

20.01.2022 Helpdesk-Veranstaltung: REACH – Aktuelles zum SDS

Von Aggregatzustand bis Zündtemperatur: Physikalisch-chemische Eigenschaften in Abschnitt 9 des Sicherheitsdatenblatts

Dr. Cordula Wilrich
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Abteilung 2 Chemische Sicherheitstechnik

Vorab: Wozu brauchen wir Daten zu physikalisch-chemischen Eigenschaften?

- wichtig für Charakterisierung des Stoffs bzw. Gemischs
- wichtig im Hinblick auf Brand- und Explosionsgefährdungen
 - z.B. Flammpunkt, Zündtemperatur ...
- aber auch wichtig im Hinblick auf Gesundheits- und Umweltgefahren
 - z.B. Siedepunkt / Dampfdruck zur Abschätzung der Freisetzung (Exposition)
 - z.B. kinematische Viskosität für die Einstufung Aspirationsgefahr
 - z.B. Verteilungskoeffizient für Umweltgefahren (aquatische Toxizität)
 - ...
- **gute Daten**
 - **machen die Einstufung plausibel**
 - **sind wichtig für die Gefährdungsbeurteilung**
 - **sollten in Abschnitt 9 des Sicherheitsdatenblatts zu finden sein**

Warum sprechen wir ausgerechnet jetzt über Abschnitt 9 des SDS?

Anforderungen an den Ersteller des SDS für Abschnitt 9 sind (wie alle inhaltlichen Anforderungen) in REACH Anhang II geregelt

- jetzt aktuell wegen Neufassung von REACH Anhang II
 - veröffentlicht am 18.06.2020 im Amtsblatt der Europäischen Union
 - gilt ab dem 01.01.2021
 - Übergangsfrist bis 31.12.2022

→ **beinhaltet auch Neufassung von Abschnitt 9**

REACH Anhang II

Abschnitt 9 vor 2021

- "nackte" Liste aus 20 Eigenschaften
... und sonst gar nichts
- auch in der damaligen ECHA-Guidance gab es keinerlei weitergehende Informationen zu den Eigenschaften
- wie hilfreich ist das für den Ersteller des SDS?

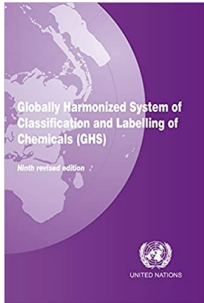
- Aussehen;
- Geruch;
- Geruchsschwelle;
- pH-Wert;
- Schmelzpunkt/Gefrierpunkt;
- Siedebeginn und Siedebereich;
- Flammpunkt;
- Verdampfungsgeschwindigkeit;
- Entzündbarkeit (fest, gasförmig);
- obere/untere Entzündbarkeits- oder Explosionsgrenzen;
- Dampfdruck;
- Dampfdichte;
- relative Dichte;
- Löslichkeit(en);
- Verteilungskoeffizient: n-Octanol/Wasser;
- Selbstentzündungstemperatur;
- Zersetzungstemperatur;
- Viskosität;
- explosive Eigenschaften;
- oxidierende Eigenschaften.

Es gab (gibt) einen hohen Anteil von Sicherheitsdatenblättern mit (zum Teil erheblichen) Mängeln

- z.B. bei 71 % der SDS in Bezug auf physikalisch-chemische Eigenschaften
Quelle: A. Mayer-Figge: Qualität von Sicherheitsdatenblättern – Anspruch und Wirklichkeit: Ergebnisse aus dem Vollzug, in StoffR 2013, 52 (Untersuchung des MAIS NRW an 111 Sicherheitsdatenblättern)
- typische Probleme bei physikalisch-chemischen Eigenschaften:
 - Angabe von Daten für einzelne Komponenten von Gemischen, ohne dies kenntlich zu machen
 - keine Angabe von Prüfmethoden, selbst wenn für die Interpretation der Daten wichtig (z.B. Methode der Flammpunktbestimmung)

Kann eine Verbesserung der Anforderungen hier unterstützend wirken?

Wo kommen die Anforderungen her?



REACH Anhang II stammt (im wesentlichen) aus dem UN-GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals)

- Inhalte des SDS sind dort in Annex 4 geregelt
- Section 9 regelt die "Physical and chemical properties"
- **Änderung musste also zunächst auf UN-Ebene im GHS erfolgen**

UN-GHS Annex 4

Section 9 vor 2015

Fehlende Informationen:

- Teilchengröße und -verteilung
- Daten für die Einstufung
- explosive Eigenschaften ...

Keine Angaben zu:

- Relevanz bzw. Anwendbarkeit
- Bedingungen
- Art der erwarteten Daten ...
- insbesondere zu Gemischen

Unstrukturierte Information:

- grundlegende Eigenschaften
- sicherheitstechnische Kenngrößen
- Gefahreninformationen

- (a) Appearance (physical state, colour etc);
- (b) Odour;
- (c) Odour threshold;
- (d) pH;
- (e) Melting point/freezing point;
- (f) Initial boiling point and boiling range;
- (g) Flash point;
- (h) Evaporation rate;
- (i) Flammability (solid, gas);
- (j) Upper/lower flammability or explosive limits;
- (k) Vapour pressure;
- (l) Vapour density;
- (m) Relative density;
- (n) Solubility(ies);
- (o) Partition coefficient: n-octanol/water;
- (p) Auto-ignition temperature;
- (q) Decomposition temperature;
- (r) Viscosity.

UN-GHS

Überarbeitung von Section 9 ...

... in einer Arbeitsgruppe des UN Sub-Committee of experts on the GHS (unter der Leitung von DE)

→ mit mehr als 40 Behörden- und Industrievertretern aus der ganzen Welt sowie aus der EU-Kommission

→ im Ergebnis Unterteilung der Anforderungen in drei Tabellen

Table 1 Basic physical and chemical properties

Table 2 Data relevant with regard to physical hazard classes (supplemental)

Table 3 Further safety characteristics (supplemental)

→ **im UN-GHS seit der 6th revised edition von 2015**

→ **wir schauen uns im Folgenden aber die Implementierung in REACH von 2020 an**



... aber zunächst zu Neuem in der "Einleitung" von Abschnitt 9

Im Falle eines Gemischs, bei dem die Angaben nicht für das Gemisch als Ganzes gelten, muss aus den Einträgen eindeutig hervorgehen, für welchen Stoff in dem Gemisch die Daten gelten.

→ selbstverständlich

Die angegebenen Eigenschaften sind eindeutig zu benennen und in den geeigneten Maßeinheiten anzugeben. Sofern es für die Interpretation des Zahlenwerts maßgeblich ist, ist auch das Verfahren zu seiner Ermittlung, einschließlich Mess- und Referenzbedingungen, anzugeben. Sofern nichts anders festgelegt ist, sind die Standardbedingungen für Temperatur und Druck 20 °C beziehungsweise 101,3 kPa.

→ selbstverständlich

**... aber beides
leider häufig
nicht der Fall**

Die in den Unterabschnitten 9.1 und 9.2 aufgeführten Eigenschaften können in Form einer Liste vorgelegt werden. Innerhalb der Unterabschnitte kann die Reihenfolge der Auflistung der Eigenschaften von der unten stehenden abweichen, falls dies für zweckmäßig erachtet wird.

→ abweichend vom UN-GHS

9.1 Angaben zu den grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften

["muss" für alle Angaben]

9.2 Sonstige Angaben

["sind anzugeben falls wichtig für sichere Verwendung"]

9.2.1 Angaben über physikalischen Gefahrenklassen

["ggf. auch negative aber nah am Kriterium liegende Prüfergebnisse"]

9.2.2 Sonstige sicherheitstechnische Kenngrößen

["können ggf. sinnvoll sein"]

Unterschied zum UN-GHS:

- keine Tabellenform
- Reihenfolge der Angaben darf nur innerhalb der Unterabschnitte verändert werden

9.1 Angaben zu den grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften

["muss" für alle Angaben]

9.2 Sonstige Angaben

["sind anzugeben falls wichtig für sichere Verwendung"]

9.2.1 Angaben über physikalischen Gefahrenklassen

["ggf. auch negative aber nah am Kriterium liegende Prüfergebnisse"]

9.2.2 Sonstige sicherheitstechnische Kenngrößen

["können ggf. sinnvoll sein"]

Anforderungen gemäß Abschnitt 9 in REACH jetzt viel ausführlicher

→ vorher ≈ 2 Seiten

→ jetzt ≈ 7 Seiten

... aber im SDS wird Abschnitt 9 höchstens marginal länger

→ sonstige Angaben nach Abschnitt 9.2 nur wenn relevant

→ ehemals "nackte" Liste mit Hinweisen für den Ersteller "unterfüttert"

9.1 Angaben zu den grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften

- grundlegende, verpflichtende Informationen
- basiert im wesentlichen auf der bisherigen Liste
- einige wenige Ergänzungen bzw. Streichungen, z.B.
 - neu: Informationen zu Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung
 - bisher nicht verpflichtend, obwohl relevant für die Beurteilung der Einstufung physikalischer Gefahren und für Gesundheitsgefahren
 - verschoben: Verdampfungsrate
 - Dampfdruck liefert die wichtigste Information für den Arbeitsschutz
 - freiwillige Angabe gemäß Abschnitt 9.2.2

Gegenüberstellung

Abschnitt 9 bisher – **Abschnitt 9.1 jetzt**

bisher

- a) Aussehen
- b) Geruch
- c) Geruchsschwelle
- d) pH-Wert
- e) Schmelzpunkt/Gefrierpunkt
- f) Siedebeginn und Siedebereich
- g) Flammpunkt
- h) Verdampfungsgeschwindigkeit → **jetzt in 9.2.2**
- i) Entzündbarkeit (fest, gasförmig)
- j) obere/untere Entzündbarkeits- o. Explosionsgrenzen
- k) Dampfdruck
- l) Dampfdichte
- m) relative Dichte
- n) Löslichkeit(en)
- o) Verteilungskoeffizient: n-Octanol/Wasser
- p) Selbstentzündungstemperatur
- q) Zersetzungstemperatur
- r) Viskosität
- s) explosive Eigenschaften → **jetzt in 9.2 bei**
- t) oxidierende Eigenschaften **Gefahrenklassen**

jetzt

- a) Aggregatzustand
- b) Farbe
- c) Geruch
- d) Schmelzpunkt/Gefrierpunkt;
- e) Siedepunkt oder Siedebeginn und Siedebereich
- f) Entzündbarkeit
- g) Untere und obere Explosionsgrenze
- h) Flammpunkt
- i) Zündtemperatur
- j) Zersetzungstemperatur
- k) pH-Wert
- l) Kinematische Viskosität
- m) Löslichkeit
- n) Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log-Wert)
- o) Dampfdruck
- p) Dichte und/oder relative Dichte
- q) Relative Dampfdichte
- r) Partikeleigenschaften → **neu**

9.1 Angaben zu den grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften

- grundlegende, verpflichtende Informationen
 - basiert im wesentlichen auf der bisherigen Liste
 - einige wenige Ergänzungen bzw. Streichungen, z.B.
 - neu: Informationen zu Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung
 - bisher nicht verpflichtend, obwohl relevant für die Beurteilung der Einstufung physikalischer Gefahren und für Gesundheitsgefahren
 - verschoben: Verdampfungsrate
 - Dampfdruck liefert die wichtigste Information für den Arbeitsschutz
 - freiwillige Angabe gemäß Abschnitt 9.2.2
- am wichtigsten sind aber die zu jedem Eintrag ergänzten Informationen und Hinweise ...**

9.1 Aufbau der Hinweise

- die Hinweise beinhalten Informationen / Hilfestellungen für den Ersteller des SDS
 - Angabe zum "Anwendungsbereich" (wo relevant)
 - kann statt "no data available" verwendet werden
 - Angabe zu den erwarteten Daten, Randbedingungen
 - weitere Informationen
 - z.B. zu Alternativen, Erleichterungen etc.
 - Angaben zu Gemischen (wo relevant)
- sind aber natürlich auch für den Anwender interessant
 - was kann ich wo erwarten?

9.1 Schmelzpunkt / Gefrierpunkt

d) *Schmelzpunkt/Gefrierpunkt*

Gilt nicht für Gase.

Der Schmelz- und der Gefrierpunkt sind bei Standarddruck anzugeben.

Liegt der Schmelzpunkt oberhalb des Messbereichs des Verfahrens, ist anzugeben, bis zu welcher Temperatur kein Schmelzpunkt beobachtet wurde.

Kommt es vor oder während des Schmelzens zu einer Zersetzung oder Sublimation, so ist dies anzugeben.

Bei Wachsen und Pasten kann statt des Schmelz- und Gefrierpunkts der Erweichungspunkt oder -bereich angegeben werden.

Ist es bei Gemischen technisch nicht möglich, den Schmelzpunkt/Gefrierpunkt zu bestimmen, so ist dies anzugeben.

→ Angabe im SDS z.B.:
nicht relevant da Gas

→ Angabe im SDS z.B.:
kein Schmelzpunkt
bis x °C

→ Angabe im SDS z.B.:
Erweichungsbereich
x °C bis y °C

h) *Flammpunkt*

Gilt nicht für Gase, Aerosole und Feststoffe.

Bei Gemischen ist ein Wert für das Gemisch anzugeben, sofern vorhanden. Andernfalls sind der Flammpunkt bzw. die Flammpunkte des Stoffs bzw. der Stoffe mit den niedrigsten Flammpunkten anzugeben.

- Angabe im SDS z.B.:
nicht relevant da Feststoff
- Angabe zu Gemischen:
Was wird erwartet,
wenn keine Angabe
zum Gemisch vorliegt?
 - niedrigster
Flammpunkt
 - natürlich mit
Angabe welcher
Bestandteil

i) Zündtemperatur

Gilt nur für Gase und Flüssigkeiten.

Bei Gemischen ist die Zündtemperatur für das Gemisch anzugeben, sofern vorhanden. Liegt der Wert für das Gemisch nicht vor, ist bzw. sind die Zündtemperatur(en) der Bestandteile mit der (den) niedrigsten Zündtemperatur(en) anzugeben.

→ Angabe zu Gemischen:

Was wird erwartet, wenn keine Angabe zum Gemisch vorliegt?

- niedrigste Zündtemperatur
- natürlich mit Angabe welcher Bestandteil

Beispiel für eine Eigenschaft, für die Zusammenfassung mit Abschnitt 9.2 sinnvoll sein könnte

- also z.B. bei Einstufung als "pyrophore Flüssigkeit"
- die EU lässt aber (leider) nur Verschiebung von Angaben innerhalb der Unterabschnitte zu

m) *Löslichkeit*

Die Löslichkeit ist im Allgemeinen bei Standardtemperatur anzugeben.

Es ist die Löslichkeit in Wasser anzugeben.

Die Löslichkeit in anderen polaren und nichtpolaren Lösungsmitteln kann auch angegeben werden.

Bei Gemischen ist anzugeben, ob das Gemisch vollständig oder nur teilweise in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel löslich oder mit diesem mischbar ist.

Bei Nanoformen ist die Lösungsgeschwindigkeit in Wasser oder in anderen relevanten biologischen und Umweltmedien zusätzlich zur Wasserlöslichkeit anzugeben.

→ EU-spezifisch im Rahmen von Ergänzungen zu Nanomaterialien

n) Verteilungskoeffizient n-Oktanol/Wasser (log-Wert)

Gilt nicht für anorganische und ionische Flüssigkeiten und im Allgemeinen nicht für Gemische.

Es ist anzugeben, ob der angegebene Wert auf Prüfung oder auf Berechnung beruht.

Bei Nanoformen von Stoffen, auf die der Verteilungskoeffizient n-Oktanol/Wasser nicht anwendbar ist, ist die Dispersionsstabilität in verschiedenen Medien anzugeben.

- Angabe im SDS z.B.: nicht relevant da anorganische Flüssigkeit
- Angabe zur Herkunft der Daten geprüft oder berechnet
- EU-spezifisch im Rahmen von Ergänzungen zu Nanomaterialien

r) *Partikeleigenschaften*

Gilt nur für Feststoffe.

Die Partikelgröße (Medianwert des äquivalenten Durchmessers, Methode zur Berechnung des Durchmessers (auf Grundlage der Anzahl, Oberfläche oder des Volumens) und der Bereich, innerhalb dessen dieser Medianwert schwankt) ist anzugeben.

Andere Eigenschaften wie Größenverteilung (z.B. als ein Bereich), Form und Seitenverhältnis, Aggregat- und Absorptionszustand, spezifische Oberfläche und Staubigkeit können ebenfalls angegeben werden.

Liegt der Stoff als Nanoform vor oder enthält das gelieferte Gemisch eine Nanoform, sind diese Eigenschaften in diesem Unterabschnitt anzugeben oder ist dort auf sie zu verweisen, wenn sie bereits andernorts im Sicherheitsdatenblatt aufgeführt sind.

→ wichtige neue Information

auch für die Einstufung physikalischer Gefahren von Feststoffen

→ EU-spezifisch im Rahmen von Ergänzungen zu Nanomaterialien

9.2.1 Angaben über physikalische Gefahrenklassen

- "können sinnvollerweise aufgenommen werden wenn ein Stoff oder ein Gemisch in die entsprechende physikalische Gefahrenklasse eingestuft wird"
- "können ferner zweckmäßigerweise aufgeführt werden, wenn zwar keine Einstufung erfolgt, die Daten aber relevant hinsichtlich einer bestimmten physikalischen Gefahr erachtet werden (z. B. negative, aber nah am Kriterium liegende Prüfergebnisse)"

→ **diese Daten waren bisher gar nicht vorgesehen**

(bis auf wenige Ausnahmen, wie z.B. für entzündbare Flüssigkeiten – Siedepunkt und Flammpunkt)

→ **"Pendant" zu Abschnitt 11 für die Gesundheitsgefahren und Abschnitt 12 für die Umweltgefahren**

e) *Gase unter Druck*

Bei reinen Gasen kann die kritische Temperatur angegeben werden.

Bei Gasgemischen kann die pseudo-kritische Temperatur angegeben werden.

- Anwendungsbereich ergibt sich durch die Gefahrenklasse
- also keine zusätzlich Information zum Anwendungsbereich

hier (leider) Verschiebung von Hinweisen aus dem UN-GHS in die ECHA Guidance ... nämlich die (sehr einfache) Berechnungsmethode für die pseudo-kritische Temperatur

- ... it is estimated as the mole weighted average of the critical temperatures of the components as follows:

$$\sum_{i=1}^n x_i \cdot T_{Crit_i}$$

x_i = is the molar fraction of component i

T_{crit_i} = is the critical temperature of component i

f) *Entzündbare Flüssigkeiten*

Für Stoffe oder Gemische, die als entzündbare Flüssigkeit eingestuft sind, brauchen unter diesem Buchstaben keine Daten über den Siede- und den Flammpunkt angeführt zu werden, da diese gemäß Unterabschnitt 9.1 anzugeben sind. Es können Angaben zur selbstunterhaltenden Verbrennung gemacht werden.

- optionale Angabe zur selbstunterhaltenden Verbrennung
- Angabe im SDS z.B.: keine selbstunterhaltende Verbrennung (nach Prüfung L.2), daher keine Einstufung

hier (leider) keine vollständige Wiedergabe der Informationen aus dem UN-GHS

- brennt eine Flüssigkeit (mit Flammpunkt $> 35\text{ °C}$ und $\leq 60\text{ °C}$) nicht selbstunterhaltend, dann muss nicht als entzündbare Flüssigkeit eingestuft werden
- stattdessen Verschiebung dieser Hinweise in die ECHA Guidance

9.2.1 Stoffe und Gemische, die in Kontakt mit Wasser entzündbare Gase entwickeln

I) *Stoffe und Gemische, die in Kontakt mit Wasser entzündbare Gase entwickeln*

Es können Angaben zu Folgendem gemacht werden:

- i) Identität des ausgetretenen Gases, falls bekannt,
- ii) Angabe, ob sich das ausgetretene Gas selbst entzündet,
- iii) Gasentwicklungsrate.

hier Verschiebung von Hinweisen aus dem UN-GHS in die ECHA Guidance

- nämlich Verweis auf die Prüfmethode für die Gasentwicklungsrate

- wichtige optionale Angaben
- insbesondere, wenn das entwickelte Gas kein Wasserstoff ist, z.B.
 - Acetylen
 - Phosphin
- oder sich selbst entzündet (obwohl nicht pyrophor)
 - z.B. Wasserstoff aus der Reaktion von Natrium und Wasser

9.2.1 Desensibilisierte Stoffe / Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff

q) *Desensibilisierte Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff*

Es können Angaben zu Folgendem gemacht werden:

- i) verwendetes Desensibilisierungsmittel,
- ii) bei der exothermen Zerfallsreaktion freigesetzte Energie,
- iii) korrigierte Abbrandgeschwindigkeit (A_c);
- iv) explosive Eigenschaften im desensibilisierten Zustand.

→ wichtige optionale Angaben

9.2.2 Sonstige sicherheitstechnische Kenngrößen

- "kann sinnvoll sein"
 - Einleitung im UN-GHS etwas ausführlicher
"Include all relevant information, such as
 - as a short description, value(s), unit, conditions (e.g., temperature, pressure), methodeach as appropriate"
- EU-spezifische Ergänzungen
- keine weiteren Informationen
 - auch nicht in der ECHA Guidance

- a) mechanische Empfindlichkeit;
- b) Temperatur der selbstbeschleunigenden Polymerisation;
- c) Entstehung explosionsfähiger Staub-Luft-Gemische;
- d) Pufferkapazität;
- e) Verdampfungsgeschwindigkeit;
- f) Mischbarkeit;
- g) Leitfähigkeit;
- h) Ätzwirkung;
- i) Gasgruppe;
- j) Redoxpotenzial;
- k) Radikalbildungspotenzial;
- l) fotokatalytische Eigenschaften.

9.2.2 Entstehung explosionsfähiger Staub-Luft-Gemische

c) Entstehung explosionsfähiger Staub-Luft-Gemische

- keine weiteren Hinweise in REACH
- im UN-GHS weitere Informationen
 - in Übereinstimmung mit dem neuen Annex 11 Guidance on hazards not resulting in classification
 - zur Zeit nur ein Unterabschnitt → Dust explosions
- weitere Hinweise finden sich in der EU (nur) in der ECHA-Guidance

c) Entstehung explosionsfähiger Staub-Luft-Gemische

Die Angaben zur Entstehung explosionsfähiger Staub-Luft-Gemische gelten weder für Gase und Flüssigkeiten noch für Feststoffe, die lediglich vollständig oxidierte Stoffe enthalten (z. B. Siliciumdioxid).

Sollte auf der Grundlage von Abschnitt 2 des SDB die Entstehung explosionsfähiger Staub-Luft-Gemische möglich sein, können die folgenden relevanten sicherheitstechnischen Kenngrößen angegeben werden:

- (i) untere Explosionsgrenze/minimale Explosivkonzentration,
- (ii) Mindestzündenergie,
- (iii) Deflagrationsindex (Kst),
- (iv) maximaler Explosionsdruck,
- (v) die Partikeleigenschaften, für die die Daten gelten, sofern sich diese von den in Abschnitt 9.1 angegebenen Partikeleigenschaften unterscheiden.

→ Anwendungsbereich

→ Hinweise auf wichtige Kenngrößen

→ Randbedingungen
Verknüpfung mit Partikeleigenschaften

Zusammenfassung zum neuen Abschnitt 9 für das SDS

- nur wenige Änderungen bei den "grundlegenden" physikalisch-chemischen Eigenschaften
- ergänzt sind (optionale) Angaben von Daten und Informationen zu
 - physikalischen Gefahrenklassen
 - weiteren sicherheitstechnischen Kenngrößen

→ der Umfang von Abschnitt 9 im SDS ändert sich dadurch aber nur unwesentlich, da in der Regel nur eine (oder wenige) physikalische Gefahrenklassen überhaupt "zutreffen"
- ganz wichtig sind die neuen "Unterfütterungen" zu jedem Eintrag
 - diese sind hauptsächlich als Hilfestellung für Sie als Ersteller des SDS zu verstehen

26.11.2021 37. Münchner Gefahrstoff- und Sicherheitstage

Von Aggregatzustand bis Zündtemperatur: Physikalisch-chemische Eigenschaften in Abschnitt 9 des Sicherheitsdatenblatts

Danke für Ihre Aufmerksamkeit! Haben Sie Fragen oder Anmerkungen ?

www.bam.de