



Manipulations dans les laboratoires de chimie

Risques et prévention

ED 953

AIDE-MÉMOIRE TECHNIQUE

Jérôme Triolet, Matthieu Mairesse et Danielle Le Roy
Département Expertise et conseil technique, INRS

ED 953 • 3^e édition • avril 2019

© INRS • ISBN 978-2-7389-2469-8 • uniquement en version électronique
Couverture: Béatrice-Anne Fournier. Conception graphique: Atelier F. Causse. Mise en pages: Sophie Boulet.

Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
65, boulevard Richard-Lenoir 75011 Paris • Tél. 01 40 44 30 00 • www.inrs.fr • info@inrs.fr

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite.
Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de trois ans et d'une amende de 300 000 euros (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| 1 Mesures d'ordre général | 5 |
| 1.1. Mesures organisationnelles | 5 |
| 1.2. Mesures techniques | 6 |
| 2 Les produits chimiques | 7 |
| 2.1. Étiquetage | 7 |
| 2.2. Fiche de données de sécurité | 7 |
| 2.3. Dangers, risques induits et principales mesures de prévention | 7 |
| 2.4. Stockage | 12 |
| 2.5. Déchets | 12 |
| 3 Le matériel expérimental | 12 |
| 3.1. Verrerie | 12 |
| 3.2. Réfrigérant | 13 |
| 3.3. Pipette | 13 |
| 3.4. Pissette | 13 |
| 3.5. Appareil à flamme | 13 |
| 3.6. Bains chauds et autres dispositifs très chauds | 13 |
| 3.7. Bains froids | 14 |
| 3.8. Étuve | 14 |
| 3.9. Réfrigérateur | 14 |
| 3.10. Autoclave | 14 |
| 3.11. Évaporateur rotatif | 15 |
| 3.12. Centrifugeuse | 15 |
| 3.13. Bouteilles de gaz | 15 |
| 3.14. Installations électriques, appareils électriques | 15 |
| 3.15. Émetteurs de rayonnements non ionisants | 16 |
| 3.16. Émetteurs de rayonnements ionisants | 17 |
| 4 Les opérations classiques de laboratoire | 17 |
| 4.1. Mode opératoire d'une manipulation chimique | 17 |
| 4.2. Pesée | 18 |
| 4.3. Mélange de produits, préparation d'une solution, addition d'un produit | 18 |
| 4.4. Réaction exothermique | 18 |
| 4.5. Réaction produisant un dégagement gazeux | 18 |
| 4.6. Transvasement | 18 |
| 4.7. Siphonnage d'un liquide | 18 |
| 4.8. Opérations sous vide | 19 |
| 4.9. Opérations sous pression | 19 |
| 4.10. Extraction par un solvant | 19 |
| 4.11. Distillation | 19 |
| 4.12. Évaporation. Séchage | 20 |
| 4.13. Dessiccation d'un liquide | 20 |
| 4.14. Nettoyage de la verrerie | 20 |
| 4.15. Transport des récipients de produits chimiques et des appareils | 21 |
| 5 Gestion des incidents et accidents | 21 |
| 5.1. Incendie | 21 |
| 5.2. Atmosphère contaminée | 21 |
| 5.3. Premiers soins | 22 |
| Pour en savoir plus | 23 |

Ce document, destiné aux responsables et personnels de laboratoires, a pour but de présenter l'ensemble des mesures de prévention à appliquer lors du travail dans un laboratoire de chimie. Au sommaire :

- mesures de prévention d'ordre général (de nature organisationnelle et technique) ;
- produits chimiques, risques induits et principales mesures de prévention (étiquetage, fiche de données de sécurité, dangers, risques induits et principales mesures de prévention, stockage, déchets) ;
- matériel expérimental, risques induits et principales mesures de prévention (verrerie, réfrigérant, pipette, pissette, appareil à flamme, bains chauds et autres dispositifs très chauds, bains froids, étuve, réfrigérateur, autoclave, évaporateur rotatif, centrifugeuse, bouteilles de gaz, installations électriques, appareils électriques, émetteurs de rayonnements non ionisants, émetteurs de rayonnements ionisants) ;
- opérations classiques de laboratoire, risques induits et principales mesures de prévention (mode opératoire d'une manipulation chimique, pesée, mélange de produits, préparation d'une solution, addition d'un produit, réaction exothermique, réaction produisant un dégagement gazeux, transvasement, siphonnage d'un liquide, opérations sous vide, opérations sous pression, extraction par un solvant, distillation, évaporation, séchage, dessiccation d'un liquide, nettoyage de la verrerie, transport des récipients de produits chimiques et des appareils) ;
- gestion des incidents et accidents (incendie, atmosphère contaminée, premiers soins).

Les possibilités d'accidents dans un laboratoire de chimie sont nombreuses étant donné la diversité et le nombre élevé des opérations effectuées, des matériels et des appareils utilisés, et la grande variété des produits chimiques utilisés ou stockés.

De plus, sur une paillasse, les montages effectués pour l'expérimentation sont provisoires et donc parfois instables; ils se trouvent souvent à proximité d'autres sources de danger tels que les appareils de chauffage, les appareils électriques et les canalisations de fluides qui peuvent augmenter les risques encourus.

Les situations dangereuses sont généralement liées à :

- des infrastructures insuffisantes ou inadaptées: locaux, plans de travail, ventilation générale, dispositifs de captage des polluants, zone de stockage... ;
- la méconnaissance des propriétés dangereuses des substances et mélanges mis en œuvre et des dangers provenant du matériel utilisé;
- l'absence de moyens de prévention des risques, de sensibilisation du personnel aux problèmes de sécurité, de procédures d'hygiène et de sécurité précises et écrites.

L'objectif à atteindre est la réduction des différents risques par la mise en application de mesures de prévention adaptées.

1 | Mesures d'ordre général

1.1. Mesures organisationnelles

C'est au chef du laboratoire qu'il incombe de mettre et de maintenir en place une structure de prévention des risques et de veiller à son application. Cette structure devra être connue de chaque membre du personnel du laboratoire et ses actions porteront sur l'organisation du travail, l'ordre, la propreté et l'hygiène au laboratoire.

1.1.1. Organisation du travail

Un inventaire des produits manipulés, des opérations effectuées et des matériels et équipements utilisés doit être établi et mis à jour régulièrement dans le but :

■ de gérer le plus rationnellement possible l'activité du laboratoire en terme de :

- répartition des surfaces,
- répartition des matériels et appareillages,
- utilisation et entretien des systèmes de ventilation,
- entretien des matériels,
- règles de fonctionnement,
- stockage de produits (le stock sera minimum et correspondra, autant que possible, au travail d'une journée) [1];

■ de choisir les matériaux et matériels appropriés pour éviter l'incendie et sa propagation et pour résister à l'action des produits chimiques avec lesquelles ils seront en contact.

Lors de la mise en route de manipulations dangereuses, l'ensemble du personnel du laboratoire doit être averti, et des mesures de balisage doivent être prises.

Tous les travaux effectués dans le laboratoire par des personnes d'une entreprise extérieure ou d'un autre laboratoire doivent recevoir préalablement l'accord du chef du laboratoire et la surveillance de ces travaux doit être assurée.

Si tous les appareils sont arrêtés pendant la nuit, chaque soir, avant de quitter le laboratoire, un ou plusieurs responsables, préalablement désignés, assureront :

- la coupure de l'alimentation électrique à l'interrupteur général;
- la fermeture des vannes générales d'arrivée d'eau et de gaz.

Il est recommandé de fermer le laboratoire et ses annexes pendant les heures de fermeture de l'établissement, sauf consigne particulière justifiée au niveau de l'établissement (*encadré 1*).

Encadré 1

| Travaux en solitaire | Travaux sans surveillance |
|---|---|
| <p>Cette situation doit être évitée dans la mesure du possible. Il est préférable de manipuler avec une personne à proximité immédiate, qui pourra porter secours ou déclencher l'alarme.</p> | <p>Cette pratique est à éviter et à réserver pour les opérations impossibles à terminer pendant la présence du personnel. Des dispositifs de contrôle automatique doivent être prévus de façon à couper les sources d'énergie ou les circulations de fluide, en cas de déviation dangereuse des paramètres de réglage. Les opérations sur des composés très instables, très inflammables ou explosibles sont toutefois déconseillées car la fiabilité des appareils de contrôle automatique n'est jamais totale. Ces opérations s'effectueront autant que possible dans des sorbonnes capables de contenir tout rejet en cas d'accident [2].</p> <p>Lorsque, contrairement aux habitudes, certains appareils du laboratoire doivent rester en fonctionnement sans surveillance, des pancartes rédigées très lisiblement, placées sur les interrupteurs ou les vannes concernées, indiqueront sans ambiguïté au personnel de gardiennage les consignes à respecter en cas d'incident.</p> <p>Enfin, le chef de laboratoire doit être informé que des appareils fonctionnent sans surveillance. Il doit donner des instructions précises concernant la mise en place et le réglage des appareils de contrôle.</p> |

1.1.2. Ordre et propreté

Un laboratoire doit être un lieu rangé, propre et salubre. On veillera notamment à ne pas encombrer les couloirs, les paillasses et les sorbonnes. Les issues de secours resteront en permanence libres et les portes coupe-feu fermées. Un lavage quotidien des sols permettra d'éviter l'accumulation de poussières chargées en produits dangereux divers. Le ménage sera préférentiellement effectué durant les heures de travail, de façon à éviter au personnel d'entretien de se retrouver seul face à des installations et des produits inconnus.

1.1.3. Hygiène

Le Code du travail interdit de prendre ses repas dans un local affecté au travail.

Un laboratoire étant un lieu où sont présents un grand nombre de produits dangereux, y manger ou boire présente un risque d'intoxication. Cette interdiction devra donc être particulièrement respectée.

Par ailleurs, le Code de la santé publique, pour éviter des confusions pouvant avoir des conséquences dramatiques, interdit :

- de mettre des produits dangereux dans des récipients habituellement réservés à l'usage alimentaire ;
- de mettre des produits alimentaires dans des récipients réservés aux travaux de chimie ou ayant contenu des produits dangereux.

Le lavage des mains sera fréquent et systématique avant de manger, boire ou fumer. De plus, l'opérateur devra se laver immédiatement les mains en cas de contact avec un produit [3]. L'accès à un poste d'eau potable devra être assuré à tous les opérateurs.

Les cheveux seront maintenus attachés et les opérateurs ne porteront pas de bijoux.

1.2. Mesures techniques

1.2.1. Ventilation

Un laboratoire de chimie, dans lequel on effectue des opérations avec des produits dégageant des vapeurs ou des gaz, doit être équipé d'un système de ventilation permettant de les capter pour maintenir l'atmosphère salubre en permanence [4] [5].

La réglementation qui s'applique est celle des locaux à pollution spécifique.

Certains gaz très toxiques sont inodores (oxyde de carbone) ou très faiblement odorants (oxyde d'éthylène). L'absence d'odeur n'est donc pas un critère de salubrité de l'atmosphère du local. En cas de doute, l'emploi d'un appareil d'analyse de l'air est pratique et rapide. En ce qui concerne l'emploi des dosimètres à tubes colorimétriques, on doit être très attentif au risque d'interférence à la détection si l'atmosphère contient plusieurs produits car les tubes sont généralement non spécifiques.

La salubrité du laboratoire peut être assurée par un système de ventilation générale qui effectue le renouvellement de l'air. Un tel système est composé d'une ou plusieurs arrivées d'air neuf réchauffé en période froide, et d'un système d'extraction rejetant l'air pollué à l'extérieur [6].

Lorsque l'on effectue des opérations sur des produits dangereux gazeux ou volatils ou des réactions qui donnent naissance à de tels produits, l'usage d'une sorbonne est indispensable ; en général, les laboratoires en contiennent plusieurs, en fonction de leur type d'activité [7].

Une sorbonne est une enceinte maintenue en dépression par un ventilateur qui aspire les gaz et vapeurs dégagés à l'intérieur. Elle est équipée d'une paroi ouvrante réglable en hauteur, maintenue fermée au cours de l'opération chimique.

Normalement, l'opérateur ne relève la paroi vitrée que pour intervenir aux moments prévus par le mode opératoire. En position fermée, un passage reste libre en partie basse au niveau de la paillasse pour permettre l'entrée de l'air. Une arrivée d'air de compensation doit donc être prévue dans le laboratoire pour remplacer l'air aspiré par la sorbonne.

Les sorbonnes doivent être disposées de façon à ce que les courants d'air développés par les activités du laboratoire (manipulations, circulations, aspirations des autres systèmes de captage...) n'aient pas d'influence néfaste sur leur fonctionnement. Pour tenir compte également de l'éventualité d'un incendie ou d'une explosion se déclarant dans une sorbonne, on ne les installe pas sur le trajet d'évacuation d'urgence du personnel.

Si le rejet des produits dangereux peut causer un risque pour le voisinage, il faut les capter et les retenir ou les transformer en produits inoffensifs.

Une sorbonne est en premier lieu une enceinte de manipulation et ne doit pas être utilisée comme un lieu de stockage.

1.2.2. Protection individuelle

Corps

L'opérateur devra porter une blouse en coton boutonnée complètement et des chaussures de sécurité fermées.

Ces mesures permettent aux opérateurs, tout en assurant leur protection, d'éviter également la dégradation de leurs affaires personnelles.

Yeux [8]

Au laboratoire, l'opérateur portera systématiquement des lunettes de protection. Ces lunettes de protection peuvent être correctives ou adaptées au port des verres de correction. Il est important de proposer plusieurs modèles aux opérateurs afin que ceux-ci établissent leur choix (confort, esthétique, adaptation au risque).

Le port de lentilles cornéennes au laboratoire est à éviter : de nombreux produits volatils peuvent se dissoudre dans le liquide lacrymal sur lequel surnage la lentille et provoquer des problèmes oculaires importants. De plus, en cas de projection dans les yeux, la lentille peut compliquer ou rendre inefficaces les premiers soins.

Mains [9]

Pour certaines manipulations, l'opérateur portera des gants adaptés pour se protéger des produits. Le gant de protection devra être choisi en fonction notamment du produit manipulé [10] et des conditions d'utilisation de ce produit. Les gants à usage unique protègent contre des projections de produit et doivent être retirés immédiatement après un contact accidentel avec le produit. Lors d'opérations dangereuses impliquant la manipulation de la verrerie (ex. : introduction d'un tube en verre dans un bouchon en caoutchouc), les mains seront protégées par des gants résistants et l'utilisation d'un chiffon épais. Si, malgré toutes les mesures de prévention mises en place, il existe un risque de brûlure en cas d'inflammation de matières inflammables, des sous-gants en coton portés sous les gants de protection limiteront l'aggravation des brûlures.

Voies respiratoires [11]

Dans le cas d'utilisation ou de dégagement de produits volatils dangereux, en cas d'insuffisance des autres modes de protection ou en cas d'incident, on utilisera un appareil de protection respiratoire adapté.

2 | Les produits chimiques

Les produits chimiques se répartissent en substances et en mélanges. Les substances sont les éléments chimiques et leurs composés tels qu'ils se présentent à l'état naturel ou tels qu'ils sont produits par l'industrie. Les mélanges sont composés de deux substances ou plus.

Pour définir la notion de produits dangereux, il apparaît utile de bien préciser la signification de deux mots essentiels : le danger et le risque.

Le danger est une propriété intrinsèque du produit, pouvant compromettre l'existence, l'intégrité physique ou la santé des personnes, la préservation de l'environnement ou menaçant la sécurité des installations.

Le risque est la probabilité de voir ce danger causer un dommage lorsqu'il y a exposition à ce danger.

Ainsi, par exemple, dans le cas du cyanure de sodium, le danger est sa grande toxicité, le risque étant de s'intoxiquer lors de sa manipulation.

Les moyens de prévention permettent de réduire le risque ou de le rendre négligeable.

2.1. Étiquetage

L'étiquette est apposée sur les récipients d'origine et sur chacun des emballages successifs après transvasement et reconditionnement des produits. Elle fournit à l'utilisateur des informations sur les dangers et les précautions à prendre lors de l'utilisation du produit [12].

Il faudra également veiller à marquer correctement tous les flacons, ballons et récipients contenant un réactif ou une préparation en cours et à remplacer les étiquettes lorsqu'elles sont abîmées ou peu lisibles.

2.2. Fiche de données de sécurité

Si l'étiquetage réglementaire des substances et des mélanges dangereux est un moyen simple d'alerter l'utilisateur d'un produit sur les dangers liés à sa mise en œuvre, la fiche de données de sécurité (FDS) est un document qui fournit, pour un produit chimique donné, un nombre important d'informations concernant la sécurité, la sauvegarde de la santé et celle de l'environnement, et qui indique les moyens de protection ainsi que les mesures à prendre en cas d'urgence [13].

La rédaction de la FDS est faite en général par le responsable de mise sur le marché d'un produit qui ensuite la fournit gratuitement au chef d'établissement utilisateur. Depuis 2007, certaines FDS sont complétées en annexe par des scénarios d'exposition qui informent sur les conditions d'utilisation et les mesures de gestion des risques pour garantir l'utilisation du produit en toute sécurité. Cette fiche doit être rédigée en français et doit exister notamment pour tout produit chimique dangereux commercialisé. Elle doit permettre au chef d'établissement de mettre en place des mesures de prévention en relation avec le risque, selon l'utilisation qui est faite du produit ; elle va lui servir en particulier, comme le prévoit le Code du travail, à informer le personnel concerné sur les risques, à le former à une utilisation correcte et sûre du produit. Le chef d'entreprise utilisateur doit lui-même la communiquer au médecin du travail.

L'utilisateur se reportera systématiquement à la fiche de données de sécurité du produit utilisé pour connaître les informations complémentaires à celle de l'étiquetage et nécessaires à sa sécurité. Le catalogue des fiches de données de sécurité des produits utilisés dans l'établissement sera mis à la disposition des opérateurs, en libre accès. Il devra être géré de façon centralisée et rigoureuse.

2.3. Dangers, risques induits et principales mesures de prévention

Les différents dangers que peuvent présenter les produits chimiques sont :

- ceux dépendant des propriétés toxicologiques liées à l'action du produit sur les êtres vivants ;
- ceux dépendant des propriétés physico-chimiques liées au produit lui-même ou à ses interactions avec d'autres produits ;
- ceux dépendant des propriétés écotoxiques liées à l'action du produit sur l'environnement.

2.3.1. Produits dangereux en raison de leurs propriétés toxicologiques

Nombreux sont les produits qui, à des degrés divers et dans des conditions déterminées, peuvent être dangereux pour la santé.

Les modes de pénétration de ces produits dans l'organisme sont l'inhalation, le contact cutané et l'ingestion. À chacune de ces voies de pénétration correspondent des mesures de prévention.

Pour empêcher une pollution de l'atmosphère des locaux de travail et donc un risque d'inhalation de produits dangereux, la ventilation des locaux sera la plus efficace possible, les manipulations seront effectuées sous sorbonne et l'opérateur disposera toujours, à portée de la main, d'un équipement de protection des voies respiratoires (masque à cartouche adaptée ou, mieux, masque à adduction d'air).

La prévention du risque de contact cutané consiste essentiellement à empêcher le contact avec les produits par le port d'équipements de protection individuelle (voir 1.2.2). Les mesures de prévention des risques d'intoxication par ingestion de produits dangereux à appliquer consistent principalement à respecter les règles d'hygiène (voir 1.1.3) et à utiliser correctement le matériel, notamment les dispositifs de pipetage (le pipetage à la bouche est proscrit).

Les effets néfastes sur la santé dépendent de plusieurs facteurs : la toxicité du produit, la voie et le temps d'exposition, la dose de produit absorbé et l'individu exposé (facteurs de susceptibilité individuels...).

Certains produits agissent comme des poisons avec des effets immédiats. Cette intoxication aiguë est le plus souvent consécutive à une forte dose absorbée rapidement.

D'autres produits peuvent avoir des effets apparaissant longtemps après le début de l'exposition : c'est l'intoxication chronique. Elle est le plus souvent consécutive à une exposition longue ou répétée de faibles doses.

Les principaux dangers pour la santé engendrés par les produits chimiques sont définis dans le règlement CLP [12] [14] :

Substances et mélanges présentant une toxicité aiguë

La toxicité aiguë correspond aux effets indésirables de certains produits chimiques qui se manifestent après administration d'une dose unique ou de plusieurs doses réparties sur 24 heures et peuvent entraîner des effets pour la santé parfois graves, voire mortels.

Substances et mélanges toxiques par aspiration

Suite à leur ingestion, ces produits provoquent des troubles respiratoires parfois mortels. Après avoir été ingérés et du fait de leurs propriétés particulières (faible viscosité, effet moussant...), ils pénètrent dans les poumons directement (lors de la déglutition) ou indirectement (par régurgitation ou lors de vomissements).

Substances et mélanges présentant une toxicité spécifique pour certains organes cibles

La toxicité spécifique pour certains organes cibles couvre des effets toxiques, différents de ceux décrits pour les autres propriétés toxicologiques. Elle correspond à une altération du fonctionnement ou de la morphologie d'un tissu ou d'un organe ou provoque une modification de la composition du sang. On distingue les effets survenant en cas d'exposition unique de ceux apparaissant suite à des expositions répétées ou prolongées. Ils peuvent apparaître immédiatement ou de façon retardée. Cette définition comprend les effets passagers sur certains

organes cibles en cas d'exposition unique, comme l'irritation des voies respiratoires et les effets narcotiques (sommolence, vertiges).

Substances et mélanges corrosifs et irritants pour la peau et les yeux

Les produits corrosifs exercent une action destructrice sur les tissus vivants. Ils entraînent, selon le type d'exposition, des brûlures de la peau (douleur, ulcération, saignement...) ou des yeux (douleur, perte de vue...) et provoquent des lésions parfois très graves qui, en l'absence de traitement, peuvent laisser des cicatrices irréversibles.

Remarque : Le règlement CLP définit également les **produits corrosifs pour les métaux qui peuvent attaquer ou détruire les métaux**. Parmi ces produits, certains ne sont pas corrosifs pour la peau ou les yeux. Les produits irritants entraînent, selon le type d'exposition, une inflammation superficielle de la peau (sensation de brûlure, rougeur...), des yeux (sensation de brûlure, larmolement, rougeur...). Contrairement aux produits corrosifs, ils n'entraînent généralement pas de séquelles.

Substances et mélanges sensibilisants

Ils sont responsables de réactions allergiques chez certains individus. L'allergie (rhinite, conjonctivite, urticaire, eczéma, asthme...) est une réaction de défense cutanée ou respiratoire excessive de l'organisme consécutive au contact avec un produit.

Substances et mélanges cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR) [15]

Cancérogènes : Ces produits peuvent provoquer chez certaines personnes un cancer. Le type de cancer dépend de la nature du produit, du mode et du temps d'exposition. Ces maladies peuvent survenir même en cas d'absorption de très faibles quantités de produit. On admet, pour la plupart des produits cancérogènes, qu'on ne peut pas déterminer de dose en dessous de laquelle il n'y a aucun risque.

Mutagènes : Les produits mutagènes augmentent la fréquence des mutations, c'est-à-dire des modifications du matériel génétique (ADN) transmissibles à la descendance, qui peuvent être à l'origine de tumeurs cancéreuses ou d'effets sur la reproduction.

Toxiques pour la reproduction : La toxicité pour la reproduction peut se traduire par des effets néfastes sur la fonction sexuelle et la fertilité de l'homme ou de la femme, sur le développement des descendants (mort de l'embryon ou du fœtus durant la grossesse, anomalies structurelles, défauts de croissance ou déficiences fonctionnelles chez l'enfant à naître) et sur ou *via* l'allaitement.

La manipulation de produits CMR est très encadrée par la réglementation (articles R. 4412-59 à R. 4412-93 du Code du travail). La substitution par un produit moins dangereux doit être la règle générale et leur manipulation doit être évitée autant que possible, en regard avec l'apport pédagogique que représente leur utilisation. Si la manipulation d'un tel produit se révèle néanmoins nécessaire, des précautions draconiennes doivent être prises :

- éviter tout contact ;
- manipuler dans un système clos ou une boîte à gants ;

- en complément, porter des équipements de protection individuelle adaptés;
- les gants et papiers contaminés sont placés dans un conteneur étanche réservé à cet usage et la destruction du contenu est confiée à une entreprise spécialisée.

2.3.2. Maladies professionnelles

Certaines substances et certains mélanges sont capables de causer une maladie professionnelle (une maladie professionnelle est la conséquence de l'exposition plus ou moins prolongée à un danger dans l'exercice habituel d'une profession) [16].

Pour être reconnue comme maladie professionnelle, une maladie doit figurer dans l'un des tableaux du régime général de la Sécurité sociale ou du régime agricole. Chaque tableau de maladie professionnelle comporte les indications suivantes :

- symptômes ou lésions pathologiques que doit présenter le malade (énumération limitative);
- délai de prise en charge, c'est-à-dire délai maximal entre la date à laquelle le travailleur a cessé d'être exposé au risque et l'apparition de l'affection;

- travaux susceptibles de provoquer l'affection (liste indicative ou limitative).

Lorsqu'une substance ou un mélange est susceptible de causer une maladie professionnelle, la FDS correspondante doit l'indiquer dans sa rubrique n° 15.

2.3.3. Produits dangereux en raison de leurs propriétés physico-chimiques

Le règlement CLP définit des dangers physiques que peuvent présenter les produits chimiques.

Certains produits peuvent exploser, suivant le cas, au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique, sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de frottements... Parmi eux, se trouvent les produits intrinsèquement explosibles (*tableau 1*), certains peroxydes organiques (*encadré 3*) [17] [18], certains produits auto-réactifs [produits thermiquement instables qui peuvent se décomposer en dégageant une forte quantité de chaleur et ce, même en l'absence d'oxygène (air)]. De même, certains **gaz inflammables** chimiquement instables peuvent exploser même en l'absence d'air ou d'oxygène.

Tableau 1 – Principaux groupements chimiques à caractère explosif

| | | | |
|------------------------------|---|----------------------------------|---|
| Composé acétylénique | $-\text{C} \equiv \text{C}-$ | Composé azido | $-\text{C}-\text{N}_3$ |
| Hydroperoxyde, peroxyacide | $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{OH}$ | Composé diazo | $> \text{CN}_2$ |
| Persel, perester | $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{O}-$ | Sel de diazonium | $\equiv \text{C}-\text{N}_2^+\text{Z}^-$ |
| Peroxyde de dialkyle | $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C} \equiv$ | Diazirine | $> \text{C} \begin{matrix} \text{N} \\ \\ \text{N} \end{matrix}$ |
| Peroxyde de diacycle | $\begin{matrix} -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{matrix}$ | Composé N-nitrosé | $> \text{N}-\text{NO}$ |
| 1,2-Epoxyde | $\begin{matrix} =\text{C}-\text{C}= \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{matrix}$ | Composé N-nitré | $> \text{N}-\text{NO}_2$ |
| Peroxyde métallique | $-\text{O}-\text{O}-\text{métal}$ | Nitrite organique | $-\text{O}-\text{NO}$ |
| Hypohalogénite organique | $-\text{O}-\text{X}$ | Nitrate organique | $-\text{O}-\text{NO}_2$ |
| Chlorite | $-\text{O}_2-\text{Cl}$ | Triazène | $\equiv \text{C}-\text{N}=\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{N}}-\text{C} \equiv$ |
| Perchlorate | $-\text{O}_4-\text{Cl}$ | Tétrazole | $-\text{N}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-$ |
| Composé de perchlore | $-\text{ClO}_3$ | Arènediazoate | $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OR}$ |
| Composé nitrosé | $\equiv \text{C}-\text{NO}$ | Oxyde de bis-diazoarène | $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ |
| Composé nitré, polynitré | $\equiv \text{C}-\text{NO}_2$ | Sulfure de bis-diazoarène | $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ |
| Nitrite d'alkyle ou d'acycle | $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{NO}$ | Oxosel de métal-ammine | $[\text{N} \rightarrow \text{métal}]^+\text{Z}^-$ |
| Nitrate d'alkyle ou d'acycle | $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$ | Complexe peroxy de chrome-ammine | $\text{N} \rightarrow \text{CrO}_2$ |
| Fulminate métallique | $\text{métal}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{O}$ | N-Halogénoamine, halogénoazoture | $> \text{N}-\text{X}$ |
| Azoture | $-\text{N}_3$ | Halogénoarylmétal | $\text{Ar}-\text{métal}-\text{X}$ $\text{X}-\text{Ar}-\text{métal}$ |
| Dérivé N-métal | $> \text{N}-\text{métal}$ | Composé fluoroamino | $-\text{NF}_2$ |
| Composé azo | $\equiv \text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C} \equiv$ | | |

Encadré 2

Les risques liés à l'inflammabilité d'une substance ou d'un mélange peuvent être évalués par des grandeurs physiques caractérisant différents phénomènes ou situations.

■ **Point d'éclair**: C'est la température minimale à laquelle, dans des conditions d'essais spécifiées, un liquide émet suffisamment de gaz inflammable capable de s'enflammer momentanément en présence d'une source d'inflammation. Au-dessous de cette température, la substance n'émet pas assez de vapeur pour s'enflammer. Plus le point d'éclair est bas, plus l'inflammabilité du produit est grande.

■ **Température d'auto-inflammation**: Une substance ou un mélange chauffé à sa température d'auto-inflammation possède lui-même l'énergie suffisante pour s'enflammer spontanément à l'air.

■ **Domaine d'explosivité**: C'est le domaine de concentrations de vapeurs dans l'air dans lequel il peut y avoir combustion ou explosion. Les bornes de ce domaine sont constituées par la limite inférieure d'explosivité (LIE) et la limite supérieure d'explosivité (LSE).

Des mesures de prévention s'imposent : employer la plus faible quantité de matière, installer l'appareillage dans une sorbonne, ajouter un écran pare-éclats entre l'appareil et la vitre de la sorbonne et porter un écran facial.

Les **gaz sous pression** peuvent exploser sous l'effet de la chaleur. Selon que ces gaz sous pression sont conditionnés par le fournisseur sous forme entièrement gazeuse, partiellement liquide ou dissous dans un solvant, on parle de gaz comprimés, de gaz liquéfiés ou de gaz dissous. Certains gaz sous pression, à savoir les gaz liquéfiés réfrigérés, peuvent être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid appelées brûlures et blessures cryogéniques.

Les **aérosols**, qui sont également des récipients sous pression, peuvent aussi éclater sous l'effet de la chaleur, qu'ils contiennent des composants inflammables ou non.

Un certain nombre de produits chimiques peuvent s'enflammer :

- au contact d'une source d'inflammation (flamme, étincelle, électricité statique...). Il peut s'agir de liquides, solides, gaz inflammables ou d'aérosols renfermant des composants inflammables ;

- sous l'effet de la chaleur (produits autoréactifs, peroxydes organiques) ;

- au contact de l'air : liquides et solides pyrophoriques (qui peuvent s'enflammer en quelques minutes au contact de l'air), produits autoéchauffants qui diffèrent des produits pyrophoriques du fait qu'ils s'enflament seulement lorsqu'ils sont présents en grandes quantités (plusieurs kg) et après une durée prolongée au contact de l'air (plusieurs heures ou jours) ;

- au contact de l'eau en dégageant des gaz inflammables (certains gaz dégagés s'enflament spontanément, d'autres au contact d'une source d'énergie-flamme, étincelle...). Il convient de ne pas exposer ces produits à l'air qui est toujours plus ou moins humide et d'opérer en condition anhydre, toujours progressivement et en surveillant l'apparition d'un éventuel dégagement gazeux. Ne pas les stocker inutilement, faire éliminer ou détruire le contenu des « vieux flacons » en suivant des procédures adaptées. La présence de tels produits devra être soigneusement signalée en rappelant l'interdiction de l'usage d'eau en cas d'incendie. D'une manière générale, il faudra éloigner de cette zone toute présence d'eau.

Certains solides inflammables peuvent aussi provoquer ou aggraver un incendie en s'enflammant par frottement. Certains produits activent ou favorisent la combustion. **Liquides, solides et gaz comburants** peuvent provoquer ou aggraver un incendie, ou même provoquer une explosion, s'ils sont en présence de produits inflammables.

Avant de procéder à un mélange d'un produit combustible et d'un comburant, il faut s'assurer qu'il est possible de le faire dans les conditions choisies, que le mélange restera stable pendant toute la durée nécessaire et qu'on ne s'est pas trompé dans les réactifs. Enfin, il est conseillé de ne préparer qu'une petite quantité à la fois et d'éviter de broyer, frotter ou chauffer au moment du mélange.

Dans les locaux où sont utilisés des gaz et liquides inflammables, une fuite de gaz ou un dégagement de vapeurs inflammables créent un risque d'incendie ou d'explosion, lié au mélange air/substances inflammables formé. L'incendie et l'explosion ne sont possibles que si le combustible, le comburant et la source d'inflammation sont réunis simultanément (triangle du feu). Les mesures de prévention de ces risques auront pour but de supprimer un de ces facteurs en utilisant les méthodes décrites ci-après.

Encadré 3

| Peroxydes | Oxygène liquide |
|--|---|
| Ce sont des composés comburants et instables. Les plus instables sont commercialisés à l'état dilué (phlegmatisés). Certains doivent être conservés à basse température. Ils peuvent se décomposer dangereusement et causer un incendie ou une explosion spontanément par échauffement ou par contact avec une substance combustible ou oxydable. Des traces d'oxydes métalliques peuvent aggraver cette réactivité par effet de catalyse. | Un mélange d'oxygène liquide et d'un produit combustible est explosif. Tout matériau poreux combustible (ex. : bois, papier, carton, tissu) imprégné d'oxygène liquide peut exploser sous l'action d'un choc ou d'un frottement. Certains hydrocarbures (ex. : asphalte) donnent des mélanges très instables. La rouille peut aggraver le caractère explosif par effet de catalyse. |

Suppression de la source d'inflammation

- Limiter l'emploi des appareils à flamme nue (utiliser de préférence des bains-marie, des bains d'huile, des plaques chauffantes ou des chauffe-ballons électriques) ou les tenir à l'écart dans des zones bien définies et balisées.
- Avoir une installation électrique ne produisant ni étincelle, ni surface à température supérieure à la température d'auto-inflammation (matériel électrique de sécurité).
- Ne pas manipuler ou stocker de produits chimiques inflammables à proximité d'une source de chaleur (four, étuve, bain de sable, bain-marie, radiateur électrique, emplacement ensoleillé).

Suppression, isolement du combustible ou dilution dans l'air

- Remplacer dans la mesure du possible la substance inflammable par une substance non inflammable.
- Installer le matériel dans un endroit ventilé pour que la concentration en vapeurs dans l'atmosphère soit maintenue en dessous de la limite inférieure d'explosivité (LIE).
- Vérifier l'absence de fuite de l'installation en utilisant un dispositif d'alarme (explosimètre, détecteur de fuite).
- Limiter le stock.
- Placer les liquides inflammables dans des enceintes de sécurité (armoires de stockage, local adapté, récipients...).
- Utiliser des liquides inflammables conditionnés en bidons métalliques ou en verre sous enveloppe plastique pour supprimer le risque de casse ou en limiter les conséquences.
- Éviter les cloisons, étagères ou plafonds facilement combustibles capables de propager rapidement l'incendie.

Suppression du comburant

Ce moyen (inertage à l'azote par exemple) est surtout employé lorsqu'on met en œuvre des substances ou mélanges spontanément inflammables au contact de l'air à la température ambiante.

Certaines familles contiennent un grand nombre de **composés réagissant vivement au contact de l'eau** (tableau 2).

Il convient de :

- ne pas exposer ces produits à l'air qui est toujours plus ou moins humide ; certaines substances fument au contact de l'air et les fumées sont corrosives ou irritantes ;
- porter, en plus des lunettes de protection, un écran facial de protection quand on manipule ces produits ;
- opérer en condition anhydre, toujours progressivement et en surveillant l'apparition d'un éventuel dégagement gazeux.

L'eau servant ordinairement de fluide caloporteur (refroidissement ou chauffage) sera remplacée par un autre liquide anhydre de façon à éviter un contact accidentel avec l'eau en cas de rupture de la verrerie ou d'un tuyau.

Tableau 2 – Familles de composés réagissant vivement au contact de l'eau

| |
|---|
| Acides forts anhydres |
| Alkyl métalloïdes |
| Alkyl métaux |
| Amidures |
| Anhydrides |
| Carbures |
| Fluor |
| Halogénures d'acyles |
| Halogénures d'alkyl métaux |
| Halogénures inorganiques anhydres (alcalins exceptés) |
| Hydroxydes alcalins |
| Hydrures |
| Imidures |
| Métaux alcalins |
| Métaux carbonyles |
| Oxydes alcalins |
| Peroxydes inorganiques |
| Phosphures |
| Siliciure |

Encadré 4

Produits glissants

Outre leurs propriétés parfois dangereuses, certains produits, tels que les gels polymères, graisses, cires, acides concentrés, émulsions visqueuses, acides gras, savons, détergents, billes ou paillettes, de par leurs caractéristiques physiques, peuvent rendre le sol glissant et occasionner des chutes de personnels et de matériels.

Pour éviter tout incident :

- utiliser des récipients résistants au choc ;
- utiliser des seaux ou conteneurs pour le transport des récipients fragiles ;
- en cas de déversement accidentel de ces produits, baliser la zone dangereuse et nettoyer immédiatement.

2.3.4. Produits dangereux en raison de leurs propriétés écotoxicologiques

Concernant les effets sur l'environnement, le règlement CLP distingue :

- les dangers pour le milieu aquatique : certains produits chimiques provoquent des effets néfastes sur des organismes aquatiques (algues, crustacés, poissons...);
- le danger pour la couche d'ozone : certains produits peuvent détruire la couche d'ozone dans la haute atmosphère en agissant sur sa structure et/ou son fonctionnement.

Une attention toute particulière sera portée à la gestion et au rejet de leurs déchets. On s'assurera ainsi que les règles de protection de l'environnement sont rigoureusement respectées.

2.4. Stockage

Les principes de stockage sont décrits dans une brochure détaillée de l'INRS [1].

Un stockage mal adapté aux caractéristiques d'un produit peut induire une modification ou une dégradation qui le rend plus dangereux, que ce soit au stockage ou lors de son utilisation ultérieure.

Certains produits, craignant l'humidité, la chaleur, le froid, la lumière ou le contact avec l'oxygène, peuvent, par exemple :

- se peroxyder ; le peroxyde formé est instable et peut exploser lors de distillations ;
- se polymériser ; la réaction est lente au début et peut devenir rapide et explosive ;
- se décomposer en produisant un gaz dont l'accumulation finit par faire éclater le récipient ; ce gaz peut parfois être inflammable créant ainsi un risque d'explosion.

Une durée excessive de stockage peut également permettre une dégradation ou une évolution importante du produit, entraînant au bout d'un certain temps une différence notable entre le contenu de l'emballage et les indications de l'étiquette.

2.5. Déchets

Un examen des produits chimiques stockés dans les laboratoires et dans le local de stockage central doit être fait régulièrement dans le but d'éliminer les produits inutiles. En aucun cas les produits chimiques ne seront rejetés à l'évier ou dans une poubelle non adaptée. Certaines sociétés, dont la liste est disponible auprès des directions régionales de l'environnement, de l'aménagement et du logement (Dreal) ou de l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (Ademe) sont spécialisées et agréées pour la récupération et le traitement des déchets chimiques. Il faut décider avec elles de quelle façon neutraliser, séparer ou mélanger les produits. Avant de mélanger plusieurs déchets dans un récipient, on s'assurera qu'ils sont compatibles chimiquement et que le mélange n'aboutira pas à la production d'un déchet plus difficile à traiter que ses constituants pris séparément. On veillera également à ne pas diluer les déchets pour limiter les volumes à traiter.

L'Ademe peut conseiller et documenter les producteurs de déchets quant à leur recyclage, valorisation ou traitement.

3 | Le matériel expérimental

Le matériel expérimental sera toujours utilisé pour ce pour quoi il a été initialement prévu et dans les limites fixées lors de sa conception. On évitera, autant que faire se peut, l'utilisation d'appareils conçus pour un usage domestique et, sinon, on s'assurera qu'elle n'entraîne pas de risques dans les conditions prévues.

3.1. Verrerie

→Risques : *Le bris de la verrerie, dû à la fragilité du matériel, aux chocs mécaniques et thermiques ou à la pression interne, peut entraîner des blessures par des éclats de verre, l'épandage de produit dangereux et une réaction dangereuse due à une rupture de confinement.*

Un choix judicieux de la verrerie permet de prévenir les accidents :

- privilégier les récipients en plastiques techniques (polyéthylène, polypropylène) s'ils sont compatibles avec le produit manipulé et l'opération à effectuer ;
- utiliser de la verrerie spéciale résistant aux chocs thermiques, type Pyrex, Duran ;
- examiner l'état de la verrerie avant de l'utiliser et réformer immédiatement toute pièce ébréchée, étoilée ou présentant un défaut visible pouvant la fragiliser.

Les objets en verre seront manipulés avec précaution. Dans le cas d'objets tels que béchers, erlens, ballons..., ils devront toujours être pris en plaçant les doigts autour du corps du récipient et jamais saisis par les bords.

Afin de prévenir tout accident :

- pour le chauffage sur une flamme nue de récipients en verre tels que ballons, béchers ou erlens, interposer un matériau capable de répartir la chaleur (grille métallique, par exemple) ;
- chauffer un tube à essai en le bougeant dans la flamme à l'aide d'une pince ;
- plonger progressivement les ballons dans les bains chauds ou très froids.

En cas de montage inadapté ou mal réalisé, un agitateur mécanique ou magnétique peut parfois provoquer le bris de la verrerie.

Certains produits provoquent le grippage des raccords rodés en verre. On peut éviter le blocage en mettant une très fine couche de graisse adaptée (silicone, par exemple), en utilisant un manchon en Téflon ou un bouchon en matière plastique.

Avant d'introduire un tube en verre dans un bouchon en caoutchouc, il faut vérifier qu'il est bordé (bords fondus dans une flamme) ; ensuite il faut lubrifier l'extrémité du tube, enfoncer le tube doucement en tournant et en protégeant la main qui tient le tube par un gant suffisamment résistant et un chiffon. Cette opération devra être évitée autant que possible par le choix d'une verrerie spécialement adaptée (verrerie rôdée, par exemple).

De l'air comprimé introduit brusquement dans un ballon en verre pour le sécher peut provoquer son éclatement : employer de l'air à faible pression (0,1 bar).

Le rangement du matériel se fera avec soin. Si le matériel est disposé sur des étagères, celles-ci devront être équipées d'un rebord qui évitera sa chute. Les matériels les plus lourds seront rangés sur les plans inférieurs. Les tubes et baguettes de verre devront être placés en position horizontale et de manière à ce qu'ils ne dépassent pas des rayons.

En cas de bris de verrerie, les pièces qui peuvent être réparées seront rassemblées dans un récipient spécial ; les pièces non récupérables sont à jeter dans une poubelle rigide réservée au verre cassé et distincte des poubelles usuelles, afin d'éviter des blessures au personnel d'entretien.

Le laboratoire disposera de réserves de verrerie suffisantes pour éviter d'avoir recours à du matériel mal adapté ou réparé à la hâte.

3.2. Réfrigérant

→Risques : Émanations de vapeurs hors du montage suite à un oubli ou une coupure d'alimentation en eau, le réfrigérant ne refroidissant plus ; inondation suite à la rupture ou au détachement d'un tuyau

Les réfrigérants équipant les réacteurs ou les appareils de distillation fonctionnent souvent par circulation d'eau froide provenant d'un robinet. Les tuyaux en caoutchouc doivent être correctement fixés (des colliers de serrage peuvent être utilisés) et ne pas présenter de pliure après leur mise en place. Ils doivent être remplacés régulièrement et dès que des signes de vieillissement apparaissent (fissures, durcissement...).

On veillera à ne pas mettre un débit trop important pouvant entraîner des ruptures. On pourra prévoir la mise en place d'un contacteur manométrique. On peut également utiliser un liquide réfrigérant en circuit fermé pour lequel il faudra assurer un contrôle permanent de la température et de la viscosité.

3.3. Pipette

→Risques : Ingestion d'un liquide dangereux pour la santé, coupure

Pour éviter tout accident :

- proscrire le pipetage par aspiration à la bouche ;
- employer une pompe manuelle adaptable sur la pipette. Pour certains réactifs utilisés de façon répétitive, particulièrement dans le laboratoire d'analyse, on peut adapter un distributeur automatique sur le flacon ;
- ne pas trop enfoncer les pipettes dans les poires (risque de bris et de coupure au montage ou au démontage).

3.4. Pissette

→Risque : Débordement de liquide

Ce récipient ouvert en permanence est à mettre à l'abri du soleil et de la chaleur. En effet, le volume de gaz enfermé au-dessus du liquide se dilate sous l'effet thermique et pousse le liquide dans le conduit distributeur, pouvant ainsi entraîner son débordement. On limitera l'emploi des pissettes à des liquides très utilisés en évitant autant que possible les liquides volatils, inflammables ou susceptibles d'interagir avec le polymère constitutif de la pissette. On veillera à leur étiquetage.

3.5. Appareil à flamme

→Risques : L'emploi d'un appareil à flamme (bec de gaz, chalumeau, appareil d'analyse à flamme) peut entraîner des brûlures par contact direct ou provoquer un incendie si un produit inflammable est à proximité.

La prévention consiste à supprimer la flamme ou la substance inflammable ou bien les éloigner l'une de l'autre ou encore ventiler de telle sorte que la concentration en vapeurs dans l'atmosphère ne soit jamais supérieure à la LIE.

Pour le chauffage de liquides inflammables, préférer les systèmes dont la température est inférieure à leur température d'auto-inflammation (bain-marie, par exemple).

3.6. Bains chauds et autres dispositifs très chauds

→Risques : Brûlures thermiques, éclatement des récipients en verre ordinaire, dégagement de vapeurs

Afin d'éviter tout incident :

- veiller à choisir un fluide chauffant compatible avec le produit contenu dans le ballon en cas de rupture du confinement ou de débordement ;
- ne pas trop remplir le bain ;
- assurer sa stabilité à l'aide d'un support ;
- ne pas plonger un récipient en verre ordinaire dans un bain très chaud : utiliser de la verrerie en verre borosilicaté (Pyrex, Duran) ;
- prévoir un thermostat pour limiter la température lorsqu'on utilise des huiles car elles se dégradent et produisent des vapeurs dangereuses en cas de surchauffe ;
- veiller à changer l'huile régulièrement et dès que des signes de dégradation apparaissent ;
- utiliser des dispositifs d'isolation thermique ne dégageant pas de fibres inhalables.

La mise en attente de matériels chauds au cours des manipulations doit être évitée autant que possible. En cas d'obligation, et malgré les risques induits, ces matériels devront être signalés par un affichage approprié.

3.7. Bains froids

→**Risques** : Gelure, fragilisation des matériels, dégagement de vapeurs

Un contact prolongé est dangereux. Il ne faut jamais tremper les doigts dans un bain cryogénique (azote liquide; acétone + glace carbonique). Les morceaux de glace carbonique doivent être saisis à l'aide d'une pince et les conteneurs de fluides cryogéniques doivent être manipulés avec des gants protégeant des très basses températures.

Comme précédemment, il faut choisir un fluide cryogénique compatible avec le produit contenu dans le ballon en cas de rupture du confinement ou de débordement. On provoque une ébullition brutale d'un liquide réfrigérant lorsqu'on y plonge brusquement un récipient chaud. Il faut donc introduire lentement le récipient dans le bain froid.

Pour compenser l'évaporation du liquide cryogénique qui risque d'abaisser la teneur en oxygène du local (azote liquide, par exemple) ou de polluer l'atmosphère de travail (bain d'acétone et de glace carbonique), il faut assurer la ventilation et l'assainissement de l'atmosphère de travail.

Il faut également penser que la condensation de l'oxygène sur les surfaces froides d'un réservoir de stockage d'azote liquide peut enrichir progressivement le liquide cryogénique en oxydant, créant ainsi un nouveau risque.

3.8. Étuve

→**Risques** : Si le produit mis à l'étuve dégage des vapeurs : incendie, explosion, intoxication

Une étuve est utilisée pour évaporer des résidus de liquide volatil (séchage de verrerie, d'une poudre obtenue en filtrant une suspension, par exemple). Hormis l'eau, toutes les substances à l'état de vapeur doivent être aspirées et rejetées à l'extérieur, retenues par un filtre ou condensées. La ventilation d'une telle étuve doit être suffisante pour assurer une concentration en vapeurs inflammables inférieure à 25 % de la LIE à l'intérieur de l'enceinte. L'étuve devra être une étuve spécialement conçue pour cette application. Pour les conditions d'utilisation, notamment pour les quantités de solvants pouvant être évaporées en fonction du temps, on se reportera utilement aux préconisations du fabricant.

3.9. Réfrigérateur

→**Risques** : Les réfrigérateurs de type ménager ne sont pas adaptés au stockage de produits chimiques dégageant des gaz ou des vapeurs inflammables. En cas d'émission de vapeurs, une explosion peut être déclenchée par une étincelle produite par le thermostat ou le dispositif d'éclairage interne. En cas de panne d'alimentation électrique, le réchauffement d'un produit peut causer l'éclatement du récipient qui peut être suivi d'une explosion si le produit est inflammable.

Afin d'éviter tout incident :

- pour la conservation au froid de liquides inflammables, employer un réfrigérateur de sécurité spécialement conçu pour cet usage ;
- ne stocker qu'en récipients correctement fermés, c'est-à-dire capables de résister à une surpression ou une dépression modérée ;
- veiller à la bonne stabilité des récipients stockés ;
- utiliser un appareil de réfrigération dont le bon fonctionnement est facilement contrôlable de l'extérieur (affichage de la température en façade, alarme).

3.10. Autoclave

→**Risques** : Éclatement de l'appareil avec projections très violentes, explosion

En tant qu'appareils à pression, les autoclaves (réacteurs chimiques sous pression) sont soumis à des contrôles et épreuves périodiques. Leur utilisateur doit avoir reçu une formation spécifique.

La conduite des réactions chimiques en autoclave doit se faire dans des conditions maximales de sécurité. Le matériel doit être choisi avec un soin particulier :

- le matériau doit résister aux effets corrosifs des réactifs et des produits de réaction ;
- l'autoclave doit résister à la pression, il doit être muni, pour le contrôle de la pression, d'un ou plusieurs manomètres sur lesquels doit être indiquée lisiblement la pression maximale de travail et d'un dispositif automatique de décharge de pression tel qu'une soupape de sûreté ou un disque de rupture ou d'explosion. La pression interne de l'autoclave ne doit jamais atteindre des valeurs supérieures à celle maximale permise indiquée réglementairement sur celui-ci. Les boulons doivent être correctement serrés (utiliser pour les vérifications une clé dynamométrique) ;
- la décharge des fluides en surpression doit être canalisée pour éviter leur diffusion dans l'atmosphère ;
- le dispositif d'agitation du mélange réactionnel doit être adapté : en effet, dans certaines réactions telles que la nitration, par exemple, et plus généralement dans toutes les réactions exothermiques, l'agitation du contenu de l'autoclave est extrêmement importante pour prévoir les phénomènes de surchauffe interne qui entraînent généralement d'excessives et dangereuses augmentations de pression ;
- le refroidissement de l'autoclave doit pouvoir être assuré pour le contrôle des réactions fortement exothermiques ;
- l'autoclave doit être parfaitement étanche pour éviter la diffusion de produits dangereux dans l'atmosphère des lieux de travail.

Lors de réactions en autoclave comportant un risque d'incendie ou d'explosion comme dans le cas des hydrogénations catalytiques sous pression, il y a lieu d'éliminer dans le voisinage immédiat toute source possible d'ignition : flamme nue, étincelle ou arc électrique, décharge électrostatique, résistance électrique nue, tuyauterie de fluide surchauffé. L'installation électrique dans la zone de

travail devra être une installation de sécurité; l'autoclave devra être relié électriquement à la terre.

La montée en pression doit être progressive ainsi que la décompression en fin de réaction.

Les autoclaves à très hautes pressions sont habituellement installés dans un local particulier dont les murs peuvent supporter le choc d'un éclatement. La conduite de l'autoclave doit se faire de l'extérieur, en contrôlant les opérations par une petite fenêtre équipée d'une vitre épaisse résistant aux chocs, ou au moyen d'une installation vidéo.

3.11. Évaporateur rotatif

→**Risques** : Implosion, rejet de polluant dans le circuit d'eau

La mise en dépression d'un évaporateur rotatif entraîne des contraintes importantes sur cet appareillage, contraintes pouvant être à l'origine d'une implosion en cas de faiblesse préexistante (éclat, fêlure) ou de choc. Lorsque la dépression est obtenue par une trompe à eau, il existe également un risque de passage du produit en cours d'évaporation dans le circuit d'eau. Pour éviter ces risques, on prendra les mesures préventives suivantes :

- entourer l'appareil d'un filet, d'une jupe textile ou de bande adhésive ;
- le disposer dans une sorbonne (écran frontal baissé) ou derrière un écran pare-éclats ;
- brancher l'appareil sur une pompe à membrane protégée par un piège.

3.12. Centrifugeuse

→**Risques** : Éclatement du rotor ; blessure en cas de contact avec la partie tournante ; explosion d'une atmosphère inflammable

Dans les godets d'une centrifugeuse, répartir les charges symétriquement par rapport au centre et les équilibrer soigneusement.

Une centrifugeuse doit être pourvue d'un système de verrouillage empêchant qu'elle puisse être mise en marche si le couvercle n'est pas fermé, et que celui-ci puisse être ouvert si le rotor est en mouvement.

Toute intervention pour nettoyage, réglage, entretien, réparation, doit être faite machine arrêtée et débranchée. L'inertage est à prévoir si des substances inflammables sont introduites dans l'appareil.

3.13. Bouteilles de gaz

→**Risques** : Chute du cylindre ; intoxication ou asphyxie en cas de fuite du robinet, propulsion du cylindre en cas d'arrachement de la tête

Pour éviter tout accident :

- enlever le manomètre et remettre la protection de tête avant tout déplacement ;

- déplacer les bouteilles à l'aide de dispositifs adaptés (chariots pour un déplacement sur un même niveau, monte-charge pour passer d'un étage à un autre) ;

- lorsque les bouteilles sont debout, les maintenir par une chaîne fixée à un mur ou tout autre emplacement solide ;

- porter un appareil de protection respiratoire pour toute mise en service d'une bouteille de gaz dangereux (chlore, sulfure d'hydrogène, arsine, diborane, par exemple) ;

- ne jamais forcer le robinet d'ouverture ;

- en cas de fuite, si le gaz est dangereux pour la santé ou inflammable et qu'on ne peut fermer le robinet, évacuer rapidement le personnel, transporter la bouteille à l'extérieur du bâtiment et la placer dans un lieu écarté des zones de passage ;

- installer les bouteilles de gaz dangereux :

- soit à l'intérieur du laboratoire, dans une zone réservée correctement ventilée et balisée ; l'avantage de cette solution étant principalement de limiter la taille du réseau de distribution et donc de faciliter sa surveillance,

- soit à l'extérieur, dans un local adapté, la distribution à l'intérieur du bâtiment s'effectuant au moyen d'un réseau de canalisations ; l'avantage de cette solution est d'éviter le stockage à l'intérieur des locaux de travail ; son inconvénient est de multiplier les zones où peut se produire une fuite sur l'installation et de rendre sa surveillance plus difficile.

La fuite d'un gaz asphyxiant (gaz neutre tels l'azote ou l'argon) peut rendre l'atmosphère d'un local non respirable par diminution de la concentration en oxygène nécessaire à la vie. Le risque d'asphyxie devient important dès que la concentration en oxygène tombe au-dessous de 17 %. Le contrôle de l'atmosphère peut se faire avec un détecteur d'oxygène, sachant qu'une concentration en oxygène inférieure à 20 % traduit une situation anormale dont l'origine doit être identifiée et éventuellement donner lieu à correction.

3.14. Installations électriques, appareils électriques

→**Risques** : Électrisation ou électrocution par contact direct ou indirect ; inflammation-explosion par des étincelles ou une partie très chaude

La conformité à la réglementation (choix du matériel, mises à la terre, vérifications...) permet de réduire ces risques [19].

Les paillasse doivent être équipées d'un nombre suffisant de prises protégées contre les projections, permettant des liaisons courtes pour limiter l'encombrement des câbles et les risques d'accrochage ou de détérioration induits (cisaillement, détérioration des isolants par élévation de température ou par contact avec des produits chimiques).

Une attention particulière doit être portée au matériel « ménager » tels que sèche-cheveux, moulin à café, mixeur, malaxeur... Leurs moteurs sont généralement générateurs d'étincelles et ils possèdent des éléments chauffants à très haute température. Le chef de laboratoire devra s'assurer que la protection de ces matériels est

suffisante avant qu'ils soient utilisés pour des manipulations au laboratoire.

Dans les zones où sont manipulés des liquides et des gaz inflammables, lorsqu'il y a risque de formation d'une atmosphère explosive, on veillera à n'utiliser que du matériel de sécurité [20].

3.15. Émetteurs de rayonnements non ionisants

Les rayonnements non ionisants sont des rayonnements dont l'énergie est suffisamment faible pour ne pas provoquer d'ionisation.

Ondes et rayonnements électromagnétiques [21] [22] [23]

Champ magnétique statique (aimants permanents, spectroscopie RMN, spectroscopie RPE, installation à courant continu...)

→**Risques** : *Interférences (déprogrammation, dysfonctionnement) avec les dispositifs médicaux actifs (pacemaker, défibrillateur implantable, pompe à insuline, implants cochléaires...); déplacement d'implants ferromagnétiques (stents, broches, clips...); attraction et projection d'objets ferromagnétiques*

Les personnes porteuses d'implant actif ne devront pas pénétrer dans la zone où le champ est supérieur à 0,5 mT, un marquage au sol pourra délimiter la zone. La limite est portée à 3 mT pour les implants passifs ferromagnétiques. Un affichage devra rappeler cette interdiction.

Champs électromagnétiques basse fréquence 1 Hz à 100 kHz (transformateur, ligne de transport d'électricité, moteur électrique, inducteurs...)

→**Risques** : *Effets sensoriels: apparition de taches lumineuses en périphérie du champ visuel (magnétosphères) entre 1 Hz et 400 Hz; effets sur la santé: stimulation du système nerveux central et périphérique; interférences (déprogrammation, dysfonctionnement) avec les dispositifs médicaux actifs (pacemaker, défibrillateur implantable, pompe à insuline, implants cochléaires...)*

Les femmes enceintes ne doivent pas être exposées au-delà des limites fixées pour le public (voir le décret 2002/775 du 3 mai 2002).

Il est conseillé de se tenir éloigné des sources de rayonnements.

Champs électromagnétiques haute fréquence 100 kHz à 300 GHz (radiofréquence, soudage par pertes diélectriques, presse HF, micro-ondes...)

→**Risques** : *Échauffement des tissus, brûlures (jusqu'à 6 GHz); échauffement de la peau et de la cornée (entre 6 GHz et 300 GHz); échauffement des implants conducteurs (stents, broches, clips...)*

D'une manière générale, les rayonnements ambiants et de fuites devront être évalués de façon à délimiter les

zones à l'intérieur desquelles les limites risquent d'être dépassées.

Compte tenu du niveau d'immunité variable d'un dispositif médical actif à l'autre vis-à-vis des champs électromagnétiques, les porteurs d'implants devront faire l'objet d'une évaluation spécifique.

Rayonnements optiques incohérents et cohérents

Rayonnement ultraviolet, visible, infrarouge (stérilisation microbiologique, spectrographie, fluorescence, photochimie, arcs électriques, chauffages...)

→**Risques** : *Cancers, lésions cutanées, lésions oculaires, irritation respiratoire*

Les sources devront être contrôlées régulièrement. En cas de risque de dépassement des seuils, les réflexions des rayonnements devront être réduites par une conception appropriée des locaux et des surfaces. Des protections collectives doivent être mises en place. Les opérateurs se muniront de protections individuelles si nécessaire (vêtements en coton, lunettes adaptées à la longueur d'onde du rayonnement...). La ventilation devra être suffisamment efficace pour éviter l'accumulation d'ozone et d'oxydes d'azote produits par le rayonnement ultraviolet dans le laboratoire.

Rayonnement laser [24]

→**Risques** : *Lésions oculaires, brûlures, incendie*

Une signalisation doit être mise en place pour avertir du risque de rayonnement laser. De plus, la source doit être bien identifiée à l'aide d'une étiquette donnant ses principales caractéristiques, notamment la classe de l'appareil suivant la norme NF EN 60825. Cette classe permet de déterminer le niveau de risque. Les sources devront être contrôlées régulièrement et les réflexions des rayonnements devront être réduites par une conception appropriée des locaux et des surfaces. Les opérateurs se muniront de protections individuelles, notamment de lunettes adaptées à la longueur d'onde du rayonnement. Pour les lasers émettant dans le visible, les locaux devront être suffisamment éclairés pour limiter l'ouverture de la pupille de l'œil.

L'axe du faisceau incident ne devra jamais se trouver dans la trajectoire d'une ouverture (fenêtre ou porte) et ne pas être à hauteur des yeux. Le faisceau sera « capoté » à chaque fois que cela sera techniquement possible. Les appareils seront solidement fixés à leur support ou au sol.

Un signal visuel extérieur indiquera le fonctionnement du laser de manière à prévenir les éventuels visiteurs. Le fonctionnement d'un laser de forte puissance pourra être asservi à l'ouverture de la porte du local l'abritant. On peut également prévoir de commander le fonctionnement d'un laser à distance (soit en aménageant une surface vitrée adaptée au faisceau pour un local contigu, soit en équipant le local laser d'une caméra de contrôle). Les opérations d'alignement d'un laser de forte puissance peuvent être réalisées à l'aide d'un laser de faible puissance.

3.16. Émetteurs de rayonnements ionisants [25]

→Risques : Irradiation, contamination

Les rayonnements ionisants sont des rayonnements pouvant provoquer des effets à court terme (dont des brûlures) en cas d'irradiation accidentelle grave, induire des effets somatiques tardifs (dont des cancers) et enfin des effets génétiques et tératogènes.

L'irradiation peut être externe lorsque le rayonnement provient d'une source extérieure à l'organisme, ou interne lorsque le rayonnement provient de radionucléides ayant pénétré dans l'organisme. La contamination radioactive est la présence indésirable de substances radioactives dans un volume solide, liquide ou gazeux ou en surface. La contamination de la peau provoque une irradiation le plus souvent externe mais parfois interne si le radionucléide impliqué franchit la barrière cutanée.

Dans tous les cas d'utilisation d'un émetteur de rayonnements ionisants, on appliquera les règles spécifiques de radioprotection et notamment :

- nommer la personne compétente et lui faire suivre la formation obligatoire appropriée ;
- donner aux utilisateurs les instructions nécessaires ;
- déterminer les zones contrôlées et surveillées autour de la source ;
- déterminer la durée d'exposition maximale acceptable ;
- mettre en place une dosimétrie d'ambiance et une dosimétrie individuelle ;
- signaler les accès par un panneau portant le pictogramme réglementaire ;
- si besoin, enclore la zone contrôlée par des écrans, des cloisons ou des barrières ;
- assurer le suivi médical des personnes susceptibles d'être exposées.

Générateur de rayons X (radiologie, fluorescence X, diffraction X)

Contrairement aux sources radioactives qui émettent des rayons alpha, bêta ou gamma en continu, les générateurs de rayons X produisent un rayonnement dangereux qui cesse dès que l'on coupe l'alimentation électrique de l'appareil. Les principales mesures de prévention complémentaires sont :

- préciser l'emplacement du personnel pendant le travail ;
- limiter l'intensité du rayonnement ;
- disposer des écrans spéciaux si nécessaire ;
- signaler le fonctionnement du générateur ;
- ne pas s'approcher des cibles en cours d'irradiation.

Sources scellées (radiographie, appareils d'analyse, jauges...)

Une source scellée est un émetteur de rayonnements ionisants enfermé dans une enveloppe mécaniquement résistante et assurant la non-dissémination du radionucléide émetteur. On veillera à :

- fermer à clé et signaler les lieux de stockage des sources ;
- ne démasquer la source que lorsque les conditions de sécurité sont réunies (distance, zonage, durée d'exposition...);
- effectuer des mesures d'ambiance ;
- contrôler l'étanchéité du conteneur lorsque la source est remise sous protection après usage ;
- gérer les entrées et sorties des sources ;
- restituer les sources au fournisseur au bout de la période de validité autorisée (en général 10 ans) ;
- mettre en place des équipements de protection collective et porter des équipements de protection individuelle si nécessaire.

Sources non scellées (molécules marquées, traceurs...) [26]

Accidentellement disséminée, une source non scellée peut contaminer les surfaces de travail, les vêtements, le corps, l'atmosphère et provoquer une irradiation externe par contact cutané ou interne par ingestion ou inhalation. Le risque de contamination est loin d'être négligeable.

Pour prévenir tout accident, il faut :

- en ce qui concerne le marquage de molécules, mettre au point la manipulation au préalable avec une molécule « froide » (réputée non radioactive) pour détecter d'éventuels problèmes, se familiariser et ainsi limiter l'exposition lors du travail avec la molécule radioactive ;
- choisir un radionucléide de demi-vie la plus courte possible et de faible énergie ;
- travailler dans une enceinte étanche spéciale (sorbonne ou boîte à gants équipée de filtres adaptés) ;
- porter des vêtements de protection adaptés ;
- effectuer régulièrement des recherches de contamination de surface de travail ;
- contrôler le nettoyage ou l'évacuation du matériel expérimental contaminé ;
- contrôler l'évacuation des déchets radioactifs ;
- stocker les produits radioactifs dans un placard fermé à clef et signalé ;
- tenir un registre des entrées et sorties ainsi que des quantités utilisées pour chaque manipulation.

4 | Les opérations classiques de laboratoire

4.1. Mode opératoire d'une manipulation chimique

→Risque : Réaction inattendue dangereuse [27]

Pour prévenir tout incident ou accident :

- une lecture critique du mode opératoire doit être effectuée avant chaque manipulation nouvelle, de façon à

pouvoir déceler à l'avance une éventuelle erreur susceptible de causer un accident ;

- la connaissance des propriétés physiques, chimiques et toxicologiques des composés mis en œuvre doit être un préalable à toute manipulation.

Dans le cas d'une manipulation d'une substance inconnue, on la considérera comme dangereuse jusqu'à ce qu'on ait acquis la certitude qu'elle ne l'est pas.

4.2. Pesée

→**Risques** : *Intoxication, contamination du laboratoire*

Si le pesage ordinaire peut se faire dans le laboratoire, certaines pesées nécessitent un environnement particulier du fait notamment des dangers ou des propriétés physico-chimiques du produit à peser (poudres fines, légères ou se chargeant électrostatiquement, liquides volatils) [28].

4.3. Mélange de produits, préparation d'une solution, addition d'un produit

→**Risque** : *Réaction imprévue accompagnée d'un phénomène dangereux (projection, explosion)*

Il convient de s'assurer du mode opératoire et de l'identité du réactif ajouté.

La vitesse d'addition doit toujours être fonction de la cinétique et de la thermodynamique de la réaction. Le réactif doit, tant que faire se peut, être consommé au fur et à mesure de son addition, afin d'éviter toute accumulation pouvant conduire à une libération brutale de l'énergie ainsi accumulée.

Pour ceci, la vitesse d'addition doit être adaptée ainsi que la température à laquelle est effectué le mélange. On veillera à opérer avec une agitation efficace, afin d'assurer rapidement le mélange intime des produits et de faciliter les échanges thermiques dans la masse réactionnelle (voir également 4.4).

4.4. Réaction exothermique

→**Risques** : *Perte de contrôle de la réaction, vaporisation de substance, explosion*

Une réaction exothermique peut être incontrôlable dans certaines conditions et donner lieu à un débordement, un brusque dégagement de vapeurs ou de gaz, ou provoquer l'éclatement du récipient.

Lorsqu'on effectue un mélange qui donne lieu à un dégagement de chaleur, il est conseillé d'opérer à une température telle que la réaction soit rapidement détectable. Le contrôle en est facilité. Si on opère à une température trop basse sous prétexte d'augmenter la sécurité, la réaction se trouve retardée ; l'opérateur rajoute le réactif ; la réaction se déclenche avec retard et brutalement à cause d'un excès de réactif ; elle peut devenir violente, provoquer un débordement ou des projections. En opérant à une température où les substances

réagissent immédiatement, on peut, par de petites additions, contrôler la réaction. L'agitation doit être efficace pour faciliter les échanges thermiques.

L'emploi d'un thermostat permet de ne pas dépasser la température de consigne : quelquefois deux thermostats sont installés en cascade lorsqu'on désire renforcer la sécurité.

Il faut prévoir une procédure d'intervention d'urgence en cas de perte de contrôle (noyage du milieu réactionnel, refroidissement d'urgence...).

Lors du chauffage à l'aide d'un bain-marie ou d'un chauffe-ballon, celui-ci doit être maintenu en place par un support réglable de façon à pouvoir être retiré rapidement par simple abaissement de ce support et éventuellement remplacé par un bain de refroidissement.

4.5. Réaction produisant un dégagement gazeux

→**Risques** : *Éclatement du récipient si le gaz ne peut pas s'échapper ; explosion si le gaz est inflammable ; intoxication*

Pour éviter tout incident, installer l'appareil dans une sorbonne et veiller à ce que les gaz puissent se dégager librement de l'appareil ; la substance dégagée sera piégée ou détruite à l'aide d'un dispositif adapté lorsqu'elle est dangereuse.

L'emploi d'un détecteur de gaz [29] permet d'estimer l'importance d'une pollution de l'atmosphère.

Si nécessaire, dans le cas d'émission de gaz dangereux, procéder à la manipulation en vase clos (type boîte à gants ventilée) ou en portant un appareil de protection respiratoire.

4.6. Transvasement

→**Risques** : *Renversement du liquide, intoxication par les vapeurs*

Pour prévenir les accidents, il faut :

- employer une pompe pour les conteneurs volumineux ;
- prélever par mise sous vide du réceptacle et siphonnage les liquides dangereux ou craignant l'humidité ;
- porter impérativement des lunettes ou un écran facial ; et porter des gants résistants au produit manipulé ;
- supprimer les sources de chaleur, flammes et étincelles à proximité d'un poste de transvasement de liquide inflammable ;
- éviter l'accumulation des charges électrostatiques en mettant à la terre les bidons métalliques si nécessaire ;
- reboucher les flacons après usage.

4.7. Siphonnage d'un liquide

→**Risque** : *Éclatement du conteneur ou du tuyau si le siphonnage par surpression est employé*

L'emploi d'un dispositif de pompage ou de vidange par gravité ou par dépression évite cet accident.

4.8. Opérations sous vide

→ **Risque :** Implosion de l'appareil et projection d'éclats plus ou moins souillés ; aspiration d'un liquide et mélange imprévu de liquides

La mise en dépression entraîne des contraintes importantes pour l'appareillage.

On évitera ainsi à la verrerie non adaptée (paroi mince, fond plat) et on utilisera des récipients à parois épaisses ou à formes sphériques.

L'installation d'un tel appareil se fera dans un lieu où il ne risque pas de subir un choc mécanique.

Les récipients et appareils en verre mis sous dépression seront placés dans des sorbonnes (écran frontal baissé) ou derrière un écran pare-éclats, on évitera de les déplacer. Une autre possibilité, pour les appareils posés sur les paillasses, est de les entourer d'un filet résistant, d'une jupe textile ou de les encercler de bande adhésive.

Quand on utilise une trompe à eau et qu'on ferme lentement le robinet d'alimentation, il se produit un retour d'eau vers le récipient sous vide. Si le récipient sous vide contient un composé capable de réagir avec l'eau, la réaction peut être violente. Il faut donc commencer par fermer le robinet d'isolement entre la trompe et le récipient avant d'arrêter l'alimentation en eau de la trompe. Un récipient de garde placé entre la trompe et le récipient à mettre sous vide est aussi une bonne précaution qui devrait être systématique.

Pour les distillations sous vide, l'emploi d'un tube capillaire laissant entrer un peu de gaz ou l'utilisation de quelques morceaux de pierre ponce régularise l'opération en favorisant la naissance de petites bulles. L'azote ou un autre gaz inerte évite l'oxydation du produit. Il faut dans ce cas prévoir un flacon de garde pour éviter la remontée de produit liquide dans la bouteille de gaz en cas de rupture accidentelle du vide. L'évaporation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif ne constitue pas la même opération qu'une distillation sous vide. Le mode opératoire devra être adapté et le chauffage plus modéré.

Pour éviter l'entraînement de produits dangereux (lors des distillations sous pression réduite, par exemple), on évitera l'utilisation de trompes à eau et on utilisera un piège efficacement refroidi placé entre la pompe et l'appareil à distiller. Une telle disposition renforcera l'efficacité du dispositif et protégera les pompes employées.

Ces pompes peuvent être de deux types principaux :

- les pompes à membrane permettent d'obtenir un vide et un débit sensiblement identiques à ceux d'une trompe à eau, elles présentent l'avantage d'être peu bruyantes, peu encombrantes et résistent bien à la plupart des produits chimiques utilisés au laboratoire (membrane et tête en polytétrafluoroéthylène ou PTFE (Téflon...));
- les pompes à palettes permettent d'obtenir des vides 100 à 1 000 fois supérieurs mais craignent beaucoup les pollutions chimiques, l'huile se comportant comme un piège en solubilisant les polluants aspirés par la pompe ; elles nécessitent donc un entretien important et un excellent piégeage des produits volatilisés avant entrée dans le corps de pompe.

4.9. Opérations sous pression

→ **Risques :** Éclatement de l'appareil avec projection d'éclats plus ou moins souillés, explosion, rupture de confinement pouvant entraîner une intoxication

Parmi les opérations sous pression, on citera, par exemple, les réactions en autoclave ou les chromatographies préparatives en colonne de verre. La mise en pression entraîne des contraintes importantes pour l'appareillage pouvant être à l'origine d'éclatement ou d'explosion.

On vérifiera soigneusement l'état du matériel avant son utilisation et on prévoira systématiquement un manomètre pour surveiller la pression appliquée.

Les récipients et appareils en verre mis sous pression seront placés dans un lieu où ils ne risquent pas de subir de choc, dans des sorbonnes (écran frontal baissé) ou derrière un écran pare-éclats.

Pour les réactions conduites en autoclave on se reportera au *chapitre 3.10*.

4.10. Extraction par un solvant

→ **Risques :** Incendie, explosion

Quand on extrait un composé chimique au moyen d'un solvant inflammable volatil (éther éthylique par exemple), une surpression ou une fuite de vapeur peut être à l'origine d'un incendie :

- employer un chauffage tel qu'un bain-marie ou un bain d'huile dont la température est juste suffisante pour assurer l'ébullition du solvant ;
- placer les appareils dans une sorbonne ;
- prévoir un extincteur manuel (CO₂ ou poudre ABC) [30].

4.11. Distillation

→ **Risques :** Casse du bouilleur et inflammation ; arrêt de la réfrigération provoquant une pollution de l'atmosphère et un risque d'incendie ou d'explosion

Pour un liquide inflammable, un appareil métallique évite le risque de casse mais ne permet pas de voir la quantité restant dans le bouilleur, ce qui peut avoir des conséquences dramatiques.

Examiner le matériel de distillation de liquides inflammables avant chaque opération pour déceler une éventuelle fêlure ou une fuite.

Lorsqu'on distille un liquide inflammable, un manque d'eau dans le réfrigérant de l'appareil à distiller provoque l'échappement dans l'atmosphère des vapeurs du composé en ébullition (risque d'incendie et d'explosion) :

- fixer solidement les tuyauteries d'arrivée d'eau sur les embouts du réfrigérant, les surveiller et les remplacer dès qu'elles présentent des signes de faiblesse (fissure, durcissement...);
- surveiller ou contrôler le débit d'eau de réfrigération. Utiliser un contacteur manométrique ou débitmétrique qui coupe le chauffage en cas d'interruption de la circulation d'eau.

L'ébullition d'un liquide dans un ballon de verre s'effectue parfois irrégulièrement avec des soubresauts. Régulariser l'ébullition en introduisant avant le chauffage quelques billes de verre ou grains de pierre ponce dans le bouilleur. Une distillation ne doit jamais être terminée « à sec ». Un résidu de distillation doit toujours être laissé dans le bouilleur, ceci afin de limiter les risques de réactions dues à des sous-produits en fin de distillation (cas des composés peroxydables, encadré 5) [33].

Dans le cas d'une installation fixe, on prévoira une sonde de niveau commandant le chauffage. Dans le cas des distillations sous vide, il est recommandé d'attendre que la température du résidu de distillation soit retombée à la température ambiante avant de remettre le montage à la pression atmosphérique.

Prévoir un extincteur manuel quand on distille un liquide inflammable. Dans le cas d'installations importantes, il peut être fait le choix de la mise en place d'une détection incendie au-dessus de chaque colonne de distillation; une attention particulière sera portée au choix du détecteur compte tenu de la nature des solvants distillés (la combustion de certains solvants étant parfaite, il faudra préférer un détecteur thermique ou thermovélocimétrique à un détecteur ionique) [34].

Encadré 5

Éthers [33]

En vieillissant au cours du stockage et également sous l'action de la lumière, les éthers s'oxydent en donnant naissance à un peroxyde explosif. L'oxydation d'un éther fraîchement distillé peut être rapide (trois jours pour le tétrahydrofurane, une semaine pour l'éther éthylique). Au cours de la distillation d'un éther peroxydé, le peroxyde, peu volatil, se concentre et l'explosion se produit lorsqu'il ne reste plus que le peroxyde dans le bouilleur. De nombreux accidents ont déjà eu lieu et continuent de se produire. Noter que l'éther isopropylique est encore plus dangereux que l'éther éthylique.

Avant de distiller un éther, il faut effectuer un test pour déceler la présence de peroxyde (à l'iode de potassium ou au thiocyanate ferreux). Pour éliminer le peroxyde, il existe de nombreuses méthodes parmi lesquelles il faut choisir la plus appropriée. Après l'opération, on refait le test de présence pour vérifier la disparition du peroxyde. L'addition d'un inhibiteur à un produit frais et pur ralentit la peroxydation. Les produits commerciaux sont généralement livrés inhibés.

4.12. Évaporation. Séchage

→ **Risque** : *Dégagement de vapeurs dangereuses pour la santé ou inflammables*

L'évaporation d'un produit imbibé d'un liquide volatil peut s'effectuer à froid, par simple séchage à l'air ou mise sous vide.

Il convient d'installer le produit à traiter dans un évaporateur rotatif ou dans une sorbonne dont la ventilation est en marche.

L'emploi d'une étuve est admissible, si le chauffage est indispensable, à condition qu'elle soit ventilée, reliée à une gaine d'aspiration des vapeurs et portée à une température modérée. Aucun point de l'enceinte ne doit dépasser la température d'auto-inflammation du solvant évaporé. L'étuve doit disposer d'un dispositif de consigne réglable coupant son alimentation électrique dès que la température de « sécurité surchauffe » consignée est dépassée et nécessitant un réarmement manuel; le bon fonctionnement de l'étuve sera facilement contrôlable de l'extérieur (pour cela on peut prévoir l'affichage de la température en façade, complété par des systèmes d'alarme).

4.13. Dessiccation d'un liquide

→ **Risque** : *Explosion*

Certains composés solides dangereux sont employés pour dessécher les liquides organiques (encadré 6).

4.14. Nettoyage de la verrerie

→ **Risques** : *Dus aux produits de nettoyage : intoxication, brûlures cutanées et oculaires*

Le local consacré au lavage de la verrerie doit être ventilé. Le flux d'air doit maintenir l'opérateur dans une atmosphère salubre [7].

Il est nécessaire de vider complètement les récipients et surtout de les décontaminer (notamment en cas d'utilisation de produits toxiques, cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction) avant de les donner au lavage pour réduire au maximum les risques de contact ou d'inhalation.

La verrerie endommagée lors du nettoyage ne sera pas rangée avec la verrerie propre mais remise avant envoi en réparation.

Encadré 6

Perchlorate de magnésium

La plupart des explosions survenues avec ce produit au cours d'une opération de déshydratation ont été dues au résidu d'acide perchlorique (contenu dans le sel) qui s'est combiné pour former un perchlorate organique explosif. Il peut être remplacé par le pentoxyde de phosphore (très corrosif).

Sodium

Il ne doit être utilisé que pour parfaire l'élimination de l'humidité dans un liquide organique déjà asséché. Ne pas oublier que le sodium agit en se transformant en hydroxyde avec production d'hydrogène à partir de l'humidité. L'hydrogène peut créer une surpression et est très inflammable.

Le lavage de la verrerie doit être réalisé par une personne formée sur les risques encourus, les mesures de prévention et les mesures de premiers secours adaptées.

Encadré 7

Réactif sulfochromique

Ce mélange d'acide sulfurique et de trioxyde de chrome ou de bichromate de potassium est utilisé pour détruire les matières organiques. Il est très corrosif et très oxydant. Les solutions contenant des composés du chrome VI sont par ailleurs désormais classées cancérigènes classe 1A ou 1B. Il faut employer une protection individuelle renforcée lors de son utilisation (écran facial et tablier de caoutchouc).

Les détergents modernes, moins dangereux, permettent généralement d'obtenir de bons résultats.

4.15. Transport des récipients de produits chimiques et des appareils

→ **Risques** : Casse d'un récipient, pollution de l'atmosphère, intoxication

Pour éviter tout incident, il faut :

- transporter les récipients en verre dans des paniers, des seaux ou sur un chariot de manutention en évitant les chocs ;
- ne pas utiliser l'ascenseur destiné aux personnes ;
- ne pas accompagner un produit dans le monte-charge réservé aux produits ;
- éviter de déplacer un récipient mis sous vide.

5 | Gestion des incidents et accidents

Le matériel de premiers secours doit être adapté à la nature des risques du laboratoire et être facilement accessible. Ce matériel doit faire l'objet d'une signalisation par panneaux et doit être vérifié périodiquement [35]. En cas d'accident, la première mesure est d'alerter les secours en suivant les recommandations détaillées ci-dessous.

Connaître à l'avance les principaux numéros d'appel intérieurs et extérieurs (service médical, secouristes, pompiers : 18, Samu : 15, appel européen d'urgence : 112). Ces numéros d'appel seront affichés dans le laboratoire, près du téléphone.

Donner un message précis :

- adresse et lieu où sont attendus les secours (bâtiment, escalier, étage...);
- type d'accident (intoxication, brûlure thermique ou chimique, blessure, incendie, explosion, fuite...);

- nombre et état apparent (conscience, respiration, saignements) des victimes.

Ne pas raccrocher avant que l'interlocuteur ne l'autorise car il aura peut-être besoin d'informations complémentaires.

Envoyer quelqu'un au-devant des secours pour les guider rapidement jusqu'à la victime ou le lieu d'intervention.

5.1. Incendie [34] [36]

Les consignes de sécurité incendie devront être redigées, connues de tous les opérateurs et affichées dans le laboratoire.

Un responsable et un remplaçant seront désignés pour actionner le dispositif d'arrêt d'urgence de l'alimentation en énergie (gaz, électricité) et pour couper l'alimentation en fluides dès le début du sinistre.

Des extincteurs portatifs [30], à poudre ou à CO₂, seront judicieusement disposés dans le laboratoire. Ils seront placés à une distance des postes de travail telle qu'ils puissent être rapidement accessibles sans toutefois être trop près du foyer d'incendie et donc hors d'atteinte. Ils se situeront près des portes avec un minimum de deux par laboratoire. Un plan avec la situation géographique de ces extincteurs est souhaitable. Le maniement des extincteurs sera enseigné au personnel et des exercices de lutte contre l'incendie seront régulièrement organisés, conformément à la réglementation.

Une couverture antifeu, pour envelopper toute personne dont les vêtements sont enflammés, équipera chaque laboratoire.

5.2. Atmosphère contaminée

L'atmosphère du laboratoire peut devenir toxique ou explosive après un accident (bris de flacon, récipient renversé, etc.).

Si la pollution est faible :

- ouvrir une ou plusieurs fenêtres.

Si la pollution est importante :

- arrêter les appareils à flamme (si le produit répandu est volatil et inflammable);
- évacuer le personnel du local;
- baliser la zone contaminée;
- appeler l'équipe d'intervention (munie d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes, de vêtements de protection et de gants);
- absorber les liquides répandus par des moyens adaptés;
- employer du papier absorbant pour essuyer les surfaces souillées;
- laver et rincer le sol à l'eau additivée ou non d'un tensioactif adapté ou d'une solution neutralisante;
- pour chaque produit dont la présence dans l'air est suspectée, mesurer sa concentration au moyen d'un appareil à tubes colorimétriques, s'il en existe un spécifique;

en fonction des valeurs limites d'exposition professionnelle ou de toute autre donnée disponible, en déduire la salubrité de l'atmosphère;

- ventiler et interdire de revenir dans le local tant que la concentration dans l'atmosphère de la substance dangereuse fait courir un risque.

5.3. Premiers soins

La proportion, dans le personnel, de sauveteurs-secouristes du travail, formés et recyclés, sera fonction de l'effectif total, l'idéal étant la présence effective d'un secouriste dans chaque laboratoire.

Tout nouvel embauché doit recevoir une formation à la conduite à tenir en cas d'accident.

5.3.1. Brûlure chimique

L'exposition à certains produits nécessite une prise en charge spécifique. Appeler immédiatement le samu ou un centre antipoison.

D'une façon générale :

- en cas de contact cutané : retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Consulter un médecin;
- en cas de projection/contact oculaire : rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées. En cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Consulter un ophtalmologiste et le cas échéant lui signaler le port de lentilles.

5.3.2. Brûlure thermique

Laver abondamment à l'eau pour refroidir la zone brûlée ou utiliser des gels d'eau :

- ne pas enlever les vêtements collés à la peau;
- envelopper la partie brûlée dans un linge propre;
- ne rien mettre sur la plaie (ni pommade, ni tulle gras, ni désinfectant);
- toujours prendre l'avis d'un médecin.

Les caractéristiques des matériels de premiers secours que constituent les douches de sécurité et les laveurs oculaires sont précisées dans la brochure de l'INRS ED 1506 *Laboratoires d'enseignement en chimie*.

5.3.3. Malaise ou perte de connaissance dus à un dégagement toxique

Il faut se protéger au moyen d'un appareil respiratoire isolant avant d'approcher la victime. L'évacuer de la zone contaminée et la confier à un secouriste puis aux services de secours médicalisés.

5.3.4. Électrocution

Couper l'alimentation électrique de l'appareil en cause avant d'approcher la victime pour éviter un suraccident. La confier ensuite à un secouriste, puis aux services de secours médicalisés.

Le laboratoire sera équipé d'un brancard et d'une couverture afin de pouvoir procéder à l'évacuation d'une victime.

Conclusion

La prévention des risques, nombreux et divers et plus ou moins spécifiques, rencontrés lors du travail dans un laboratoire de chimie réclame, outre l'utilisation d'un matériel adapté, conforme à la réglementation et bien entretenu, l'emploi de dispositifs de protection collective complétés par des équipements de protection individuelle. Ces mesures préventives de base ne peuvent trouver toute leur efficacité que si le travail de laboratoire est exécuté avec précautions et attentions par des opérateurs spécialement formés et compétents, parfaitement au courant des risques que peuvent leur faire courir les produits chimiques employés et les expériences effectuées.

Le principal objectif de ce document est de constituer en quelque sorte un aide-mémoire rappelant aux responsables et aux personnels de laboratoires de chimie les risques les plus couramment rencontrés dans leur activité et les principales mesures de prévention préconisées.

Les documents (mis à part [14]) sont publiés par l'INRS et sont disponibles sur www.inrs.fr.

- [1] *Le stockage des produits chimiques au laboratoire*, ED 6015.
- [2] *Les sorbonnes de laboratoire*, coll. « Guide pratique de ventilation », n° 18, ED 795.
- [3] *Lavez-vous les mains pour vous protéger et protéger les autres*, ED 6170.
- [4] *L'assainissement de l'air des locaux de travail*, coll. « Guide pratique de ventilation », n° 1, ED 657.
- [5] *Aération et assainissement des lieux de travail*, coll. « Aide-mémoire juridique », TJ 5.
- [6] *Principes généraux de ventilation*, coll. « Guide pratique de ventilation », n° 0, ED 695.
- [7] *La conception des laboratoires de chimie*, ND 2173.
- [8] *Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage. Choix et utilisation*, ED 798.
- [9] *Des gants contre les risques chimiques*, coll. « Fiche pratique de sécurité », ED 112.
- [10] Logiciel Protecpro.
- [11] *Les appareils de protection respiratoire. Choix et utilisation*, ED 6106.
- [12] *Mémento du règlement CLP*, ED 6207.
- [13] *La fiche de données de sécurité*, ED 954.
- [14] Règlement (CE) 1272/2008 du 16 décembre 2008 modifié, relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, dénommé règlement CLP.
- [15] *Liste des substances chimiques CMR*, outil 66.
- [16] Base de données « Tableaux des maladies professionnelles ».
- [17] *Les peroxydes et leur utilisation*, ND 2162.
- [18] *Peroxydes*, coll. « Fiche pratique de sécurité », ED 41.
- [19] *La prévention du risque électrique*, ED 6187.
- [20] *Les mélanges explosifs. Gaz et vapeurs*, ED 911.
- [21] *Champs électromagnétiques : moyens de prévention*, coll. « Fiche Champs électromagnétiques », ED 4214.
- [22] *Généralités sur les champs électromagnétiques jusqu'à 300 GHz*, coll. « Fiche Champs électromagnétiques », ED 4201.
- [23] *Expositions aux champs électromagnétiques. Repères en santé au travail*, TM 44.
- [24] *Rayonnements lasers. Principe, application, risque et maîtrise du risque d'exposition*, ED 6071.
- [25] *Les rayonnements ionisants. Prévention et maîtrise du risque*, ED 958.
- [26] Collection « Fiches techniques de radioprotection pour l'utilisation de radionucléides », ED 4300 et suivantes.
- [27] *Réactions chimiques dangereuses*, ED 697.
- [28] *Laboratoires d'enseignement en chimie*, ED 1506.
- [29] *La détection des gaz et vapeurs dans l'atmosphère des locaux de travail*, ED 894.
- [30] *Les extincteurs d'incendie portatifs, mobiles et fixes*, ED 6054.
- [33] *Identification et manipulation des composés peroxydables*, ND 2163, 2002.
- [34] *Incendie et explosion sur le lieu de travail : s'informer pour prévenir*, ED 4702.
- [35] *Principales vérifications périodiques*, ED 828.
- [36] *Consignes de sécurité incendie. Conception et plans associés (évacuation et intervention)*, ED 6230.