitativ analytisch überprüft.

Die aluminiumhaltigen Produkte wurden dem UN-Test zur Prüfung auf die Entwicklung entzündlicher Gase unterzogen.

Ausserdem wurden die Kennzeichnung (Etikette), die Verpackung, die Sicherheitsdatenblätter und die Meldungen im Produktregister überprüft.

Von den im Labor getesteten 32 Produkten wurden 28 in ein offizielles Beanstandungsverfahren aufgenommen.

Ergebnisse

Die Produkte waren bezüglich Ätzwirkung korrekt eingestuft und gekennzeichnet. Die entsprechenden Schutzmassnahmen wurden in den Unterlagen wie Sicherheitsdatenblättern oder Gebrauchsanweisungen aufgeführt. Dagegen war keines der 21 Produkte, welche bei Wasserkontakt hochentzündliche Gase freisetzen, bezüglich diesen chemisch-physikalischen Eigenschaften korrekt eingestuft und gekennzeichnet. Aus den eingereichten Unterlagen zur Selbstkontrolle zeigte sich, dass die Gasentwicklung bei keinem der aluminiumhaltigen Produkte getestet worden war.

Bei Produkten, welche bereits nach GHS eingestuft wurden, fehlte in rund der Hälfte der Fälle auch eine Einstufung als korrosiv für Metalle.

Die Sicherheitsdatenblätter waren in formaler Hinsicht weitgehend konform. Bezüglich der Inhalte wurden 23 der 28 Sicherheitsdatenblätter beanstandet. Als besonders problematisch wurde beurteilt, dass bei zwei Dritteln der Produkte in den für den sicheren Umgang relevanten Abschnitten keinerlei Hinweise auf die beim Gebrauch oder bei sonstigem Kontakt mit Wasser stattfindende Bildung von Gasen vorhanden waren. Wenig beachtet wurde der Abschnitt 15. Hinweise auf die Bestimmungen bei der Abgabe (kein Verkauf in Selbstbedienung) fehlten bei der Hälfte der Produkte, welche für die breite Öffentlichkeit bestimmt waren.

Verpackungen waren nicht zu beanstanden. Bei einigen Produkten musste klargestellt werden, dass sie ausschliesslich an berufliche Anwenderinnen abgegeben werden dürfen, weil ein kindersicherer Verschluss und / oder der tastbare Gefahrenhinweis nicht vorhanden waren.

Von den 28 Produkten waren 26 von den Herstellern oder Importeuren ins Produktregister der Anmeldestelle Chemikalien gemeldet worden. 17 Meldungen waren aus verschiedenen Gründen zu beanstanden. Die Mängel betrafen die Angaben zur Zusammensetzung, zur Einstufung und Kennzeichnung sowie über den Verwendekreis. Wo Produkte bereits nach CLP/GHS in Verkehr gebracht wurden, fehlten die Angaben nach dem neuen System im Produktregister, bei rund der Hälfte der betroffenen Reiniger.

Vollzug

Die Hersteller oder Importeure der Produkte wurden aufgefordert, zu den festgestellten Abweichungen bezüglich der Einstufung und Kennzeichnung Stellung zu nehmen. Bei keinem der betroffenen Produkte wurden die Testresultate bezüglich der Bildung entzündlicher Gase und die daraus resultierende zusätzliche Einstufung in Frage gestellt. Soweit erkennbar, hatte kein Inverkehrbringer nachträgliche eigene Tests bezüglich dieser Eigenschaften durchgeführt.

Bei den weiteren festgestellten Mängeln wurden die Inverkehrbringer direkt aufgefordert, diese zu beheben.

Im Hinblick auf den Aufwand für die erforderlichen Anpassungen entschieden die Inverkehrbringer von 10 Produkten, diese nicht mehr in Verkehr zu bringen. Sie verzichteten auf die entsprechenden Produkte, ersetzten sie durch solche anderer Hersteller oder stiegen auf weniger gefährliche Produkttypen um.

Nach Abschluss der Kampagne befanden sich 18 der überprüften Produkte auf den Markt, bei welchen die aufgrund der Überprüfung erforderlich gewordenen Anpassungen zur Erreichung der chemikalienrechtlichen Konformität durchgeführt worden waren.

Empfehlungen

Es scheint, dass insbesondere physikalische Gefahrenmerkmale, welche nicht durch automatisierte Berechnungsverfahren ermittelt werden können, bei der Einstufung von Zubereitungen (Gemischen) nur ungenügend berücksichtigt werden. Weitere Kontrollkampagnen in diesem Bereich sind daher angezeigt.

Der gewählte Ansatz, die Produkte im Rahmen der Kampagne zu testen, ohne vorab die Testresultate der Inverkehrbringer anzufordern, erwies sich vorliegend als effizient, da die Hersteller im Rahmen der Selbstkontrolle keine eigenen Tests durchgeführt hatten. Gleichzeitig ist es jedoch systemwidrig, wenn die Selbstkontrollaufgaben der Hersteller im Rahmen einer Kontrollkampagne schliesslich durch die Vollzugsbehörden wahrgenommen werden.

Bei zukünftigen Kampagnen wird das Vorgehen diesbezüglich fallweise ausgewählt und angepasst werden müssen.

Sommaire

Contexte

Les déboucheurs solides à base d'hydroxyde de sodium ou de potassium ont des propriétés dangereuses et, en cas d'utilisation inappropriée, peuvent rapidement provoquer de graves brûlures. Les produits qui contiennent de l'aluminium peuvent en outre libérer des gaz dangereux.

Afin que les utilisateurs puissent réagir de façon adéquate, il est essentiel que, dans la chaîne de distribution, les risques en question soient indiqués sur l'étiquette du produit, dans la fiche de données de sécurité et dans le mode d'emploi. Dans le cadre de la surveillance du marché, les autorités d'exécution de la Confédération et des cantons vérifient si les prescriptions légales sont respectées dans le domaine des produits chimiques.

Déroulement de la campagne

En 2013, dans le cadre de la présente campagne, presque tous les produits connus disponibles sur le marché suisse ont fait l'objet d'une évaluation de leur conformité aux prescriptions légales. La classification et l'étiquetage dans le domaine des dangers physiques ont notamment été contrôlés.

32 déboucheurs solides ont été trouvés sur le marché suisse et examinés : 11 produits pour l'usage privé et 21 pour l'usage exclusivement professionnel ou commercial. Les fiches de données de sécurité des produits et de leurs composants ainsi que les documents disponibles relatifs aux contrôles autonomes ont également été examinés.

En ce qui concerne la classification des produits selon leurs propriétés physico-chimiques, les teneurs en aluminium (responsable de la formation d'hydrogène) et en nitrate (responsable de la formation d'ammoniac) ont fait l'objet d'une analyse qualitative.

Les produits contenant de l'aluminium ont été soumis au test de l'ONU visant à vérifier le développement de gaz inflammables.

En outre, les contrôles ont aussi porté sur l'étiquetage, l'emballage, les fiches de données de sécurité et les déclarations dans le registre des produits.

Sur les 32 produits examinés en laboratoire, 28 ont fait l'objet d'une procédure de contestation officielle.

Résultats

Tous les produits ont été correctement classifiés et étiquetés en ce qui concerne leur effet corrosif. Les mesures de protection en la matière sont mentionnées dans les documents idoines (fiches de données de sécurité et modes d'emploi). Par contre, aucun des 21 produits qui libèrent des gaz extrêmement inflammables au contact de l'eau n'ont été classifiés et étiquetés comme tels. Il ressort des documents relatifs au contrôle autonome qu'aucun des produits contenant de l'aluminium n'avait été testé quant à un éventuel développement de gaz.

Environ la moitié des produits qui avaient déjà été classifiés selon le SGH n'ont pas été classifiés comme corrosifs pour les métaux.

Du point de vue formel, les fiches de données de sécurité étaient pour l'essentiel conformes aux prescriptions. Sur le fond, en revanche, 23 des 28 fiches ont fait l'objet d'une contestation, notamment parce que, pour deux tiers des produits, les sections consacrées à la sécurité ne faisaient pas état de la formation de gaz consécutive à l'utilisation ou au contact du produit avec de l'eau. En outre, la section 15 n'a été prise en considération que marginalement. Pour la moitié des produits destinés au grand public qui ne sont pas vendus en libre-service, aucune information n'était donnée sur les dispositions lors de la remise.

Aucune contestation n'a été émise concernant les emballages. Pour certains produits, il a fallu préciser qu'ils ne pouvaient être remis qu'à des professionnels, car ils ne prévoyaient aucune fermeture de sécurité pour enfants ni indication tactile de danger.

Sur les 28 produits contestés, 26 avaient été déclarés par le fabricant ou l'importateur au registre des produits géré par l'organe de réception des notifications des produits chimiques. 17 déclarations ont été contestées, pour diverses raisons. Les lacunes portaient sur les données relatives à la composition, à la classification, à l'étiquetage et aux destinataires des produits. Près de la moitié des déboucheurs qui avaient déjà été mis en circulation selon le SGH CLP (règles relatives à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage) ne contenaient pas les indications prévues par le nouveau système dans le registre des produits.

Exécution

Les fabricants ou les importateurs des produits ont été invités à prendre position sur les divergences constatées en matière de classification et d'étiquetage. Les résultats des tests relatifs à la formation de gaz inflammables et la classification supplémentaire qui en découle n'ont été remis en question pour aucun des produits concernés. A la connaissance des autorités d'exécution, aucun distributeur n'a testé lui-même ces propriétés ultérieurement.

En ce qui concerne les autres manquements constatés, les distributeurs ont été personnellement priés d'y remédier.

En raison des coûts que les adaptations nécessaires engendreraient, 10 produits ont été retirés du marché par leurs distributeurs : soit ceux-ci ont abandonné le produit en question, soit ils l'ont remplacé par un produit d'un autre fabricant, soit ils ont mis sur le marché un produit moins dangereux. A la fin de la campagne, le marché comptait 18 produits qui, à la suite de l'évaluation, ont été soumis aux adaptations nécessaires visant à les rendre conformes aux prescriptions légales.

Recommandations

Il semble que notamment les informations sur les dangers physiques qui n'ont pas pu être obtenues selon une méthode automatisée n'ont pas été suffisamment prises en considération lors de la classification des préparations (mélanges). Par conséquent, il serait utile de mener d'autres campagnes de contrôle dans ce domaine.

L'approche choisie, qui consiste à tester les produits dans le cadre d'une campagne sans demander au préalable aux distributeurs qu'ils livrent les résultats de leurs propres tests, s'est révélée efficace, car les fabricants n'avaient pas effectué leurs propres tests dans le cadre du contrôle autonome. Toutefois, le fait que les obligations incombant aux fabricants en matière de contrôle autonome sont finalement assumées par les autorités d'exécution dans le cadre d'une campagne de contrôle est contraire au système.

Lors de campagnes ultérieures, il s'agira d'opter pour cette procédure au cas par cas et, au besoin, de l'adapter.

Sommario

Contesto

I disotturanti forti (disgorganti per tubature), a base di idrossido di sodio o di potassio, possiedono proprietà pericolose e, in caso di uso inappropriato, possono avere rapidamente gravi effetti corrosivi. I prodotti contenenti alluminio presentano ulteriori rischi dovuti alla liberazione di gas.

Affinché gli utilizzatori possano reagire adeguatamente a questi pericoli, è fondamentale che nella catena di fornitura le relative informazioni figurino sull'etichetta, sulla scheda di dati di sicurezza e sulle istruzioni d'uso. Nell'ambito della sorveglianza di prodotti immessi in commercio, le autorità di esecuzione di Confederazione e Cantoni verificano che le prescrizioni del diritto in materia di prodotti chimici siano rispettate in questo settore.

Attuazione della campagna

Nel 2013, nel quadro della presente campagna, è stata verificata la conformità secondo il diritto in materia di prodotti chimici di pressoché tutti i prodotti di questo tipo, per quanto noti, disponibili sul mercato svizzero. In particolare sono state controllate la classificazione e l'etichettatura nell'ambito dei pericoli determinati dalle caratteristiche fisiche dei prodotti.

Sul mercato svizzero sono stati trovati e rilevati 32 disgorganti forti per tubature, di cui 11 per utilizzatori privati e 21 per uso esclusivamente professionale o commerciale. Oltre ai prodotti, si è chiesto di presentare anche le schede di dati di sicurezza e le materie prime nonché i documenti disponibili relativi al controllo autonomo.

Allo scopo di classificare i prodotti in base alle loro proprietà fisico-chimiche, è stata effettuata una verifica analitica a livello qualitativo del tenore di alluminio, responsabile della formazione di idrogeno, e di nitrati, all'origine della formazione di ammoniaca.

I prodotti contenenti alluminio sono stati sottoposti al test ONU per esaminare lo sviluppo di gas infiammabili.

Inoltre sono stati verificati l'etichettatura (etichetta), l'imballaggio, le schede di dati di sicurezza e le iscrizioni nel registro dei prodotti chimici.

Su 28 dei 32 prodotti testati in laboratorio è stata avviata una procedura ufficiale di reclamo.

Risultati

Per quanto riguarda gli effetti corrosivi, i prodotti erano classificati ed etichettati correttamente. Le relative misure di protezione erano indicate nei documenti pertinenti, come le schede di dati di sicurezza o le istruzioni d'uso. Invece per nessuno dei 21 prodotti, che liberavano gas altamente infiammabili al contatto con l'acqua, le proprietà fisico-chimiche erano classificate ed etichettate correttamente. Dai documenti sul controllo autonomo presentati è emerso che lo sviluppo di gas non era stato testato per nessuno dei prodotti contenenti alluminio.

Per circa la metà dei prodotti già classificati secondo il sistema GHS mancava anche una classificazione della corrosività per i metalli.

Le schede di dati di sicurezza erano ampiamente conformi dal punto di vista formale, ma a livello di contenuti sono state contestate 23 delle 28 schede. Particolarmente problematico è stato considerato il fatto che per due terzi dei prodotti, nelle sezioni rilevanti per l'impiego sicuro, non erano state fornite indicazioni sulla formazione di gas in caso di utilizzo o di ulteriore contatto con l'acqua. Inoltre la sezione 15 è stata poco rispettata. Nella metà dei prodotti destinati al vasto pubblico mancavano le indicazioni sulle disposizioni in caso di fornitura (esclusione dalla vendita a libero servizio).

Gli imballaggi non sono stati contestati. Si è dovuto chiarire che alcuni prodotti potevano essere forniti esclusivamente a utilizzatori professionali in quanto non presentavano chiusure di sicurezza a prova di bambino e/o indicazioni di pericolo riconoscibili al tatto.

Dei 28 prodotti 26 erano stati iscritti dai fabbricanti o dagli importatori nel registro dei prodotti dell'organo di notifica per prodotti chimici. 17 notifiche dovevano essere contestate per diversi motivi: le lacune riguardavano i dati relativi alla composizione, alla classificazione e all'etichettatura nonché alla cerchia di utilizzatori. Anche se i prodotti erano già stati immessi in commercio secondo il GHS/CLP, in base al nuovo sistema, per circa la metà dei disotturanti considerati mancavano i dati nel registro dei prodotti.

Esecuzione

I fabbricanti o gli importatori dei prodotti sono stati invitati a prendere posizione in merito alle lacune riscontrate nella classificazione e nell'etichettatura. Per nessuno dei prodotti considerati, i risultati dei test riguardanti la formazione di gas infiammabili e l'ulteriore classificazione che ne è conseguita sono stati messi in discussione. Da quanto si è potuto rilevare, nessuna persona che aveva immesso in commercio prodotti chimici aveva effettuato i test successivi riguardanti le suddette proprietà.

Per le altre lacune riscontrate, le persone che hanno immesso in commercio i prodotti sono state invitate direttamente a colmarle.

Considerato l'onere derivante dagli adeguamenti richiesti, i responsabili dell'immissione in commercio di 10 prodotti hanno deciso di rinunciare a commercializzarli, sostituendoli con prodotti simili di altri fabbricanti o scegliendo altri tipi di prodotto meno pericolosi.

Al termine della campagna erano disponibili sul mercato 18 dei prodotti verificati, per i quali sono stati effettuati gli adeguamenti, risultati necessari dalla verifica, per raggiungere la conformità secondo il diritto in materia di prodotti chimici.

Raccomandazioni

È risultato che soprattutto le caratteristiche di pericolo fisiche dei prodotti, non riscontrabili attraverso una procedura di calcolo automatizzata, non possono essere prese sufficientemente in considerazione nella classificazione di preparati (miscele). Per questo motivo, si raccomandano altre campagne di controllo in questo ambito.

L'approccio adottato di testare i prodotti nel quadro della campagna senza richiedere prima i risultati dei test dei responsabili dell'immissione in commercio dei prodotti si è rivelato in questo caso efficace, dato che i fabbricanti non avevano effettuato alcun esame nell'ambito del controllo autonomo. Al contempo, però, il fatto che i compiti dei fabbricanti in materia di controllo autonomo siano assolti in via definitiva dalle autorità di esecuzione nel quadro di una campagna di controllo, non è compatibile con questo sistema.

Per le future campagne il procedimento dovrà essere scelto e adeguato di conseguenza, a seconda dei casi.

Summary

Initial Situation

Solid outlet cleaners (drain cleaners), based on sodium hydroxide or potassium hydroxide, have hazardous properties and if used inappropriately can rapidly produce caustic burns. Additional risks arise from aluminium-containing agents due to the release of gases.

In order that the consumers can react appropriately to these hazards, it is essential that the label, the safety data sheet and the instructions for use contain information in this regard and are circulated in the supply chain. In the context of market surveillance, the enforcement authorities of the Federation and Cantons verify whether the provisions of the chemical legislation in this field have been respected.

Implementation of the campaign

In 2013 in the scope of the present campaign, practically all products of this type available on the Swiss market were checked for their conformity to the chemical legislation. In particular, the classification and labelling in regard to their physical hazards were examined.

In all, 32 solid drain cleaners were identified on the Swiss market and surveyed, wherein 11 products were for private consumers and 21 cleaners were for exclusive professional or commercial use. In addition to the products themselves, the product and raw material safety data sheets as well as self-regulatory documentation were requested.

With reference to the classification of the products in regard to their physical and chemical properties, the contents of aluminium, which is responsible for the formation of hydrogen, and of nitrate, which causes the formation of ammonia, were subjected to qualitative analysis.

The aluminium-containing products were tested according to the UN test for the release of inflammable gases.

In addition, the labelling (label), the packaging, the safety data sheets and the notifications in the product register were checked.

Out of the 32 products tested in the laboratory, 28 were listed in an official rejection procedure.

Results

The products were correctly classified and labelled with respect to their corrosivity. The appropriate protective measures were listed in the documentation, such as safety data sheets or instructions for use. In contrast, none of the 21 products that release highly inflammable gases on contact with water was correctly classified and labelled in regard to these chemical and physical properties. The self-regulatory documents that were submitted demonstrated that gas generation had not been tested in any of the aluminium-containing products.

For those products, which had already been classified according to GHS, around half of them were not also classified as corrosive to metals.

The safety data sheets were largely compliant in terms of the formal requirements. In regard to the contents, 23 of the 28 safety data sheets were not compliant. A particularly serious finding was that in two thirds of the products, in the relevant sections for safe handling, no mention was made of the formation of gases that occurs during use or on contact with water. Section 15 was largely ignored. Indications referring to supply regulations (no self-service sales) were missing in half of the products that were available to the general public.

No objections were found in regard to the packaging. For some products, it should have been made clear that they could only be sold exclusively to professional consumers, because a child-resistant closure and/or the tactile hazard warning were absent.

Out of the 28 products, 26 had been registered in the product register of the Notification Authority Chemicals by the manufacturers or importers. For various reasons, 17 registrations were not compliant. The deficiencies related to compositional data, to the classification and labelling as well as in regard to the customer group. Where products had already been placed on the market in accordance with CLP/GHS, the data in accordance to the new system were missing in the product register for about half of the cleaners in question.

Implementation

The manufacturers or importers of the products were invited to submit their comments in regard to the identified discrepancies relating to the classification and labelling. The test results concerning the formation of inflammable gases and the consequential additional classification have not been queried for any of the products in question. As far as can be discerned, no distributor had carried out its own supplementary tests with regard to these properties.

For the other observed deficiencies, the distributors were directly invited to correct them.

In view of the effort involved for the necessary adaptations, the distributors of 10 products decided not to continue to market them. They dispensed with the corresponding products, replaced them with those from other manufacturers or switched to less hazardous product types.

At the conclusion of the campaign, 18 of the tested products were present on the market; the necessary adaptations to achieve conformity with the chemical legislation were carried out as a result of the tests.

Recommendations

It appears that, particularly for physical hazard features that cannot be determined by automated calculation methods, inadequate consideration is given to the classification of preparations (mixtures). Accordingly, further control campaigns are appropriate in this domain.

The approach chosen – to test the products in the scope of the campaign – without requesting in advance the test results of the distributors, proved to be effective in this case, as the manufacturers had not carried out their own tests in the context of self-regulation. At the same time, however, it is counter to established practice when the self-regulatory duties of the manufacturers are finally performed by the enforcement authorities in the context of a control campaign.

In future campaigns the procedure in this regard will be selected on a case-by-case basis and adapted as required.

Inhalt

1	Ablaufreiniger	11
1.1	Funktionsweise fester anorganischer Ablaufreiniger.....	11
1.2	Unfälle mit festen anorganischen Ablaufreinigern.....	13
2	Chemikalienrechtliche Einstufung der Produkte	13
2.1	Umweltgefahren.....	13
2.2	Gesundheitsgefahren	13
2.3	Chemisch-physikalische Eigenschaften	14
3	Probenauswahl und Erhebung.....	20
4	Kontrolle der Zusammensetzung	20
4.1	Vorgehen	20
4.2	Resultate.....	21
5	Test bezüglich Entwicklung entflammbarer Gase	21
5.1	Vorgehen	21
5.2	Resultate.....	22
5.3	Diskussion	23
6	Zusammensetzung der freigesetzten Gase	23
6.1	Vorgehen	23
6.2	Resultate.....	23
6.3	Diskussion	23
7	Einstufung der Proben bezüglich physikalisch-chemischer Eigenschaften	24
7.1	Entwicklung hochentzündlicher Gase.....	24
7.2	Heftige Reaktion mit Wasser	24
7.3	Korrosivität.....	24
8	Einstufung der Proben bezüglich Gesundheitsgefahren.....	25
8.1	Lokale und akute Wirkungen	25
8.2	Entwicklung giftiger Gase	25
9	Einstufung der Proben bezüglich Umweltgefahren	25
10	Vergleich der Einstufung und Kennzeichnung mit den Angaben der Inverkehrbringer	26
11	Weitere Kontrollpunkte und Feststellungen	26
11.1	Sicherheitsdatenblatt	26
11.2	Verpackung.....	27
11.3	Meldepflicht.....	27
12	Vollzugsmassnahmen und Reaktionen.....	28
12.1	Vollzugsmassnahmen Massnahmen bei unvollständiger Einstufung und Kennzeichnung ..	28
12.2	Reaktionen der Inverkehrbringer	28
13	Diskussion und Erkenntnisse	28
	Anhang I	30
14	Schema zum Prüfablauf bzgl. Bildung entzündlicher Gase	30
	Anhang II	31
15	Übersicht Normen und Vorschriften	31
16	Stoffrichtlinie, RL 67/548/EWG (DSD), Anhang VI – 2.2.3, 2.2.4	33
17	Prüfmethodenverordnung, VO (EG) 440/2008, Methode A.11.	34
18	Prüfmethodenverordnung, VO (EG) 440/2008, Methode A.12.	36
19	CLP, VO (EG) 1272/2008, Anhang I – 2.12 Wasserreaktive Stoffe	40
20	Orange Book, Manual of Tests and Criteria, 33.4, UN-Test N.5.....	42
21	CLP, VO (EG) 1272/2008, Anhang I – 2.2 Entzündbare Gase.....	45
22	UN Model Regulations, Class 2	49
23	CLP, VO (EG) 1272/2008, Anhang I – 2.16 Metallkorrosion	52
24	Orange Book, Manual of Tests and Criteria, 37.4, UN-Test C.1.....	53
	Anhang III	57
25	Tabelle mit Resultaten.....	57

ABSCHNITT A – Ausgangslage und Grundlagen

1 Ablaufreiniger

Herstellerinnen von Stoffen und Zubereitungen sind nach Artikel 26 Umweltschutzgesetz (USG, SR 814.01), Artikel 5 Chemikaliengesetz (ChemG, SR 813.1) sowie Artikel 5 Chemikalienverordnung (ChemV, SR 813.11) verpflichtet, eine Selbstkontrolle durchzuführen. Im Rahmen der Selbstkontrolle haben sie zu beurteilen, ob ihre Produkte das Leben oder die Gesundheit des Menschen oder die Umwelt gefährden können. Stoffe und Zubereitungen müssen nach den Vorschriften der ChemV eingestuft, verpackt und gekennzeichnet werden. Sind die Voraussetzungen nach Art. 19 ChemV erfüllt, muss ein Sicherheitsdatenblatt erstellt werden. Darüber hinaus sind Herstellerinnen von gefährlichen Stoffen und Zubereitungen dazu verpflichtet, diese bei der Anmeldestelle zu melden (Art. 48-54 ChemV).

Auf Anregung des Kantonalen Labors Zürich wurde in einer nationalen Kampagne des Bundesamts für Gesundheit (BAG), des Bundesamts für Umwelt (BAFU) und der Anmeldestelle Chemikalien in den Jahren 2013 - 2014 die Wahrnehmung der Pflicht zur Selbstkontrolle für sogenannte Ablaufreiniger überprüft. Wasserabläufe in Küche oder Badezimmern können durch Schmutz, z.B. Lebensmittel, Haare und Seifenrückstände, verstopfen. Verstopfte Abläufe sind ein grosses Ärgernis in Haushalt oder Betrieb, zumal die Reinigung in der Regel kein Vergnügen ist. Entsprechend werden verschiedene Methoden für eine möglichst bequeme Entstopfung angeboten. Neben mechanischen Geräten (Saugglocke, Reinigungsspiralen usw.) können auch chemische Mittel eingesetzt werden. Chemische Ablaufreiniger (in Deutschland oft eher als Rohrreiniger oder Abflussreiniger bezeichnet), sind in diversen Formulierungsvarianten auf dem Markt erhältlich. Typische Formulierungen sind:¹

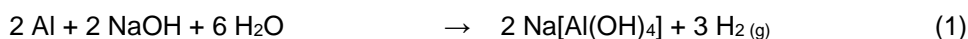
- anorganische Pulver oder Granulate
stark alkalische Mittel, oft mit Zusatzstoffen für Lockerung
- flüssige (anorganische) Ablaufreiniger
alkalische (evtl. stark saure) Lösungen, oft mit Tensiden, teilweise auch mit Oxidationsmitteln (Hypochlorit, Javel)
- „biologische“ Produkte
mildere Mittel mit Enzymen, Tensiden

Im Rahmen dieses Projektes wurden ausschliesslich feste alkalische Formulierungen genauer betrachtet. Aus verschiedenen Gründen, die im Folgenden kurz dargelegt werden, verfügen diese über ein erhebliches Gefahrenpotenzial.² Die Kampagne erfolgte unter Mitwirkung des Kantonalen Labors Zürich. Es wurde vom BAFU mit der Zusammenstellung der Beurteilungsgrundlagen, der Durchführung von Tests zur Einstufung bezüglich physikalisch-chemischer Eigenschaften, der Begleitung der Kampagne seitens der kantonalen Chemikalienfachstellen und der Erstellung des Kampagnenberichts beauftragt.

1.1 Funktionsweise fester anorganischer Ablaufreiniger

Typischerweise sollen Reiniger dieser Art ein stark alkalisches Milieu erzeugen, in dem organische Verschmutzungen hydrolysiert werden. Hauptbestandteil sind daher in der Regel Natrium- evtl. Kaliumhydroxid (NaOH, KOH). In einzelnen Produkten wird ein Teil des Hydroxides durch mildere alkalische Stoffe, z.B. Natriumcarbonat (Soda, Na₂CO₃), ersetzt.

Daneben ist oft ein kleiner Anteil, typischerweise weniger als 5 %, Aluminium (Al) enthalten. Das Aluminium wird im alkalischen Milieu unter Bildung von Wasserstoffgas (H₂) aufgelöst. Das entstehende Gas soll einen Misch- und Lockerungseffekt haben. Durch die Auflösung des NaOH im Wasser entsteht viel Wärme, welche das Gemisch sehr heiss werden lässt.



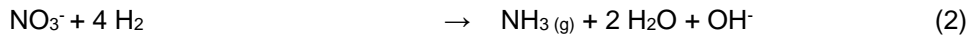
Das entstehende Wasserstoffgas ist hochentzündlich. Luft/Wasserstoffgemische sind in einem Bereich von 4 bis 77 Volumenprozent explosionsfähig.

Aus Gleichung (1) lässt sich errechnen, dass ein Reiniger pro Kilogramm bereits mit einem Gehalt von 1 % Al unter Normalbedingungen 12 l hochentzündliches H₂ bildet (1 g Al → 1.2 Liter H₂(g)).

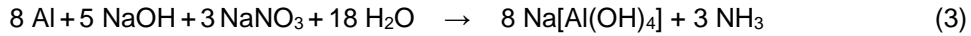
¹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Abflussreiniger>

² Aus anderen Gründen ebenfalls sehr problematisch sind Ablaufreiniger auf der Basis konzentrierter Schwefelsäure. Diese sind jedoch nicht Bestandteil der vorliegenden Kampagne.

Teilweise wird den Produkten zur Vermeidung der Wasserstofffreisetzung zusätzlich noch Nitrat (z.B. NaNO_3) zugegeben. Es findet „formal“ eine Folgereaktion statt, in der das Nitrat im alkalischen Milieu mit dem Wasserstoff zu gasförmigem Ammoniak (NH_3) reduziert wird. Das giftige NH_3 ist gegenüber H_2 etwas weniger leicht entzündlich und hat einen intensiven Geruch:



Oft wird von der direkten Reaktion von Aluminium mit Nitrat ausgegangen, nach welcher gar kein Wasserstoffgas gebildet wird:



Zur vollständigen Umsetzung ist bezogen auf 1 g Aluminium, rein rechnerisch, rund 1.2 g NaNO_3 erforderlich. Dabei werden 0.24 g Ammoniak gebildet, welches je nach Konzentration, Temperatur und weiteren Inhaltsstoffen mindestens teilweise im Wasser gelöst werden kann. In der Gasphase entspricht diese Menge Ammoniak einem Volumen von 0.3 Liter ($1 \text{ g Al} \rightarrow 0.3 \text{ Liter NH}_3(\text{g})$).

1.2 Unfälle mit festen anorganischen Ablaufreinigern

Tox Info Suisse (vormals Schweizerisches Toxikologisches Informationszentrum, STIZ) registrierte von 1997-2013 rund 400 Anfragen zu natriumhydroxidhaltigen Ablaufreinigern.³ Bei 90 % der Fälle handelte es sich um häusliche Expositionen, Kinder waren in 16 % betroffen. Der Kontakt erfolgte sowohl oral, dermal als auch inhalativ, wobei im letzten Fall wohl vorwiegend Mischungen hypochlorithaltiger Reiniger mit Säuren verantwortlich waren. Ereignisse, in denen es zu Verpuffung oder Entzündung von Gasen kam, sind nicht registriert.

Ein akzidentieller Fall in einem Haushalt, bei welchem offenbar wenig Wasser in eine angebrauchte Flasche mit aluminiumhaltigem, granulartförmigem Rohrreiniger gelangte und diese dann nach dem Verschliessen platzte, führte in Deutschland zu einem beachteten Urteil.⁴ Die Herstellerfirma wurde mindestens teilweise schadenersatzpflichtig, obwohl sie auf der Verpackung darauf hingewiesen hatte, dass keinesfalls Wasser in die Flasche gegeben werden dürfe. Nach Meinung des Gerichtes versäumte sie es jedoch, die Anwender zu warnen, dass die Verpackung explodieren könne, wenn Wasser in die Flasche gelange und diese dann verschlossen werde.

Die Suche im Internet ergibt überdies zahlreiche Ergebnisse, bei denen Kinder und Jugendliche beim „Spielen“ und Experimentieren mit Rohreinigern verletzt wurden. Auf dem Netz befinden sich zahlreiche Anleitungen, wie man mit gasentwickelnden Ablaufreinigern oder mit Ablaufreinigern und Alufolie beispielsweise PET-Flaschen „explodieren“ lassen kann. Dass solche Experimenten regelmässig einen Verlauf mit Schadenfolge nehmen, ist aufgrund der obigen Überlegungen nicht erstaunlich.

2 Chemikalienrechtliche Einstufung der Produkte

2.1 Umweltgefahren

Aufgrund ihrer Inhaltsstoffe sind die Rohreiniger kaum je als umweltgefährlich im Sinne der chemikalienrechtlichen Vorschriften einzustufen.

2.2 Gesundheitsgefahren

Die Gesundheitsgefährdung entsteht in erster Linie durch den hohen pH-Wert der (Lösungen) der Produkte. Sind daher meist als ätzend, bei Gemischen mit milderer Inhaltsstoffen allenfalls als reizend eingestuft.

2.2.1 Bisheriges System nach DSD (Stoffrichtlinie, RL 67/548/EWG)

Ätz- und Reizwirkung

Für die Einstufung relevant ist primär der Gehalt an Natrium- oder Kaliumhydroxid. In Gemischen resultieren folgende Klassierungen:

Tabelle 1: Harmonisierte Einstufung von NaOH und KOH (Anhang VI Tabelle 3.2 der CLP-VO (EG) 1272/2008)

Gehalt (NaOH, KOH)	Einstufung	Kennzeichnung
≥ 5 %	C;R35	C;R35
2 % ≤ C < 5 %	C;R34	C;R34
0.5 % ≤ C < 2 %	Xi;R36/37	Xi;R36/37

Gesundheitsgefährdende Wirkung

Kaliumhydroxid ist mit Xn;R22 (Gesundheitsschädlich beim Verschlucken) offiziell eingestuft. Die allgemeine Konzentrationsgrenze ist 25 %.

Weitere gesundheitsgefährdende Eigenschaften

Der Gefahrenhinweis R29 („Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase“) wird für „Stoffe und Zubereitungen, die bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft sehr giftige/giftige Gase in gefährlicher Menge freisetzen, z.B. Aluminiumphosphid, Phosphor(V)-sulfid“ als zusätzlicher Gefahrenhinweis vergeben.

Genauere Kriterien für die Vergabe von R29 sind nicht vorhanden (siehe auch unten bei GHS/CLP).

³ Auskunft des STIZ vom 6.2.2014 auf Anfrage des Kantonalen Labors Zürich

⁴ OLG Oldenburg, Urteil vom 24.5.1996, Aktenzeichen 6 U 31/96

2.2.2 GHS/CLP-System

Ätz- und Reizwirkung

Die Einstufung nach GHS/CLP ergibt sich aus der Umwandlung der bisherigen Einstufung. In Gemischen resultieren folgende Klassierungen:

Tabelle 2: Harmonisierte Einstufung von NaOH und KOH (Anhang VI Tabelle 3.1 der CLP-VO (EG) 1272/2008)

Gehalt (NaOH, KOH)	Einstufung	Kennzeichnung
≥ 5 %	Skin Corr. 1A	GHS05, Gefahr
2 % ≤ C < 5 %	Skin Corr. 1B	H314
0.5 % ≤ C < 2 %	Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2	GHS07, Achtung H315, H319

Gesundheitsgefährdende Wirkung

Kaliumhydroxid ist mit Acute Tox. 4;H302 (Gesundheitsschädlich beim Verschlucken) offiziell eingestuft. Die allgemeine Konzentrationsgrenze ergibt sich mit 25 %.

Weitere gesundheitsgefährdende Eigenschaften

In der CLP-Verordnung wurde der bisherige R29 als EUH029 übernommen. Die Kriterien wurden praktisch unverändert übernommen. EUH029 wird als ergänzendes Gefahrenmerkmal vergeben für Stoffe und Zubereitungen (Gemische), die bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft als akut toxisch der Kategorie 1, 2 oder 3 eingestufte Gase in möglicherweise gefährlicher Menge freisetzen, beispielsweise Aluminiumphosphid oder Phosphor(V)-sulfid. Genauere Kriterien für die Vergabe dieses Kennzeichnungsmerkmals sind auch hier nicht vorhanden.

Die CLP-FAQ #251⁵ empfiehlt die Vergabe für jeden Stoff und jedes Gemisch, welches eine beliebige Menge eines Gases der Kategorie Acute Tox. 1, 2 oder 3 freisetzt, was jedoch nicht in jedem Fall verhältnismässig scheint.

Im Hinblick auf die Freisetzung von Ammoniak (R23, Giftig beim Einatmen) dürfte hier die „gefährliche Menge“ das entscheidende Kriterium sein. Ausgehend von einem Raum mit 30 m³ Inhalt wäre mit einem Kurzzeitgrenzwert von 28 mg/m³ (MAK-Liste 2014⁶) die Bildung und Freisetzung von 0.84 g Ammoniak vertretbar. Dieser Wert könnte bei einer kombinierten Umsetzungs- und Freisetzungseffizienz von 30 % des theoretisch maximal gebildeten Ammoniaks beim Einsatz von 1 kg Granulat (mit 1 % Aluminium) erreicht werden.

2.3 Chemisch-physikalische Eigenschaften

Die im Rahmen dieser Kampagne betrachteten festen Ablaufreiniger sind besonders bezüglich ihrer Einstufung im Bereich der chemisch-physikalischen Eigenschaften interessant. Folgende Bereiche sind zu betrachten:

- heftige Reaktion mit Wasser
- Entwicklung entzündlicher Gase
- Entwicklung gesundheitsgefährlicher Gase (vgl. oben)
- Korrosionswirkung auf Metalle

Diese Eigenschaften können nicht anhand von Listen oder Berechnungen eingestuft werden. Sie sind daher auch nicht oder nicht vollständig durch die offiziellen bzw. harmonisierten Einstufungen abgedeckt.

Die Einstufungen werden im Folgenden bezüglich der einzelnen Endpunkte nach dem bisherigen DSD-System und dem neuen GHS/CLP-System summarisch dargestellt. Details zu den einzelnen Methoden sind in Anhänge ausgelagert.

2.3.1 DSD-System (RL 67/548/EWG)

Folgende physikalisch-chemische Eigenschaften sind für die ausgewählte Produktgruppe grundsätzlich zu betrachten:

⁵ <http://echa.europa.eu/qa-display/-/qadisplay/5s1R/view/topic/clp/>

⁶ SUVA-Publikation 1903.d

Tabelle 3: Kriterien für physikalisch-chemische Eigenschaften (DSD)

Einstufung Kennzeichnung	Wortlaut	Kriterien Anhang VI
R14 *	Reagiert heftig mit Wasser.	Für Stoffe und Zubereitungen, die heftig mit Wasser reagieren, z. B. Acetylchlorid, Alkalimetalle, Titan-tetrachlorid.
F;R15 *	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.	Stoffe und Zubereitungen, die bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft hochentzündliche Gase in gefährlichen Mengen entwickeln (Mindestmenge 1 l/kg/h). Prüfmethode: A.12., VO (EG) 440/2008.
R18	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.	Für Zubereitungen, die als solche nicht als entzündlich eingestuft sind, die jedoch flüchtige, in der Luft entzündliche Bestandteile enthalten.

* Ausserdem sind folgende Kombinationen von R-Sätzen vorgesehen:
 R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
 R15/29: Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.

Bildung explosionsgefährlicher Dampf-/Luftgemische

Der R18 kommt in diesem Kontext nicht in Betracht, da die entzündlichen Bestandteile im Produkt noch nicht also solche enthalten sind und besondere Hinweise für Produkte, die bei Wasserkontakt gefährlich werden können, vorhanden sind.

Bildung hochentzündlicher Gase

Aus diesem Set ist daher primär die Einstufung mit R15 zu ermitteln (vgl. 2.3.3). In diesem Kontext ist am Rande erwähnenswert, dass Aluminium in Pulverform im Anhang VI der CLP-Verordnung bereits mit R15 eingestuft ist:

- stabilisiert: R11 Leichtentzündlich
- R15 Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- nicht stabilisiert: R15 Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R17 Selbstentzündlich an der Luft.

Heftige Reaktion mit Wasser

Der zusätzliche Gefahrenhinweis R14 ist nicht a priori auszuschliessen. Die Kriterien sind allerdings nicht genau festgelegt.

Die Heftigkeit der Reaktion scheint durch den relativ geringen Gehalt an Aluminium beschränkt. Sie kann allenfalls bei einer beispielhaften Anwendung des Produktes oder im Rahmen der Prüfung auf R15 beurteilt werden.

2.3.2 GHS/CLP-System

Tabelle 4: Kriterien für physikalische Eigenschaften (GHS/CLP-System)

Einstufung Kennzeichnung	Beschreibung	Test
Met. Corr. 1 GHS05 Achtung H290	<p>Bei Prüfung an beiden Werkstoffen übersteigt bei einer Prüftemperatur von 55°C die Korrosionsrate auf Stahl- oder Aluminiumoberflächen 6.25 mm pro Jahr.</p> <p>Ergibt bereits die erste Prüfung an Stahl oder an Aluminium*, dass der geprüfte Stoff oder das geprüfte Gemisch korrodierend wirkt, ist keine weitere Prüfung an dem anderen Metall erforderlich.</p> <p>(* Aluminium-Legierung: 7075-T6 (AlZn5,5MgCu), AZ5GU-T6 (AlZnMgCu1,5), Werkstoff-Nummer 3.4365)</p>	<p>Stoffe oder Gemische, die gegenüber Metallen korrosiv sind, oder Gemische sind anhand der Prüfung der UN-Empfehlungen über die Beförderung gefährlicher Güter, Handbuch für Prüfungen und Kriterien, Teil III Abschnitt 37 Unterabschnitt 37.4, nach der Tabelle 2.16.1 in eine einzige Kategorie dieser Klasse einzustufen (UN Test C.1)</p>
Water-react. 1 GHS01 Gefahr H260	<p>Alle Stoffe oder Gemische, die bei Raumtemperatur heftig mit Wasser reagieren, wobei das entwickelte Gas im Allgemeinen dazu neigt, sich spontan zu entzünden, oder die bei Raumtemperatur leicht mit Wasser reagieren, wobei die Entwicklungsrate des entzündbaren Gases <i>mindestens 10 Liter pro Kilogramm des zu prüfenden Stoffes innerhalb einer Minute</i> beträgt.</p>	<p>Stoffe oder Gemische, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln, sind anhand der Prüfung N.5 der UN-Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter, Handbuch über Prüfungen und Kriterien, Teil III Unterabschnitt 33.4.1.4, nach Tabelle 2.12.1 in eine der drei Kategorien dieser Klasse einzustufen.</p>
Water-react. 2 GHS01 Gefahr H261	<p>Alle Stoffe oder Gemische, die bei Raumtemperatur leicht mit Wasser reagieren, wobei die maximale Entwicklungsrate des entzündbaren Gases <i>mindestens 20 Liter pro Kilogramm des zu prüfenden Stoffes pro Stunde</i> beträgt, und die die Kriterien für Kategorie 1 nicht erfüllen.</p>	
Water-react. 3 GHS01 Achtung H261	<p>Alle Stoffe oder Gemische, die bei Raumtemperatur langsam mit Wasser reagieren, wobei die maximale Entwicklungsrate des entzündbaren Gases <i>mindestens 1 Liter pro Kilogramm des zu prüfenden Stoffes pro Stunde</i> beträgt, und die die Kriterien für die Kategorien 1 und 2 nicht erfüllen.</p>	
EUH014 „Reagiert heftig mit Wasser“	<p>Für Stoffe und Gemische, die heftig mit Wasser reagieren, beispielsweise Acetylchlorid, Alkalimetalle, Titan-tetrachlorid.</p>	<p>Wie R14, keine genaueren Kriterien vorhanden</p>

Metallkorrosion Alkalihydroxide

Aufgrund der hinreichend bekannten und beabsichtigten Reaktion der Ablaufreiniger mit Aluminium kann das Kriterium für die Einstufung als korrosiv gegenüber Metallen, mindestens bei Produkten auf praktisch reiner NaOH- oder KOH-Basis, a priori als erfüllt betrachtet werden.

Im Anhang VI der CLP-Verordnung fehlt diese Eigenschaft noch, da die Einträge aus den bisherigen Einstufungen der Stoffrichtlinie übernommen wurden. Sie wird jedoch bei den Meldungen im Einstufungs- und Kennzeichnungsverzeichnis der ECHA zunehmend berücksichtigt. Im Joint-Registration-Dossier (REACH) wird Natriumhydroxid von den Registranten mit Met. Corr. 1 eingestuft. Gleichzeitig wird die Ergänzung des Eintrags im Anhang VI der CLP-Verordnung mit Met. Corr. 1 vorgeschlagen.

Im UN-Verzeichnis der gefährlichen Güter sind Natrium- und Kaliumhydroxid diesbezüglich wie folgt klassiert:

- NaOH:	fest (UN-Nr. 1823)	Klasse 8, VG II
	Lösung (UN-Nr. 1824)	Klasse 8, VG II,III
- KOH	fest (UN-Nr. 1813)	Klasse 8, VG II
	Lösung (UN-Nr. 1814)	Klasse 8, VG II,III

Die Transportklassierung umfasst hier jedoch neben der Korrosion offensichtlich auch die Wirkung auf das Gewebe, weil für ausschliesslich metallkorrosive Gefahrgüter nur die Verpackungsgruppe III vergeben wird.

(NB: Hier ergibt sich eine Differenz zwischen dem UN-Verzeichnis und der harmonisierten europäischen Einstufung nach CLP, wonach für die reinen Stoffe und die konzentrierten Lösungen aus der Ätzwirkung für Haut und Augen (Skin Corr. 1A) die Verpackungsgruppe I resultieren würde.)

Konzentrationsgrenzen für die metallkorrosive Wirkung dieser Stoffe wurden im chemikalien- und transportrechtlichen Bereich nicht gefunden. Weiterführende Angaben sind in der technischen Literatur über Werkstoffe zu suchen. In der DECHEMA-Werkstofftabelle zu Natriumhydroxid (E42, Dezember 2000) werden für Reinaluminium (99.5 %) und einige Aluminium-Legierungen bereits bei 1.2%iger Lösung und einer Temperatur von 50°C Korrosionsraten von rund 600 mm/a angegeben, was beinahe dem 100-fachen des Kriterium nach CLP/GHS entspricht!

Wasserreaktivität Aluminium

Auch nach GHS/CLP ist Aluminiumpulver im Anhang VI der CLP-Verordnung bezüglich der Bildung entzündbarer Gase bei Wasserkontakt eingestuft:

- stabilisiert:	Water-react. 2 (H261)	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
	Flam. Sol. 1 (H228)	Entzündbarer Feststoff
- nicht stabilisiert:	Water-react. 2 (H261)	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
	Pyr. Sol. 1 (H250)	Entzündet sich in Berührung mit Luft selbst.

Heftige Reaktion mit Wasser

In der CLP-Verordnung wurde der bisherige R14 als EUH014 übernommen. Die Kriterien wurden praktisch unverändert übernommen. EUH014 wird als ergänzendes Gefahrenmerkmal vergeben. Genauere Kriterien für die Vergabe dieses Kennzeichnungsmerkmals sind auch hier nicht vorhanden.

2.3.3 Entstehung entzündlicher Gase – Kriterien und Vergleich DSD vs. GHS/CLP

Aufgrund der obigen Überlegungen erhärtet sich der Verdacht, dass auch die formulierten aluminiumhaltigen Ablaufreiniger die Kriterien für die Einstufung mit R15 bzw. in die entsprechende GHS/CLP-Gefahrenklasse erfüllen könnten.

Im Weiteren sind daher die entsprechenden Kriterien und Testmethoden genauer zu betrachten. Die bisherige Prüfmethode A.12. der EU und der UN Test N.5 unterscheiden sich grundsätzlich nur wenig. Die wesentlichen Unterschiede sind in Tabelle 5 dargestellt.

Es ist dabei zu beachten, dass mit beiden Testmethoden nur die Geschwindigkeit der Gasentwicklung ermittelt werden kann. Ob das entstehende Gas entzündbar ist, muss nach den separaten Kriterien mit den entsprechenden Test- oder Berechnungsmethoden bestimmt werden (vgl. 2.3.4). Ein Ablaufschema ist im Anhang II, Kapitel 15 dargestellt.

Die Umwandlung der Einstufung nach bisherigem ins neue System (DSD→CLP) ist nicht eindeutig möglich, da die Kategorie nicht ermittelt werden kann. Auch der Zugriff auf etwaige Testresultate nach EU-Methode A.12. reicht dafür nicht aus, da keine Gasbildungsdaten über 1-Minuten-Intervalle gemessen wurden.

Beziehungen DSD vs. GHS/CLP:

- F;R15 → Water-react. 1, 2 oder 3 (Kategorie unbestimmt)
Präzisierungen möglich:
 - bei Selbstentzündung nach der Prüfmethode A.12.: Water-react. 1
 - bei Vorliegen von Testdaten nach UN-Test N.5 zur Transportklassierung
- umgekehrt wäre eine Zuordnung möglich: Water-react. 1, 2 oder 3 → F;R15

Tabelle 5: Testmethoden für die Bestimmung der Gasentwicklung bei Wasserkontakt⁷

	bisheriges EU-System (DSD)	CLP/GHS
Methode	A.12. VO (EG) 440/2008	UN Test N.5 Orange Book
Prüfung pyrophorer Stoffe und Gemische	nicht erforderlich bei F;R17	gefordert (unter Stickstoff-Atmosphäre)
Messintervall	1 Stunde	1 Minute (wegen Kategorie 1) 1 Stunde
Probenmenge	10 g	zur Produktion von 100-200 ml Gas, jedoch max. 25 g
Wassermenge	10-20 ml	keine Vorgabe
Unterkategorien	nein	Ja
Kriterien	F;R15: ≥ 1 Liter/kg/h	Kategorie 1: ≥ 10 Liter/kg/min oder Selbstentzündung Kategorie 2: ≥ 20 Liter/kg/h Kategorie 3: ≥ 1 Liter/kg/h*
Gasanalytik	ja, bei unbekannter Zusammensetzung	ja, bei unbekannter Zusammensetzung
Beurteilung / Prüfung der Entzündbarkeit des Gases	Herstellung eines analogen Gasgemisches und Prüfung mit Test A.11.	Einstufung nach Kriterien für entzündbare Gase (Explosionsbereich) auf der Basis von - Berechnung nach ISO 10156** bei ausreichender Datenlage, sonst - Test nach ISO 1839 oder ISO 10156

* Die Kategorien 1-3 nach GHS entsprechen den Verpackungsgruppen I-III bei der transportrechtlichen Einstufung. Einzig bei VG III muss die Rate > 1 Liter/kg/h sein (statt ≥ 1 bei Kategorie nach GHS).

** Reine Gase auch nach der Einstufung in Anhang VI CLP, der Klassierung im UN-Verzeichnis der gefährlichen Güter oder nach Angaben über Explosionsbereiche in der wissenschaftlichen Literatur, z.B. IEC-60079.

Basierend auf der Gleichung 1 (siehe Abschnitt 1.1) kann abgeschätzt werden, dass bei einem Ablaufreiniger mit 1 % Aluminium 12 Liter Wasserstoffgas pro Kilogramm Granulat gebildet werden können. Bei nitrathaltigen Produkten können bei 1 % Aluminium im Granulat 3 Liter Ammoniak gebildet werden (vgl. Gleichung 3, Abschnitt 1.1).

Je nach Reaktionsgeschwindigkeit sind daher grundsätzlich die Voraussetzungen für eine Einstufung mit R15 bzw. Water-react. gegeben.

Zur vollständigen Einstufung ist allerdings noch die Entzündbarkeit des Gases zu bestimmen. Obwohl grundsätzlich davon auszugehen ist, dass vorwiegend Wasserstoffgas und/oder Ammoniak gebildet werden, ist diese Annahme je nach Zusammensetzung des Granulates noch zu verifizieren.

2.3.4 Entzündbarkeit von Gasen

Vorbemerkung

Vorab ist zu bemerken, dass die Begriffe insbesondere nach bisherigem EU-Recht (DSD) nicht konsistent bzw. irreführend verwendet werden. Während mit dem R15 auf die Bildung „hochentzündlicher Gase“ hingewiesen wird, spricht die zugehörige Testmethode von der Entwicklung „leichtentzündlicher Gase“. Die referenzierte Testmethode A.11 dient zur Bestimmung der „Entzündlichkeit von Gasen“. Nach Anhang VI der RL 67/548/EWG (DSD) sind Gase, die bei Luftkontakt entzündlich sind, grundsätzlich als „hochentzündlich“ mit F+;R12 einzustufen. Eine Abstufung der Entzündbarkeit ist für Gase nicht vorgesehen.

Dagegen werden nach CLP innerhalb der entzündbaren Gase je nach Breite des Explosionsbereichs zwei Kategorien unterschieden.

Die Einstufung bezüglich der Bildung hochentzündlicher Gase ist jedoch in beiden Systemen bei der Bildung jeglicher entzündbarer Gase anzuwenden.

⁷ nach ECHA-Guidance on the Application of the CLP-Criteria, Version 4.0, November 2013 (2.12.6.1.2.)

Beurteilung der Entzündbarkeit

Die Entzündbarkeit von Gasen kann auf verschiedene Arten beurteilt bzw. geprüft werden (vgl. Tabelle im Anhang I, Kapitel 14). Grundsätzlich gilt es zu klären, ob das Gas mit Luft einen entzündbaren Bereich (Explosionsbereich) hat.

Nach bisherigem EU-Recht dient dazu primär die Testmethode A11 (vgl. Anhang II, Kapitel 17).

Die CLP-Verordnung bietet dazu mehrere Möglichkeiten an (vgl. Anhang II, Kapitel 21).

Soweit es sich um Stoffe handelt, können die harmonisierte Einstufung nach Anhang VI der CLP-Verordnung oder die UN-Liste der gefährlichen Güter beigezogen werden. Für weitere Stoffe können Explosionsgrenzen in der Literatur oder bevorzugt in Normen, etwa der IEC 60079 Teil 20-1 (Explosionsschutz für elektrische Betriebsmittel, Stoffliche Eigenschaften zur Klassifizierung von Gasen und Dämpfen - Prüfmethoden und Daten) verwendet werden.

Im Fall von Gasgemischen sind Testmethoden nach EN 1839 (Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen und Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe) oder ISO 10156 (Gase und Gasgemische - Bestimmung der Brennbarkeit und des Oxidationsvermögens zur Auswahl von Ventilausgängen) zu verwenden.

Die ISO 10156 bietet überdies ein Berechnungsverfahren an, welches für die Ermittlung der Entzündbarkeit diverser geläufiger Gase und deren Mischungen in Luft verwendet werden kann.

Die im vorliegenden Fall erwarteten Gase Wasserstoff und Ammoniak weisen die Eigenschaften nach Tabelle 6 auf. Daraus ist erkennbar, dass die beiden Gase allein oder als Gemisch a priori als entzündbar betrachtet werden müssen. Damit erübrigt sich grundsätzlich eine weitergehende Prüfung der entstehenden Gase mit aufwändigen Tests. Es ist allenfalls zweckmässig, diese Erkenntnis mit geeigneten Mitteln auf Plausibilität zu überprüfen.

Tabelle 6: Entzündbarkeit von Wasserstoff und Ammoniak

	Wasserstoff	Ammoniak
Harmonisierte Einstufung DSD Tabelle 3.2 Anhang VI CLP	F+;R12	R10*
Harmonisierte Einstufung CLP Tabelle 3.1 Anhang VI CLP	Flam. Gas 1	Flam. Gas 2*
Explosionsbereich nach IEC 60079-20-1	4.0...77.0 %v	15.0...33.6 %v

* R10 (und R11) sind nach Anhang VI der RL 67/548/EWG (DSD) für Flüssigkeiten (bzw. deren Dämpfe) zu vergeben. Entzündbare Gase sind dagegen mit R12 einzustufen. Die Einstufung mit R10 für Ammoniak (wasserfrei) bezieht sich daher wohl streng genommen auf verflüssigtes Ammoniak.

Bei der Umwandlung und Übernahme in die CLP-Verordnung wurde zwar eine Einstufung in die Klasse „Flam. Gas“ (entzündbare Gase) vorgenommen, die Einteilung in die Kategorie 2 widerspricht dann jedoch den Kriterien der CLP-Verordnung, wonach bei einem Explosionsbereich von mehr als 12 Prozentpunkten in die Kategorie 1 einzustufen wäre.

ABSCHNITT B – Überprüfung von Produkten auf dem schweizerischen Markt

3 Probenauswahl und Erhebung

In Frage kommende Ablaufreiniger wurden im Rahmen von Inspektionen bei diversen Händlern und durch Suche im Internet ermittelt.

Schliesslich wurden 32 feste Rohrreiniger ausgewählt und erhoben (siehe Anhang III, Tabelle 10). Es handelte sich um 11 Produkte für private Anwender und 21 Reiniger für die ausschliesslich berufliche oder gewerbliche Anwendung.

Die Produkte wurden nach vorheriger Absprache von den zuständigen kantonalen Chemikalienfachstellen vor Ort erhoben oder von der Anmeldestelle Chemikalien direkt bei den Herstellern oder Importeuren eingefordert.

Neben den Produkten selbst wurden Sicherheitsdatenblätter der Produkte und Rohstoffe sowie allfällige Selbstkontrollunterlagen angefordert.



Abbildung 1: Marktüblicher Ablaufreiniger für professionelle Anwender



Abbildung 2: Typischer granulatformiger Ablaufreiniger (weisse Körner: Natriumhydroxid / graue Körner: Aluminium)

4 Kontrolle der Zusammensetzung

4.1 Vorgehen

Im Hinblick auf die Einstufung der Produkte bezüglich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften wurden insbesondere die Gehalte an Aluminium, welches für die Bildung von Wasserstoff verantwortlich ist, und an Nitrat, welches die Bildung von Ammoniak verursacht, qualitativ analytisch überprüft.

4.2 Resultate

Die Resultate sind im Anhang III (Kapitel 25, Tabelle 10) dargestellt. Von den 32 Proben enthielten 26 Produkte Aluminium. Das Aluminium war in der Regel bereits von Auge erkennbar (vgl. Abbildung 2). In vier aluminiumhaltigen Produkten war Nitrat vorhanden. In aluminiumfreien Produkten konnte kein Nitrat gefunden werden.

Im Lauf der Erhebung wurde festgestellt, dass jeweils einige Produkte gleichen Formulierungen des gleichen Herstellers entsprachen. Folgende Produkte scheinen jeweils aus identischer Produktion zu stammen:

Gruppe A	Produkte Nr. 1, 2
Gruppe B	Produkte Nr. 3, 4
Gruppe C	Produkte Nr. 7, 13
Gruppe D	Produkte Nr. 15, 27
Gruppe E	Produkte Nr. 9, 17, 18, 19, 20, 22, 24, 25, 29, 32

5 Test bezüglich Entwicklung entflammbarer Gase

5.1 Vorgehen

Die aluminiumhaltigen Produkte wurden dem UN-Test N.5 bzw. EU-Prüfmethode A.12. (vgl. Anhang II, Kapitel 20 bzw. 18) unterzogen.

Vortests (33.4.1.4.3.1-33.4.1.4.3.4 des Tests N.5 bzw. Stufen 1-3 von Methode A.12.)

Bei den offenen Vortests, welche zur Feststellung einer allfälligen Spontanentzündung dienen, wurde als Ergänzung zur Norm, auch überprüft, ob das entstehende Gas mit einer Zündquelle (Gasbrenner) entzündet werden konnte.

Ebenfalls ausserhalb der Norm wurde eine Probe in ein Glühröhr gegeben und mit Wasser überdeckt. Das dabei entstehende Gas wurde am oberen Ende mit einem Gasbrenner auf Entzündbarkeit geprüft (vgl. Abbildung 4).

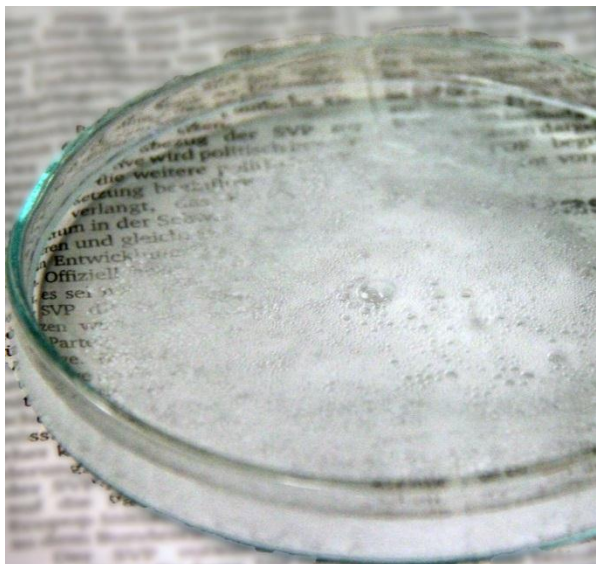


Abbildung 3: Vortest zur Prüfung auf spontane Entzündung

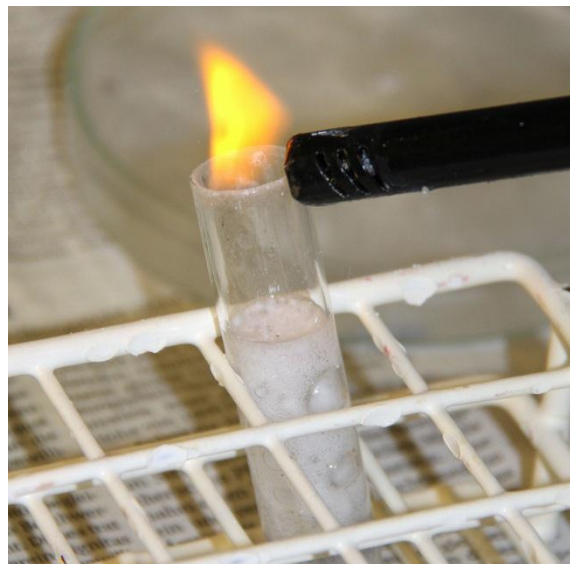


Abbildung 4: Zusatzprüfung auf Entzündbarkeit der entstehenden Gase

Bestimmung der Gasentwicklungsrate (33.4.1.4.3.5 des Tests N.5 bzw. Stufe 4 von Methode A.12.)

Die Apparatur zur Bestimmung der Gasentwicklungsrate ist in Abbildung 5 dargestellt.

Es wurde eine Menge von 10 g der zu prüfenden Substanz in den Reaktionskolben (250 ml) vorgelegt und die Apparatur verschlossen. Aus einem Tropftrichter wurden innert einer Minute 20 ml deionisiertes Wasser in den mit Magnetrührer durchmischten Kolben gegeben.

Die entstehenden Gase wurden in einer mit Kochsalzlösung gefüllten Bürette aufgefangen und das Volumen protokolliert.

Die Tests in der Gasentwicklungsapparatur (siehe) wurden zweimal durchgeführt. Im ersten Durchgang dienten sie der normgemässen Bestimmung der Gasentwicklungsraten. Die zweite Durchführung diente dem Erzeugen und Auffangen des entstehenden Gasgemisches zur späteren qualitativen Bestimmung der Zusammensetzung.

Zur Abschätzung des Einflusses der thermischen Expansion aufgrund der stark exothermen Reaktion wurde ein Produkt mit Natriumhydroxid (ohne Aluminiumkörner) als „Blindprobe“ getestet.



Abbildung 5: Apparatur zur Bestimmung der Gasentwicklungsrate

5.2 Resultate

Vortests

Bei den Vortests reagierten alle untersuchten Produkte heftig mit dem Wasser. Es trat jedoch bei keinem Produkt eine spontane Entzündung der entstehenden Gase auf.

Bei allen untersuchten Proben konnten die beim zusätzlichen Test im Glühröhrchens entstandenen Gase am Rand des Röhrchens mit einem Gasbrenner entzündet werden (vgl. Abbildung 4).

Gasentwicklungsrate

Die Produkte zeigten mehrheitlich rasche Reaktion mit dem zugefügten Wasser wobei sich die Mischung stark erwärmte. Die Reaktion lief rasch ab, sodass die gesamte Gasmenge sich praktisch innerhalb einer bis mehrerer Minuten entwickelte. Danach konnte kaum mehr eine Gasbildung festgestellt werden.

Die gefundenen Gasentwicklungsraten sind im Anhang III (Kapitel 25, Tabelle 10) dargestellt. Bis auf drei der untersuchten Proben entwickelten alle Produkte mehr als 10 l/kg/h Gas.

5.3 Diskussion

Der UN-Test N.5 (und teilweise auch die EU-Prüfmethode A.12.) weisen bekannte Unzulänglichkeiten auf, welche je nach der verwendeter Apparatur, den eingesetzten Substanzmengen oder auch der Temperaturkontrolle, zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Resultate führen können^{8,9}. Entsprechende Absichten zur Verbesserung sind auf UN-Ebene vorhanden, jedoch ohne konkreten Zeitplan.¹⁰

Die Probleme dürften besonders die Unterscheidung der Kategorien 1-3 betreffen, bei welchen insbesondere die Gasentwicklungsgeschwindigkeit innerhalb der (ersten) Minute(n) relevant für die Einstufung in die eine oder andere Kategorie sind.

Ein Vergleich der Resultate mit und ohne Magnetrührer zeigte bezüglich der entwickelten Gasmenge keinen erkennbaren Unterschied.

Auch in der vorliegenden Kampagne zeigte die Blindprobe mit Natriumhydroxid (ohne Aluminium), dass durch die thermische Ausdehnung des Gasvolumens in der Apparatur eine gewisse „Gasentwicklung“ vorgetäuscht wird. Dieses Volumen entsprach maximal 5 l/kg. Die temperaturbedingte Ausdehnung betraf besonders die ersten Minuten und ging nach Abkühlung der Apparatur wieder zurück. Bei Produkten auf Carbonatbasis, die nur wenig Natriumhydroxid enthalten (Proben Nr. 5 und 13), war die Exothermie gering, sodass hier die Wärmeausdehnung kaum ins Gewicht fiel.

6 Zusammensetzung der freigesetzten Gase

6.1 Vorgehen

Das in der Apparatur zur Messung der Gasentwicklung aufgefangene Gas wurde in Gasprobensäcken aufgefangen (SupelTM-Inert Multi-Layer-Foil). Die Analytik erfolgte mit GC-MS und Vergleich mit der NIST-Stoffdatenbank.

Der Gehalt an Wasserstoff konnte so nicht erfasst werden. Er wurde mittels Dräger X-am 7000 Sensor in Prozent der unteren Explosionsgrenze (UEG) bestimmt. Der Sensor wurde dazu ins Reaktionsgefäss gehalten.

6.2 Resultate

Die ermittelten Daten zur Zusammensetzung der entstandenen Gase sind im Anhang III (Kapitel 25, Tabelle 10) dargestellt.

Bei allen vier nitrathaltigen Produkten konnte ein Ammoniakanteil im aufgefangenen Gas bestimmt werden (3...65 %). In einem Fall wurde ausserdem eine Konzentration von 23 % Methanol bestimmt. Bei vier Proben ohne Nitrat wurde im aufgefangenen Gas ebenfalls Ammoniak gefunden (1...16 %). Andere gasförmige Stoffe konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Resultate bzgl. Wasserstoff zeigen mehrheitlich Konzentrationen über der Explosionsgrenze von 4 %. Bei drei Produkten auf Carbonatbasis wurden Werte um 15 % der UEG gefunden (Nr. 5, 7 und 13). Diese wiesen gleichzeitig eine geringere Gasproduktionsrate auf.

6.3 Diskussion

Trotz der bei drei Proben (Nr. 5, 7, 13) ermittelten Ergebnisse der Wasserstoffmessungen in der Apparatur unter der UEG, sollten die bei Wasserkontakt freigesetzten Gase aller untersuchten aluminiumhaltigen Produkte als entzündbar betrachtet werden.

Dies primär basierend auf den entsprechenden Feststellungen bei den Vortests (vgl. 5.2) in denen festgestellt wurde, dass die Gase aller Produkte am Glührohr entzündbar waren.

Auch das Fehlen auf Hinweise für die Bildung anderer (inert) Gase und die Überlegungen im Abschnitt 2.3.4 machen diesen Schluss plausibel.

Bei den drei fraglichen Proben handelt es sich um die Produkte auf Carbonatbasis. Die Messungen dürften durch das relativ grosse Volumen der Testapparatur (Reaktionskolben 250 ml) erklärbar sein,

⁸ Kunath, Kirstin et al., Interlaboratory test on the method UN Test N. 5, BAM, Berlin, 2011

⁹ Janès, Agnes et al., Towards the improvement of UN N.5 test method, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 25 (2012), p. 524-534

¹⁰ vgl. z.B. Forty-third session of the Sub-Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, Geneva, 24-28 June 2013 (ST/SG/Ac.10/C.3/2013/21)

in welcher die vergleichsweise kleinen Gasmengen (zwischen 8 und 37 ml) durch die anfänglich vorhandene Luft verdünnt wurden.

Die Produkte 7 und 13 enthielten Nitrat, weshalb ein Anteil an Ammoniakgas produziert wurde, welches ebenfalls zur Einstufung beiträgt.

Das im Gas gefundene Ammoniak bei den vier Produkten ohne Nitrat (Nr. 14, 24, 25, 26), dürfte von Ammoniumverbindungen im Produkt stammen. Eine weitergehende Beurteilung diesbezüglich ist nicht erforderlich, da bei diesen Proben gleichzeitig für die Einstufung ausschlaggebende Mengen an Wasserstoff freigesetzt wurden.

7 Einstufung der Proben bezüglich physikalisch-chemischer Eigenschaften

7.1 Entwicklung hochentzündlicher Gase

Die Einstufung bezüglich der Entwicklung hochentzündlicher Gase bei Wasserkontakt umfasst nach GHS/CLP drei Kategorien (vgl. Kapitel 2.3.3).

Im Hinblick auf die resultierenden Kennzeichnungselemente unterscheiden sich die Kategorien 2 und 3 bezüglich des Signalwortes, das Piktogramm und die H-Sätze sind gleich (GHS02, H261). Es ist jedoch zu bemerken, dass die Ätzwirkung bei praktisch allen Produkten ohnehin zum Signalwort „Gefahr“ führt.

Die Kategorie 1 erfordert auch das Piktogramm GHS02 mit dem Signalwort „Gefahr“, weist jedoch den deutlich strengeren H-Satz H260 auf („In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.“). Dieser Satz ist bei entsprechender Gasentwicklungsrate regelkonform auch zu vergeben, wenn wie bei den hier geprüften Proben im Test keine Spontanentzündung stattgefunden hat, was als eine gewisse Inkonsequenz im System betrachtet werden kann.

Bei der Mehrzahl der Proben wurden kurzzeitig sehr hohe Gasentwicklungsraten beobachtet, welche auch die Kriterien für die Kategorie 1 erfüllen würden (>10 l/kg/min). Die verwendete Apparatur erlaubte diese Aussage jedoch nicht mit der nötigen Genauigkeit.

Die Einstufung in die Kategorie Water-react. 2 erfordert eine Gasentwicklung von mehr als 20 l/kg/h, was grundsätzlich ab Aluminiumgehalten von rund 2 % im Granulat stöchiometrisch möglich ist, in der vorliegenden Versuchsanordnung jedoch nicht mit der erforderlichen Sicherheit bestimmt werden konnte.

Aus diesen Überlegungen und praktischen Gründen und unter Berücksichtigung der bekannten methodischen Mängel der Prüfmethode (vgl. 5.3) wurde im Rahmen dieser Kampagne auf eine Differenzierung der Kategorien Water-react 1-3 verzichtet.

Alle Produkte mit einer Gasentwicklungsrate von mehr als 1 l/kg/h wurden daher nach bisherigem EU-Recht mit F;R15 und nach GHS/CLP durchgehend mit Water-react. 3 eingestuft, wobei die letztere als „Minimaleinstufung“ zu verstehen ist, welche durch die Herstellerin bei Vorliegen anderer Erkenntnisse durchaus verschärft werden soll.

Insgesamt erfüllt nur die Probe Nr. 5 die Einstufungskriterien bezüglich Entwicklung hochentzündlicher Gase nicht, da keine genügend grosse Gasmenge gemessen wurde.

7.2 Heftige Reaktion mit Wasser

Wie unter Kapitel 2.3 erwähnt, gibt es für diesen Gefahrenhinweis keine genauen Vergabekriterien. Aus den Beobachtungen in den Vortests und den Resultaten der Gasentwicklungsversuche (vgl. 5.2) geht hervor, dass alle aluminiumhaltigen Produkte eine intensive exotherme und gasfreisetzende (schäumende) Reaktion mit Wasser zeigen.

Für alle Produkte, die Aluminium enthalten und bei denen die Kriterien für die Bildung hochentzündlicher Gase erfüllt sind, wird daher die Kennzeichnung mit R14 bzw. EUH014 empfohlen.

Nach bisherigem System (DSD) kann folglich mit dem kombinierten Gefahrenhinweis R14/15 („Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase“) gekennzeichnet werden. CLP/GHS bietet diese Möglichkeit vorläufig nicht an.

7.3 Korrosivität

Aufgrund der Überlegungen im Kapitel 2.3.2 sind einfach zusammengesetzte Gemische bereits mit kleinen Gehalten an Alkalihydroxiden als korrosiv gegenüber Metallen zu betrachten, auch wenn im konkreten Fall keine Testresultate vorliegen.

Aus praktischen Gründen wird in der vorliegenden Kampagne eine Einstufung mit Met. Corr. 1 bei einem Gehalt von 5 % oder mehr an Natrium- oder Kaliumhydroxid gefordert.

Damit sind alle Produkte, mit Ausnahme jener, die hauptsächlich aus Carbonat bestehen (Produkte Nr. 5, 7 und 13), als metallkorrosiv einzustufen. Diese Eigenschaft ist unabhängig vom Gehalt an Aluminium.

Bei Produkten, welche noch nach DSD eingestuft und gekennzeichnet sind, wird diese Eigenschaft jedoch nicht berücksichtigt.

8 Einstufung der Proben bezüglich Gesundheitsgefahren

8.1 Lokale und akute Wirkungen

Produkte auf Basis von Natrium- oder Kaliumhydroxid

Da Natrium- und Kaliumhydroxid ab 2 % ätzend und ab 5 % als stark ätzend einzustufen sind (vgl. 2.2) folgt für die Mehrzahl der Produkte eine Einstufung mit C;R35 bzw. Skin Corr. 1A.

Das Produkt (Nr. 8) auf Kaliumhydroxid-Basis ist zudem mit Xn;R22 bzw. Acute Tox. 4;H302 einzustufen.

Produkte auf Basis von Carbonat

Die Produkte auf Carbonatbasis mit weniger als 2 % Natriumhydroxid sind als reizend einzustufen (Natriumcarbonat Xi;R36 bzw. Eye Irrit. 2 gemäss harmonisierter Einstufung und Kaliumcarbonat Xi;R36/38/38, bzw. Skin Irrit. 2, Eye Irrit. 2, STOT SE 3 gemäss REACH Joint Submission Dossier).

Auf die Anwendung der Regelung für extreme pH-Werte für die carbonatbasierten Produkte mit 1 % Natriumhydroxid wird vorliegend verzichtet, da eine Klassierung mit ätzend kaum zu erwarten ist und eine Anwendung auf feste Gemische einigen Interpretationsbedarf offen liesse.

Kleine Gehalte an Nitraten haben keinen Einfluss auf die Einstufung bezüglich dieser Wirkungen.

8.2 Entwicklung giftiger Gase

Bei den acht Produkten, bei deren Anwendung Ammoniak entsteht, ist die Notwendigkeit der Kennzeichnung bezüglich der Entwicklung giftiger Gase zu beurteilen. Die diesbezügliche Vergabepaxis ist nicht einheitlich. Das zugehörige Kriterium in den Regelwerken, welches die Freisetzung „gefährlicher Mengen“ giftiger Gase voraussetzt, lässt den entsprechenden Interpretationsspielraum offen.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wird deshalb auf die Vergabe der Gefahrenhinweise R29 bzw. EUH029 verzichtet (vgl. auch Überlegungen im Kapitel 2.2).

9 Einstufung der Proben bezüglich Umweltgefahren

Die überprüften Produkte sind aufgrund der vorliegenden Angaben bezüglich der Umweltgefahren nicht einzustufen.

10 Vergleich der Einstufung und Kennzeichnung mit den Angaben der Inverkehrbringer

Die nach den vorliegenden obenstehenden Ergebnissen erforderlichen Einstufungen und Kennzeichnungsmerkmale (Kapitel 4 bis 9) wurden mit den Angaben der Hersteller im Sicherheitsdatenblatt (SDB) und der Etikette verglichen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Vergleich der Einstufung und Kennzeichnung (IST / SOLL)

Eigenschaften	Einstufung / Kennzeichnung	Produkt mit EU-System			Produkte mit GHS/CLP		
		erforderlich (SOLL)	vorhanden (IST)		erforderlich (SOLL)	vorhanden (IST)	
			SDB	Etikette		SDB	Etikette
Gesundheitsgefahren							
reizend	Xi (div. R-Sätze)	3	3	3	0	0	0
ätzend	C;R35 / Skin Corr. 1	20	19*	19*	9	9	9
Physikalische Gefahren							
Gasentwicklung	F;R15 / Water-react. 1-3	18	2	0	7	0	1**
Reaktion mit Wasser	R14 / EUH014	18	3	7	7	1	1
Metallkorrosion	Met. Corr. 1	(20)	-	-	9	5	4

* Differenz betrifft 1 Produkt mit alter Giftkennzeichnung

** nur H-Satz H261 (ohne zugehöriges Piktogramm)

Die Einstufung und Kennzeichnung bezüglich der Gesundheitsgefahren war praktisch bei allen Produkten nicht zu beanstanden und übereinstimmend auf der Etikette und dem SDB.

Bei den chemisch-physikalischen Eigenschaften ergab sich ein anderes Bild.

Keines der geprüften 25 Produkte, welche bei Wasserkontakt hochentzündliche Gase freisetzen, war diesbezüglich korrekt eingestuft oder gekennzeichnet. Aus den eingereichten Unterlagen zur Selbstkontrolle musste davon ausgegangen werden, dass die Gasentwicklung vom Hersteller bei keinem der aluminiumhaltigen Produkte getestet worden war. Bei zwei Produkten war die Eigenschaft im Sicherheitsdatenblatt aufgeführt. In einem weiteren Fall war die Eigenschaft nur auf der Etikette vermerkt, allerdings ohne das zugehörige Gefahrenpiktogramm. Bei allen anderen 22 Produkten waren keinerlei Einstufungen oder Kennzeichnungen bezüglich der Entwicklung entzündlicher Gase vorhanden.

Die heftige Reaktion mit Wasser (R14/EUH014) wurde bei 8 Produkten auf der Etikette erwähnt, bei vier Produkten war der Hinweis auch im Sicherheitsdatenblatt vorhanden.

Im Hinblick auf die korrosive Wirkung gegenüber Metallen (nur relevant bei 9 Produkten, die nach GHS/CLP gekennzeichnet waren), wies rund die Hälfte die entsprechende Einstufung und Kennzeichnung auf.

Von den im Labor getesteten 32 Produkten wurden 28 in ein offizielles Beanstandungsverfahren aufgenommen. Die übrigen Produkte waren entweder identische Produkte, von den Herstellern bereits durch neue ersetzt oder zwischenzeitlich aus dem Handel genommen worden. Von diesen 28 Produkten waren 23 wegen einer oder mehreren der in Tabelle 7 zusammengestellten Abweichungen zu beanstanden.

11 Weitere Kontrollpunkte und Feststellungen

11.1 Sicherheitsdatenblatt

Insgesamt wurden 23 der 28 Sicherheitsdatenblätter beanstandet. Die Art und Anzahl der festgestellten Mängel sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Die aus der unvollständigen Einstufung resultierenden Abweichungen im Abschnitt 2 sind hier nicht nochmals aufgeführt (vgl. dazu Tabelle 7).

Bezüglich der weiteren Inhalte ergaben sich jedoch einige, mitunter massive Mängel.

Als besonders problematisch wurde beurteilt, dass bei 14 Produkten in den für den sicheren Umgang relevanten Abschnitten (z.B. 6, 7, 8) keinerlei Hinweise auf die Bildung von Gasen (Wasserstoff und/oder Ammoniak) beim Gebrauch oder bei sonstigem Kontakt mit Wasser vorhanden waren.

Wenig beachtet wurde der Abschnitt 15. Hinweise auf die Bestimmungen bei der Abgabe (kein Verkauf in Selbstbedienung) fehlten bei 9 Produkten, welche für die breite Öffentlichkeit bestimmt waren.

Ebenfalls häufig (bei 7 Produkten) fehlte der Hinweis, dass ein Produkt ausschliesslich für gewerbliche Anwender bestimmt war. Diese Angabe wäre wichtig, da die Produkte nicht über die erforderlichen Verpackungsmerkmale) für die Abgabe an private Anwenderinnen verfügten (kindersicherer Verschluss und tastbarer Gefahrenhinweis).

In formaler Hinsicht waren die Sicherheitsdatenblätter weitgehend konform.

Tabelle 8: Art und Anzahl der Mängel in den 28 überprüften Sicherheitsdatenblättern (SDB)

Abschnitt	Anzahl SDB mit Mängeln	Art der Mängel
allgemein	4	altes / nichtkonformes Format
1	2	Produktbezeichnung nicht übereinstimmend / zuordenbar
	5	Verwendungszweck zu weit (z.B. „Reinigungsmittel“)
	6	keine Mail-Adresse der zuständigen Person
	2	fehlende Notrufnummer
8	7	keine (schweizerischen) MAK-Werte
	1	keine Angaben zum Handschuhmaterial
10	3	Hinweis auf die (heftige) Reaktion mit Wasser fehlt (bei Säurekontakt erwähnt)
15	9	keine Hinweise auf Abgabevorschriften für Chemikalien der Gruppe 2
1 / 15	7	kein Hinweis auf den Verwenderkreis (wo nur für gewerbliche Anwender bestimmt)
diverse (6, 7, 8)	14	keinerlei Hinweise und Massnahmen bezüglich der Bildung von Gasen (Wasserstoff und/oder Ammoniak)

11.2 Verpackung

Die Verpackungen waren nicht zu beanstanden. Bei einigen Produkten musste klargestellt werden, dass sie ausschliesslich an berufliche Anwenderinnen abgegeben werden dürfen, weil ein kindersicherer Verschluss und / oder der tastbare Gefahrenhinweis nicht vorhanden waren (siehe auch oben 11.1, Sicherheitsdatenblatt).

11.3 Meldepflicht

Von den 28 Produkten waren 26 von den Herstellern oder Importeuren ins Produktregister der Anmeldestelle Chemikalien (www.rpc.admin.ch) gemeldet worden. 17 Meldungen waren aus verschiedenen Gründen zu beanstanden (siehe Tabelle 9).

Die Mängel betrafen die Angaben zur Zusammensetzung, zur Einstufung und Kennzeichnung sowie über den Verwenderkreis. Wo Produkte bereits nach CLP/GHS in Verkehr gebracht wurden, fehlten diese Angaben im Produktregister bei rund der Hälfte der betroffenen Reiniger. In drei Fällen konnten die Einträge wegen abweichender Produktbezeichnungen oder mehreren Einträgen mit gleichen Handelsnamen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 9: Beanstandungen bezüglich Meldepflicht ins Produktregister

Kontrollpunkt	Anzahl Produkte mit Mängeln	Art der Mängel
Meldung	2	Produkt nicht gemeldet
Identifikation	3	Produkt / Meldung nicht eindeutig zuordenbar
Rezeptur	7	falsche oder veraltete Angaben zur Zusammensetzung
Einstufung und Kennzeichnung	5	fehlend oder nicht entsprechend SBD/Etikette
	3	Angaben nach GHS nicht ergänzt (betrifft 9 Produkte)
Verwenderkategorie	6	private oder berufliche Anwendung

12 Vollzugsmassnahmen und Reaktionen

12.1 Vollzugsmassnahmen Massnahmen bei unvollständiger Einstufung und Kennzeichnung

Die Hersteller oder Importeure der Produkte wurden aufgefordert, zu den festgestellten Abweichungen bezüglich der Einstufung und Kennzeichnung Stellung zu nehmen (siehe 10).

Bezüglich der weiteren festgestellten Mängel (siehe 11.1 bis 11.3) wurden die Inverkehrbringer aufgefordert, diese zu beheben.

12.2 Reaktionen der Inverkehrbringer

Bei keinem der 21 betroffenen Produkte wurden die Testresultate bezüglich der Bildung entzündlicher Gase und die daraus resultierende Einstufung mit F;R15 bzw. Water-react. in Frage gestellt. Soweit erkennbar, führte kein Inverkehrbringer nachträglich entsprechende eigene Tests bezüglich dieser Eigenschaft durch.

Aufgrund der Resultate der Kontrollkampagne bzw. im Hinblick auf den Aufwand für die erforderlichen Anpassungen entschieden die Inverkehrbringer von 10 Produkten mit teilweise sehr kleinen Umsätzen, diese nicht mehr in Verkehr zu bringen. Sie verzichteten auf die entsprechenden Produkte, ersetzten sie durch solche anderer Hersteller oder stiegen auf weniger gefährliche Produkttypen um.

Nach Abschluss der Kampagne befanden sich 18 der überprüften Produkte auf den Markt, bei welchen die aufgrund der Überprüfung erforderlich gewordenen Anpassungen zur Erreichung der chemikalienrechtlichen Konformität durchgeführt worden waren.

13 Diskussion und Erkenntnisse

Feste Ablaufreiniger auf Basis von Natrium- oder Kaliumhydroxid weisen gefährliche Eigenschaften auf und können bei unsachgemässer Anwendung rasch zu schweren Verätzungen führen. Bei aluminiumhaltigen Mitteln entstehen zusätzliche Risiken durch das Freiwerden von Gasen.

Im Rahmen der vorliegenden Kampagne konnten, soweit erkennbar praktisch alle auf dem schweizerischen Markt erhältlichen Produkte dieser Art, auf ihre chemikalienrechtliche Konformität, erstmalig insbesondere auch im Bereich der physikalischen Gefahren, überprüft werden.

Während die Ätzwirkung auf den Produkten gut gekennzeichnet ist und die entsprechenden Schutzmassnahmen in den Unterlagen wie Sicherheitsdatenblättern oder Gebrauchsanweisungen aufgeführt wurden, fehlten die Hinweise auf die physikalischen Gefahren und die daraus resultierenden Vorsichtsmassnahmen praktisch durchgehend. Die Hersteller scheinen ihre Selbstkontrollpflichten in diesem Bereich nicht im nötigen Umfang wahrgenommen zu haben. So zeigte sich, dass die Gasentwicklung bei keinem einzigen aluminiumhaltigen Produkt getestet worden war. Entsprechend wurde die diesbezügliche Einstufung von keinem Hersteller korrekt durchgeführt.

Bei Produkten, welche bereits nach GHS eingestuft wurden, fehlte in rund der Hälfte der Fälle auch eine Einstufung als korrosiv für Metalle.

Es scheint, dass insbesondere physikalische Gefahrenmerkmale, welche nicht durch automatisierte Berechnungsverfahren ermittelt werden können, bei der Einstufung von Zubereitungen (Gemischen) nur ungenügend berücksichtigt werden. Weitere Kontrollkampagnen in diesem Bereich sind daher angezeigt.

Der im Rahmen der Kampagne gewählte Ansatz, die Produkte selbst zu testen, ohne vorab die Testresultate der Inverkehrbringer anzufordern, erwies sich als effizient, da die Hersteller im Rahmen der Selbstkontrolle keine eigenen Tests durchgeführt hatten. Gleichzeitig ist es jedoch systemwidrig, wenn die Selbstkontrollaufgaben der Hersteller im Rahmen einer Kontrollkampagne schliesslich durch die Vollzugsbehörden wahrgenommen werden. Bei zukünftigen Kampagnen wird das Vorgehen diesbezüglich fallweise ausgewählt und angepasst werden müssen.

Anhänge

- 14. Schema zum Prüfablauf bzgl. Bildung entzündlicher Gase**
- 15. Übersicht Normen und Vorschriften**
- 16. Stoffrichtlinie, RL 67/548/EWG (DSD), Anhang VI – 2.2.3, 2.2.4**
- 17. Prüfmethodeverordnung, VO (EG) 440/2008, Methode A.11.**
- 18. Prüfmethodeverordnung, VO (EG) 440/2008, Methode A.12.**
- 19. CLP, VO (EG) 1272/2008, Anhang I – 2.12 Wasserreaktive Stoffe**
- 20. Orange Book, Manual of Tests and Criteria, 33.4, UN-Test N.5**
- 21. CLP, VO (EG) 1272/2008, Anhang I – 2.2 Entzündbare Gase**
- 22. UN Model Regulations, Class 2**
- 23. CLP, VO (EG) 1272/2008, Anhang I – 2.16 Metallkorrosion**
- 24. Orange Book, Manual of Tests and Criteria, 37.4, UN-Test C.1**

Anhang I

14 Schema zum Prüfablauf bzgl. Bildung entzündlicher Gase

Vorentscheid	Substanz – enthält keine Metalle oder Halbmetalle – zeigt keine Reaktion mit Wasser – ist löslich in Wasser und bildet eine stabile Lösung	→ ja	keine Prüfung nötig
↓ nein			
Prüfung der Gasentwicklungsrates nötig A.12 (EU) UN-Test N.5 (CLP)	Vortests – Schale mit Wasser – auf schwimmendem Filterpapier – Wassertropfen auf Schüttung	→ spontane Entzündung	Water-react. 1
↓ keine spontane Entzündung			
Zwischenresultat	Prüfung der Gasentwicklungsrates: ≥10 l/kg/min ≥20 l/kg/h ≥1 l/kg/h ↓ ↓ ↓ Water-react. 1* Water-react. 2* Water-react. 3* bzw. F;R15*	→ sonst	keine Einstufung
↓			
Entzündbarkeit des Gases	Zusammensetzung des Gases – nötigenfalls Analyse		
↓			
	Genügend Daten vorhanden (zu Stoffen) – Anhang VI CLP – UN-Verzeichnis gefährlicher Güter – Tabellen (z.B. IEC 60079-20-1)	→ nein	experimentelle Prüfung des Gemisches (evtl. nach Herstellung) – A11 (EU) – ISO 1839 (CLP) – ISO 10156 (CLP)
↓ ja			
	Berechnung der Entzündbarkeit – ISO 10156 (CLP)		
↓			
Resultat	Einstufung und Kennzeichnung (EU oder CLP)		

* sofern das Gas entzündbar ist

Anhang II

15 Übersicht Normen und Vorschriften

Einzelne Texte sind in den folgenden Abschnitten noch im Originaltext abgebildet.

Text	Titel	Relevante Inhalte
RL 67/548/EWG Stoffrichtlinie (DSD)	Richtlinie 67/548/EWG des Rates vom 27. Juni 1967 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe	Anhang I - Harmonisierte Einstufung und Kennzeichnung – <i>aufgehoben, siehe VO (EG) 1272/2008, Anhang VI</i> Anhang V - Prüfmethode – <i>aufgehoben, siehe VO (EG) 440/2005, unten</i> Anhang VI - Einstufungsleitfaden – 2.2.3 Hochentzündlich (Gase) – 2.2.4 Leichtentzündlich (Reaktion mit Wasser) – 2.2.6 Sonstige physikalisch-chemische Eigenschaften – 3.2.5 Ätzend – 3.2.8 Sonstige toxische Eigenschaften
VO (EG) 440/2008 Prüfmethode-Verordnung	VERORDNUNG (EG) Nr. 440/2008 DER KOMMISSION vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethode gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)	Methode A.11. – Entzündlichkeit (Gase) Methode A.12. – Entzündlichkeit (Berührung mit Wasser)
VO (EG) 1272/2008 CLP-Verordnung	VERORDNUNG (EG) Nr. 1272/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006	Anhang I – 2.2 Entzündbare Gase – 2.12 Stoffe und Gemische, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln – 2.16 Korrosiv gegenüber Metallen – 3.2 Ätz/Reizwirkung auf die Haut Anhang II – Teil 1, besondere Vorschriften für die Kennzeichnung bestimmter eingestufte Stoffe und Gemische Anhang VI – Harmonisierte Einstufung und Kennzeichnung
ADR	Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Strasse (ADR)	Teil 3 – 3.2 Verzeichnis der gefährlichen Güter

Text	Titel	Relevante Inhalte
UN Model Regulations	UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods - Model Regulations (18th Edition, 2013)	Part 2 - Classification <ul style="list-style-type: none"> - Class 2 Division 2.1, Flammable gases - Class 4 Division 4.3, Substances which in contact with water emit flammable gases - Class 8, Corrosive Substances
Orange Book Manual of Tests and Criteria	UN Recommendations on the TRANSPORT OF DANGEROUS GOODS Manual of Tests and Criteria (5th Edition)	33.4.1.4 <ul style="list-style-type: none"> - Test N.5, Stoffe, die bei Kontakt mit Wasser brennbare Gase entwickeln. 37.4.1.1 <ul style="list-style-type: none"> - Test C.1, Bestimmung der korrosiven Eigenschaften
EN 1839	Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen EN SN 1839:2012	Bestimmung des Explosionsbereiches von Gasen und Dämpfen <ul style="list-style-type: none"> - Prüfvorrichtungen (Rohrverfahren, Bombenverfahren) - Durchführung
ISO 10156	Gase und Gasgemische – Bestimmung der Brennbarkeit und des Oxidationsvermögens zu Auswahl von Ventilausgängen ISO EN SN 10156:2010	Bestimmung der Entzündbarkeit von Gasen und Gasgemischen <ul style="list-style-type: none"> - Prüfverfahren - Berechnungsverfahren - Einstufung nach GHS
IEC 60079	Explosive atmospheres Part 20-1: Material characteristics for gas and vapour classification - Test methods and data IEC EN 60079-20-1:2010	Bestimmung der Explosionsbereiche von Gasen und Dämpfen <ul style="list-style-type: none"> - Prüfverfahren - Tabellenwerte für zahlreiche Stoffe

Anhang II

16 Stoffrichtlinie, RL 67/548/EWG (DSD), Anhang VI – 2.2.3, 2.2.4

Kriterien für hoch- und leichtentzündbare Stoffe und Zubereitungen nach bisherigem EU-Recht.

2.2.3. Hochentzündlich

Stoffe und Zubereitungen werden als hochentzündlich eingestuft und mit dem Gefahrensymbol „F+“ und der Gefahrenbezeichnung „hochentzündlich“ gekennzeichnet, wenn die Prüfergebnisse mit den in Anhang V genannten Kriterien übereinstimmen. Der R-Satz ist nach folgenden Kriterien zuzuordnen:

R 12 Hochentzündlich

- flüssige Stoffe und Zubereitungen, die einen Flammpunkt unter 0 °C und einen Siedepunkt (oder bei einem Siedebereich einen Siedebeginn) von höchstens 35 °C haben;
- gasförmige Stoffe und Zubereitungen, die bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck bei Luftkontakt entzündlich sind.

2.2.4. Leichtentzündlich

Stoffe und Zubereitungen werden als leichtentzündlich eingestuft und mit dem Gefahrensymbol „F“ und der Gefahrenbezeichnung „leichtentzündlich“ gekennzeichnet, wenn die Prüfergebnisse mit den in Anhang V genannten Kriterien übereinstimmen. Die R-Sätze werden nach folgenden Kriterien zugeordnet:

R 11 Leichtentzündlich

- feste Stoffe oder Zubereitungen, die durch kurzzeitige Einwirkung einer Zündquelle leicht entzündet werden können und nach deren Entfernung weiterbrennen oder weiterglimmen;
- flüssige Stoffe und Zubereitungen, die einen Flammpunkt unter 21 °C haben, aber nicht hochentzündlich sind.

R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase

- Stoffe und Zubereitungen, die bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft hochentzündliche Gase in gefährlichen Mengen entwickeln (Mindestmenge 1 l/kg/h).

R 17 Selbstentzündlich an der Luft

- Stoffe und Zubereitungen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ohne Energiezufuhr erhitzen und schließlich entzünden können.

2.2.5. Entzündlich

Stoffe und Zubereitungen werden als entzündlich eingestuft, wenn die Prüfergebnisse mit den in Anhang V genannten Kriterien übereinstimmen. Der R-Satz wird nach den unten aufgeführten Kriterien zugeordnet.

R 10 Entzündlich

- flüssige Stoffe und Zubereitungen, die einen Flammpunkt von mindestens 21 °C und höchstens 55 °C haben.

In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass eine Zubereitung mit einem Flammpunkt von mindestens 21 °C und höchstens 55 °C nicht als entzündlich eingestuft werden muss, wenn sie in keiner Weise die Verbrennung unterhält und beim Umgang mit dieser Zubereitung eine Gefährdung für jedermann ausgeschlossen werden kann.

17 Prüfmethodeverordnung, VO (EG) 440/2008, Methode A.11.

Ermittlung der Entzündlichkeit von Gasen (allgemein, ohne Wasserkontakt)

A.11. ENTZÜNDLICHKEIT (GASE)

1. METHODE

1.1. EINLEITUNG

Mit dieser Methode lässt sich bestimmen, ob Gase in Gemisch mit Luft bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur (etwa 20 °C) einen Explosionsbereich haben. Gemische mit steigender Konzentration des zu prüfenden Gases mit Luft werden einem elektrischen Funken ausgesetzt, und man beobachtet, ob eine Entzündung erfolgt.

1.2. DEFINITION UND EINHEITEN

Der Explosionsbereich ist der Konzentrationsbereich zwischen der unteren und der oberen Explosionsgrenze. Die untere und die obere Explosionsgrenze bezeichnen die beiden Grenzwerte des Brenngasgehaltes im Brenngas/Luft-Gemisch, bei denen eine selbständige Flammenausbreitung von der Zündquelle her gerade nicht mehr auftritt.

1.3. REFERENZSUBSTANZEN

Nicht spezifiziert.

1.4. PRINZIP DER METHODE

Der Gasanteil im Gas/Luft-Gemisch wird stufenweise erhöht und das Gemisch jeweils einem elektrischen Funken ausgesetzt.

1.5. QUALITÄTSKRITERIEN

Nicht spezifiziert.

1.6. BESCHREIBUNG DER METHODE

1.6.1. Gerät

Das Versuchsgefäß ist ein aufrecht stehender Glaszylinder mit einem inneren Durchmesser von mindestens 50 mm und einer Mindesthöhe von 300 mm. Die Zündelektroden befinden sich 60 mm über dem Boden des Zylinders und haben einen Abstand von 3 mm bis 5 mm voneinander. Der Zylinder ist mit einer Druckentlastungsöffnung versehen. Das Gerät ist mit einem Schutzschirm versehen, um Explosionsschäden zu vermeiden.

Ein Induktionsfunken von 0,5 s Dauer, der mittels eines Hochspannungstransformators von 10 bis 15 kV Sekundärspannung (maximale Leistungsaufnahme: 300 W) erzeugt wird, dient als Zündquelle. Ein Beispiel eines geeigneten Gerätes ist in (2) beschrieben.

1.6.2. Versuchsbedingungen

Der Versuch muss bei Raumtemperatur (etwa 20 °C) ausgeführt werden.

1.6.3. Versuchsausführung

Mit Hilfe von Dosierpumpen wird ein Gas/Luft-Gemisch bekannter Konzentration in den Glaszylinder geleitet. Danach wird mit dem Induktionsfunken gezündet und beobachtet, ob sich eine Flamme von der Zündquelle ablöst und selbständig ausbreitet oder nicht. Der Gasanteil wird beginnend bei 1 % Volumenanteil stufenweise um 1 % erhöht, bis eine wie oben beschriebene Entzündung erfolgt.

Wenn die chemische Struktur auf ein nicht entzündbares Gas schließen lässt und die Zusammensetzung des stöchiometrischen Gemisches mit Luft errechnet werden kann, dann brauchen nur Gemische in einem Bereich zwischen 10 % unterhalb und 10 % oberhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung in 1 %-Stufen geprüft zu werden.

2. DATEN

Das Auftreten der Flammenablösung ist die einzige relevante Information zur Bestimmung dieser Eigenschaft.

3. BERICHT

Im Prüfbericht ist, wenn möglich, Folgendes anzugeben:

- genaue Angaben über die Prüfsubstanz (Identität und Verunreinigungen),
- eine Beschreibung des benutzten Gerätes (mit Abmessungen),
- die Temperatur, bei der der Versuch durchgeführt wurde,
- die geprüften Konzentrationen und die erhaltenen Ergebnisse,
- das Versuchsergebnis: nicht entzündbares oder leichtentzündliches Gas,
- wenn das Ergebnis „nicht entzündbar“ lautet, ist der Konzentrationsbereich, über den es in 1 %-Schritten geprüft wurde, anzugeben,
- alle Informationen und Bemerkungen, die für die Interpretation der Ergebnisse von Bedeutung sind.

4. LITERATUR

- (1) NF T 20-041 (Sept. 85). Chemical products for industrial use. Determination of the flammability of gases.
- (2) W. Berthold, D. Conrad, T. Grewer, H. Grosse-Wortmann, T. Redeker und H. Schacke. „Entwicklung einer Standard-Apparatur zur Messung von Explosionsgrenzen“. Chem.-Ing.-Tech., 1984, vol. 56, 2, 126/127.

18 Prüfmethodeverordnung, VO (EG) 440/2008, Methode A.12.

Ermittlung der Entwicklungsgeschwindigkeit von (entzündlichen) Gasen bei Wasserkontakt.

A.12 ENTZÜNDLICHKEIT (BERÜHRUNG MIT WASSER)

1. METHODE

1.1. EINLEITUNG

Diese Prüfmethode kann angewendet werden, um festzustellen, ob die Reaktion eines Stoffes mit Wasser oder feuchter Luft zur Entwicklung gefährlicher Mengen von leichtentzündlichen Gasen führt.

Das Verfahren kann sowohl für feste als auch für flüssige Stoffe angewendet werden. Dieses Verfahren gilt jedoch nicht für Stoffe, die sich bei Berührung mit Luft selbst entzünden.

1.2. DEFINITIONEN UND EINHEITEN

Leichtentzündlich: Stoffe, die bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft leichtentzündliche Gase in gefährlichen Mengen (mindestens 1 l/kg.h) entwickeln.

1.3. PRINZIP DER METHODE

Die Prüfsubstanz wird in der nachfolgend beschriebenen Reihenfolge geprüft; erfolgt auf irgendeiner Stufe eine Entzündung, so ist keine weitere Prüfung mehr notwendig. Wenn bekannt ist, dass die Substanz bei Berührung mit Wasser keine heftige Reaktion zeigt, kann man zu Stufe 4 übergehen (1.3.4).

1.3.1. Stufe 1

Die Prüfsubstanz wird in eine Schale gegeben, die destilliertes Wasser mit einer Temperatur von 20 °C enthält; dabei wird festgestellt, ob sich das hierbei entwickelte Gas entzündet oder nicht.

1.3.2. Stufe 2

Die Prüfsubstanz wird auf ein Filterpapier gegeben, das auf der Oberfläche des Wassers einer mit destilliertem Wasser von 20 °C gefüllten Schale schwimmt; dabei wird festgestellt, ob sich das entwickelte Gas entzündet oder nicht. Das Filterpapier dient nur dazu, die Substanz an der betreffenden Stelle zu halten, wodurch die Möglichkeit einer Entzündung erhöht wird.

1.3.3. Stufe 3

Mit der Prüfsubstanz wird eine kleine Schüttung von etwa 2 cm Höhe und 3 cm Durchmesser hergestellt. Es werden einige Tropfen Wasser auf diese Schüttung gegeben, und es wird festgestellt, ob sich das entwickelte Gas entzündet oder nicht.

1.3.4. Stufe 4

Die Prüfsubstanz wird mit destilliertem Wasser (20 °C) versetzt, und die entwickelte Gasmenge wird über einen Zeitraum von 7 Stunden in Abständen von je einer Stunde gemessen. Ist die Gasentwicklung ungleichmäßig oder nimmt sie nach 7 Stunden noch zu, so ist der Versuchszeitraum bis zu einer Dauer von 5 Tagen zu verlängern. Die Prüfung kann abgebrochen werden, wenn die Gasentwicklungsrate zu irgendeinem Zeitpunkt 1 l/kg.h übersteigt.

1.4. REFERENZSUBSTANZEN

Nicht spezifiziert.

1.5. QUALITÄTSKRITERIEN

Keine Angabe.

1.6. BESCHREIBUNG DER METHODE

1.6.1. Stufe 1

1.6.1.1. Versuchsbedingungen

Der Versuch wird bei Raumtemperatur (etwa 20 °C) ausgeführt.

1.6.1.2. Versuchsausführung

Eine geringe Menge (etwa 2 mm Durchmesser) der Prüfsubstanz wird in eine Schale mit destilliertem Wasser gegeben. Es wird notiert, i) ob sich Gas entwickelt und ii) ob sich das Gas entzündet. Entzündet sich das Gas, so braucht die Substanz nicht weiter geprüft zu werden, da sie als gefährlich zu betrachten ist.

1.6.2. Stufe 2

1.6.2.1. Gerät

Ein Filterpapier wird flach auf die Oberfläche des in ein geeignetes Gefäß gefüllten destillierten Wassers gelegt; als Gefäß kann z. B. eine Abdampfschale mit ca. 100 mm Durchmesser dienen.

1.6.2.2. Versuchsbedingungen

Der Versuch wird bei Raumtemperatur (etwa 20 °C) durchgeführt.

1.6.2.3. Versuchsausführung

Eine geringe Menge (etwa 2 mm Durchmesser) der Prüfsubstanz wird mitten auf das Filterpapier gelegt. Es wird notiert, i) ob sich Gas entwickelt und ii) ob sich das Gas entzündet. Entzündet sich das Gas, so braucht die Substanz nicht weiter geprüft zu werden, da sie als gefährlich zu betrachten ist.

1.6.3. Stufe 3

1.6.3.1. Versuchsbedingungen

Der Versuch wird bei Raumtemperatur (etwa 20 °C) durchgeführt.

1.6.3.2. Versuchsausführung

Mit der Prüfsubstanz wird eine kleine Schüttung von etwa 2 cm Höhe und 3 cm Durchmesser mit einer Vertiefung an der Spitze hergestellt. Man gießt einige Tropfen Wasser in die Vertiefung und notiert, i) ob sich Gas entwickelt und ii) ob sich das Gas entzündet. Entzündet sich das Gas, so braucht die Substanz nicht weiter geprüft zu werden, da sie als gefährlich zu betrachten ist.

1.6.4. Stufe 4

1.6.4.1. Gerät

Die Apparatur wird gemäß der Abbildung aufgebaut.

1.6.4.2. Versuchsbedingungen

Man stellt fest, ob sich in dem Behälter mit der Prüfsubstanz Pulver mit einer Korngröße von < 500 µm befindet. Macht dieses Pulver mehr als insgesamt 1 % (Massenanteil) aus oder ist die Probe zerreibbar, so ist die gesamte Probe vor dem Versuch zu einem Pulver zu mahlen, um eine Zerkleinerung der Teilchen (durch Abrieb) bei Lagerung und Handhabung zu berücksichtigen; andernfalls ist die Substanz im Anlieferungszustand zu verwenden. Der Versuch ist bei Raumtemperatur (etwa 20 °C) und Atmosphärendruck auszuführen.

1.6.4.3. Versuchsausführung

Es werden 10 bis 20 ml Wasser in den Tropftrichter der Apparatur gegeben und 10 g Prüfsubstanz in den Erlenmeyer-Kolben. Die entwickelte Gasmenge kann mit einer beliebigen geeigneten Apparatur gemessen werden. Der Hahn des Tropftrichters wird geöffnet, um das Wasser in den Kolben zu geben; gleichzeitig wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Die entwickelte Gasmenge wird über einen Zeitraum von 7 Stunden in Abständen von je einer Stunde gemessen. Ist die Gasentwicklung in dieser Zeit ungleichmäßig oder nimmt sie nach 7 Stunden noch zu, so ist der Versuchszeitraum bis zu einer Dauer von 5 Tagen zu verlängern. Die Prüfung kann abgebrochen werden, wenn die Entwicklungsrate zu irgendeinem Zeitpunkt 1 l/kg.h übersteigt. Der Versuch ist dreimal auszuführen.

Ist die chemische Zusammensetzung des Gases nicht bekannt, so muss es analysiert werden. Enthält es leichtentzündliche Komponenten und ist nicht bekannt, ob das ganze Gemisch leichtentzündlich ist, so ist ein Gemisch mit gleicher Zusammensetzung herzustellen und nach dem Verfahren A.11 zu prüfen.

2. DATEN

Der Stoff wird als gefährlich betrachtet, wenn es

- auf einer beliebigen Stufe des Prüfverfahrens zu einer Entzündung oder
- zu einer Entwicklung von leichtentzündlichem Gas mit einer Entwicklungsrate von mehr als 1 l/kg.h kommt.

3. BERICHT

Im Prüfbericht ist, wenn möglich, Folgendes anzugeben:

- genaue Angaben über die Prüfsubstanz (Identität und Verunreinigungen),
- Einzelheiten zu einer eventuellen Vorbehandlung der Prüfsubstanz,
- die Versuchsergebnisse (Stufen 1, 2, 3 und 4),
- die chemische Zusammensetzung des entwickelten Gases,
- die Gasentwicklungsrate, wenn Stufe 4 (1.6.4) ausgeführt wird,
- alle zusätzlichen Bemerkungen, die für die Interpretation der Ergebnisse von Bedeutung sind.

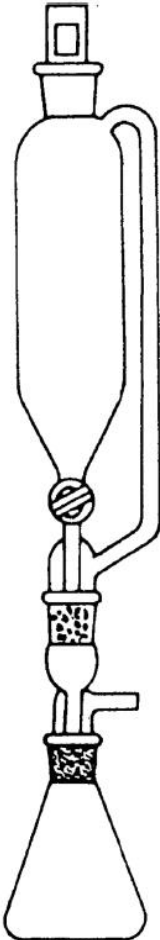
4. LITERATUR

- (1) Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Test and criteria, 1990, United Nations, New York.
- (2) NFT 20-040 (Sept. 85). Chemical products for industrial use. Determination of the flammability of gases formed by the hydrolysis of solid and liquid products.

Anlage

Abbildung

Apparatur



19 CLP, VO (EG) 1272/2008, Anhang I – 2.12 Wasserreaktive Stoffe

Einstufung von Stoffen oder Gemischen, die mit Wasser entzündbare Gase entwickeln.

2.12.2. Einstufungskriterien

- 2.12.2.1. Stoffe oder Gemische, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln, sind anhand der Prüfung N.5 der UN-Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter, Handbuch über Prüfungen und Kriterien, Teil III Unterabschnitt 33.4.1.4, nach Tabelle 2.12.1 in eine der drei Kategorien dieser Klasse einzustufen:

Tabelle 2.12.1

Kriterien für Stoffe oder Gemische, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln

Kategorie	Kriterien
1	Alle Stoffe oder Gemische, die bei Raumtemperatur heftig mit Wasser reagieren, wobei das entwickelte Gas im Allgemeinen dazu neigt, sich spontan zu entzünden, oder die bei Raumtemperatur leicht mit Wasser reagieren, wobei die Entwicklungsrate des entzündbaren Gases mindestens 10 Liter pro Kilogramm des zu prüfenden Stoffes innerhalb einer Minute beträgt
2	Alle Stoffe oder Gemische, die bei Raumtemperatur leicht mit Wasser reagieren, wobei die maximale Entwicklungsrate des entzündbaren Gases mindestens 20 Liter pro Kilogramm des zu prüfenden Stoffes pro Stunde beträgt, und die die Kriterien für Kategorie 1 nicht erfüllen
3	Alle Stoffe oder Gemische, die bei Raumtemperatur langsam mit Wasser reagieren, wobei die maximale Entwicklungsrate des entzündbaren Gases mindestens 1 Liter pro Kilogramm des zu prüfenden Stoffes pro Stunde beträgt, und die die Kriterien für die Kategorien 1 und 2 nicht erfüllen

Hinweis:

Der Stoff oder das Gemisch wird in der physikalischen Form geprüft, in der er/es vorliegt. Muss ein Stoff beispielsweise zum Zwecke der Lieferung oder der Beförderung in einer anderen physikalischen Form vorgelegt werden als der, in der er geprüft wurde und von der angenommen wird, dass sie seine Leistung in einem Einstufungstest wesentlich ändern wird, so muss der Stoff auch in der neuen Form geprüft werden.




- 2.12.2.2. Ein Stoff oder Gemisch ist dann als Stoff oder Gemisch, der/das in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickelt, einzustufen wenn es bei irgendeinem Schritt des Prüfverfahrens zur spontanen Entzündung kommt.

2.12.3. Gefahrenkommunikation

Bei Stoffen oder Gemischen, die die Kriterien für die Einstufung in diese Gefahrenklasse erfüllen, sind die Kennzeichnungselemente gemäß Tabelle 2.12.2 zu verwenden.

Tabelle 2.12.2

Kennzeichnungselemente für Stoffe oder Gemische, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln

Einstufung	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie 3
GHS-Piktogramm			
Signalwort	Gefahr	Gefahr	Achtung
Gefahrenhinweis	H260: In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können	H261: In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase	H261: In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase
Sicherheitshinweise — Prävention	P223 P231 + P232 P280	P223 P231 + P232 P280	P231 + P232 P280
Sicherheitshinweise — Reaktion	P335 + P334 P370 + P378	P335 + P334 P370 + P378	P370 + P378
Sicherheitshinweise — Lagerung	P402 + P404	P402 + P404	P402 + P404

Einstufung	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie 3
Sicherheitshinweise — Entsorgung	P501	P501	P501

2.12.4. *Zusätzliche Hinweise für die Einstufung*

2.12.4.1. Das Einstufungsverfahren für diese Klasse braucht nicht angewandt zu werden,

- a) wenn in der chemischen Struktur des Stoffes oder Gemisches keine Metalle oder Halbmetalle enthalten sind oder
- b) wenn die Erfahrung bei der Herstellung oder Handhabung zeigt, dass der Stoff oder das Gemisch nicht mit Wasser reagiert, so z. B. weil der Stoff mit Wasser hergestellt oder mit Wasser gewaschen wird, oder
- c) wenn der Stoff oder das Gemisch bekanntermaßen in Wasser löslich ist und ein stabiles Gemisch bildet.

20 Orange Book, Manual of Tests and Criteria, 33.4, UN-Test N.5

Ermittlung der Entwicklungsgeschwindigkeit von (entzündlichen) Gasen bei Wasserkontakt für Gefahrgut und nach GHS/CLP.

33.4 Division 4.3

33.4.1 *Substances which in contact with water emit flammable gases*

33.4.1.1 *Purpose*

33.4.1.1.1 This section of the Manual presents the United Nations scheme for the classification of substances of Division 4.3 which in contact with water emit flammable gases (see section 2.4.4 of the Model Regulations). The text should be used in conjunction with the classification principles given in sub-sections 2.4.4.2 and 2.4.4.3 of the Model Regulations, together with the test prescription given here in 33.4.1.4.

33.4.1.1.2 The test procedure is intended to determine whether the reaction of a substance with water leads to the development of a dangerous amount of gases which may be flammable.

33.4.1.1.3 The test procedures outlined here adequately assess the relative hazard of substances liable to emit flammable gases on contact with water (sometimes referred to as water reactive substances in the Model Regulations) so that an appropriate classification for transport can be made.

33.4.1.2 *Scope*

33.4.1.2.1 New products offered for transport should be subjected to the classification procedures as set out in sub-sections 2.4.4.2 and 2.4.4.3 of the Model Regulations. The classification procedure should be undertaken before a new product is offered for transport.

33.4.1.3 *Classification procedure for substances which in contact with water emit flammable gases*

33.4.1.3.1 The test method can be applied to solid and liquid substances. In case a pyrophoric substance is tested, the test should be executed under nitrogen atmosphere. The substance should be tested in its commercial form at ambient temperature (20 °C) by bringing it into contact with water. If during any stage of the test the gas emitted ignites then no further testing is necessary and the substance should be assigned to Division 4.3. If spontaneous ignition of the emitted gas does not occur then the final stage of the test should be performed to determine the rate of emission of flammable gas. The recommended test method, with possible results, is given here in 33.4.1.4. Whether a substance is a water-reactive substance of Division 4.3 and, if so, whether packing group I, II or III should be assigned is decided on the basis of the test result.

33.4.1.4 *Test N.5: Test method for substances which in contact with water emit flammable gases*

33.4.1.4.1 Introduction

The ability of a substance to emit flammable gases on contact with water is tested by bringing it into contact with water under a variety of conditions.

33.4.1.4.2 Apparatus and materials

No special laboratory apparatus is required.

33.4.1.4.3 Procedure

33.4.1.4.3.1 The substance should be tested according to the procedures described below; if spontaneous ignition occurs at any stage then no further testing is necessary. If it is known that the substance does not react violently with water then proceed to 33.4.1.4.3.5.

33.4.1.4.3.2 A small quantity (approximately 2 mm diameter) of the test substance should be placed in a trough of distilled water at 20 °C. It is noted:

- (a) Whether any gas is evolved; and
- (b) If spontaneous ignition of the gas occurs.

33.4.1.4.3.3 A small quantity of the test substance (approximately 2 mm diameter) should be placed on the centre of a filter paper which is floated flat on the surface of distilled water at 20 °C in a suitable vessel, e.g. a 100 mm diameter evaporating dish. The filter paper is to keep the substance in one place, under which condition the likelihood of spontaneous ignition of any gas is greatest. It is noted:

- (a) Whether any gas is evolved; and
- (b) If spontaneous ignition of the gas occurs.

33.4.1.4.3.4 The test substance should be made into a pile approximately 20 mm high and 30 mm diameter with a hollow in the top. A few drops of water are added to the hollow. It is noted whether:

- (a) Any gas is evolved; and
- (b) If spontaneous ignition of the gas occurs.

33.4.1.4.3.5 For solids, the package should be inspected for any particles of less than 500 µm diameter. If that powder constitutes more than 1% (mass) of the total, or if the substance is friable, then the whole of the sample should be ground to a powder before testing to allow for a reduction in particle size during handling and transport. Otherwise, as for liquids, the substance should be tested in its commercial state. This test should be performed three times at ambient temperature (20 °C) and atmospheric pressure. Water is put into the dropping funnel and enough of the substance (up to a maximum mass of 25 g) to produce between 100 ml and 250 ml of gas is weighed and placed in a conical flask. The tap of the dropping funnel is opened to let the water into the conical flask and a stop watch is started. The volume of gas evolved is measured by any suitable means. The time taken for all the gas to be evolved is noted and where possible, intermediate readings are taken. The rate of evolution of gas is calculated over 7 hours at 1 hour intervals. If the rate of evolution is erratic or is increasing after 7 hours, the measuring time should be extended to a maximum time of 5 days. The five day test may be stopped if the rate of evolution becomes steady or continually decreases and sufficient data has been established to assign a packing group to the substance or to determine that the substance should not be classified in Division 4.3. If the chemical identity of the gas is unknown, the gas should be tested for flammability.

33.4.1.4.4 Test criteria and method of assessing results

33.4.1.4.4.1 A substance should be classified in Division 4.3 if:

- (a) Spontaneous ignition takes place in any step of the test procedure; or
- (b) There is an evolution of a flammable gas at a rate greater than 1 litre per kilogram of the substance per hour.

33.4.1.4.4.2 Packing group I should be assigned to any substance which reacts vigorously with water at ambient temperatures and generally demonstrates a tendency for the gas produced to ignite spontaneously, or which reacts readily with water at ambient temperatures such that the rate of evolution of flammable gas is equal to or greater than 10 litres per kilogram of substance over any one minute period.

33.4.1.4.4.3 Packing group II should be assigned to any substance which reacts readily with water at ambient temperatures such that the maximum rate of evolution of flammable gas is equal to or greater than 20 litres per kilogram of substance per hour, and which does not meet the criteria for packing group I.

33.4.1.4.4.4 Packing group III should be assigned to any substance which reacts slowly with water at ambient temperatures such that the maximum rate of evolution of flammable gas is greater than 1 litre per kilogram of substance per hour, and which does not meet the criteria for packing groups I or II.

33.4.1.4.5 Examples of results

Substance	Rate of gas emission (litre/kg.h)	Spontaneous ignition of gas (yes/no)	Result
Manganese ethylene bis (dithiocarbamate) complex with zinc salt 88% (Mancozeb)	0	Not applicable	Not 4.3

21 CLP, VO (EG) 1272/2008, Anhang I – 2.2 Entzündbare Gase

GHS/CLP-Kriterien für die Einstufung entzündlicher Gase (allgemein, ohne Wasserkontakt).

2.2. Entzündbare Gase (einschließlich chemisch instabile Gase)

2.2.1. Begriffsbestimmungen

2.2.1.1. *Entzündbares Gas*: Gas oder Gasgemisch, das in Luft bei 20 °C und einem Standarddruck von 101,3 kPa einen Explosionsbereich hat.

2.2.1.2. *Chemisch instabiles Gas*: entzündbares Gas, das auch in Abwesenheit von Luft oder Sauerstoff explosionsartig reagieren kann.

2.2.2. Einstufungskriterien

2.2.2.1. Ein entzündbares Gas ist nach Tabelle 2.2.1 in diese Klasse einzustufen:

Tabelle 2.2.1
Kriterien für entzündbare Gase

Kategorie	Kriterien
1	Gase, die bei 20 °C und einem Standarddruck von 101,3 kPa: a) entzündbar sind, wenn sie im Gemisch mit Luft mit einem Volumenanteil von 13 % oder weniger vorliegen oder b) in Luft einen Explosionsbereich von mindestens 12 Prozentpunkten haben, unabhängig von der unteren Explosionsgrenze.
2	Nicht in Kategorie 1 fallende Gase, die im Gemisch mit Luft einen Explosionsbereich bei 20 °C und einem Standarddruck von 101,3 kPa aufweisen.

Hinweis:

Aerosole sind nicht als entzündbare Gase einzustufen; siehe Kapitel 2.3.

2.2.2.2. Ein entzündbares Gas, das auch chemisch instabil ist, ist anhand der in Teil III der UN RIDG, Handbuch über Prüfungen und Kriterien, beschriebenen Methoden nach der folgenden Tabelle zusätzlich in eine der beiden Kategorien für chemisch instabile Gase einzustufen:

Tabelle 2.2.2
Kriterien für chemisch instabile Gase


Kategorie	Kriterien
A	Entzündbare Gase, die bei 20 °C und einem Standarddruck von 101,3 kPa chemisch instabil sind
B	Entzündbare Gase, die bei mehr als 20 °C und/oder einem Druck von mehr als 101,3 kPa chemisch instabil sind

2.2.3. Gefahrenkommunikation

Bei Stoffen und Gemischen, die die Kriterien für die Einstufung in diese Gefahrenklasse erfüllen, sind die Kennzeichnungselemente gemäß Tabelle 2.2.3 zu verwenden.

Tabelle 2.2.3

Kennzeichnungselemente für entzündbare Gase (einschließlich chemisch instabile Gase)

Einstufung	Entzündbares Gas		Chemisch instabiles Gas	
	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie A	Kategorie B
GHS-Piktogramm		Kein Piktogramm	Kein zusätzliches Piktogramm	Kein zusätzliches Piktogramm
Signalwort	Gefahr	Achtung	Kein zusätzliches Signalwort	Kein zusätzliches Signalwort
Gefahrenhinweis	H220: Extrem entzündbares Gas	H221: Entzündbares Gas	H230: Kann auch in Abwesenheit von Luft explosionsartig reagieren	H231: Kann auch in Abwesenheit von Luft bei erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur explosionsartig reagieren
Sicherheitshinweise — Prävention	P210	P210	P202	P202
Sicherheitshinweise — Reaktion	P377 P381	P377 P381		
Sicherheitshinweise — Lagerung	P403	P403		
Sicherheitshinweise — Entsorgung				

Das Einstufungsverfahren ist gemäß der nachstehenden Entscheidungslogik festgelegt (siehe Abbildungen 2.2.1 bis 2.2.2).

Abbildung 2.2.1
Entzündbare Gase

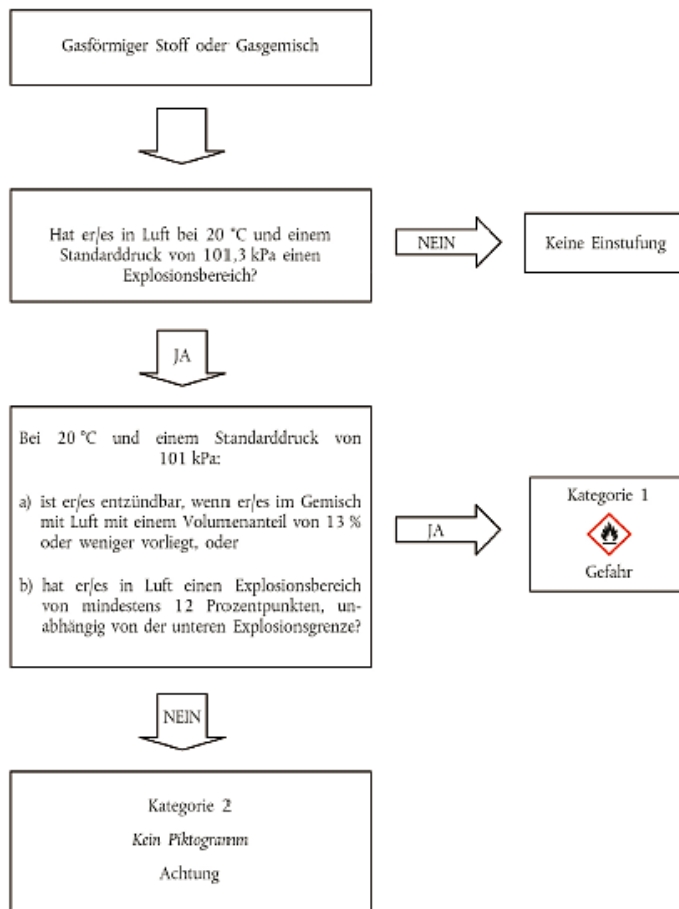
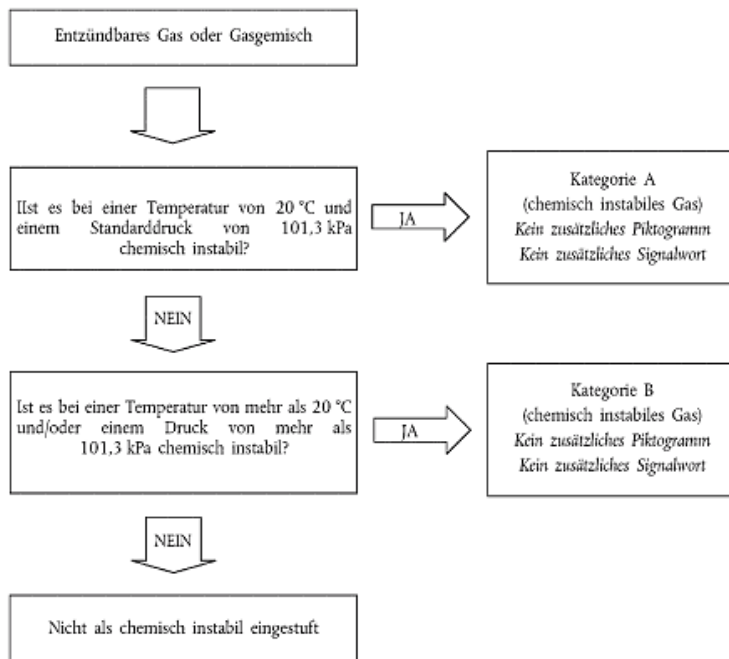


Abbildung 2.2.2
Chemisch instabile Gase



2.2.4. Zusätzliche Hinweise für die Einstufung

2.2.4.1. Die Entzündbarkeit ist durch Prüfungen zu ermitteln oder, sofern bei Gemischen genügend Daten vorliegen, durch Berechnung nach den von der ISO verabschiedeten Verfahren (vgl. ISO 10156 in der aktuellen Ausgabe ‚Gase und Gasgemische — Bestimmung der Brennbarkeit und des Oxidationsvermögens zur Auswahl von Ventilausgängen‘). Reicht die Datenlage für die Anwendung dieser Verfahren nicht aus, kann das Prüfverfahren nach EN 1839 in der aktuellen Ausgabe (Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen) angewandt werden.

2.2.4.2. Chemische Instabilität ist gemäß der in Teil III der UN RTDG, Handbuch über Prüfungen und Kriterien, beschriebenen Methode zu bestimmen. Wenn die Berechnungen gemäß der aktuellen Ausgabe der ISO 10156 zeigen, dass ein Gasgemisch nicht entzündbar ist, ist die Durchführung der Prüfungen zur Ermittlung der chemischen Instabilität für Einstufungszwecke nicht erforderlich.

22 UN Model Regulations, Class 2

GHS/CLP-Kriterien für die Einstufung entzündlicher Gase (allgemein, ohne Wasserkontakt).

CHAPTER 2.2

CLASS 2 - GASES

2.2.1 Definitions and general provisions

2.2.1.1 A gas is a substance which:

- (a) At 50 °C has a vapour pressure greater than 300 kPa; or
- (b) Is completely gaseous at 20 °C at a standard pressure of 101.3 kPa.

2.2.1.2 The transport condition of a gas is described according to its physical state as:

- (a) *Compressed gas* – a gas which when packaged under pressure for transport is entirely gaseous at -50 °C; this category includes all gases with a critical temperature less than or equal to -50 °C;
- (b) *Liquefied gas* – a gas which when packaged under pressure for transport is partially liquid at temperatures above -50 °C. A distinction is made between:
 - High pressure liquefied gas* – a gas with a critical temperature between -50 °C and +65 °C, and
 - Low pressure liquefied gas* – a gas with a critical temperature above +65 °C;
- (c) *Refrigerated liquefied gas* – a gas which when packaged for transport is made partially liquid because of its low temperature; or
- (d) *Dissolved gas* – a gas which when packaged under pressure for transport is dissolved in a liquid phase solvent;
- (e) *Adsorbed gas* – a gas which when packaged for transport is adsorbed onto a solid porous material resulting in an internal receptacle pressure of less than 101.3 kPa at 20 °C and less than 300 kPa at 50 °C.

2.2.1.3 The class comprises compressed gases, liquefied gases, dissolved gases, refrigerated liquefied gases, mixtures of one or more gases with one or more vapours of substances of other classes, articles charged with a gas and aerosols.

2.2.2 Divisions

2.2.2.1 Substances of Class 2 are assigned to one of three divisions based on the primary hazard of the gas during transport.

NOTE: For UN 1950 AEROSOLS, see also the criteria in special provision 63 and for UN 2037 RECEPTACLES, SMALL, CONTAINING GAS (GAS CARTRIDGES) see also special provision 303.

(a) Division 2.1 *Flammable gases*

Gases which at 20 °C and a standard pressure of 101.3 kPa:

- (i) are ignitable when in a mixture of 13 per cent or less by volume with air; or

- (ii) have a flammable range with air of at least 12 percentage points regardless of the lower flammable limit. Flammability shall be determined by tests or by calculation in accordance with methods adopted by ISO (see ISO 10156:2010). Where insufficient data are available to use these methods, tests by a comparable method recognized by a national competent authority may be used;

(b) Division 2.2 *Non-flammable, non-toxic gases*

Gases which:

- (i) are asphyxiant - gases which dilute or replace the oxygen normally in the atmosphere; or
- (ii) are oxidizing - gases which may, generally by providing oxygen, cause or contribute to the combustion of other material more than air does; or
- (iii) do not come under the other divisions;

NOTE: In 2.2.2.1 (b) (ii), "gases which cause or contribute to the combustion of other material more than air does" means pure gases or gas mixtures with an oxidizing power greater than 23.5% as determined by a method specified in ISO 10156:2010.

(c) Division 2.3 *Toxic gases*

Gases which:

- (i) are known to be so toxic or corrosive to humans as to pose a hazard to health; or
- (ii) are presumed to be toxic or corrosive to humans because they have an LC₅₀ value (as defined in 2.6.2.1) equal to or less than 5 000 ml/m³ (ppm).

NOTE: Gases meeting the above criteria owing to their corrosivity are to be classified as toxic with a subsidiary corrosive risk.

2.2.2.2 Gases and gas mixtures with hazards associated with more than one division take the following precedence:

- (a) Division 2.3 takes precedence over all other divisions;
- (b) Division 2.1 takes precedence over Division 2.2.

2.2.2.3 Gases of Division 2.2 are not subject to these Regulations if they are transported at a pressure of less than 200 kPa at 20 °C and are not liquefied or refrigerated liquefied gases.

2.2.2.4 Gases of Division 2.2 are not subject to these Regulations when contained in the following:

- Foodstuffs, including carbonated beverages (except UN 1950);
- Balls intended for use in sports;
- Tyres (except for air transport); or
- Light bulbs provided they are packaged so that the projectile effects of any rupture of the bulb will be contained within the package.

2.2.3 Mixtures of gases

Gas mixtures are to be classified in one of the three divisions (including vapours of substances from other classes) by applying the following procedures:

- (a) Flammability shall be determined by tests or by calculation in accordance with methods adopted by ISO (see ISO 10156:2010). Where insufficient data are available to use these methods, tests by a comparable method recognized by a national competent authority may be used;
- (b) The level of toxicity is determined either by tests to measure the LC₅₀ value (as defined in 2.6.2.1) or by a calculation method using the following formula:

$$LC_{50} \text{ Toxic(mixture)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{f_i}{T_i}}$$

where: f_i = mole fraction of the i^{th} component substance of the mixture

T_i = Toxicity index of the i^{th} component substance of the mixture
(the T_i equals the LC₅₀ value when available).

When LC₅₀ values are unknown the toxicity index is determined by using the lowest LC₅₀ value of substances of similar physiological and chemical effects, or through testing if this is the only practical possibility;

- (c) A gas mixture has a subsidiary risk of corrosivity when the mixture is known by human experience to be destructive to the skin, eyes or mucous membranes or when the LC₅₀ value of the corrosive components of the mixture is equal to or less than 5 000 ml/m³ (ppm) when the LC₅₀ is calculated by the formula:

$$LC_{50} \text{ Corrosive(mixture)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{f_{ci}}{T_{ci}}}$$

where: f_{ci} = mole fraction of the i^{th} corrosive component substance of the mixture

T_{ci} = Toxicity index of the i^{th} corrosive component substance of the mixture
(the T_{ci} equals the LC₅₀ value when available);

- (d) Oxidizing ability is determined either by tests or by calculation methods adopted by ISO (see the Note in 2.2.2.1 (b) and ISO 10156:2010).

23 CLP, VO (EG) 1272/2008, Anhang I – 2.16 Metallkorrosion

2.16. **Korrosiv** gegenüber Metallen

2.16.1. **Begriffsbestimmung**

Gegenüber Metallen korrosive Stoffe oder Gemische: Stoffe oder Gemische, die auf Metalle chemisch einwirken und sie beschädigen oder sogar zerstören.

2.16.2. **Einstufungskriterien**

2.16.2.1. Stoffe oder Gemische, die gegenüber Metallen korrosiv sind, oder Gemische sind anhand der Prüfung der UN-Empfehlungen über die Beförderung gefährlicher Güter, Handbuch für Prüfungen und Kriterien, Teil III Abschnitt 37 Unterabschnitt 37.4, nach der Tabelle 2.16.1 in eine einzige Kategorie dieser Klasse einzustufen:

Tabelle 2.16.1

Kriterien für Stoffe und Gemische, die gegenüber Metallen korrosiv sind

Kategorie	Kriterien
1	Bei Prüfung an beiden Werkstoffen übersteigt bei einer Prüftemperatur von 55 °C die Korrosionsrate auf Stahl- oder Aluminiumoberflächen 6,25 mm pro Jahr.

Hinweis:


Ergibt bereits die erste Prüfung an Stahl oder an Aluminium, dass der geprüfte Stoff oder das geprüfte Gemisch korrodierend wirkt, ist keine weitere Prüfung an dem anderen Metall erforderlich.

2.16.3. **Gefahrenkommunikation**

Bei Stoffen und Gemischen, die die Kriterien für die Einstufung in diese Gefahrenklasse erfüllen, sind die Kennzeichnungselemente gemäß Tabelle 2.16.2 zu verwenden.

Tabelle 2.16.2

Kennzeichnungselemente für Stoffe und Gemische, die gegenüber Metallen korrosiv sind

Einstufung	Kategorie 1
GHS-Piktogramm	
Signalwort	Achtung
Gefahrenhinweis	H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein
Sicherheitshinweise — Prävention	P234
Sicherheitshinweise — Reaktion	P390
Sicherheitshinweise — Lagerung	P406
Sicherheitshinweise — Entsorgung	

2.16.4. **Zusätzliche Hinweise für die Einstufung**

2.16.4.1. Die Korrosionsrate kann nach dem Prüfverfahren der UN-Empfehlungen über die Beförderung gefährlicher Güter, Handbuch für Prüfungen und Kriterien, Teil III Unterabschnitt 37.4, gemessen werden. Die Versuchsproben müssen aus folgendem Material bestehen:

- a) zur Prüfung von Stahl aus den Stahltypen
 - S235JR+CR (1.0037 bzw. St 37-2),
 - S275J2G3+CR (1.0144 bzw. St 44-3), ISO 3574 in der aktuellen Ausgabe, Unified Numbering System (UNS) G 10200 oder SAE 1020;
- b) zur Prüfung von Aluminium aus den unbeschichteten Typen 7075-T6 oder AZ5GU-T6.

24 Orange Book, Manual of Tests and Criteria, 37.4, UN-Test C.1

SECTION 37

CLASSIFICATION PROCEDURES, TEST METHODS AND CRITERIA RELATING TO SUBSTANCES OF CLASS 8

37.1 Purpose

37.1.1 This section presents the United Nations scheme for the classification of **corrosive** substances of Class 8 (see sections 2.8.1 and 2.8.2 of the Model Regulations). The test method for corrosion is given in sub-section 37.4 of this Manual. The method for determining corrosion to skin is provided in OECD Guideline 404 and the criteria are provided in Chapter 2.8 of the Model Regulations. If a substance is shown to be corrosive to skin, then it is not necessary to conduct the tests for metal corrosion for the purposes of classification.

37.2 Scope

37.2.1 New products offered for transport shall be subjected to the classification procedures as set out in paragraph 2.8.2.5 (c) (ii) of the Model Regulations unless it is impracticable (e.g. because of the physical properties) to perform the tests. Substances which cannot be tested shall be classified by analogy with existing entries. The classification procedure shall be undertaken before a new product is offered for transport.

37.3 Classification procedure

The following test procedures are designed to assess the corrosion hazard for an appropriate classification for transport.

37.4 Test methods for corrosion to metals

37.4.1 Introduction

37.4.1.1 Test C.1: Test for determining the corrosive properties of liquids and solids that may become liquid during transport as dangerous goods of Class 8, packing group III.

37.4.1.2 Apparatus and material

For exposure to the medium being classified the specimens shall consist of 2 mm thick plates and shall be made of the following materials:

- Aluminium, non-clad types 7075-T6 or AZ5GU-T6 and
- Steel type, S235JR+CR (1.0037 resp. St 37-2), S275J2G3+CR (1.0144 resp. St 44-3), ISO 3574, Unified Numbering System (UNS) G10200 or SAE 1020 (see Figure 37.4.1).

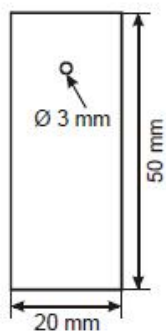


Figure 37.4.1: SPECIMEN

At least 3 sets of specimens shall be used for each metal (aluminium, steel). A cup-like reaction receptacle (of glass or PTFE) as shown in Figure 37.4.2 with three necks of suitable size (e.g. NS92/32 as well as one neck NS14) to accommodate the specimen as illustrated in Figure 37.4.1 and a fourth neck of sufficient size to accommodate a reflux condenser shall be used. The entrance of air into the receptacle shall be ensured. Aluminium and steel specimens shall be tested in different reaction receptacles. To prevent liquid loss a reflux condenser shall be attached (see Figure 37.4.2).



Figure 37.4.2: EXPOSURE RECEPTACLE WITH REFLUX CONDENSER

In order to carry out the test, the substance being classified shall have a minimum volume of 1.5 l to ensure enough reactive agent during the whole exposure time. Very long testing periods without changing the solution will sometimes give negative results. To get correct results and to avoid re-testing, the following items should be taken into account:

- (a) Fresh solutions shall be provided during the course of the test;
- (b) The volume should be large enough to avoid any appreciable change in its corrosivity during the test;

NOTE: If problems are expected, the composition should be checked by analysis at the end of the test to determine the extent of change in composition, such as might result from evaporation or depletion.

37.4.1.3 Procedure

Metal sheets shall be polished with grinding paper of 120 grit. After removing the grinding remainings with alcohol in an ultrasound bath and degreasing with acetone, the metal specimens shall be weighed out to ± 0.0002 g. No chemical surface preparation (pickling, etching etc.) shall be performed to prevent surface "irritations" (inhibition, passivation). Specimens shall be fixed inside the receptacle by non-extruded PTFE-threads. Metal wire shall not be used. The test with the so prepared metals shall be initiated the same day to prevent reformation of oxide layer unless appropriate measures are taken to preserve the samples for further testing. For each test one metal specimen shall be dipped into the solution, another one only half way and a third one shall hang in the gas phase. The distance between the upper edge of the completely inserted specimen and the surface of the liquid shall be 10 mm. Losses of liquid shall be avoided.

The test temperature of $55 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ shall be maintained throughout the test including the vapour phase as well.

Sheets shall be exposed at these stable conditions for at least one week (168 ± 1 hour).

After finishing the test, the metal specimens shall be rinsed off and cleaned with a brush with synthetic or natural bristles (no metal). For non-mechanically removable remainings (adherent corrosion product or depositions) inhibited pickling solutions should be used. In those cases an unexposed reference specimen needs to be treated in the same manner (time, temperature, concentration, surface preparation) to determine the mass loss caused by the pickling solution. This value needs to be subtracted before evaluating the corrosion rate. After final cleaning with alcohol and acetone in an ultrasound bath, and once dry, the metal samples shall be weighed. The resulting mass under consideration of the specific mass of the metal leads to the corrosion rate.

37.4.1.4 *Test criteria and method of assessing results*

Two types of corrosion behaviour need to be distinguished.

37.4.1.4.1 Test evaluation at uniform corrosion

In case of uniform corrosion attack the mass loss of the most corroded sample shall be used. The test is considered positive if for any specimen the mass loss on the metal specimen is more than the amount stated in the following table:

Table 37.4.1.4.1: Minimum mass loss of specimens after different exposure times

exposure time	mass loss
7 days	13.5 %
14 days	26.5 %
21 days	39.2 %
28 days	51.5 %

NOTE: These values are calculated based on a 6.25 mm/year corrosion rate.

37.4.1.4.2 Test evaluation at localised corrosion

When localised corrosion occurs besides or instead of uniform corrosion attack of surface, the depth of the deepest hole respectively the strongest thickness reduction will be added or only be used to determine the intrusion. If the deepest intrusion (to be determined metallographically) exceeds the values shown in the following table, the result is considered positive.

Table 37.4.1.4.2: Minimum intrusion depths after exposure time

exposure time	min. intrusion depth
7 days	120 µm
14 days	240 µm
21 days	360 µm
28 days	480 µm

Anhang III

25 Tabelle mit Resultaten

Tabelle 10: Übersicht über alle Proben und Resultate

Probe Nr.	alkalische Bestandteile (gemäss SDB)	Aluminium	Nitrat	entzündbar Vortest	rasch reagierend	Gasrate l/kg/h	H2 % UEG	NH3 %	andere %	System Kennz.	Beurteilung Wasserreaktivität	Zusatz R14/EUH014	Beurteilung Korrosion
1	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>1	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
2	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	3.6	>UEG			GHS	Water-react. 3	empfohlen	Met. Corr. 1
3	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			GHS	Water-react. 3	empfohlen	Met. Corr. 1
4	NaOH	pos.	neg.	ja	nein	4.5	>UEG			GHS	Water-react. 3	empfohlen	Met. Corr. 1
5	K ₂ CO ₃	pos.	neg.	ja	nein	0.8	18% UEG			DSD	nein	nein	nein
6	NaOH	neg.	neg.	n.a.	n.a.	n.b.	n.a.	n.a.	n.a.	SoKeV	nein	nein	(ja)
7	1% NaOH, 90% Na ₂ CO ₃	pos.	pos.	ja	ja	>1	16% UEG	12		DSD	F;R15	empfohlen	nein
8	KOH, Triethanolamin	neg.	neg.	n.a.	n.a.	n.b.	n.a.	n.a.	n.a.	DSD	nein	nein	(ja)
9	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
10	NaOH	neg.	neg.	n.a.	n.a.	n.b.	n.a.	n.a.	n.a.	GHS	nein	nein	Met. Corr. 1
11	50% NaOH, 20% Na ₂ CO ₃	pos.	pos.	ja	ja	3.6	>UEG	29		DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
12	50% NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
13	1% NaOH, 90% Na ₂ CO ₃	pos.	pos.	ja	nein	3.7	14% UEG	3		DSD	F;R15	empfohlen	nein
14	50% NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG	16		DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
15	30% NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
16	NaOH	neg.	neg.	n.a.	n.a.	n.b.	n.a.	n.a.	n.a.	GHS	nein	nein	Met. Corr. 1
17	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
18	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
19	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			GHS	Water-react. 3	empfohlen	Met. Corr. 1
20	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			GHS	Water-react. 3	empfohlen	Met. Corr. 1
21	NaOH	neg.	neg.	n.a.	n.a.	n.b.	n.a.	n.a.	n.a.	DSD	nein	nein	(ja)
22	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD/GHS	Water-react. 3	empfohlen	Met. Corr. 1
23	50% NaOH	pos.	pos.	ja	nein	2	>UEG	65	23% MeOH	DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
24	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG	4		DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
25	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG	1		DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
26	NaOH, NH ₄ , SO ₄	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG	14		DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
27	50% NaOH, Chlorid	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
28	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
29	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			GHS	Water-react. 3	empfohlen	Met. Corr. 1
30	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)
31	NaOH	neg.	neg.	n.a.	n.a.	n.b.	n.a.	n.a.	n.a.	GG	nein	nein	(ja)
32	NaOH	pos.	neg.	ja	ja	>5	>UEG			DSD	F;R15	empfohlen	(ja)

Erläuterungen zu den Ergebnissen (Spalten)

Spalte	Erläuterungen
Aluminium	Ergebnis der qualitativen Untersuchung auf den Gehalt an Aluminium (DC-Nachweis)
Nitrat	Ergebnis der qualitativen Untersuchung auf den Gehalt an Nitrat (nasschemischer Nachweis)
entzündbar Vortest	Zusätzliche Prüfung der Gase im Rahmen der Vortests auf Entzündbarkeit mit einer Zündquelle (Gasflamme). Hinweis: Bei keiner der Proben kam es zur Selbstentzündung im Sinn der Testmethode N.5 bzw. A.12
raschreagierend	Beurteilung der Gasentwicklungsgeschwindigkeit kurz nach Wasserzugabe. Als „raschreagierend“ wurden Proben mit einer max. Geschwindigkeit von >10 l/kg/min beurteilt
Gasrate (l/kg/h)	Während des Tests insgesamt erzeugte Gasmenge.
H ₂ (% UEG)	Wasserstoff im aufgefangenen Gas in Prozent der unteren Explosionsgrenze (UEG ist 4 Volumenprozent)
NH ₃ (%)	Anteil Ammoniak im aufgefangenen Gas (Volumenprozent)
andere (%)	Weitere identifizierte Stoffe im aufgefangenen Gas (Volumenprozent)
System Kennzeichnung	System der Kennzeichnung auf dem erhobenen Produkt: DSD: RL 67/548/EWG (Stoffrichtlinie) GHS: VO (EG) 1272/2008 (CLP) SoKeV: Sonderkennzeichnungs-Verordnung (alte Giftgesetzgebung)
Beurteilung Wasserreaktivität	Einstufung bezüglich der Bildung hochentzündlicher Gase bei Kontakt mit Wasser im jeweiligen Einstufungs- und Kennzeichnungssystem aufgrund der Testresultate (vgl. oben). Die Einstufung mit Water-react. 3 im GHS-System stellt eine „Minimaleinstufung“ dar. Aufgrund der Testresultate wären teilweise auch Einstufungen in die strengen Kategorien möglich (vgl. Diskussion der Resultate).
Beurteilung Korrosion	Alle Produkte mit mehr als 5 % Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid wurden als metallkorrosiv beurteilt (Met. Corr. 1). Für die Proben, die nach bisherigem EU-System eingestuft und gekennzeichnet waren, ist diese Einstufung nicht relevant. Für sie ist die Beurteilung in Klammern gesetzt: (ja)
R14/EUH014	Aufgrund der heftigen Reaktionen in den Vortests wird der Hinweis („Reagiert heftig mit Wasser“) grundsätzlich für alle aluminiumhaltigen Produkte empfohlen.