

Sécurité en travaux pratiques de chimie

par Édith ANTONOT
Lycée Louis Vincent - 57000 Metz
edith.antonot@gmail.com
et Patrice GUTEHRLÉ
54035 Nancy Cedex
patrice.gutehrle@ac-nancy-metz.fr

CET ARTICLE reprend la présentation réalisée dans le cadre de l'atelier « Sécurité en chimie » du congrès Place aux ScienCes à Nancy le 3 novembre 2021. Il s'efforce de répondre aux interrogations de professeurs de physique-chimie concernant la réglementation applicable dans les salles de travaux pratiques de lycée ou collège. Il montre également comment trouver des informations fiables sur la toxicité de substances ou de mélanges chimiques, sur les EPI (Équipements de protection individuelle) à choisir, sur les conditions de stockage à respecter. Enfin, un dernier paragraphe montrera comment substituer des agents chimiques CMR (cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction) avérés à travers quelques exemples.

1. RÉGLEMENTATION APPLICABLE DANS LES SALLES DE TRAVAUX PRATIQUES DE LYCÉE OU COLLÈGE

La santé et la sécurité dans les établissements d'enseignement sont régies par quatre codes :

- ◆ le code de la santé publique ;
- ◆ le code de l'environnement ;
- ◆ le code de la construction et de l'habitation (arrêté du 25 juin 1980 portant approbation des dispositions générales du règlement de sécurité contre les risques d'incendie et de panique dans les Établissements recevant du public (ERP)) ;
- ◆ le Code du travail.

Le Code du travail en matière de santé et de sécurité au travail s'applique dans la fonction publique d'état et précise les obligations de l'employeur et des travailleurs, les règles relatives aux activités exercées, l'organisation de la prévention des risques professionnels.

Certains articles sont plus particulièrement intéressants :

- ◆ Article L.4121-1 : l'employeur prend les mesures nécessaires pour assurer la sécurité et protéger la santé physique et mentale des travailleurs. [...]
- ◆ Article L.4121-3 : l'employeur, compte tenu de la nature des activités de l'établisse-

ment, évalue les risques pour la santé et la sécurité des travailleurs [...] À la suite de cette évaluation, l'employeur met en œuvre les actions de prévention ainsi que les méthodes de travail et de production [...]

- ◆ **Article R.4121-3-1** : [...] L'employeur transcrit et met à jour dans un document unique les résultats de l'évaluation des risques pour la santé et la sécurité des travailleurs [...] Les résultats de cette évaluation débouchent [...] sur un programme annuel de prévention des risques professionnels et d'amélioration des conditions de travail [...]
- ◆ **Article L.4122-1** : (...) il incombe à chaque travailleur de prendre soin, en fonction de sa formation et selon ses possibilités, de sa santé et de sa sécurité ainsi que de celles des autres personnes concernées par ses actes ou ses omissions au travail. [...]
- ◆ **Article L.4153-8** : il est interdit d'employer des travailleurs de moins de dix-huit ans à certaines catégories de travaux les exposant à des risques pour leur santé, leur sécurité, leur moralité ou excédant leurs forces. [...]
- ◆ **Article L.4153-9** : par dérogation aux dispositions de l'article L. 4153-8, les travailleurs de moins de dix-huit ans ne peuvent être employés à certaines catégories de travaux mentionnés à ce même article que sous certaines conditions déterminées par voie réglementaire.
- ◆ **Articles D.4153-15 à D.4153-52** précisant les travaux interdits aux jeunes âgés d'au moins quinze ans et de moins de dix-huit ans en application des articles L.4153-8 et L.4153-9 : travaux impliquant la préparation, l'emploi, la manipulation ou l'exposition à des agents chimiques dangereux définis aux articles R.4412-3 et R.4412-60 (sauf comburants, dangereux pour l'environnement).

En résumé :

- ◆ Sont expressément visés les élèves mineurs d'au moins quinze ans, des lycées technologiques ou professionnels, des Établissements régionaux d'enseignement adapté (EREA) inscrits dans un cursus de formation validé par un diplôme professionnalisant :
 - en apprentissage ;
 - en contrat de professionnalisation ;
 - en CAP, baccalauréat professionnel ou technologique, brevet professionnel, brevet de technicien supérieur ;
 - en établissement ou service d'aide par le travail ;
 - licence professionnelle ;
 - diplôme d'ingénieur.
- ◆ L'interdiction est absolue pour les autres élèves ou autres classes ne s'inscrivant pas dans un cursus de formation validé par un diplôme professionnalisant.
- ◆ L'utilisation d'agents chimiques CMR est formellement interdite pour tous les élèves mineurs, sans possibilité de déroger.

- ◆ Les agents chimiques pouvant être utilisés par tous les élèves sans dérogation sont les comburants et agents chimiques dangereux pour l'environnement. Les autres produits dangereux doivent être substitués ou dilués de manière à perdre leur caractère dangereux.

2. LE DOCUMENT UNIQUE D'ÉVALUATION DES RISQUES PROFESSIONNELS

La méthodologie à mettre en œuvre dans un établissement scolaire pour la rédaction et la mise à jour du Document unique d'évaluation des risques professionnels (DUERP) est la suivante :

- ◆ constitution d'une équipe (comité de pilotage) ;
- ◆ travail préparatoire (recherche et distribution des fiches métiers ou autres ressources facilitant l'identification des dangers) ;
- ◆ participation des personnels pour identifier les dangers dans leurs unités de travail ;
- ◆ évaluation des risques puis rédaction du DUERP et définition des moyens de prévention à mettre en œuvre ;
- ◆ en Commission d'hygiène et sécurité (CHS) (ou au Conseil d'administration (CA) si l'établissement n'a pas de commission d'hygiène et sécurité), présentation du DUERP et proposition de plan annuel d'actions de prévention ;
- ◆ validation du DUERP au Conseil d'administration ;
- ◆ mise en œuvre du plan annuel d'actions de prévention ;
- ◆ mise à jour annuelle du DUERP.

Suite à la rédaction du DUERP, l'employeur propose des mesures de prévention conformément aux neuf principes généraux de prévention énoncés dans l'article L.4121-2 du Code du travail :

1. Éviter les risques ;
2. Évaluer les risques qui ne peuvent pas être évités ;
3. Combattre les risques à la source ;
4. Adapter le travail à l'homme [...] ;
5. Tenir compte de l'état d'évolution de la technique ;
6. Remplacer ce qui est dangereux par ce qui n'est pas dangereux ou par ce qui est moins dangereux ;
7. Planifier la prévention en y intégrant, dans un ensemble cohérent, la technique, l'organisation du travail, les conditions de travail [...] ;
8. Prendre des mesures de protection collective en leur donnant la priorité sur les mesures de protection individuelle ;
9. Donner les instructions appropriées aux travailleurs.

3. RECHERCHE D'INFORMATION SUR LES DANGERS LIÉS AUX SUBSTANCES ET AUX MÉLANGES UTILISÉS

3.1. Les sources d'information

Tout fournisseur de produit chimique est tenu de fournir avec le produit chimique une étiquette qui donnera un certain nombre d'informations relatives au produit (pictogrammes de danger, mention d'avertissement, mentions de danger et conseils de prudence) ainsi qu'une Fiche de données de sécurité (FDS), plus complète, qui fournira par exemple des informations concernant les conditions de stockage à respecter.

Par ailleurs, le site de l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS) [1] est à consulter, car il propose :

- ◆ des fiches toxicologiques ;
- ◆ des dossiers sur les risques chimiques, sur les agents chimiques CMR ;
- ◆ des brochures sur le mémento du règlement CLP (ED 6207), sur les laboratoires d'enseignement en chimie (ED 1506), sur la fiche de données de sécurité (ED 954), la substitution des agents chimiques dangereux (ED 6004) ;
- ◆ des affiches comme celle des neuf pictogrammes de danger (A 746) ;
- ◆ un espace de formation en ligne <https://www.formation-inrs.fr/> avec une autoformation gratuite « Acquérir les notions de base sur les produits chimiques » ;

Le site de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA pour *European Chemicals Agency*) [2] est très utile lorsque l'on veut disposer de ressources mises à jour récemment ou lorsque l'on cherche des informations sur les mélanges que sont souvent les solutions aqueuses utilisées en travaux pratiques.

Les fiches de prévention de l'Observatoire national de la sécurité et de l'accessibilité des établissements d'enseignement [3] sont également une source d'information intéressante sur l'utilisation des produits chimiques, la gestion des déchets, les fiches de données de sécurité, les équipements de protection individuelle, le document unique d'évaluation des risques professionnels...

3.2. La nécessité de ne pas se limiter aux pictogrammes de danger

Un même pictogramme de danger correspond à plusieurs catégories de danger. Prenons l'exemple de l'hexane et du cyclohexane (cf. figure 1, page ci-contre).

3.3. Le cas des solutions aqueuses préparées au laboratoire

Quels pictogrammes, quelles mentions de danger placer sur l'étiquette d'une solution aqueuse préparée au laboratoire ? Prenons l'exemple d'une solution d'hydroxyde de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Si on recherche des informations dans les fiches de données de sécurité de solutions commerciales d'hydroxyde de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on trouve des informations contradictoires (cf. figure 2, page ci-contre).


|  | |
|--|---|
| <p>Hexane</p> <p>H225 - Liquide et vapeurs très inflammables. H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. H315 - Provoque une irritation cutanée. H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges. H361f - Susceptible de nuire à la fertilité. H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée. H411 - Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p> | <p>Cyclohexane</p> <p>H225 - Liquide et vapeurs très inflammables. H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. H315 - Provoque une irritation cutanée. H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges. H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p> |

Figure 1 - Comparaison des pictogrammes et mentions de danger.



| Fiche de sécurité Sordalab (28 novembre 2017) | Fiche de sécurité Jeulin (8 novembre 2019) | Fiche de sécurité VWR (29 octobre 2021) |
|--|---|--|
| N'est pas une substance ni un mélange dangereux conformément au règlement (CE) 1272/2008 |  <p>H319 - Provoque une sévère irritation des yeux. H315 - Peut provoquer une irritation cutanée.</p> |  <p>H290 - Peut être corrosif pour les métaux</p> |

Figure 2 - Extraits de fiches de sécurité pour une solution de NaOH à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Il est nécessaire dans ce cas de chercher des informations sur le site de l'Agence européenne des produits chimiques [2]. À partir du numéro CAS de l'hydroxyde de sodium (1310-73-2), on obtient ainsi l'affichage de la figure 3.



| Name | EC / List no. | CAS no. | BP | OBL |
|--|---------------|-----------|---|---|
| Sodium hydroxide IUPAC name: 18008_1310-73-2 CAS number: 1310-73-2 | 215-185-5 | 1310-73-2 |  |  |

Figure 3 - Résultat de la recherche à partir du numéro CAS.

En cliquant sur le nom de la substance, on voit apparaître la carte d'informa-

tion sur la substance (substance Infocard), puis en bas de l'Infocard, dans la rubrique « Key datasets », en cliquant sur C&L Inventory, on voit apparaître dans la rubrique « Summary of Classification and Labelling », les limites de concentration spécifiques relatives aux solutions d'hydroxyde de sodium :

- ◆ Eye Irrit ; H319 : $0,5 \% \leq C < 2 \%$;
- ◆ Skin Corr. 1A ; H314 : $C \geq 5 \%$;
- ◆ Skin Corr. 1B ; H314 : $2 \% \leq C < 5 \%$;
- ◆ Skin Irrit. 2 ; H315 : $0,5 \% \leq C < 2 \%$.

Les valeurs numériques indiquées correspondent à des pourcentages massiques. Une solution d'hydroxyde de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à un pourcentage massique en NaOH voisin de 0,4 %. Il n'y a donc pas de pictogramme, ni de mention de danger à mettre sur son flacon et elle sera manipulée sans gants.

Pour un certain nombre d'acides et de bases usuels, on trouvera, comme pour l'hydroxyde de sodium, sur le site de l'Agence européenne des produits chimiques, les limites de concentration spécifiques en dessous desquelles les solutions ne seront pas considérées comme des Agents chimiques dangereux (ACD) et on peut calculer la concentration en quantité de matière correspondante.

| NaOH ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | KOH ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | NH ₃ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | HCl ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | H ₂ SO ₄ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | HNO ₃ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | CH ₃ COOH ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|--|---|---|---|--|--|--|
| 0,13 | 0,09 | 0,06 | 2,90 | 0,50 | 0,80 | 1,17 |

Tableau 1 - Limites de concentration spécifiques pour le classement comme ACD.

Si on ne dispose pas de limites de concentration spécifiques, on pourra utiliser les valeurs seuils génériques suivantes, exprimées en pourcentage massique, indiquées dans le Mémento du règlement CLP (ED 6207, INRS, p. 18-19 et p. 143). La catégorie est liée à la durée nécessaire pour que la lésion apparaisse.

- ◆ Toxicité aiguë :
 - cat. 1 à 3 : 0,1 % ;
 - cat. 4 : 1 %.
- ◆ Corrosion/irritation cutanée : 1 %.
- ◆ Lésions oculaires graves/irritation oculaire : 1 %.
- ◆ Dangereux pour le milieu aquatique :
 - toxicité aiguë, cat. 1 : 0,1 % ;
 - toxicité chronique, cat. 1 : 0,1 % ;
 - toxicité chronique, cat. 2 à 4 : 1 %.

Cependant, dans le cas de mélanges comme les solutions aqueuses acides ou basiques, on utilisera plutôt la valeur du pH pour le classement : un mélange correspondant à un pH inférieur à 2 ou supérieur à 11,5 est classé corrosif de catégorie 1A.

4. CHOIX DES ÉQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELLE (EPI)

4.1. Généralités

Dans une salle de travaux pratiques, le port de lunettes de protection et de la blouse est obligatoire (à inscrire dans le règlement intérieur). Par contre, les gants de protection ne seront utilisés que si l'étiquetage de la substance ou du mélange le nécessite et jamais près d'une source de chaleur (par exemple au banc Koffler).

La rubrique 7 (manipulation et stockage) de la fiche de données de sécurité de la substance ou du mélange ainsi que la fiche toxicologique de l'INRS, si elle existe, fourniront des informations utiles concernant les conditions de manipulation.

La fiche pratique ED 112 de l'INRS « des gants contre les risques chimiques » renseigne sur le matériau des gants à utiliser en fonction du type de substance manipulée.

Les gants à usage unique sont extrêmement fins (moins de 0,2 mm d'épaisseur) et donc peu résistants chimiquement et mécaniquement. Ils protégeront contre des éclaboussures accidentelles de produits chimiques peu dangereux. Les gants réutilisables, plus épais, offrent une réelle protection lors de la manipulation de produits chimiques.

La fiche pratique de l'INRS fournit un tableau indicatif de résistance chimique pour des gants réutilisables (cf. tableau 2, page ci-après)

On peut remarquer que le caoutchouc nitrile est adapté aux solutions aqueuses ainsi qu'à quelques familles de composés organiques. En version jetable, les gants en nitrile sont fréquemment utilisés au laboratoire et on peut trouver sur le site de Kimtech par exemple [4], le temps de perméation des gants en fonction de la catégorie du gant et de la nature du produit chimique.

4.2. Exemple de l'hydroxyde de sodium en pastilles

La fiche de données de sécurité fournie sur le site de Merck [5] conseille de choisir pour les manipulations des gants en caoutchouc nitrile d'épaisseur au minimum égale à 0,11 mm et de délai de rupture 480 min. Les gants testés KCL 741 Dermatril® L sont des gants à usage unique, vendus au prix de 60 à 70 € les cent pièces.

La fiche toxicologique INRS (FicheTox 20) recommande, en cas de contact prolongé d'utiliser des gants en caoutchouc naturel, butyle, néoprène ou nitrile, ou en polychlorure de vinyle.

4.3. Exemple du cyclohexane

La fiche de données de sécurité fournie sur le site de Fischer [6] conseille de choisir pour les manipulations des gants en caoutchouc nitrile d'épaisseur comprise entre

| Famille de produits chimiques | Matériau des gants | | | | | | | Matériaux multicouches |
|-------------------------------|--------------------|---------|----------|-----|-----|--------|------------------------------|------------------------|
| | Latex | Nitrile | Néoprène | PVC | PVA | Butyle | Fluorés : Téflon®, Viton® | |
| Acides carboxyliques | | | X | | | X | X | X |
| Aldéhydes | | | | | | X | X | X |
| Alcools primaires | | X | | | | X | X | X |
| Cétones | | | | | | X | | X |
| Hydrocarbures aliphatiques | | X | | | X | | X | X |
| Hydrocarbures aromatiques | | | | | X | | X | X |
| Hydrocarbures chlorés | | | | | X | | X | X |
| Solutions aqueuses | X | X | X | X | | X | X | X |

Tableau 2 - Extrait de la fiche pratique ED 112 de l'INRS « des gants contre les risques chimiques ».

0,38 et 0,56 mm ou des gants en Viton® de 0,7 mm d'épaisseur ou des gants néoprène de 0,45 mm d'épaisseur.

Il est également conseillé, de mettre en place une ventilation adaptée, de ne pas respirer les brouillards-vapeurs-aérosols, d'éviter tout contact avec la peau, les yeux et les vêtements, de tenir le cyclohexane à l'écart des flammes nues, des surfaces chaudes et des sources d'ignition et de ne pas utiliser d'outils produisant des étincelles.

La fiche toxicologique INRS (FicheTox 17) recommande de choisir des gants en caoutchouc nitrile, en Viton®, certaines matières telles que le caoutchouc naturel, le polychloroprène, le caoutchouc butyle et le PVC étant à éviter.

5. CHOIX DES CONDITIONS DE STOCKAGE

5.1. Généralités

Les rubriques 7 (manipulation et stockage) et 10.5 (matières incompatibles) de la fiche de données de sécurité de la substance ou du mélange ainsi que la fiche toxicologique de l'INRS, si elle existe, fourniront des informations utiles concernant les conditions de stockage.

L'autoformation en ligne de l'INRS [1] fournit des conseils généraux :

- ◆ Utilisation d'une armoire ventilée pour produits inflammables et solvants comme les hydrocarbures, alcools, cétones... (armoire spéciale en métal résistante au feu selon la norme NF EN14470-1) ;
- ◆ Utilisation d'armoires ventilées pour acides, bases et autres substances susceptibles de dégager des vapeurs corrosives ;
- ◆ Les acides et les bases en solutions diluées peuvent être stockés dans une armoire classique.

On trouve également un tableau récapitulatif intéressant (cf. tableau 3, page ci-après).

5.2. Exemple de l'hydroxyde de sodium en pastilles

La fiche de données de sécurité fournie sur le site de Merck [5] recommande de ne pas utiliser de récipients en aluminium, étain ou zinc, de bien fermer les flacons et de les conserver à l'abri de l'humidité.

La fiche toxicologique INRS (FicheTox 20) recommande de stocker l'hydroxyde de sodium dans des locaux frais (températures recommandées entre 15 et 25 °C) et sous ventilation mécanique permanente, de tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, de toute source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...), des acides et des produits incompatibles.





| Produit | Armoire ou local spécifique | Accès au local contrôlé et limité | Précautions supplémentaires |
|---|-----------------------------|-----------------------------------|---|
|  | × | × | |
|  | × | × | |
|  | × | | À tenir à l'écart des produits combustibles, notamment ceux étiquetés extrêmement ou facilement inflammables. |
| Incompatible avec l'eau : EUH014, EUH029, H260, H261 | × | × | Éviter la présence de canalisation dans le local ou à proximité. |
|  | × | | L'enceinte de stockage doit être ventilée. |
| Bases concentrées | | | Le stockage doit être séparé de celui des acides. |
| Acides concentrés | | | Le stockage doit être séparé de celui des bases. |

Tableau 3 - Extrait de l'autoformation en ligne proposée par l'INRS.

5.3. Exemple du cyclohexane

La fiche de données de sécurité fournie sur le site de Fischer [6] conseille de stocker le cyclohexane dans une zone contenant des substances inflammables avec une ventilation appropriée.

La fiche toxicologique INRS (FicheTox 17) recommande également de stocker le cyclohexane dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri des rayonnements solaires et de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants.

6. LE CAS DES SUBSTANCES CMR

6.1. Définitions

Une substance (ou mélange ou procédé) est qualifiée de cancérigène si elle peut provoquer l'apparition d'un cancer ou en augmenter la fréquence (exemples : amiante, poussières de bois, benzène, mais aussi rayonnement ionisants, agents biologiques).

Un agent chimique est qualifié de mutagène s'il induit des altérations de la structure ou du nombre de chromosomes des cellules. L'effet mutagène (ou atteinte génotoxique) est une étape initiale de développement du cancer.




Un agent chimique est qualifié de toxique pour la reproduction (ou reprotoxique) s'il peut altérer la fertilité de l'homme ou de la femme, ou altérer le développement de l'enfant à naître (avortement spontané, malformation).

On distingue deux catégories :

- ◆ **catégorie 1** : s'il s'agit d'un agent CMR aux effets avérés (1A à partir de données humaines, 1B à partir de données animales) ;
- ◆ **catégorie 2** : s'il s'agit d'un agent CMR aux effets suspectés, à partir de données animales.

6.2. Mentions de danger correspondant aux agents chimiques CMR

Comme indiqué dans le sous-paragraphe 3.2. avec l'exemple de l'hexane et du cyclohexane, il n'existe pas de pictogramme de danger indiquant qu'une substance est CMR. Il faudra regarder les mentions de danger.

| Classement | Pictogramme | Mention d'avertissement | Mention de danger | Seuil |
|---|---|-------------------------|--|---------|
| Cancérogène cat. 1A |  | Danger | H350 ou H350i | ≥ 0,1 % |
| Cancérogène cat. 1B | | Danger | H350 ou H350i | ≥ 0,1 % |
| Cancérogène cat. 2 | | Attention | H351 | ≥ 1 % |
| Mutagène cat. 1A |  | Danger | H340 | ≥ 0,1 % |
| Mutagène cat. 1B | | Danger | H340 | ≥ 0,1 % |
| Mutagène cat. 2 | | Attention | H341 | ≥ 1 % |
| Toxique pour la reproduction cat. 1A |  | Danger | H360 ou H360F ou H360D ou H360FD ou H360Fd ou H360Df | ≥ 0,3 % |
| Toxique pour la reproduction cat. 1B | | Danger | H360 ou H360F ou H360D ou H360FD ou H360Fd ou H360Df | ≥ 0,3 % |
| Toxique pour la reproduction cat. 2 | | Attention | H361 ou H361f ou H361d ou H361fd | ≥ 3 % |
| Ayant des effets sur ou via l'allaitement (cat. supplémentaire) | – | – | H362 | ≥ 0,3 % |

Remarques : i par inhalation ◆ F peut nuire à la fertilité ◆ f susceptible de nuire à la fertilité ◆ D peut nuire au fœtus ◆ d susceptible de nuire au fœtus.

Tableau 4 - Extrait du mémento du règlement CLP (INRS).

Certains agents CMR fonctionnent sans effet de seuil, c'est-à-dire qu'ils peuvent avoir des effets même à de très faibles doses. Les valeurs limites qui sont fixées pour ces agents ne constituent pas une protection absolue contre ces risques.

6.3. La substitution des agents chimiques dangereux

La substitution des Agents chimiques dangereux (ACD) est obligatoire pour les agents CMR avérés (donc de catégorie 1A ou 1B, voir les mentions de danger correspondantes dans le tableau 4, cf. page précédente). En cas d'impossibilité technique, l'employeur doit pouvoir justifier des tentatives effectuées et les résultats de ces investigations doivent être consignés dans le document unique (article R.4412-66 du Code du travail).

Les travaux exposant à des agents chimiques CMR sont interdits aux jeunes travailleurs de moins de 18 ans. Les postes de travail exposant à certains agents chimiques CMR sont également interdits aux femmes enceintes ou allaitantes ainsi qu'aux travailleurs en contrat à durée déterminée (CDD) et aux travailleurs temporaires. Les agents CMR avérés ne peuvent être mis sur le marché ni utilisés par le grand public à une concentration supérieure ou égale à la limite de concentration spécifique.

La substitution des autres agents chimiques dangereux (article R.4412-15 du Code du travail) est une mesure de prévention prioritaire ; toutefois, lorsque la substitution de ces agents chimiques dangereux n'est pas possible au regard de la nature de l'activité et de l'évaluation des risques, d'autres mesures peuvent être mises en place (équipement de protection collective sinon individuelle).

6.4. Exemple de substitution : la phénolphtaléine

La phénolphtaléine, utilisée en solution comme indicateur acido-basique, est cancérigène de catégorie 1B (H350) avec une limite de concentration spécifique de 1 %, mutagène de catégorie 2 (H341) et toxique pour la reproduction de catégorie 2 (H361f).

La fiche de substitution FAS 33 de l'INRS propose des indicateurs de substitution dont en particulier le bleu de thymol qui a sensiblement la même zone de virage (jaune pour un pH inférieur à 8,0 et bleu pour un pH supérieur à 9,6). Cet indicateur est utilisé en solution à 0,04 % dans l'éthanol.

| | | |
|--|---|---|
| Solution alcoolique de bleu de thymol à 0,04 % |   | H225 - Liquide et vapeurs très inflammables H319 - Peut provoquer une sévère irritation des yeux |
|--|---|---|

Figure 4 - Pictogrammes et mentions de danger.

On peut trouver également dans le commerce des solutions commerciales alcooliques de phénolphtaléine à 0,2 ou 0,5 %, donc à une concentration inférieure à la limite de concentration spécifique, mais la substitution est toujours préférable.

6.5. Exemple de substitution : le chromate de potassium

Le chromate de potassium est utilisé comme indicateur de fin de réaction pour le titrage des ions chlorure par les ions argent à raison usuellement de quatre gouttes d'une solution à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ par titrage.

Le chromate de potassium est classé cancérigène de catégorie 1B (H350i), mutagène de catégorie 1B (H340) et toxique pour la reproduction de catégorie 1B (H360FD), le tout sans limites de concentration spécifique donc on peut considérer que le seuil générique de 0,1 % s'applique. Il est donc nécessaire de le substituer (fiche d'aide à la substitution FAS 12 de l'INRS) :

- ◆ soit en choisissant la méthode de Fajans qui utilise un indicateur d'adsorption, la fluorescéine à raison de quelques gouttes d'une solution de fluorescéine par titrage (solution préparée en dissolvant quelques grains de fluorescéine dans 2 mL d'un mélange deux tiers d'éthanol, un tiers d'eau) ;
- ◆ soit en faisant un titrage conductimétrique ou potentiométrique (l'électrode indicatrice est alors une électrode d'argent et l'électrode de référence au chlorure d'argent est munie d'une allonge contenant une solution de nitrate de potassium).

La méthode de Fajans a fait l'objet d'un article paru dans *Le Bup* [7].

On peut également utiliser une solution de chromate de potassium correspondant au seuil générique en apportant autant d'indicateur que dans quatre gouttes d'une solution à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour cela, il faudra 10 mL d'une solution de chromate de potassium à $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ [8]. La substitution reste cependant toujours préférable.

6.6. Exemple de substitution : éluant pour chromatographie sur couche mince

Lorsque l'on fait une recherche d'éluant pour identifier les constituants présents à l'occasion d'un TP d'hydrodistillation de la lavande, de synthèse de l'éthanoate de linalyle ou d'analyse de parfums, on peut trouver les éluants suivants :

- ◆ 50 mL hexane, 20 mL chloroforme, 2 mL acétone [9] ;
- ◆ dichlorométhane [10-11] ;
- ◆ mélange cyclohexane - dichlorométhane 1/1 [12] ;
- ◆ mélange cyclohexane - éther 1/1 [13-14].

Sur le site de l'Agence européenne des produits chimiques, on peut constater que l'hexane est classé toxique pour la reproduction de catégorie 2 (H361f), le dichlorométhane cancérigène de catégorie 2 (H351) et le chloroforme cancérigène de catégo-

rie 2 (H351) et toxique pour la reproduction catégorie 2 (H361d). On peut substituer les éluants proposés, pour cette analyse par :

- ◆ un mélange cyclohexane - éther 1/1 ;
- ◆ un mélange heptane - acétate d'éthyle 3/1.

Pour ces deux mélanges, on effectuera un travail sous hotte, car le cyclohexane, tout comme l'heptane, présente la mention de danger H304 (peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires). Il est préférable de choisir le second mélange, car l'éther est extrêmement inflammable (H224) alors que l'acétate d'éthyle est très inflammable (H225).

Le point éclair est également plus bas pour l'éther ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) que pour l'acétate d'éthyle ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le point éclair est la température minimale à laquelle, dans des conditions spécifiées, un liquide émet des vapeurs en quantités telles qu'il en résulte un mélange air/vapeur inflammable.

6.7. Exemple de substitution : expériences qualitatives sur la solubilité en MPSI⁽¹⁾ et PCSI⁽²⁾

L'expérience de la pluie d'or consiste à mélanger des solutions d'iodure de potassium et de nitrate de plomb pour observer la précipitation de l'iodure de plomb PbI_2 (pluie d'or). On peut également étudier l'influence de la température sur cet équilibre et faire une étude qualitative de déplacement d'équilibre.

Le nitrate de plomb est classé cancérigène de catégorie 2 (H351) et toxique pour la reproduction de catégorie 1A (H360). Sa substitution est donc obligatoire. En remplacement, on peut étudier la solubilité du dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 à différentes températures, on peut préparer une solution sursaturée en dissolvant à chaud 17,5 g de KH_2PO_4 dans 50 mL d'eau. Le tableau 5 fournit la solubilité du dihydrogénophosphate de potassium en fonction de la température. On peut également étudier la solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température [15].

| | | | | |
|------------------------------------|------|------|------|------|
| Température ($^{\circ}\text{C}$) | 0 | 10 | 20 | 30 |
| Solubilité g/100 mL d'eau | 14,8 | 18,3 | 22,6 | 28 |
| Température ($^{\circ}\text{C}$) | 40 | 50 | 60 | 80 |
| Solubilité g/100 mL d'eau | 35,5 | 41 | 50,2 | 70,4 |

Tableau 5 - Solubilité de NaH_2PO_4 en fonction de la température.

6.8. Exemple de substitution : le permanganate de potassium

- (1) Mathématiques, physique et sciences de l'ingénieur.
- (2) Physique, chimie et sciences de l'ingénieur.

Cet exemple a été détaillé dans un article récent paru dans *Le Bup* [16].

CONCLUSION

Cet article illustre l'importance de se tenir au courant de la réglementation qui régit le métier d'enseignant et qui précise les responsabilités de celui-ci lors de séances de travaux pratiques. Il ne faut pas hésiter à contacter son conseiller académique en cas de questions. En ce qui concerne les produits chimiques, la consultation des sites de l'Agence européenne des produits chimiques et de l'INRS permet d'avoir des informations fiables et mises à jour régulièrement en fonction de l'évolution des connaissances sur les dangers liés aux produits, des matériaux de protection, de la réglementation.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] Site de l'INRS :
<https://www.inrs.fr>
- [2] Site de l'ECHA :
<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>
- [3] Site de l'Observatoire national de la Sécurité et de l'accessibilité des établissements d'enseignement :
<https://www.education.gouv.fr/les-fiches-prevention-de-l-observatoire-second-degre-5285>
- [4] La maîtrise de la protection entre vos mains :
https://www.kimtech.eu/fileadmin/Literature/KTS_6PP_NITRILE-FR.pdf
- [5] Fiche de données de sécurité sur l'hydroxyde de sodium :
https://www.merckmillipore.com/FR/fr/product/msds/MDA_CHEM-106498?Origin=PDP
- [6] Fiche de données de sécurité sur le cyclohexane :
<https://www.fishersci.fr/store/msds?partNumber=10365360&productDescription=1LT+Cyclohexane%2C+for+HPLC&countryCode=FR&language=fr>
- [7] I. Wetzels, « Titration directe des ions chlorures par argentimétrie et sans ion chromatique : la méthode de Fajans », *Bull. Un. Phys.*, vol. 96, n° 841 (1), p. 365-369, février 2002.
- [8] E. Antonot, « La sécurité en travaux pratiques de chimie », novembre 2014 :
http://ww2.ac-poitiers.fr/sc_phys/spip.php?article494
- [9] M. Miramond et M. Giulianetti, « Analyse d'un parfum par chromatographie d'adsorption », *Bull. Un. Phys.*, vol. 80, n° 684, p. 865-870, mai 1986.

- [10] Académie d'Amiens, TP chimie n° 5, Synthèse et identification d'un arôme de lavande :
http://spc.ac-amiens.fr/IMG/pdf/TP5_synthese.pdf
- [11] F. Canaud et M.-O. Martineu, « Aspic, lavande et lavandin », *Bull. Un. Phys.*, vol. 90, n° 789 (1), p. 1941-1950, décembre 1996.
- [12] Académie de Versailles, Groupe de travail STL, Document élève - Seconde, « Synthèse de l'un des constituants de l'huile essentielle de lavande », année scolaire 2019-2020 :
https://phychim.ac-versailles.fr/IMG/pdf/synthese_et_hydro_a_distance_seconde_fiche_eleve.pdf
- [13] Académie d'Aix-Marseille, Lycée Paul Cézanne, Seconde, TP chimie n° 4, « Synthèse et identification d'un arôme de lavande », 2005 :
<https://www.lyc-cezanne.ac-aix-marseille.fr/website/enseignements/chimie/chi04.pdf>
- [14] Olympiades nationales de la chimie, « Synthèse de l'acétate de linalyle », 2013 :
<https://docplayer.fr/45086803-Synthese-de-l-acetate-de-linalyle.html>
- [15] How to Make a Crystal Snow Globe With Benzoic Acid Crystals :
<https://sciencenotes.org/how-to-make-a-crystal-snow-globe-with-benzoic-acid-crystals/>
- [16] E. Antonot, « Toxicité du permanganate de potassium », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 115, n° 1039, p. 1137-1142, décembre 2021.

**Édith ANTONOT**

Professeure agrégée de chimie en section de BTS métiers de la chimie

Professeure retraitée depuis septembre 2020

Lycée Louis Vincent

Metz (Moselle)

**Patrice GUTEHRLÉ**

Conseiller de prévention académique

Coordonnateur académique risques majeurs

Académie de Nancy-Metz

Nancy (Meurthe-et-Moselle)