

# Démarche de progression dans la sûreté des postes de travail dans les laboratoires de chimie

---

Mise au point de contrôles quantitatifs de polluants,  
dans l'air et en phase liquide, au poste de travail.



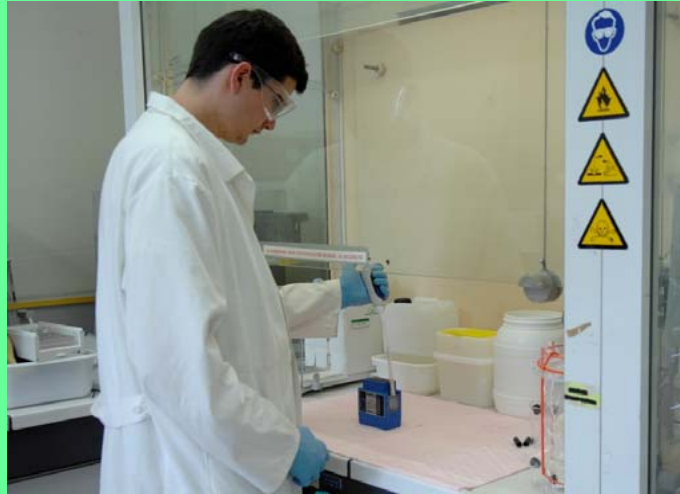
*Marilyne BOUSQUET, Alain BRY, Céline FRENOIS.*

*Laboratoire de Physico-Chimie*

*CEA Le Ripault, Monts, Indre et Loire.*



# Le laboratoire de chimie



Postes de travail classiques

Ou

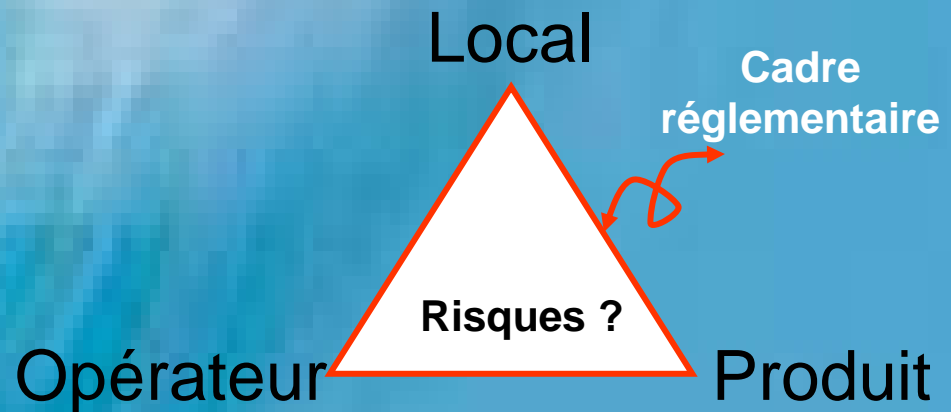


Maintenance

Secours

Travaux

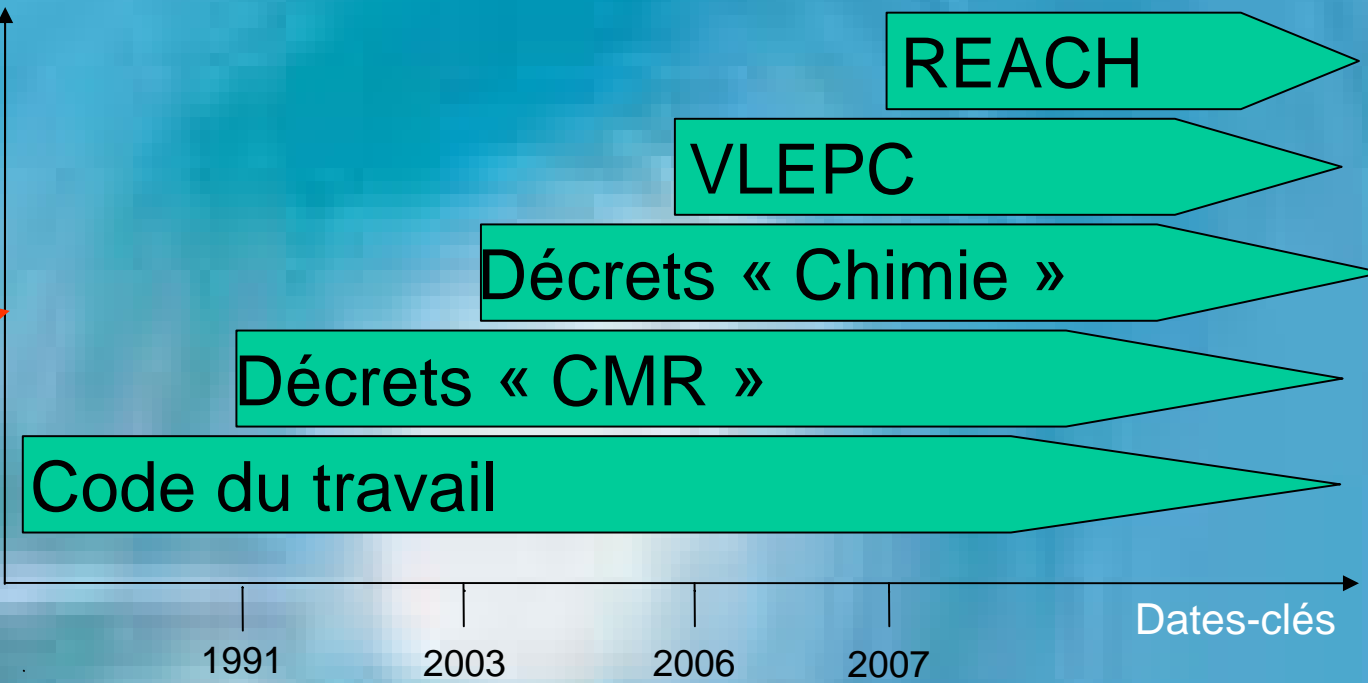
Un laboratoire en activité contient des produits potentiellement en interaction plus ou moins directe avec du personnel (chercheurs, techniciens, intervenants, ...).



# Le Cadre réglementaire.

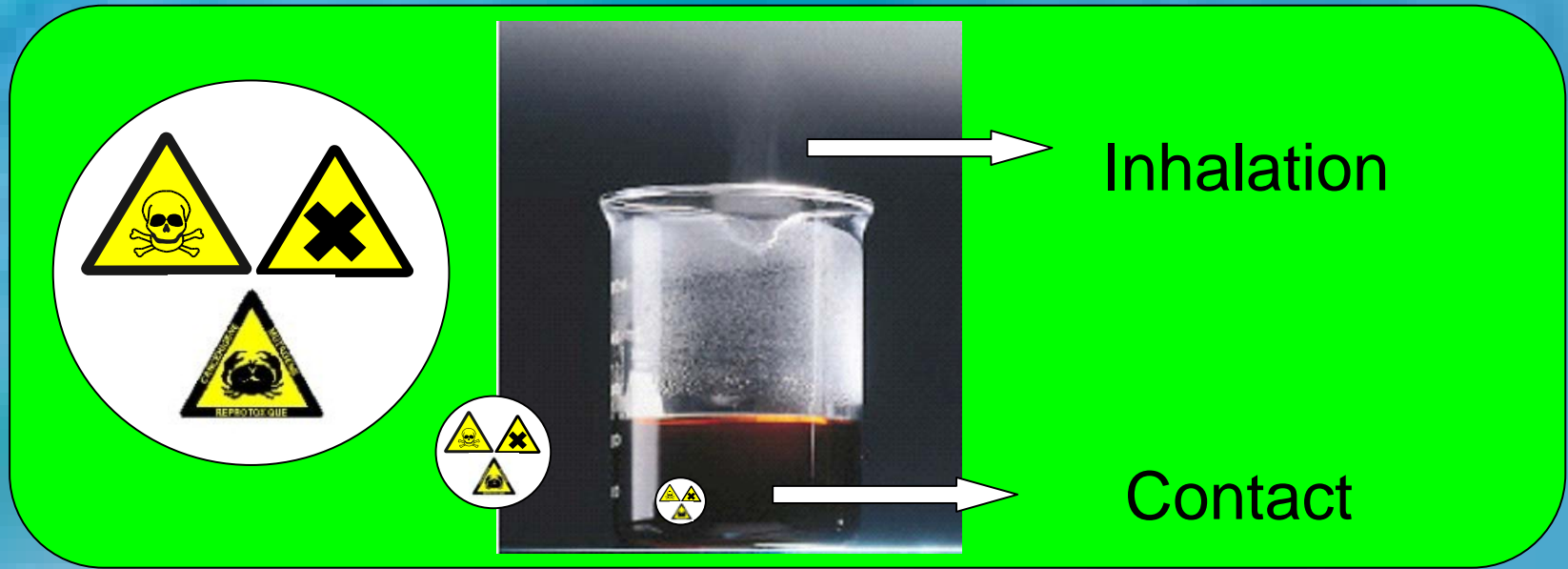


Cadre réglementaire



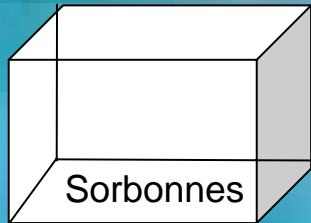
# Les protections.

cea



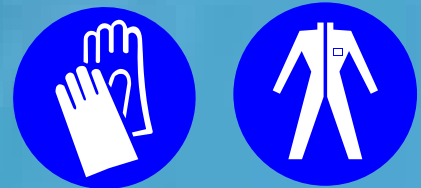
Collectives

Individuelles



Alarmes  
DéTECTEURS

Consignes  
Modes opératoires  
Matériel adapté



Contrôles

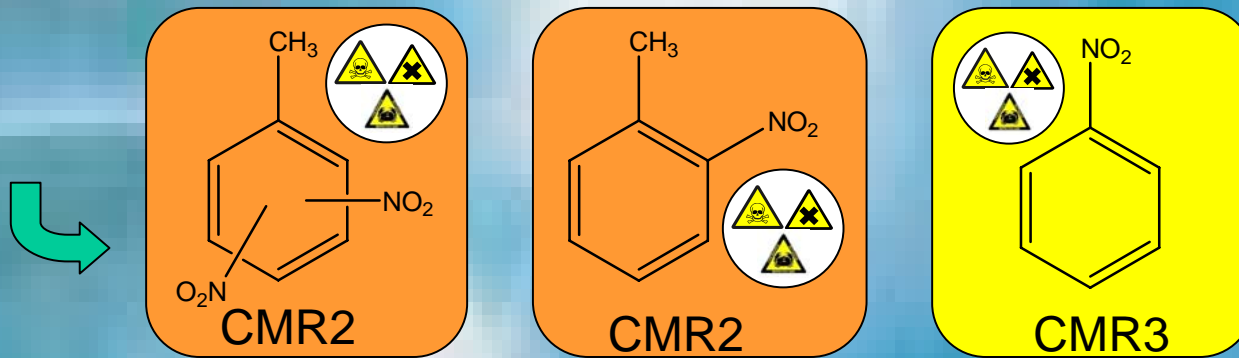
Médicaux

EPI

Air

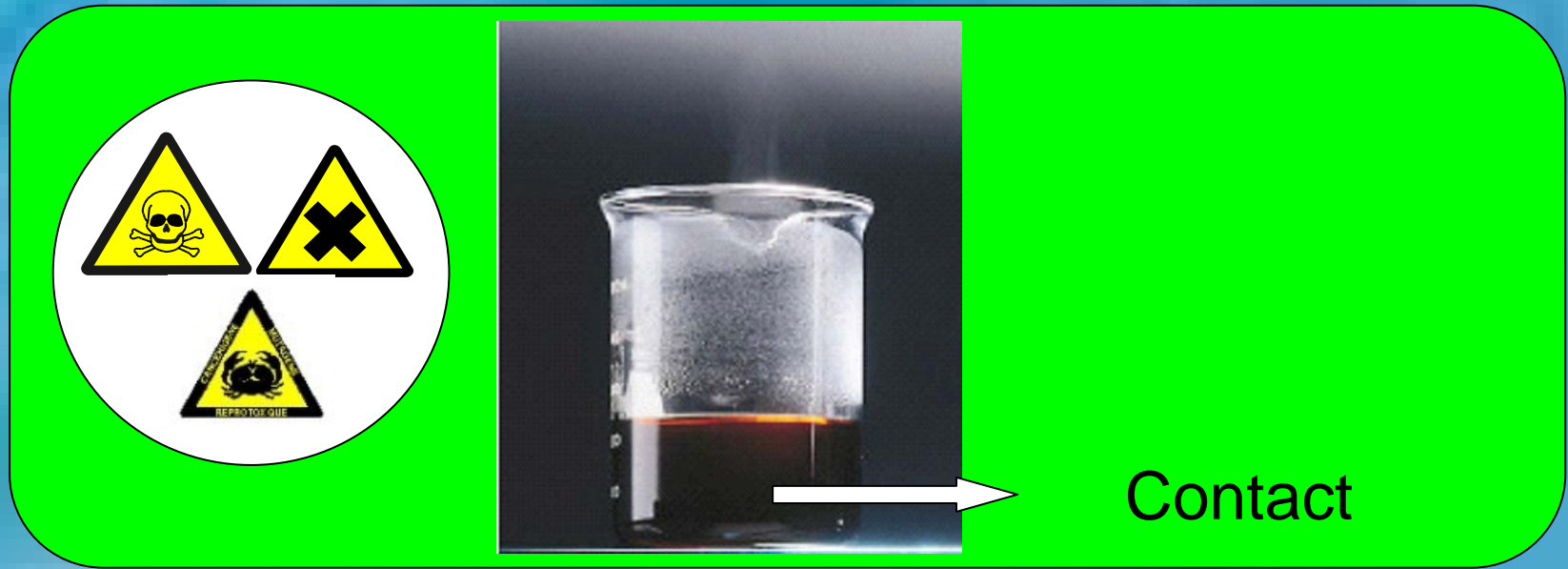
# Les exemples de produits.

## Série des nitroaromatiques (NACs- *Nitroaromatics compounds*)



# Les contrôles quantitatifs de polluant en phase liquide.

cead



Une méthode de test des EPI pour les NACs :  
-PERMEATION.

Contrôles

EPI

# Le choix d'un EPI.



## Critères de choix

- Nature chimique du produit manipulé.
- Conditions d'utilisation du produit :
  - [C] et T du produit, t de contact, type de manipulation, ...
- Critères ergonomiques :
  - taille adaptée, dextérité requise, résistance mécanique, ...
- Innocuité pour l'utilisateur.

## Règles de base

- Résistance chimique de la membrane protectrice vis-à-vis du produit.
- pas de matériau universel.
- pas de matériau assurant une protection illimitée dans le temps.

# Les normes sur les tests de résistance des EPI.

## Normes EN 368 et EN 374/3 « Vêtements de protection contre les produits chimiques liquides »

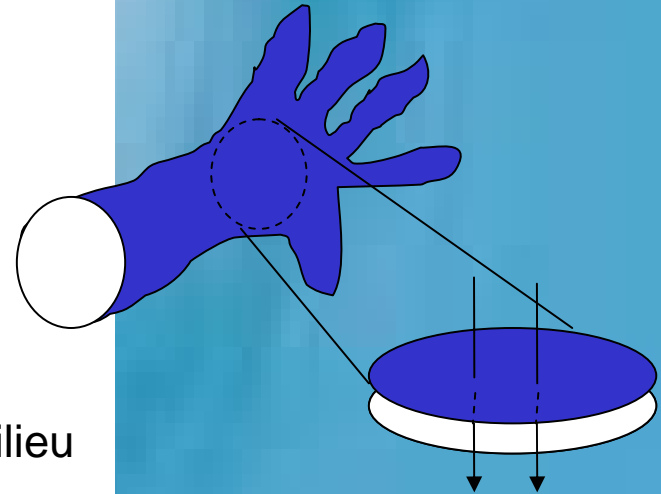
- EN 368 : un essai de pénétration qui évalue l'absence de porosités, de micro-trous... présents dans l'EPI. → FABRICANT

- EN 374/3 : un essai de perméation qui évalue la diffusion d'un produit à travers le matériau, à une échelle moléculaire. → UTILISATEUR



Évaluation de l'efficacité d'un EPI à agir comme une barrière à l'essai chimique.

- L'essai est réalisé pour chaque produit chimique.
- Dans la cellule de perméation, le matériau sépare le produit chimique d'essai du milieu collecteur.
  - la face externe du matériau est en contact avec le produit chimique d'essai,
  - la face interne du matériau est en contact avec le milieu collecteur qui est analysé pour déterminer sa concentration en produit chimique en fonction du temps.





# La cellule de perméation et l'analyse.

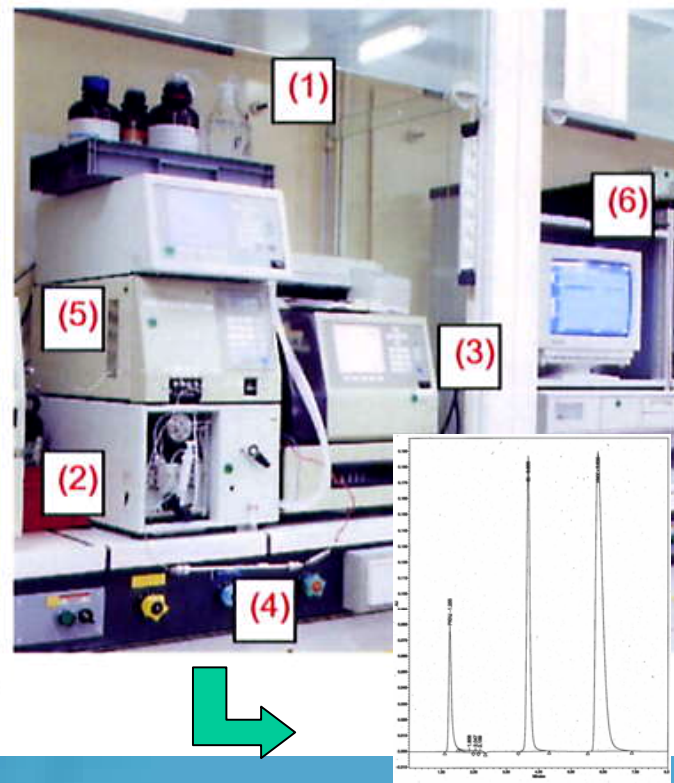
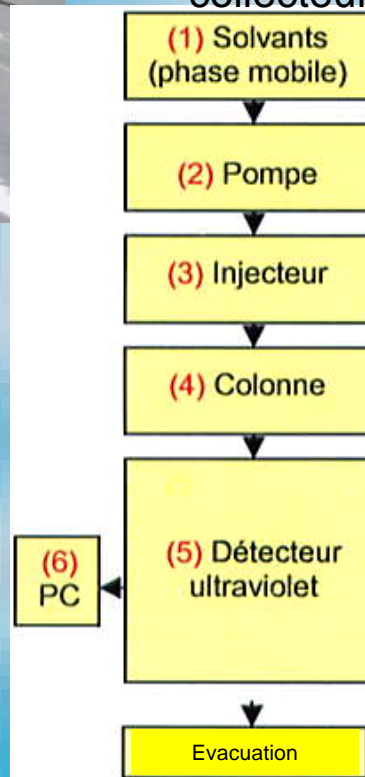
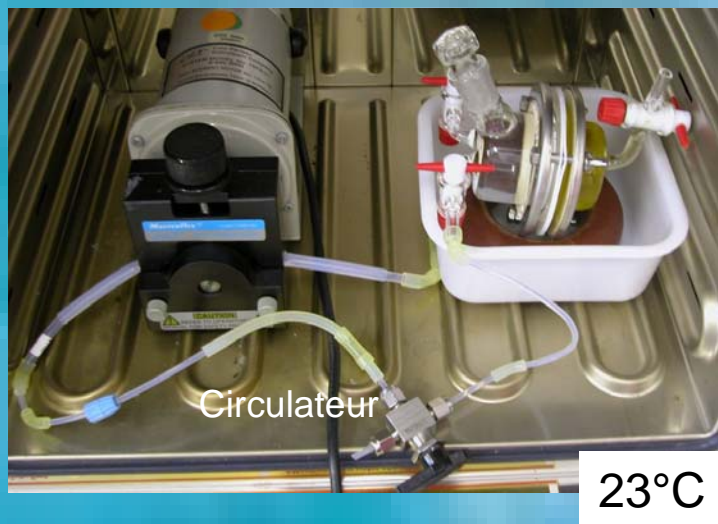
Cellule de perméation à 2 compartiments et à passage de fluide



Disque de membrane d'EPI à contrôler.

Prélèvement coté collecteur

Analyse quantitative du milieu collecteur par HPLC



# L'exploitation des essais de perméation .

Analyse quantitative du milieu collecteur par HPLC

Détermination du temps de passage (temps mesuré lorsque le flux de perméation atteint  $1 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

2)

$$P_i = \frac{[C_i - C_{i-1}][V_{\text{tot}} - (i-1)V_s]}{(t_i - t_{i-1}) * A}$$

$P_i$  = flux de perméation en  $(\mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) = A$  surface de contact du matériau en  $(\text{cm}^2)$

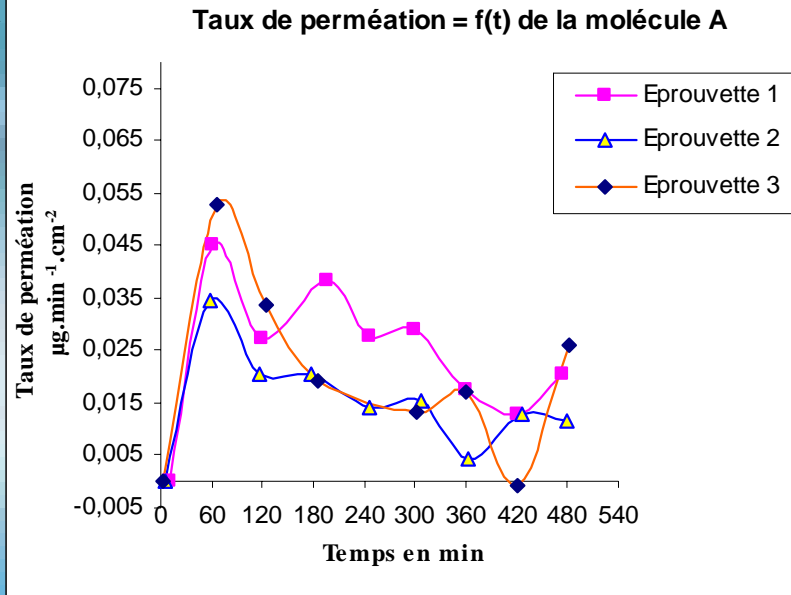
$i$  = indexation / prélèvement discret

$t_i$  = temps de contact avec le produit (min)

$C_i$  = concentration produit ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )

$V_t$  = volume total du milieu collecteur en (l)

$V_s$  = aliquote analytique (l).



$t_{\text{passage}}$ (min)	IP (normes)
>0	1
>30	2
>60	3
>120	4
>240	5
>480	6

Taux de perméation en fonction du temps

Indice de protection des EPI selon le temps de passage

IP = 6

# Une application sur des gants de protection chimique.

Produits = NACs



Nature chimique des gants	Polychloroprène et latex naturel interne	Polychloroprène et polychloroprène interne	Viton	Viton épais	Caoutchouc butyl
NAC pur	6	Non testé	6	6	6
NAC/éthanol	6	Non testé	6	6	6
NAC/MEC	2	2	6	6	6
NAC/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	Non testé	5	6	Non testé

1
2
3
4
5
6

Fabricant	Ethanol	MEC	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	4	6	6
	0	2	0
	0	1	0
	ND	4	1



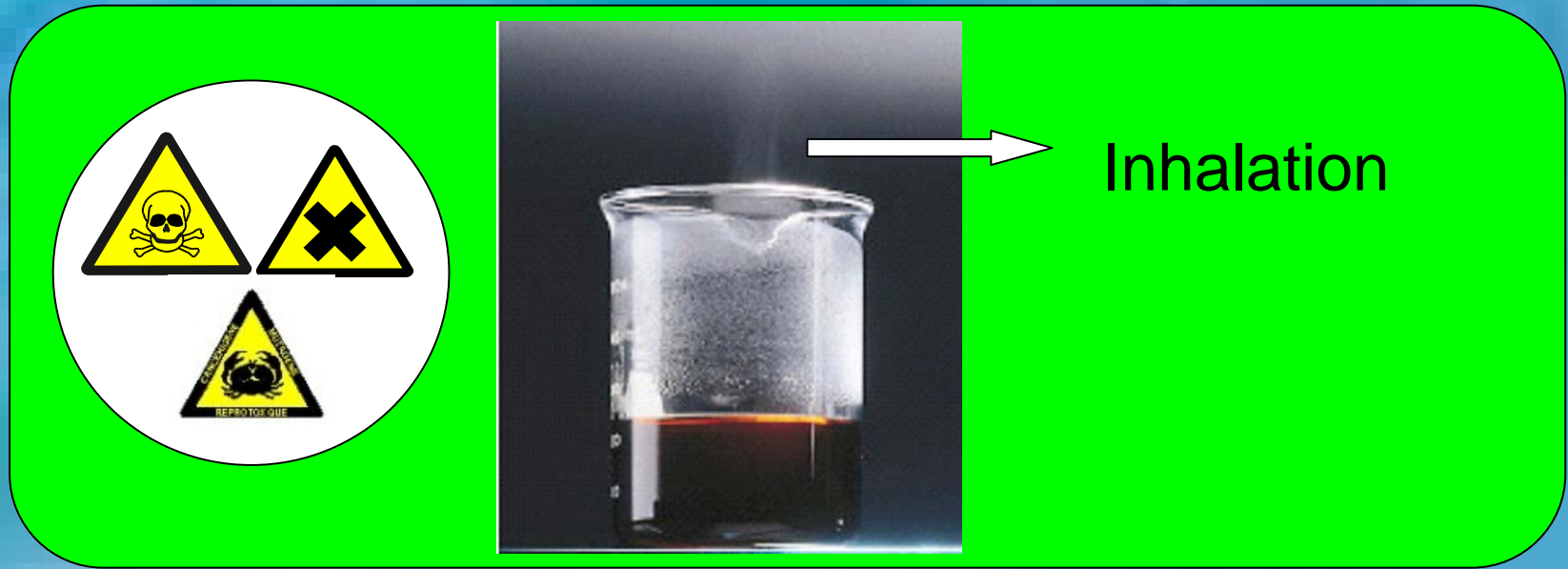
Importance des solvants dans la résistance.



- ***Le temps de perméation ne doit pas être assimilé à la durée de protection.***
- Outre le matériau et son épaisseur, la durée de protection dépend aussi :
  - de la concentration du produit chimique et de sa température
  - de la résistance du matériau aux sollicitations mécaniques (étirement, frottements...)
  - du mode de contact entre le matériau et le produit chimique
- ***Le temps de perméation donne une indication globale et permet de comparer différents modèles d'EPI pour une application et un produit précis.***

# Les contrôles quantitatifs de polluant dans l'air.

cead



Deux méthodes de mesure d'exposition adaptées par le LR pour les NACs :

- Fibres SPME (*Solid Phase MicroExtraction*)
- Tubes SPE (*Solid Phase Extraction*)

Contrôles

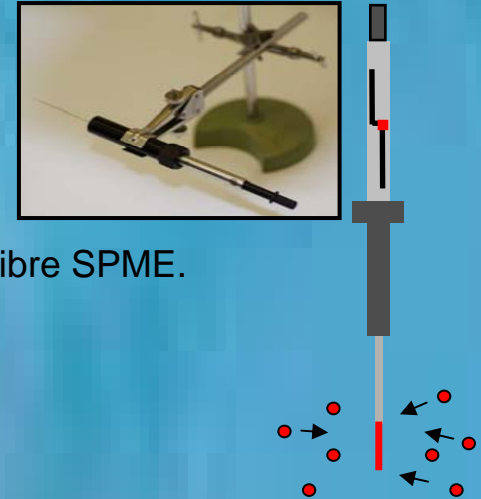
Air

# Le principe de l'analyse SPME-GC/ECD : Prélèvement et Analyse

SPME  
SPE

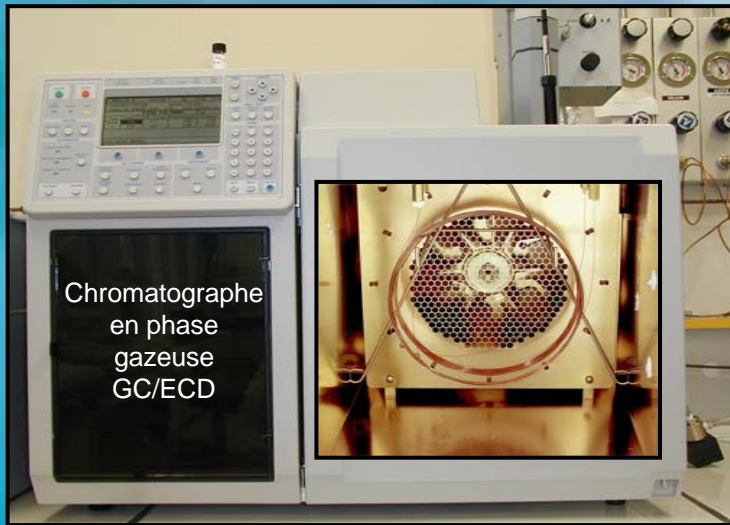
## Phase n°1 : Prélèvement d'atmosphère sur site

- Conditionnement de la fibre à 250°C.
- Adsorption sur support solide à l'aide d'une fibre SPME.
- Temps de prélèvement : 30 min d'exposition passive (diffusion).

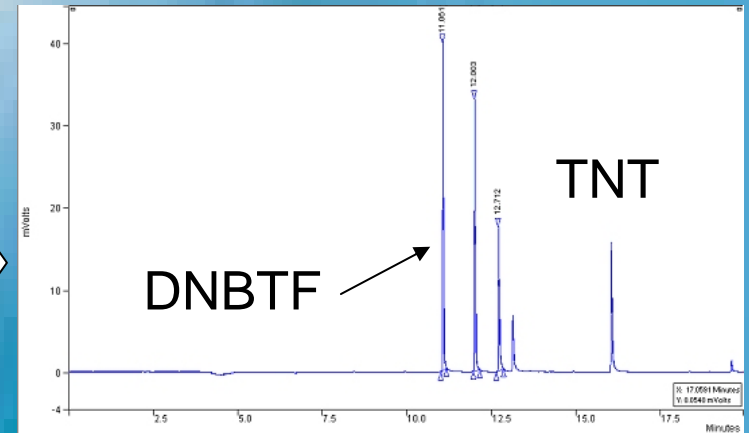


## Phase n°2 : Analyse en laboratoire

- Désorption thermique à 250°C de l'ensemble des composés présents sur la fibre SPME.
- Séparation des composés par chromatographie en phase gazeuse (GC).
- Détection et quantification par détecteur par capture d'électrons (ECD).



NACs



Prélèvement et analyse en une heure.



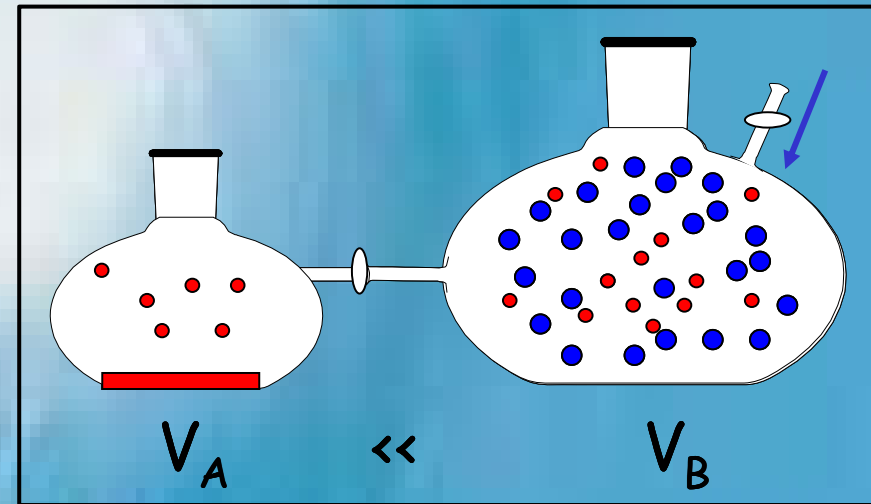
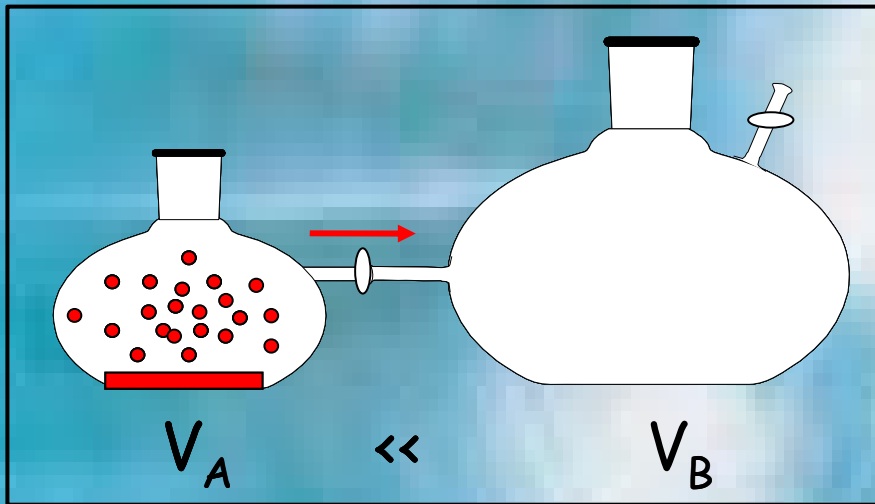
# La métrologie : protocole d'étalonnage en concentration.

SPME

SPE

## Fabrication des étalons par voie statique (Volumétrie)

- Méthode rattachée aux étalons primaires (NF X 20-203)
- Précision
- Répétable (pour les liquides)
- Préparation longue



➔ Préparation d'étalons statiques jusqu'à un minimum de quelques ppbv (LD).

# Les protocoles de prélèvement par fibre SPME

SPME

SPE



**Cas n°A : Contrôle propreté de surface de matériel par confinement dans : étuve, bidon.**

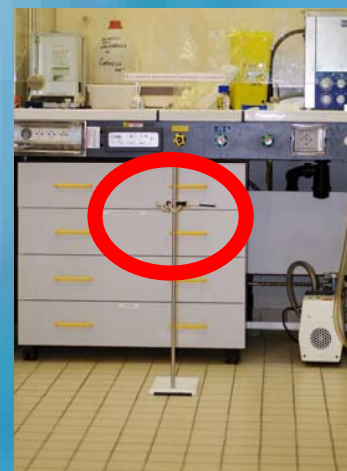
« t0 » : Contrôle du récipient à blanc

« t1 » : Contrôle après stabilisation de l'atmosphère : min. 16 h.



**Cas n°B : Contrôle d'atmosphère dans : bâtiments fermés ou enceintes protégées des courants d'air (atmosphère calme).**

- Positionnement proche des sources suspectées
- Hauteur de prélèvement : 40-70 cm



Les analyses au poste de travail sont réalisées sans opérateur comme dans le cas n° B : avant, éventuellement pendant et après les manipulations.

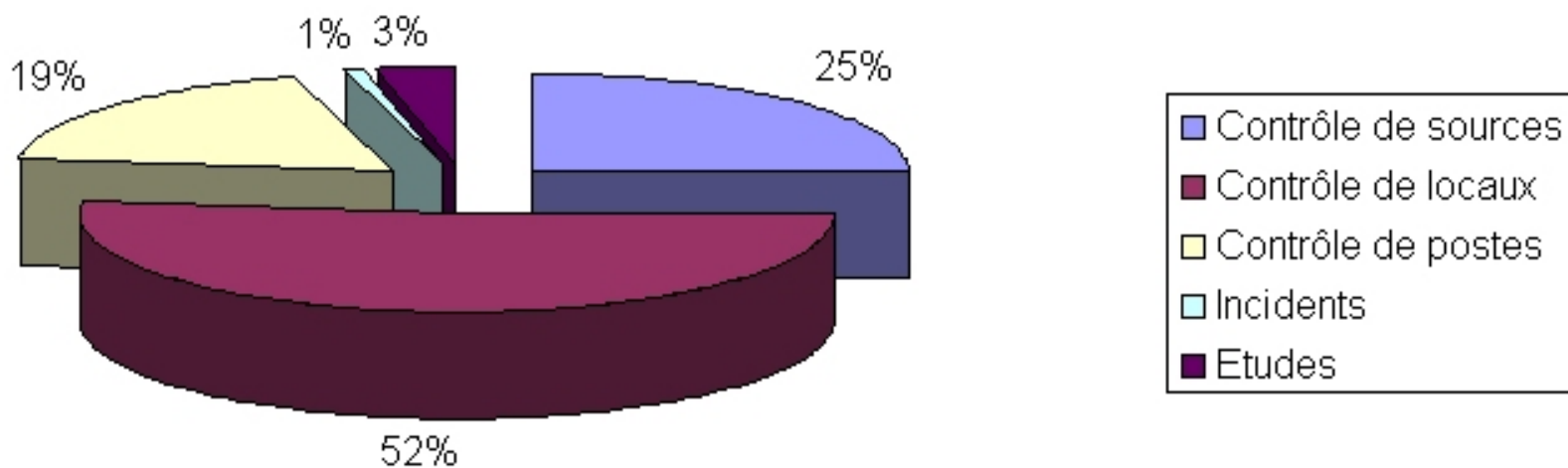


# La répartition des analyses SPME-GC/ECD.

SPME

SPE

Répartition en fonction des cas sur une année d'activité :



# Le bilan

SPME

SPE



Comparaisons	SPME
Mesure de matériel confiné (recherche de source).	Oui
Mesure d'ambiance (locaux et postes de travail).	Oui
Mesure portée (opérateur).	Non
Comparaison inter laboratoires hors CEA.	Non
Références normatives françaises	Non
Etalonnage	Long

Améliorations nécessaires pour suivre au plus près le référentiel R 231-56.

Légende :

Point positif

Point améliorable

# Le principe de l'analyse SPE/DS-GC.

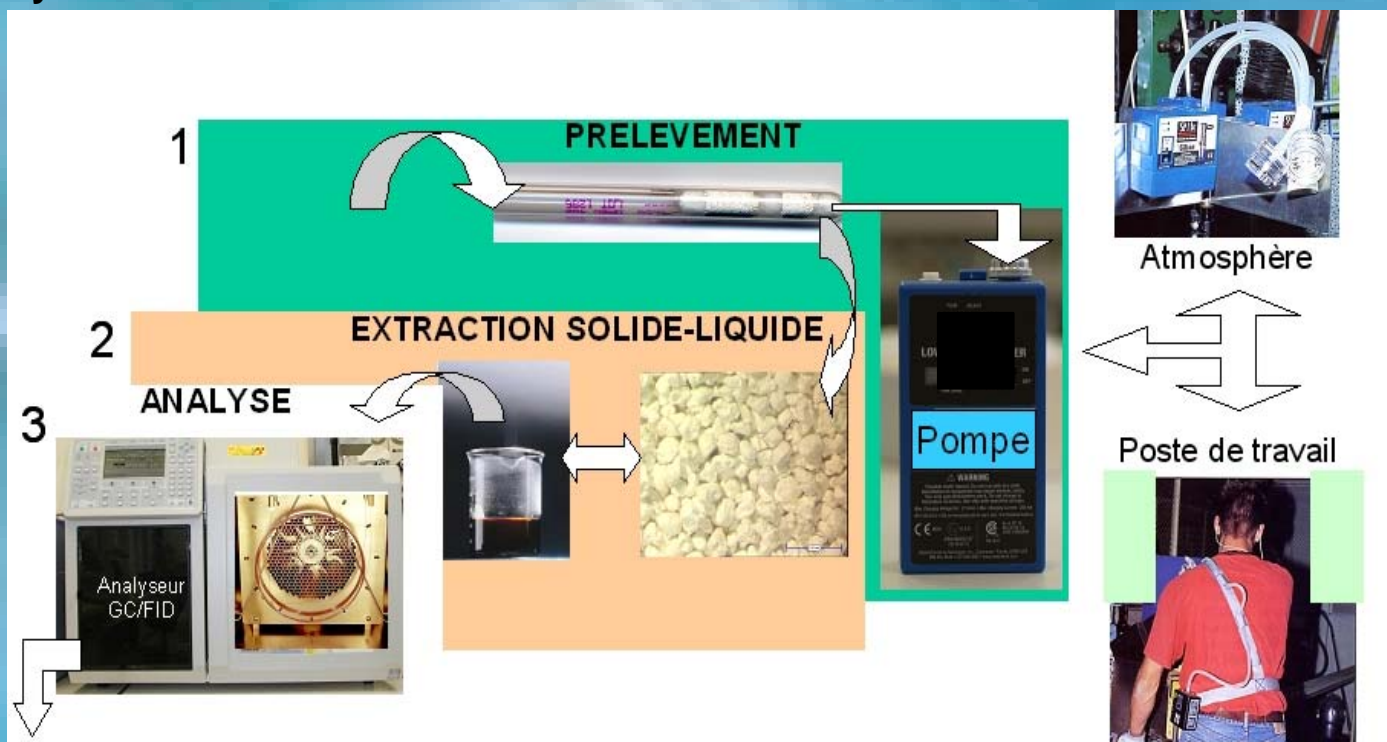
SPME

SPE

Phase n°1 : Prélèvement d'atmosphère sur site ou au poste de travail.

Phase n°2 : Désorption par solvant (DS)

Phase n°3 : Analyse en laboratoire



Tout le matériel est disponible commercialement. Mis au point selon les recommandations de la norme NF X 43-267 (07/2004). Métrologie adossée sur le protocole n°1 de cette norme.

# Les principales étapes de mise au point (NF X 43-267).

SPME  
SPE



Choix de l'absorbant

Choix du solvant

Choix du matériel d'analyse



Détermination du rendement d'adsorption/désorption

Fin du protocole n°1

Tenax TA

Toluène

GC/FID

$K_t > 75\%$

oui

# La métrologie du protocole n°1

SPME

SPE

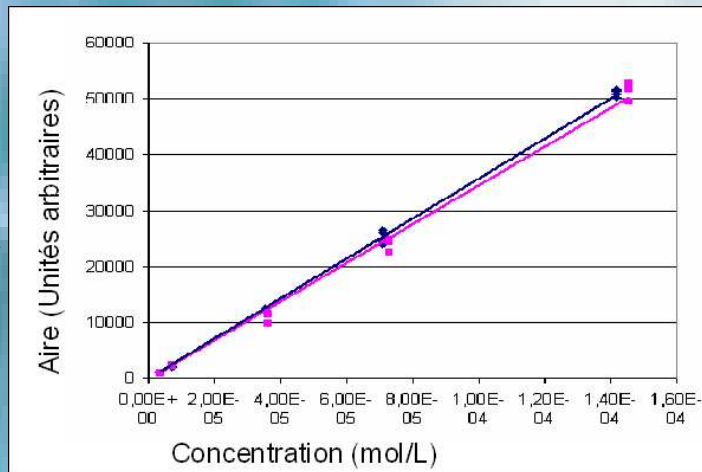


Débit : pompes, étalonnées avant chaque prélèvement.

Tube : R<sup>dt</sup> absorption-desorption, mesuré pour chaque lot de tubes.

Analyseur : Etalonnage classique en voie liquide du GC/FID avec des solutions étalons :

NACs



GQ

10 à 200 ppbv pour 1 heure de prélèvement à 500 cm<sup>3</sup>/min.

LD

~ 5 ppbv pour 1 heure de prélèvement à 500 cm<sup>3</sup>/min.

# Bilan de la démarche : disponibilité des outils.



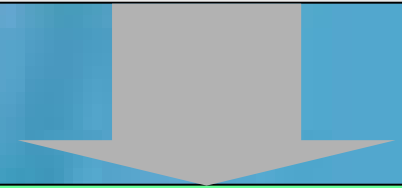
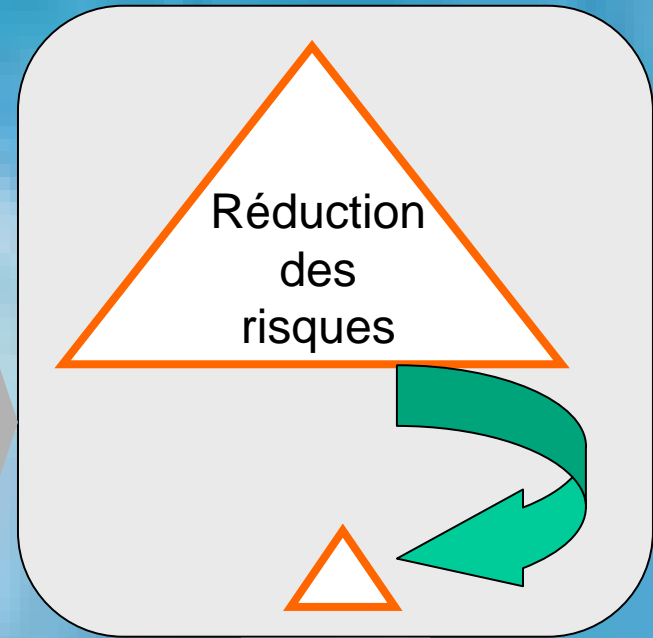
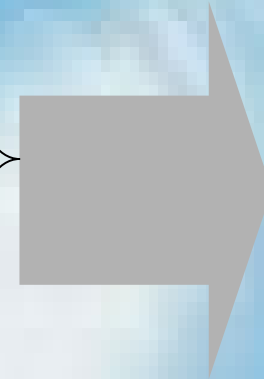
Meilleure connaissance  
des atmosphères au  
poste de travail



Meilleure  
connaissance du  
comportement des  
EPI/produit

SPME  
SPE

PERMEATION



Contribution notable à  
l'amélioration des postes de  
travail dans un laboratoire de  
chimie.

# Remerciements

---



Lionel HAIRAUT, Nelly PENOT, Solenne NONY,  
Alexandre FORZY, Sylvie MOULIN,  
Guillaume LAGES, Alix BASILE.

