

## La sécurité en travaux pratiques de chimie

### 1. Introduction

Ce document est un exemple de recherche d'informations concernant la toxicité de réactifs utilisés fréquemment en travaux pratiques de chimie. Il a été réalisé grâce aux conseils de Stéphane CADOU de l'INRS (Expertise et conseil technique - Risque chimique) à partir de la réglementation **CLP** (Classification Labelling Packaging of substances and mixtures) sur la classification et l'étiquetage des produits chimiques.

De manière générale, il faut garder à l'esprit que la réglementation sur la classification et l'étiquetage (qui représente plusieurs milliers de pages) est surtout destinée à communiquer des dangers en milieu professionnel dans le cas de la mise sur le marché de produits chimiques.

Même si l'application dans son intégralité de ce règlement pour une utilisation en travaux pratiques (notamment le danger du produit en fonction de la concentration de ses constituants) est souvent difficile à mettre en œuvre, ce document peut constituer une base de travail pour une évaluation des risques.

En travaux pratiques de chimie, si le **port de lunettes de protection est obligatoire pour toute manipulation**, les autres équipements de sécurité individuels (gants par exemple) ou collectif (hotte aspirante) sont à adapter à chaque réactif utilisé. Ce document est destiné à sensibiliser les personnes qui manipulent en travaux pratiques ou au laboratoire de chimie d'un lycée ou collège (professeurs, techniciens, élèves) à l'évaluation des risques présentés par les réactifs utilisés.

### 2. Où chercher les informations et quelles informations trouver ?

La nouvelle réglementation (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) est parue sur le site du Journal Officiel de l'Union Européenne du 31-12-2008. 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 : <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. En faisant une recherche par **nom ou par numéro CAS** dans le document PDF présentant cette nouvelle réglementation, on accède à la classification selon la nouvelle réglementation ainsi qu'aux "**limites de concentrations spécifiques**" si elles existent.

Ces limites de concentrations spécifiques indiquent le domaine de concentration correspondant au classement proposé (Remarque : la « concentration » indiquée est le rapport de la masse de soluté sur la masse totale de la solution).

En l'absence d'informations concernant les limites de concentrations spécifiques, on peut trouver, **en première approximation**, dans la réglementation CLP, 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 %

Dans le cas de mélanges, on peut trouver (Réglementation CLP, Tableau 3.2.3 page 90), des informations sur les limites de concentration génériques des composants d'un mélange classés comme corrosifs ou irritants pour la peau (catégorie 1 ou 2) qui déterminent la classification du mélange comme corrosif ou irritant pour la peau.

Cependant dans le cas de mélanges contenant des acides forts ou des bases fortes, le pH est un meilleur critère de classification car il offre une meilleure indication du pouvoir corrosif que les limites de concentration du tableau 3.2.3.

**Un mélange est considéré comme corrosif pour la peau (corrosif pour la peau de la catégorie 1) si son pH est inférieur ou égal à 2 ou s'il est supérieur ou égal à 11,5.** (Réglementation CLP, page 89)

On trouve également des éléments d'étiquetage de la corrosion cutanée/irritation cutanée (Réglementation CLP p 91)

Classification	Catégorie 1A/ 1B/ 1C	Catégorie 2
Pictogrammes SGH	 GHS05	 GHS07
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

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

<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 ».

Les sites des fournisseurs de produits chimiques proposent également des fiches de données de sécurité (FDS) des produits qu'ils commercialisent.

Il est très intéressant également, en particulier si la fiche proposée par l'INRS n'a pas été encore mise à jour pour tenir compte du classement CLP, de consulter le site de l'ECHA (European Chemicals Agency) et plus particulièrement la rubrique information sur les produits : <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals> (le lien figure aussi sur le site de l'INRS)

Après avoir accepté l'avis juridique, on peut accéder à la fiche toxicologique du produit en indiquant son nom (en anglais de préférence car toutes les fiches ne sont pas traduites) ou son numéro CAS. On obtient alors, en cliquant sur C & Inventory database, toutes les informations souhaitées et en cliquant sur la loupe, le détail des classements proposés par les fournisseurs du produit considéré.

### 3. Réglementation

A l'occasion de la rentrée scolaire, le Recteur d'académie a rappelé la circulaire ministérielle n° 11 du 23 octobre 2013.

Cette circulaire indique que la manipulation de produits CMR est interdite aux mineurs et précise que les jeunes âgés de 15 à 18 ans ne doivent pas être exposés à des agents chimiques susceptibles d'altérer leur santé.

Il revient au professeur de prendre les mesures pour suivre cette réglementation : éléments de protection individuelle et collective, si nécessaire manipulation par le professeur.

## 4. Cas des produits CMR (Cancérogène, Mutagène, toxique pour la Reproduction)

### 4.1. Réglementation

La consultation du site de l'INRS (<http://www.inrs.fr/accueil/risques/chimiques/cancerogenes-mutagenes.html>) est très utile.

En effet, l'INRS propose le téléchargement gratuit d'un document intitulé « Produits chimiques cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction- classification réglementaire »

Les substances cancérogènes, mutagènes et/ou toxiques pour la reproduction sont classées par ordre alphabétique et par numéro CAS. On y trouve aussi le tableau ci-dessous, qui reprend pour chaque catégorie, le pictogramme, la ou les mentions de danger ainsi que le seuil de concentration définissant les critères de classification.

Classement	Pictogramme	Mention d'avertissement	Mention de danger	Seuil
<b>Cancérogène catégorie 1A</b>	 SGH08	Danger	H350 ou H350i	≥ 0,1 %
<b>Cancérogène catégorie 1B</b>		Danger	H350 ou H350i	≥ 0,1 %
<b>Cancérogène catégorie 2</b>		Attention	H351	≥ 1 %
<b>Mutagène catégorie 1A</b>	 SGH08	Danger	H340	≥ 0,1 %
<b>Mutagène catégorie 1B</b>		Danger	H340	≥ 0,1 %
<b>Mutagène catégorie 2</b>		Attention	H341	≥ 1 %
<b>Toxique pour la Reproduction catégorie 1A</b>	 SGH08	Danger	H360 ou H360F ou H360D ou H360FD ou H360Fd ou H360Df	≥ 0,3 %
<b>Toxique pour la Reproduction catégorie 1B</b>		Danger	H360 ou H360F ou H360D ou H360FD ou H360Fd ou H360Df	≥ 0,3 %
<b>Toxique pour la Reproduction catégorie 2</b>		Attention	H361 ou H361f ou H361d ou H361fd	≥ 3 %
<b>Ayant des effets sur ou via l'allaitement (catégorie supplémentaire)</b>	-	-	H362	≥ 0,3 %

H350 : Peut provoquer le cancer

H351 : Susceptible provoquer le cancer

H341 : Susceptible d'induire des anomalies génétiques

H360F : Peut nuire à la fertilité

H360FD : Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus

H361 : Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus

H361d : Susceptible de nuire au fœtus

H361fd : Susceptible de nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus

H362 : peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel

H350i : Peut provoquer le cancer par inhalation

H340 : Peut induire des anomalies génétiques

H360 : Peut nuire à la fertilité ou au fœtus

H360D : Peut nuire au fœtus

H360Fd : Peut nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus

H361f : Susceptible de nuire à la fertilité

#### Remarques :

- La catégorie C1 correspondant à des substances cancérogènes avérées ou présumées pour l'être humain sur la base de données épidémiologiques et/ou de données issues d'études sur des animaux.
  - catégorie 1A : potentiel cancérigène avéré pour l'être humain, la classification dans cette catégorie s'appuyant largement sur des données humaines.
  - catégorie 1B : potentiel cancérigène probable pour l'être humain, la classification dans cette catégorie s'appuyant largement sur des données animales.
- La catégorie C2 correspondant à des substances suspectées d'être cancérogènes pour l'être humain sur la base de résultats provenant d'études humaines et/ou animales mais insuffisamment convaincants pour classer la substance en catégorie 1.
- Les catégories M1A ou M1B, M2, R1A ou R1B et R2 sont définies de manière similaire.
- Les seuils sont exprimés en % (masse/masse) pour les solides et les liquides et en % volume/volume pour les gaz
- **Il n'existe pas de pictogramme spécifique pour les substances CMR. C'est la mention de danger qui indique le caractère CMR ou non de la substance, le pictogramme SGH 08 étant un pictogramme plus général (voir en annexe le tableau édité par l'INRS et regroupant les pictogrammes de danger du règlement CLP et les classes et catégories de danger)**

## 4.2. Exemples de substances CMR pouvant figurer dans des protocoles de travaux pratiques

La consultation du document, publié en 2012 par l'INRS, intitulé « Produits chimiques cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction- classification réglementaire » permet de vérifier rapidement si une substance proposée dans un protocole de travaux pratiques fait l'objet d'un classement CMR.

Il est également intéressant de consulter les adaptations du règlement CLP publiées après cette date car le classement d'un produit peut évoluer (par exemple le formaldéhyde est dorénavant classé C1B M2 d'après la 6<sup>ème</sup> adaptation du règlement CLP en date du 5 juin 2014)

La liste qui suit n'est pas exhaustive.

Acétylaldéhyde ou éthanal C2	Aniline et ses sels C2 M2	Acétamide C2
Acrylamide C1B M1B R2	Acrylonitrile C1B	2 et 4-aminophénol M2
4-aminotoluène (p-toluidine) C2	2-aminotoluène (o-toluidine) C1B	Azobenzène C1B M2
Benzène C1A M1B	Benzidine et ses sels C1A	Bisphénol A R2
Bromoéthane C2	1-bromopropane R1B	2- bromopropane R1A
1-3 butadiène C1A M1B	Chlorométhane C2	Chlorure de vinyle C1A
Dichlorométhane C2	Trichlorométhane C2	Tétrachlorométhane C2
1,2-dichloroéthane	N,N-diméthylformamide R1B	Formaldéhyde (méthanal).. % C1B M2
Formamide R1B	n-hexane R2	Hydrazine et ses sels C1B
Hydroquinone C2 M2	Chlorure d'hydroxylammonium et hydroxylamine C2	Naphtalène C2
Phénylhydrazine et son chlorhydrate C1B M2	Phénol M2	Phénolphtaléine C1B M2 R2
Toluène R2	Trioxyde de diarsenic C1A	Acide borique et tétraborate de disodium décahydraté R1B
Nitrate, chlorure, acétate, carbonate et sulfate de cobalt C1A M2 R1B	Chromate de potassium C1B M1B	Dichromate d'ammonium ou de sodium C1B M1B R1B
Autres composés du chrome(VI) C1B	Mercurure R1B	Dichlorure de mercure (calomel) M2 R2
Nickel C1A	Nitrate, chlorure, acetate, carbonate, hydroxyde et sulfate de nickel C1A M2 R1B	Composés du plomb R1A

Cas particulier de l'éther de pétrole : l'éther de pétrole (température d'ébullition des composés du mélange comprise entre 40 et 60°C) n'est classé CMR (C1B M1B) que s'il peut être établi que la substance contient plus de 0,1% de benzène.

### 4.3. Conséquences en travaux pratiques

Dans une séance de travaux pratiques concernant des élèves mineurs, il faudra donc :

- **Soit remplacer la substance cancérigène par une autre qui ne l'est pas. C'est la démarche à privilégier.** Ainsi le site substitution-cmr (<http://www.substitution-cmr.fr/>) propose des fiches de substitution pour un certain nombre de composés CMR. L'INRS propose des fiches d'aide au repérage FAR et des fiches d'aide à la substitution FAS <http://www.inrs.fr/accueil/header/actualites/nouvelles-far-fas.html>
- **Soit travailler à une concentration en substance cancérigène inférieure à 0,1 % (catégorie 1 A ou 1B) ou 1 % (catégorie 2).**

Attention cependant au fait qu'il y a une différence entre le danger intrinsèque d'une substance ou d'un mélange (sa classification) et le risque à l'utilisation. Tout dépend de la fréquence et du temps d'exposition.

La question du risque pourrait se poser pour une substance CMR présente par exemple à 0,099 % mais manipulée très fréquemment et pendant longtemps. **C'est pourquoi la substitution de la substance CMR sera toujours la solution à préférer.**

#### Exemple 1 : électrodes au calomel ou au sulfate mercurieux

Ces électrodes sont remplacées par des électrodes au chlorure d'argent mettant en jeu le couple AgCl/Ag et contenant comme solution de remplissage une solution de chlorure de potassium. Pour les titrages argentimétriques, il faut donc placer sur l'électrode au chlorure d'argent une allonge remplie d'une solution de nitrate de potassium pour éviter une réaction parasite de la solution titrante de nitrate d'argent avec les ions chlorure contenus dans l'électrode.

#### Exemple 2 : la phénolphtaléine

La fiche FAS 33 de l'INRS propose par exemple de remplacer la phénolphtaléine par le bleu de thymol : cet indicateur vire du jaune (dans sa forme acide) au bleu (dans sa forme basique), la zone de virage colorée en vert se situant entre pH= 8,0 et pH= 9,6.

D'autres indicateurs sont proposés en fonction du pH de la solution à l'équivalence, (qui doit être contenu dans la zone de virage de l'indicateur) mais le bleu de thymol est a priori le mieux adapté pour remplacer la phénolphthaléine dans les usages faits au lycée en travaux pratiques.

Le rectificatif de la 1<sup>ère</sup> adaptation du règlement CLP indique pour la phénolphthaléine un classement C1B M2 R2 avec une limite de classification spécifique pour le caractère C1B égale à 1 %. Les solutions de phénolphthaléine sont souvent préparées en dissolvant 1 g de phénolphthaléine dans 60 mL d'éthanol puis en complétant à 100 mL avec de l'eau. Elles sont donc à environ 1 %. **Cependant il sera préférable de choisir la substitution si c'est techniquement possible.**

### Exemple 3 : la méthode de Mohr

La méthode de Mohr utilise comme indicateur de fin de réaction une solution de chromate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup> soit à environ 5 % c'est-à-dire 50 fois plus concentrée que le seuil de classement CMR.

Le repérage de l'équivalence se fait par repérage de la persistance d'une légère coloration brique due au précipité de chromate d'argent Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Lors du titrage de 10 mL d'une solution de chlorure de potassium à environ 5 × 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> par une solution de nitrate d'argent de concentration connue voisine de 5 × 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>, les modes opératoires suggèrent fréquemment d'utiliser 4 gouttes de solution de chromate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup>.

En utilisant comme **indicateur de fin de réaction une solution de chromate de potassium à 0,1 %** (c'est-à-dire 50 fois plus diluée que la solution utilisée jusqu'alors), il faudra utiliser 4 × 50 = 200 gouttes soit environ **10 mL de solution de chromate de potassium à 0,1 %**.

Les conditions expérimentales de test ont été les suivantes :

- Le titrage à blanc a été réalisé en plaçant dans un erlenmeyer de 100 mL une suspension de 0,5 g de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> dans 25 mL d'eau.
- L'essai a été réalisé en plaçant dans un erlenmeyer de 100 mL une prise d'essai de 10 mL de solution de chlorure de potassium à environ 5 × 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> (chaque essai a été répété 2 fois).
- L'indicateur de fin de réaction est, selon le cas, 4 gouttes de solution de chromate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup> ou 10 mL de solution de chromate de potassium à 1 g.L<sup>-1</sup>.
- De l'eau déminéralisée a été utilisée en cours de dosage pour rincer les parois des erlenmeyers.

Les résultats obtenus (tableau ci-dessous) montrent que l'on peut parfaitement remplacer pour ces titrages, comme indicateur de fin de réaction, 4 gouttes de solution de chromate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup> par 10 mL de solution de chromate de potassium à 1 g.L<sup>-1</sup>.

	Volume de solution de nitrate d'argent versé jusqu'à persistance d'une légère coloration brique	
Indicateur utilisé	4 gouttes de solution de chromate de potassium à 50 g.L <sup>-1</sup>	10 mL de solution de chromate de potassium à 1 g.L <sup>-1</sup>
Titration à blanc	1 goutte	1 à 2 gouttes
Essai	10,15 mL et 10,20 mL	10,20 mL et 10,20 mL

Quelques photos pour illustrer ces propos.

<p>A gauche, solution de chromate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup></p>		<p>A droite solution de chromate de potassium à 1 g.L<sup>-1</sup></p>
 <p>Titration à blanc, avant ajout de nitrate d'argent A gauche : avec 4 gouttes de sol. de chromate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup> A droite : avec 10 mL de sol. de chromate de potassium à 1 g.L<sup>-1</sup></p>	 <p>Titration à blanc avec 4 gouttes de sol. de chromate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup> + 1 goutte de solution de nitrate d'argent à <math>5 \times 10^{-2}</math> mol.L<sup>-1</sup></p>	 <p>Titration à blanc avec 10 mL de sol. de chromate de potassium à 1 g.L<sup>-1</sup> + 2 gouttes de solution de nitrate d'argent à <math>5 \times 10^{-2}</math> mol.L<sup>-1</sup></p>
 <p>Essai, avant ajout de nitrate d'argent A gauche : avec 4 gouttes de sol. de chromate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup> A droite : avec 10 mL de sol. de chromate de potassium à 1 g.L<sup>-1</sup></p>	 <p>Essai avec 4 gouttes de sol. de chromate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup>. A l'équivalence</p>	 <p>Essai avec 10 mL de sol. de chromate de potassium à 1 g.L<sup>-1</sup>. A l'équivalence</p>

### 5. Exemples de solvants utilisés en travaux pratiques

Prenons quelques exemples de solvants utilisés assez couramment en travaux pratiques et cherchons les informations de sécurité concernant ces solvants (voir paragraphe 2 : « où chercher ces informations »).

Les informations obtenues montrent la nécessité de travailler en milieu bien ventilé (sous hotte de préférence), loin de toute flamme ou étincelle, le port de gants étant nécessaire.

Acétone		H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H336 : Peut provoquer somnolence ou des vertiges EUH066: L'exposition répétée peut provoquer dessèchement et gerçures de la peau
Ether de pétrole (40 – 60°C) (avec moins de 1% de benzène)		H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires H336 : Peut provoquer somnolence ou des vertiges H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques H411 : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Ether diéthylique		H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H336 : Peut provoquer somnolence ou des vertiges EUH019 : Peut former des peroxydes explosifs EUH066: L'exposition répétée peut provoquer dessèchement et gerçures de la peau
Acétate d'éthyle		H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H336 : Peut provoquer somnolence ou des vertiges EUH066: L'exposition répétée peut provoquer dessèchement et gerçures de la peau
Cyclohexane		H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires H315 : Provoque une irritation cutanée H336 : Peut provoquer somnolence ou des vertiges H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

## 6. Exemples de réactifs organiques utilisés en travaux pratiques

Prenons quelques exemples de réactifs organiques utilisés assez couramment en travaux pratiques ou proposés dans des modes opératoires et cherchons les informations de sécurité concernant ces réactifs (voir paragraphe 2 : « où chercher ces informations »). Les pictogrammes et les mentions de danger permettent de déterminer si les réactifs sont utilisables ou non par les élèves et quelles sont les précautions à prendre.

Acide 11-aminoundécanoïque	Non classé	
Acide paratoluènesulfonique (APTS)		H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H335 : Peut irriter les voies respiratoires (pour une concentration supérieure à 30%)

Alcool polyvinylique	Non classé	Cependant certains producteurs proposent le pictogramme SGH08 avec la mention H371 : Risque présumé d'effets graves pour les organes
Alcool isoamylique (3-méthylbutan-1-ol)	 	H226 : Liquide et vapeurs inflammables H332 : Nocif par inhalation H335 : Peut irriter les voies respiratoires
Anhydride phtalique	  	H302 : Nocif en cas d'ingestion H315 : Provoque une irritation cutanée H317 : Peut provoquer une allergie cutanée H318 : Provoque des lésions oculaires graves H334 : Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation H335 : Peut irriter les voies respiratoires
Chlorure d'adipyle		H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
Crésol (hydroxytoluène)	 	H301 : Toxique en cas d'ingestion H311 : Toxique par contact cutané H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
Ethylènediamine	   	H226 : Liquide et vapeurs inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H312 : Nocif par contact cutané H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H317 : Peut provoquer une allergie cutanée H334 : Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation
Glycérol	Non classé	
Hexaméthylènediamine	 	H302 : Nocif en cas d'ingestion H312 : Nocif par contact cutané H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H335 : Peut irriter les voies respiratoires
Hexaméthylènetétramine	 	H228 : Matière solide inflammable H317 : Peut provoquer une allergie cutanée

Méthacrylate de méthyle		H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H315 : Provoque une irritation cutanée H317 : Peut provoquer une allergie cutanée H335 : Peut irriter les voies respiratoires
Méthanol		H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H301 : Toxique en cas d'ingestion H311 : Toxique par contact cutané H331 : Toxique par inhalation H370 : Risque avéré d'effets graves pour les organes
Styrène		H226 : Liquide et vapeurs inflammables H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Peut provoquer une sévère irritation des yeux H332 : Nocif par inhalation
Urée	Non classée	

## 7. Exemples de solutions aqueuses utilisées en travaux pratiques

### 7.1. Remarques générales

Il faut garder présent à l'esprit que le port des équipements de protection se fait non seulement en fonction du danger que présente la substance mais également en évaluant si la personne a des risques ou pas d'entrer en contact avec le produit.

Pour classer les mélanges corrosifs, si on ne dispose pas de limites de concentrations spécifiques, le règlement CLP introduit la notion de pH extrêmes pour classer les mélanges corrosifs (voir paragraphe 2)

### 7.2. Solutions d'acides ou de bases

#### Solution d'hydroxyde de sodium :

	Pour l'hydroxyde de sodium pur, à l'état solide : Skin Corr (corrosif pour la peau) 1A H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
--	--

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 2H 319 pour  $0,5 \% \leq c < 2 \%$
- H315 : Provoque une irritation cutanée  
H319 : Provoque une sévère irritation des yeux

Par conséquent, si on utilise une solution d'hydroxyde de sodium à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  soit à  $0,4 \%$ , il n'y a pas de précautions particulières à prendre, en particulier pas de port de gants.

Étiquetage

Solution d'hydroxyde de sodium de concentration supérieure à 2 % soit 0,51 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'hydroxyde de sodium de concentration comprise entre 0,5 et 2 % soit 0,13 à 0,51 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'hydroxyde de sodium de concentration inférieure 0,5 % soit 0,13 mol.L <sup>-1</sup> Pas de pictogramme
---	---	--

**Solution d'hydroxyde potassium :**

	Pour l'hydroxyde de potassium pur, à l'état solide : Skin Corr (corrosif pour la peau) 1A Acute Tox (toxicité aigüe) 4 H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H302 : Nocif en cas d'ingestion
--	--

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  $0,5 \% \leq c < 2 \%$  H315 : Provoque une irritation cutanée
- Eye Irr 2H 319 pour  $0,5 \% \leq c < 2 \%$  H319 : Provoque une sévère irritation des yeux

Étiquetage

Solution d'hydroxyde de potassium de concentration supérieure à 2 % soit 0,36 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'hydroxyde de potassium de concentration comprise entre 0,5 et 2 % soit 0,09 à 0,36 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'hydroxyde de potassium de concentration inférieure à 0,5 % soit 0,09 mol.L <sup>-1</sup> Pas de pictogramme
--	--	---

**Solution d'ammoniac :**

	Pour une solution d'ammoniac : Skin Corr (corrosif pour la peau) 1B H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves Aquatic Acute 1 (toxicité aigüe pour le milieu aquatique) H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques
--	--

Pour les limites de concentrations spécifiques :

STOT SE 3 (irritant pour les voies respiratoires) : H 335  $c \geq 5 \%$  H335 : Peut irriter les voies respiratoires

**Une solution d'ammoniac de concentration supérieure à 5 % (soit environ 3 mol.L<sup>-1</sup>) sera manipulée sous la hotte.**

Comme on ne dispose pas de limites de concentrations spécifiques pour la corrosion et la toxicité pour le milieu aquatique, on considèrera :

- Un seuil de pH de 11,5 pour la corrosion (comme indiqué dans la réglementation CLP, page 89), ce qui correspond, le pKa du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> étant de 9,25, à une concentration en ammoniac de 0,56 mol.L<sup>-1</sup>
- Un seuil de 0,1 % pour la toxicité pour le milieu aquatique (comme indiqué dans la réglementation CLP page 38), ce qui correspond à une concentration en ammoniac de 0,06 mol.L<sup>-1</sup>

Étiquetage

Solution d'ammoniac de concentration supérieure à 0,56 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'ammoniac de concentration comprise entre 0,06 et 0,56 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'ammoniac de concentration inférieure à 0,06 mol.L <sup>-1</sup>  Pas de pictogramme
---	---	--

**Solution d'acide chlorhydrique :**

	Pour l'acide chlorhydrique concentré : Skin Corr (corrosif pour la peau) 1A H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves STOT SE 3      H335 : Peut irriter les voies respiratoires 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  $10 \% \leq c < 25 \%$       H315 : Provoque une irritation cutanée
- Eye Irr 2H 319    pour  $10 \% \leq c < 25 \%$       H319 : Provoque une sévère irritation des yeux
- 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 2,9 mol.L<sup>-1</sup> soit environ 10 % ne nécessite pas le port de gants.**

Étiquetage

Solution d'acide chlorhydrique de concentration supérieure à 25 % soit 7,7 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'acide chlorhydrique de concentration comprise entre 10 et 25 % soit entre 2,9 et 7,7 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'acide chlorhydrique de concentration inférieure à 10 % soit 2,9 mol.L <sup>-1</sup>  Pas de pictogramme
---	--	--

**Solution d'acide sulfurique :**

	Pour l'acide sulfurique concentré : Skin Corr (corrosif pour la peau) 1A H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
--	--

Pour les limites de concentrations spécifiques :

- Skin Corr 1A      H 314    pour  $c \geq 15 \%$
- Skin Irr 2        H 315    pour  $5 \% \leq c < 15 \%$       H315 : Provoque une irritation cutanée
- Eye Irr 2H 319    pour  $5 \% \leq c < 15 \%$       H319 : Provoque une sévère irritation des yeux

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 mol.L<sup>-1</sup> soit environ 5 % ne nécessite pas le port de gants.**

Étiquetage

Solution d'acide sulfurique de concentration supérieure à 15 % soit 1,7 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'acide sulfurique de concentration comprise entre 5 et 15 % soit 0,5 à 1,7 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'acide sulfurique de concentration inférieure à 5 % soit 0,5 mol.L <sup>-1</sup> Pas de pictogramme
--	---	--

Solution d'acide nitrique :

 	Pour l'acide nitrique concentré : Ox liq. (oxydant liquide) 3 H 272 : Peut aggraver un incendie ; comburant Skin Corr (corrosif pour la peau) 1A H 314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
--	---

Pour les limites de concentrations spécifiques :

- Skin Corr. 1A H 314  $c \geq 20 \%$
- Skin Corr. 1B: H 314  $5 \% \leq c < 20 \%$
- Ox. Liq. 3: H 272  $c \geq 65 \%$

**La manipulation d'une solution d'acide nitrique de concentration inférieure à 5 % soit environ 0,8 mol.L<sup>-1</sup> ne nécessite pas le port de gants**

Étiquetage

Solution d'acide nitrique de concentration supérieure à 65 % soit 14 mol.L <sup>-1</sup>  	Solution d'acide nitrique de concentration comprise entre 5 et 65 % soit entre 0,8 et 14 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'acide nitrique de concentration inférieure à 5 % soit 0,8 mol.L <sup>-1</sup> Pas de pictogramme
---	---	--

Solution d'acide phosphorique :

	Pour l'acide phosphorique concentré : Skin Corr (corrosif pour la peau) 1A H 314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
--	---

Pour les limites de concentrations spécifiques :

- Skin Corr. 1B: H 314  $c \geq 25 \%$
- Skin Irr 2: H315  $10 \leq c < 25\%$
- Eye Irr 2H319  $10 \leq c < 25\%$

**La manipulation d'une solution d'acide phosphorique de concentration inférieure à 10 % soit environ 1,1 mol.L<sup>-1</sup> ne nécessite pas le port de gants**

Étiquetage

Solution d'acide phosphorique de concentration supérieure à 25 % soit 2,9 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'acide phosphorique de concentration comprise entre 10 et 25 % soit entre 1,1 et 2,9 mol.L <sup>-1</sup> 	Solution d'acide nitrique de concentration inférieure à 10 % soit 1,1 mol.L <sup>-1</sup> Pas de pictogramme
--	---	---

**Solution d'acide éthanoïque ou acétique:**

	Pour l'acide éthanoïque concentré : Flam Liq (liquide inflammable) 3 H226 : Liquide et vapeurs inflammables Skin Corr (corrosif pour la peau) 1A H 314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
--	---

Pour les limites de concentrations spécifiques :

- Skin Corr. 1A: H 314  $c \geq 90 \%$
- Skin Corr. 1B: H 314  $25 \leq c < 90 \%$
- Skin Irr 2: H315  $10 \leq c < 25\%$
- Eye Irr 2H319  $10 \leq c < 25\%$

**La manipulation d'une solution d'acide éthanoïque de concentration inférieure à 10 % soit environ 1,7 mol.L<sup>-1</sup> ne nécessite pas le port de gants**

**Étiquetage**

Solution d'acide éthanoïque de concentration supérieure à 90 % soit 16 mol.L <sup>-1</sup>	Solution d'acide éthanoïque de concentration comprise entre 25 et 90 % soit entre 4,3 et 16 mol.L <sup>-1</sup>	Solution d'acide éthanoïque de concentration comprise entre 10 et 25 % soit entre 1,7 et 4,3 mol.L <sup>-1</sup>	Solution d'acide éthanoïque de concentration inférieure à 10 % soit 1,7 mol.L <sup>-1</sup>
			Pas de pictogramme

**Solution d'acide oxalique ou éthanedioïque:**

	Pour l'acide oxalique pur : Acute tox (toxicité aiguë) 4 H312 : Nocif par contact cutané H302 : Nocif par ingestion
--	--

Aucune information de limite de concentration spécifique ne figure.

On peut se fixer les seuils génériques de 1% correspondant à la limite de toxicité aiguë soit ici 0,11 mol.L<sup>-1</sup>.

Remarque :

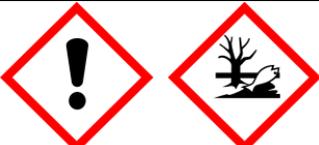
Si on fixe une limite de toxicité correspondant à un pH de 2, on obtiendrait une concentration de l'ordre de  $1,2 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

**Étiquetage**

Solution d'acide oxalique de concentration supérieure à 1% soit 0,11 mol.L <sup>-1</sup>	Solution d'acide oxalique de concentration inférieure à 1% soit 0,11 mol.L <sup>-1</sup>
	Pas de pictogramme

**7.3. Solutions utilisées en oxydo-réduction**

**Solution de diiode :**

	Pour le diiode solide : Acute tox 4 H 312 : Nocif par contact cutané H332 : Nocif par inhalation Aquatic Acute H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques
--	--

**Les solutions de diiode seront manipulées avec des gants.**

**Solutions de thiosulfate de sodium :**

En consultant le site de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA), on constate que la majorité des producteurs ne proposent pas de classement pour cette substance.

	Certains producteurs proposent cependant le pictogramme ci-contre et les mentions de danger : H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H335 : Peut irriter les voies respiratoires
--	--

Les solutions aqueuses utilisées en travaux pratiques de concentration en général voisine de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> pourront être utilisées sans gants et ne nécessitent pas de pictogrammes de sécurité.

**Solutions de permanganate de potassium :**

	Pour le permanganate de potassium solide : Ox Sol (oxydant solide) 2 Aquatic Acute 1 H 272 : Peut aggraver un incendie, comburant H302 : Nocif en cas d'ingestion H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
--	--

Aucune information de limite de concentration spécifique ne figure.

On peut cependant se fixer les seuils génériques de :

- 1 % soit environ en ce qui concerne sa toxicité par ingestion soit 6,4 × 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>
- 0,1 % soit environ 6,4 × 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> en ce qui concerne sa toxicité pour les milieux aquatiques.

**Étiquetage**

Solution de permanganate de potassium de concentration supérieure à 1 % soit 6,4 × 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	Solution de permanganate de potassium de concentration comprise entre 0,1 et 1 % soit 6,4 × 10 <sup>-3</sup> à 6,4 × 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	Solution de permanganate de potassium de concentration inférieure à 0,1 % soit 6,4 × 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>
		Pas de pictogramme

**Solutions de sulfate de cérium(IV) ou de sulfate de cérium(IV) et d'ammonium :**

	Pour les solides purs correspondants : H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H335 : Peut irriter les voies respiratoires
--	---

Aucune information de limite de concentration spécifique n'est disponible.

Les solutions de cérium(IV) utilisées lors de titrages sont en général à environ 5 × 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> et fortement acidifiées à l'acide sulfurique (pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de cérium(IV)) ; on les manipulera donc avec des gants et on leur mettra l'étiquette du point d'exclamation (SGH 07).

**Solutions de sulfate de fer (II) et d'ammonium (sel de Mohr) :**

	Pour le solide pur: H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H335 : Peut irriter les voies respiratoires
--	--

Aucune information de limite de concentration spécifique n'est disponible. On pourra se fixer le seuil générique de 1% correspondant à la limite de l'irritation cutanée ce qui correspondrait à 3,6 × 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>

Étiquetage

<p>Solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium de concentration supérieure à 1% soit <math>3,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> 	<p>Solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium de concentration inférieure à 1% soit <math>3,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> <p>Pas de pictogramme</p>
--	--

## 7.4. Solutions utilisées pour d'autres types de dosages

### Solution d'EDTA disodique :

	<p>Pour l'EDTA disodique dihydraté <math>\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>H302 : Nocif en cas d'ingestion                  H315 : Provoque une irritation cutanée                  H332 : Nocif par inhalation                  H412 : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p> <p>H 312 : Nocif par contact cutané                  H319 : Provoque une sévère irritation des yeux                  H335 : Peut irriter les voies respiratoires</p>
--	---

Aucune information de limite de concentration spécifique n'est disponible.

On pourra se fixer le seuil générique de 1% correspondant à l'irritation cutanée ce qui correspondrait à  $3,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Étiquetage

<p>Solution d'EDTA disodique de concentration supérieure à 1 % soit <math>3,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> 	<p>Solution d'EDTA disodique de concentration inférieure à 1 % soit <math>3,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> <p>Pas de pictogramme</p>
---	--

### Solution de sulfate de cuivre :

Le sulfate de cuivre **pentahydraté** n'est pas classé sur le site de l'INRS ni par la plupart des producteurs sur le site de l'ECHA. Certains (environ 10 %) producteurs proposent le pictogramme SGH 07 (point d'exclamation) et la mention de danger H302 : nocif en cas d'ingestion

Sa manipulation ne nécessite donc pas le port de gants et ses solutions ne nécessitent pas de pictogrammes.

### Solution de chlorure de baryum :

 	<p>Acute tox (toxicité aiguë)3                  H301 : toxique en cas d'ingestion                  Eye Irr (irritant pour les yeux) 2                  H319 : provoque une sévère irritation des yeux                  Acute tox 4                  H332 : nocif par inhalation</p>
--	---

Aucune information de limite de concentration spécifique n'est disponible.

On pourra se fixer le seuil générique de 1% correspondant à  $4,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Étiquetage

<p>Solution de chlorure de baryum de concentration supérieure à <math>4,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></p>  	<p>Solution de chlorure de baryum de concentration inférieure à <math>4,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> <p>Pas de pictogramme</p>
--	--

Annexe



Pictogrammes de danger du règlement CLP - Classes et catégories de danger associées

SGH01	SGH02	SGH03	SGH04	SGH05	SGH06	SGH07	SGH08	SGH09
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Explosibles instables</li> <li>• Explosibles, divisions 1.1, 1.2, 1.3, 1.4</li> <li>• Substances et mélanges autoréactifs, type A</li> <li>• Peroxydes organiques, type A</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gaz inflammables, catégorie 1</li> <li>• Aérosols inflammables, catégories 1, 2</li> <li>• Liquides inflammables, catégories 1, 2, 3</li> <li>• Matières solides inflammables, catégories 1, 2</li> <li>• Substances et mélanges autoréactifs, types C, D, E, F</li> <li>• Liquides pyrophoriques, catégorie 1</li> <li>• Matières solides pyrophoriques, catégorie 1</li> <li>• Substances et mélanges auto-échauffants, catégories 1, 2</li> <li>• Substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables, catégories 1, 2, 3</li> <li>• Peroxydes organiques, types C, D, E, F</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gaz comburants, catégorie 1</li> <li>• Liquides comburants, catégories 1, 2, 3</li> <li>• Matières solides comburantes, catégories 1, 2, 3</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gaz sous pression :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- gaz comprimés</li> <li>- gaz liquéfiés</li> <li>- gaz liquéfiés réfrigérés</li> <li>- gaz dissous</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substances ou mélanges corrosifs pour les métaux, catégorie 1</li> <li>• Corrosion/irritation cutanée, catégories 1A, 1B, 1C</li> <li>• Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 1</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicité aiguë, catégories 1, 2, 3</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicité aiguë, catégorie 4</li> <li>• Corrosion/irritation cutanée, catégorie 2</li> <li>• Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2</li> <li>• Sensibilisation cutanée, catégorie 1</li> <li>• Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique, catégorie 3</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensibilisation respiratoire, catégorie 1</li> <li>• Mutagénicité sur les cellules germinales, catégories 1A, 1B, 2</li> <li>• Cancérogénicité, catégories 1A, 1B, 2</li> <li>• Toxicité pour la reproduction, catégories 1A, 1B, 2</li> <li>• Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique, catégories 1, 2</li> <li>• Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée, catégories 1, 2</li> <li>• Danger par aspiration, catégorie 1</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dangers pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1</li> <li>• Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégories 1, 2</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substances et mélanges autoréactifs, type B</li> <li>• Peroxydes organiques, type B</li> </ul>					<p><b>Pas de pictogramme de danger pour :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Explosibles, divisions 1.5, 1.6</li> <li>• Gaz inflammables, catégorie 2</li> <li>• Substances et mélanges autoréactifs, type G</li> <li>• Peroxydes organiques, type G</li> <li>• Toxicité pour la reproduction, catégorie supplémentaire : effets sur ou via l'allaitement</li> <li>• Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégories 3, 4</li> </ul>			