

Toxicité de quelques réactifs utilisés en chimie

Edith ANTONOT – lycée Louis Vincent (METZ) - edith.antonot@ac-nancy-metz.fr

Sommaire

Toxicité de quelques réactifs utilisés en chimie	1
Résumé et remerciements	1
1. Où et comment chercher les informations ?	2
2. Exemples de réactifs couramment utilisés en travaux pratiques	3
2.1. Solution d'hydroxyde de sodium.....	3
2.2. Solution d'acide sulfurique.....	5
2.3. Solution d'acide chlorhydrique	5
3. Cas de substances pour lesquelles il n'existe pas de limites de concentrations spécifiques.....	6
4. Exemple d'un solide utilisé comme substance étalon : l'acide oxalique	6
Webographie.....	8

Résumé et remerciements

Ce document est un exemple de recherche d'informations concernant la toxicité de réactifs utilisés fréquemment lors des activités expérimentales au lycée et en BTS chimiste.

Il a été réalisé grâce aux conseils de Stéphane CADOU de l'INRS (Expertise et conseil technique - Risque chimique) à partir de la réglementation européenne CLP (« classification labelling packaging » ou « classification, étiquetage et emballage ») sur la classification et l'étiquetage des produits chimiques.

Ce type d'activité peut être proposé aux élèves pour leur montrer :

- d'une part où trouver les informations concernant les données de sécurité relatives à un réactif donné,
- d'autre part que, pour un réactif en solution aqueuse, ce qui est fréquent en TP de chimie analytique, les conseils de prudence peuvent dépendre de la concentration du réactif (notion de « limites de concentrations spécifiques »).
- enfin que la réglementation peut faire l'objet d'adaptations et de rectificatifs et qu'il est nécessaire, dans un laboratoire, de vérifier si la fiche de sécurité dont on dispose est bien à jour.

Suite à cette recherche, il est alors possible de faire réfléchir les étudiants sur les précautions à prendre lors de la manipulation (en particulier le port raisonné des gants de protection).

1. Où et comment chercher les informations ?

La nouvelle réglementation est tout d'abord disponible en suivant ce lien (1) vers le Journal Officiel de l'union européenne du 31-12-2008 (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006) :

(1) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:0001:FR:PDF>

Cette réglementation a fait depuis décembre 2008, l'objet d'adaptations et de rectificatifs.

Le règlement CLP, les adaptations et rectificatifs sont accessibles depuis le site de l'INRS en suivant ce lien (2) : <http://www.inrs.fr/accueil/header/info/textes-clp.html>.

Il est donc intéressant de consulter de préférence le site de l'INRS où sont répertoriés le texte de la réglementation européenne CLP et un sommaire commenté de ce document de 1355 pages, mais également les adaptations et rectificatifs : on y trouvera en particulier le règlement du 8 mai 2013 qui apporte des modifications des annexes I, II, III, IV V et VI du règlement CLP, des introductions de nouvelles mentions de danger, des modifications de libellé et de champ d'application de conseils de prudence, des suppressions et des créations de conseils de prudence. Il s'appliquera aux substances à partir de décembre 2014 et aux mélanges à partir de juin 2015.

Le site de l'INRS permet également d'accéder aux fiches toxicologiques des substances (3) :

<http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/recherche-fichetox-criteres.html>

Ainsi, on peut compléter les précautions de la réglementation avec celles fournies par les fiches toxicologiques qui donneront plus de détail sur les conditions de stockage, la pathologie, la toxicité mais pas nécessairement les « **limites de concentrations spécifiques** ».

En faisant une recherche par nom ou par numéro CAS dans le document PDF présentant cette nouvelle réglementation ((1) ou (2)- règlement CLP), on accède à la classification selon la nouvelle réglementation ainsi qu'aux "limites de concentrations spécifiques" si elles existent.

On peut trouver également dans cette nouvelle réglementation:

- en annexe I (pages 36 à 140), les prescriptions relatives à la classification et à l'étiquetage des substances et mélanges dangereux,
- en annexe III (pages 146 à 209, la liste des mentions de danger,
- en annexe IV (pages 210 à 324), la liste des conseils de prudence,
- en annexe V (pages 325 à 328), les pictogrammes de danger.

Il faut d'autre part garder à l'esprit que la réglementation donne des indications "minimum" en termes de protections et qu'il faut bien sûr adapter les protections en fonction de la situation (fréquence d'utilisation, situation de travail, sensibilisation des personnes etc.).

Dans le cadre de séances de travaux pratiques avec des étudiants de BTS chimie par exemple, on peut ainsi demander aux étudiants, en partant du numéro CAS d'un réactif de trouver non seulement le pictogramme SGH correspondant à ce réactif mais également les limites de concentrations spécifiques si elles ont été déterminées, les mentions de danger et les conseils de prudence correspondant à la substance étudiée.

A noter également : dans les données indiquées, la « concentration » indiquée c est le rapport de la masse de soluté sur la masse totale de la solution

2. Exemples de réactifs couramment utilisés en travaux pratiques

2.1. Solution d'hydroxyde de sodium

Le numéro CAS (1310-73-2), conduit, page 365, aux informations suivantes :

- Pour l'hydroxyde de sodium pur : Skin Corr 1A H314 GHS05
- Pour les limites de concentrations spécifiques :
 - Skin Corr 1A H 314 pour $c \geq 5\%$
 - Skin Corr 1B H 314 pour $2\% \leq c < 5\%$
 - Skin Irr 2 H 315 pour $0,5\% \leq c < 2\%$
 - Eye Irr 2 H 319 pour $0,5\% \leq c < 2\%$

On peut en déduire les informations suivantes pour l'hydroxyde de sodium pur



- Selon le Système Général Harmonisé SGH (ou Globally Harmonized System GHS), l'hydroxyde de sodium pur est classé corrosif irritant et correspond au pictogramme



- La **mention** de danger H 314 correspond à : Corrosif/irritant pour la peau, catégories de danger 1A, 1B, 1C Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
- Le tableau de la page 88 indique pour la catégorie 1 corrosif

Sous-catégorie de corrosivité	Corrosif pour 1 animal sur 3 au moins	
	Exposition	Observation
1A	< 3 min	≤ 1 h
1B	> 3 min et ≤ 1 h	≤ 14 j
1C	> 1h et ≤ 4 h	≤ 14 j

- Le tableau de la page 91 fournit les éléments d'étiquetage pour la corrosion cutanée/irritation cutanée (Skin Corr/Skin Irr) **(en surligné jaune, les modifications apportées par le règlement du 8 mai 2013)**

Classification	Catégorie 1A/ 1B/ 1C	Catégorie 2
Pictogrammes SGH	 GHS 05	 GHS 07
Mention d'avertissement	Danger	Attention
Mention de danger	H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires	H315 : Provoque une irritation cutanée
Conseil de prudence Prévention	P 260 P264 P280	P 264 P 280
Conseil de prudence Intervention	P301 + P330 + P 331 P303 + P 361 + P 353 P363 P 304 + P 340 P 310 P 321	P302 + P 352 P321 P332 + P313 P362 + P364
Conseil de prudence Stockage	P 405	
Conseil de prudence Elimination	P501	

Le libellé des conseils de prudence figure à partir de la page 210 :

- P260 : Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols ;
- P264 : Se laver ... soigneusement après manipulation.
- P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.
- P310 Appeler immédiatement un centre antipoison ou un médecin.
- P321 : Traitement spécifique (voir ... sur cette étiquette).
- P363 : Laver les vêtements contaminés avant réutilisation.
- P301 + P330 + P 331 En cas d'ingestion : rincer la bouche. Ne pas faire vomir.
- P303 + P361 + P353 : En cas de contact avec la peau (ou les cheveux): enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer à l'eau/ se doucher.
- P304 + P 340 : En cas d'inhalation : transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.
- P302 + P352 : En cas de contact avec la peau, laver abondamment à l'eau et au savon.
- P332 + P313 : En cas d'irritation cutanée, consulter un médecin.
- P362 + P364 : Enlever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation.**
- P405 : Garder sous clef.
- P501 : Éliminer le contenu/réceptacle dans ...

Si on considère par contre une solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.L⁻¹ soit à 0,4%, il n'y a pas de précautions particulières à prendre, en particulier pas de port de gants.

2.2. Solution d'acide sulfurique

Le numéro CAS (7664-93-9), conduit, page 400, aux informations suivantes :

- Pour l'acide sulfurique concentré : Skin Corr 1A H314 GHS05
- Pour les limites de concentrations spécifiques :
 - Skin Corr 1A H 314 pour $c \geq 15\%$
 - Skin Irr 2 H 315 pour $5\% \leq c < 15\%$
 - Eye Irr 2 H 319 pour $5\% \leq c < 15\%$

On peut remarquer, d'après cette réglementation, que **la manipulation d'acide sulfurique concentré ou dilué volume à volume avec de l'eau nécessitera le port de gants adaptés tandis que celui d'une solution d'acide sulfurique de concentration plus faible que $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ soit environ 5% ne nécessite pas le port de gants.**

2.3. Solution d'acide chlorhydrique

Le numéro CAS (7647-01-0) du chlorure d'hydrogène, conduit, page 410, aux informations suivantes :

- Pour les solutions d'acide chlorhydrique :
 - Skin Corr 1A H314 GHS05
 - STOT SE 3 H335 GHS07
- STOT SE 3 : irritation spécifique des voies respiratoires.
- Pour les limites de concentrations spécifiques :
 - Skin Corr 1B H 314 pour $c \geq 25\%$
 - Skin Irr 2 H 315 pour $10\% \leq c < 25\%$
 - Eye Irr 2 H 319 pour $10\% \leq c < 25\%$
 - STOT 3 H335 pour $c \geq 10\%$

On peut remarquer, d'après cette réglementation, que **la manipulation d'acide chlorhydrique à 37 % nécessitera le port de gants adaptés tandis que celui d'une solution de concentration plus faible que 3 mol.L^{-1} soit environ 10 % ne nécessite pas le port de gants.**

3. Cas de substances pour lesquelles il n'existe pas de limites de concentrations spécifiques

Dans la réglementation CLP, on peut trouver des indications (Tableau 1.1 des valeurs des seuils génériques, page 38) sur les valeurs seuils indiquant la nécessité de tenir compte de la présence de cette substance dans une solution.

Catégorie de danger	Valeurs de seuils génériques
Toxicité aiguë	
• Catégorie 1 à 3	0,1%
• Catégorie 4	1%
Corrosion/irritation cutanée	1% en général
Lésions oculaires graves/irritation oculaire	1% en général
Dangereux pour le milieu aquatique	
• Toxicité aiguë, catégorie 1	0,1% en général
• Toxicité chronique (catégorie 1)	0,1% en général
• Toxicité chronique (catégories 2 à 4)	1%





4. Exemple d'un solide utilisé comme substance étalon : l'acide oxalique

La recherche à partir du numéro CAS (144-62-7) de l'acide oxalique, conduit page 529 aux informations suivantes :

- Acute tox (toxicité aiguë) 4 (*) H 312 GHS 07
- Acute tox (toxicité aiguë) 4 (*) H 302

L'astérisque * indique qu'il s'agit d'une classification minimum mais dans certains cas l'acide oxalique peut être classé Acute tox 3 (ceci est dû à la conversion des anciennes classes de danger aux nouvelles).

Le tableau de la page 86 fournit les éléments d'étiquetage pour la toxicité aiguë (en surligné jaune, les modifications apportées par le règlement du 8 mai 2013).

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3	Catégorie 4
Pictogrammes SGH	 GHS 06	 GHS 06	 GHS 06	 GHS07
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Danger	Attention
Mention de danger	H300 Mortel en cas d'ingestion	H300 Mortel en cas d'ingestion	H301 Toxique en cas d'ingestion	H302 Nocif en cas d'ingestion
- Voie orale				
- Voie cutanée	H310 Mortel par contact cutané	H310 Mortel par contact cutané	H311 Toxique par contact cutané	H312 Nocif par contact cutané
- Inhalation	H330 Mortel par inhalation	H330 Mortel par inhalation	H331 Toxique par inhalation	H332 Nocif par inhalation
Conseil de prudence, Prévention (toxicité par voie orale)	P264 P270	P264 P270	P264 P270	P264 P270
Conseil de prudence, Intervention (toxicité par voie orale)	P301 +P310 P321 P330	P301 +P310 P321 P330	P301 +P310 P321 P330	P301 +P312 P330
Conseil de prudence, Stockage (toxicité par voie orale)	P405	P405	P405	
Conseil de prudence, Elimination (toxicité par voie orale)	P501	P501	P501	P501
Conseil de prudence, Prévention (toxicité par voie cutanée)	P262 P264 P270 P280	P262 P264 P270 P280	P280	P280
Conseil de prudence, Intervention (toxicité par voie cutanée)	P302 + P352 P310 P321 P361 + P364	P302 + P352 P310 P321 P361 + P364	P302 + P352 P310 P321 P361 + P364	P302 + P352 P310 P321 P362 + P364
Conseil de prudence, Stockage (toxicité par voie cutanée)	P405	P405	P405	
Conseil de prudence, Elimination (toxicité par voie cutanée)	P501	P501	P501	P501
Conseil de prudence, Prévention (toxicité par inhalation)	P260 P271 P284	P260 P271 P284	P261 P271	P261 P271
Conseil de prudence, Intervention (toxicité par inhalation)	P304 +P340 P310 P320	P304 +P340 P310 P320	P304 +P340 P311 P321	P304 +P340 P312
Conseil de prudence, Stockage (toxicité par inhalation)	P403 +P233 P405	P403 +P233 P405	P403 +P233 P405	
Conseil de prudence, Elimination (toxicité par inhalation)	P501	P501	P501	

On peut retrouver, dans le libellé des conseils de prudence (à partir de la page 210), ceux correspondant à l'acide oxalique :

- P262 : Eviter tout contact avec les yeux, la peau, ou les vêtements.
- P264 : Se laver ... soigneusement après manipulation.
- P270 : Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant le produit.
- P271 : Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé.
- P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage (à faire préciser par le fabricant/fournisseur).
- P310 : Appeler immédiatement un centre antipoison ou un médecin.
- P312 : Appeler un centre antipoison/un médecin/.../ en cas de malaise.
- P321 : Traitement spécifique (voir..... sur cette étiquette).
- P330 : Rincer la bouche.
- P301 + P312 : En cas d'ingestion, appeler un centre antipoison ou un médecin en cas de malaise.
- P302 + P352 : En cas de contact avec la peau, laver abondamment à l'eau et au savon.
- P304 + P340 : En cas d'inhalation, transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer.
- **P362 + P364 : Enlever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation.**
- P405 : Garder sous clef.
- P501 : Éliminer le contenu/réceptacle dans ...

Si on souhaite peser de l'acide oxalique avec une balance de précision et limiter les problèmes liés à l'électricité statique, il est possible de peser sans gants (c'est une utilisation très ponctuelle de la substance) mais à condition de se laver soigneusement les mains à l'eau et au savon en cas de contact avec la peau.

Webographie

- (1) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:0001:FR:PDF>
- (2) <http://www.inrs.fr/accueil/header/info/textes-clp.html>
- (3) <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/recherche-fichetox-criteres.html>
- (4) <http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/outils.html?refINRS=outil30> (Kit étiquettes) Pictogrammes de danger, listes des mentions de danger et conseils de prudence sur le risque chimique
- (5) <http://www.atousante.com/risques-professionnels/risque-chimique-cmr-acd/produits-chimiques-emballage-etiquetage-phrase-risque/sgh-nouveaux-pictogrammes/#lien1>
- (6) Dossier médico-technique tc 125 INRS : le nouveau système de classification et d'étiquetage des produits chimiques