

→ J. Lemarquand, J. Triolet,
Département Risques chimiques
et biologiques, INRS, Paris

Identification et manipulation des composés peroxydables (*)

IDENTIFICATION AND HANDLING OF PEROXIDISABLE COMPOUNDS

Peroxides, whether organic or inorganic, are oxidising chemical compounds that are often unstable and dangerous. Their hazards and the preventive measures to be taken during their intentional handling are the subject of a specific article (1). In parallel, peroxides can appear in products initially free of them subsequent to a specific auto-oxidation phenomenon, known as peroxidation.

Numerous accidents in industry, particularly in laboratories, are due to the formation of peroxides in solvents and chemical reagents (monomers, alkali metals and derivatives, etc.). Users of peroxidisable compounds must therefore be aware of the nature of the compounds liable to peroxidise, the risks run when handling them, and the precautions to be taken to minimise the accident risks (labelling, detection tests, methods to treat peroxidised reagents, etc.). Contents: peroxidisable structures; auto-oxidation mechanisms; inventory, labelling and storing of peroxidisable compounds; detection and disposal of peroxides; preventive measures for handling peroxidisable compounds.

- peroxide ● peroxidisable compound
- preventive measure ● labelling
- storage ● detection
- waste disposal

(1) See: ND 2162 [4].

Les peroxydes, organiques ou inorganiques, sont des composés chimiques oxydants et comburants, souvent instables et dangereux. Leurs dangers et les mesures de prévention à prendre lors de leur manipulation intentionnelle font l'objet d'un article spécifique (1). Parallèlement, des peroxydes peuvent apparaître dans des produits qui en étaient initialement exempts, suite à un phénomène particulier d'auto-oxydation, encore appelé peroxydation.

De nombreux accidents dans l'industrie, notamment dans des laboratoires, sont dus à cette formation de peroxydes dans des solvants et des réactifs chimiques (monomères, métaux alcalins et dérivés...). Les utilisateurs de composés peroxydables doivent donc connaître la nature des composés susceptibles de se peroxyder, les risques qu'ils encourent en les manipulant et les précautions qu'ils doivent prendre pour minimiser les risques d'accidents (étiquetage, tests de détection, méthodes de traitement des réactifs peroxydés...). Au sommaire : structures peroxydables ; mécanismes d'auto-oxydation ; inventaire, étiquetage et stockage des composés peroxydables ; détection et élimination des peroxydes ; mesures de prévention pour la manipulation des composés peroxydables.

- peroxyde ● composé peroxydable ● mesure de prévention ● étiquetage
- stockage ● détection ● contrôle

Les peroxydes, organiques ou inorganiques, sont des composés chimiques oxydants et comburants, souvent instables et dangereux. Leurs dangers et les mesures de prévention à prendre lors de leur manipulation intentionnelle font l'objet d'un article spécifique (1).

Parallèlement, des peroxydes peuvent apparaître dans des produits qui en étaient initialement exempts suite à un phénomène particulier d'auto-oxydation, encore appelé peroxydation. Ils se forment par réaction entre certains types de composés, dits composés peroxydables (éthers, oléfines, organométalliques...) et l'oxygène moléculaire, même dans des conditions normales de stockage. Ils peuvent s'accumuler et être à l'origine de violentes explosions, suite à une contrainte mécanique ou thermique.

De nombreux accidents dans l'industrie (cf. exemples d'accidents page suivante),

notamment dans des laboratoires, sont dus à cette formation de peroxydes dans des solvants et des réactifs chimiques (monomères, métaux alcalins et dérivés...). Les utilisateurs de composés peroxydables doivent donc connaître la nature des composés susceptibles de se peroxyder, les risques qu'ils encourent en les manipulant et les précautions qu'ils doivent prendre pour minimiser les risques d'accidents (étiquetage, tests de détection, méthodes de traitement des réactifs peroxydés...).

La gravité de ces accidents justifie une grande vigilance de la part des utilisateurs de composés peroxydables et la mise en place de mesures rigoureuses pour prévenir ce risque d'explosion insidieux.

(*) Cet article reprend et réactualise, en les complétant, les documents ND 303-30-63 et ND 1048-86-77 [1 à 3].

(1) Voir dans ce même numéro : ND 2162 - Les peroxydes et leur utilisation [4].

EXEMPLES D'ACCIDENTS

■ Dans un centre hospitalier régional, une explosion a eu lieu en début de matinée dans un laboratoire, heureusement en l'absence de tout personnel, et la paillasse sur laquelle reposaient divers flacons, a été dévastée. De multiples éclats de verre furent retrouvés dans le mur opposé, distant de plus de 3 mètres. L'un des ballons présents sur la paillasse contenait un réactif de sulfatation, c'est-à-dire un mélange d'éther et d'acide sulfurique, préparé 8 jours auparavant et exposé depuis de façon permanente à la lumière. Des peroxydes formés par auto-oxydation de l'éther sont très certainement à l'origine de l'explosion.

■ Lors de la distillation au bain-marie de 50 cm³ d'éther isopropylique, stocké depuis 5 années, une violente explosion se produisit. En effet, après la distillation quasi-totale de l'échantillon d'éther, une fumée blanche apparut, et malgré l'arrêt du courant de chauffage, une explosion eut lieu. L'appareillage en verre fut détruit et les éclats projetés au visage de l'opérateur qui, heureusement, avait les yeux protégés par des lunettes. L'enquête mit en évidence que cette explo-

sion avait pour origine les peroxydes concentrés, issus de la peroxydation de l'éther.

■ Dans un laboratoire de chimie, un grave accident eut lieu au cours du séchage à l'étuve d'une cire extraite à l'éther. Le ballon renfermant l'extrait fut introduit dans l'étuve, alors que cet extrait était encore souillé vraisemblablement d'éther partiellement peroxydé. Il explosa et des éclats atteignirent la main et le visage de l'opérateur.

■ Dans un laboratoire de synthèse organique, un stagiaire fut chargé de purifier une certaine quantité d'éther isopropylique stocké depuis un temps indéterminé dans une réserve. L'opération fut menée dans un évaporateur rotatif, qui n'était muni d'aucune protection particulière (ni filet résistant, ni jupe textile, ni écran pare-éclats...). L'opérateur ne disposait pas de l'expérience ni des informations lui permettant d'anticiper le risque. Il n'était pas équipé de lunettes de protection et l'explosion, due à l'accumulation de peroxydes en fin de distillation, lui fit perdre la vue.

1. Les structures peroxydables

De nombreux produits chimiques peuvent être considérés comme des composés susceptibles de se peroxyder (*tableau I*). Pour les composés organiques, il est important de savoir identifier les types de structures figurant dans le *tableau II*, car leur présence dans un composé chimique rend possible la formation de peroxydes. Cette formation nécessite souvent la présence d'un hydrogène facilement activable.

Toutes ces structures ne présentent pas le même degré de risque :

■ Certains types de composés ont souvent été à l'origine d'explosions suite à la formation de peroxydes : c'est le cas des éthers, des acétals, des oléfines contenant un hydrogène allylique, des chloro et fluoroléfines, des terpènes, du tétrahydro-naphtalène, des diènes, du vinylacétylène, des monomères vinyliques, des métaux alcalins et de leurs alcoolates ou amidures...

■ D'autres n'en ont causé que rarement : les hydrocarbures paraffiniques (notamment ceux qui contiennent un hydrogène tertiaire), les organométalliques, les aldéhydes, les cétones...

■ Enfin, pour certains (urées, amides, ou lactames), aucune explosion n'a encore été enregistrée !

Par ailleurs, le phénomène de peroxydation dépend de plusieurs facteurs concernant les structures peroxydables.

■ La nature du groupe lié à la structure peroxydable influe directement sur le phénomène de peroxydation et les risques induits. Ainsi, si on considère la famille des éthers, la peroxydation ne se produira pratiquement pas si c'est un groupe aromatique qui est directement lié

TABLEAU I

PRINCIPALES FAMILLES DE COMPOSÉS PEROXYDABLES (d'après [5])

– MAIN FAMILIES OF PEROXIDISABLE COMPOUNDS

• Acétyléniques :	méthylacétylène, diacétylène...
• Alcoolates alcalins :	isopropylate de sodium...
• Aldéhydes :	aldéhyde éthylique, aldéhyde cinnamique...
• Amidures alcalins :	amidure de sodium...
• Composés allyliques :	oxyde d'éthyle et d'allyle...
• Composés benzyliques :	cumène...
• Composés carbonylés :	méthylisobutylcétone...
• Composés organo-métalliques :	magnésiens, zinciques...
• Composés vinyliques :	acétate de vinyle...
• Cyclènes :	cyclopentène, cyclohexène, pinènes, limonène...
• Diènes :	buta-1,3-diène (1,3-butadiène)...
• Dihydropyrane et éthers	tétrahydropyraniques...
• Éthers :	oxyde de diéthyle, oxyde de diisopropyle...
• Haloalcènes :	chlorure de vinylidène...
• Métaux alcalins :	potassium, rubidium, césium...

à l'oxygène. Il ne sera même pas nécessaire de prendre les dispositions particulières requises dans des conditions normales pour d'autres composés peroxydables.

■ Pour une même structure peroxydable, les risques de peroxydation et d'accident seront d'autant plus faibles que le réactif contenant cette structure aura une masse moléculaire élevée. Ainsi, le peroxyde formé à partir de l'éther butylique a une énergie explosive potentielle plus faible que celui formé à partir de l'éther éthylique. On considérera qu'un produit qui a une structure peroxydable liée à plus de dix atomes de carbone est un produit à faible risque.

L'accumulation de peroxydes au sein de la préparation dépend aussi de plusieurs paramètres :

■ L'un de ces facteurs est la *différence entre la vitesse d'apparition du peroxyde et sa vitesse de disparition ou de dégradation* dans le milieu considéré, différence susceptible de conduire à une accumulation dangereuse. Ainsi, à basse température, des peroxydes s'accumulent dans les organométalliques, car leur vitesse de dégradation est plus faible que leur vitesse d'apparition. Pour les éthers et les hydrocarbures, beaucoup moins réactifs, c'est différent : ils sont mieux conservés à de faibles températures. Une peroxydation facile ne conduit donc pas forcément à l'accumulation de peroxydes, car ceux-ci peuvent se décomposer au fur et à mesure, et sans exploser.

■ La *volatilité* du composé peroxydable joue aussi un grand rôle : si le produit peroxydable est très volatil, le peroxyde va se concentrer plus facilement et le risque d'explosion sera donc plus important.

■ Enfin, la *pureté* du composé peroxydable est également un facteur décisif : si le composé peroxydable est très pur, la concentration des peroxydes sera également facilitée, car aucune impureté n'inhibera leur formation ou ne catalysera leur décomposition.

TABLEAU II

PRINCIPALES STRUCTURES ORGANIQUES PEROXYDABLES (d'après [5])
- MAIN PEROXIDISABLE ORGANIC STRUCTURES

FONCTION	TYPE D'HYDROGÈNE	COMPOSÉS PEROXYDABLES
$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 - C - H \\ \\ R_3 \end{array}$	Hydrogène tertiaire	Méthylcyclopentane Décaline Chloroforme
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R - C - H \\ \\ CH_3 \end{array}$	Hydrogène isopropylique $R =$  $R =$ OH $R =$ CH_2OH $R =$ $\begin{array}{c} O \\ \\ C - CH_3 \end{array}$	Cumène Alcool isopropylique Alcool isobutylique Méthyl isobutylcétone
$\begin{array}{c} R_4 \quad R_3 \quad R_1 \\ \quad \quad \\ R_5 - C = C - C - H \\ \\ R_2 \end{array}$	Hydrogène allylique	Cyclohexène Cyclooctène
$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_3 - Z - C - H \\ \\ R_2 \end{array}$	Hydrogène en α d'un hétéroélément (Z) $Z = O$ $Z = N-H$ $Z = \begin{array}{c} R_3 \\ \\ C - N \\ \quad \backslash \\ O \quad R_4 \end{array}$	Éthers-oxydes - Oxyde de diéthyle - Oxyde de diisopropyle - 1,2-diméthoxyéthane - Oxyde de bis(2-méthoxyéthyle) - Tétrahydrofurane - 1,4-Dioxane - Éther monoéthylique de l'éthylène glycol Hémiacétals, cétals Acétals Amines secondaires Pyrrolidine Pipéridine Amides Lactames Urées
$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - C - H \\ \\ R_2 \end{array}$	Hydrogène benzylique	Tétraline Cumène
$\begin{array}{c} R \\ \\ O = C - H \end{array}$	Hydrogène aldéhydique	Aldéhyde éthylique Aldéhyde benzoïque
$\begin{array}{c} R_2 \quad R_1 \\ \quad \\ R_3 - C = C - H \end{array}$	Hydrogène vinylique	Styrène Vinyl acétylène Vinyl pyridine Chlorure de vinyle Chlorure de vinylidène Trichloroéthylène Éthers vinyliques Acrylates Méthacrylates Buta-1,3-diène- 2-Chlorobutadiène (ou « Chloroprène »)
$R-C \equiv C-H$	Hydrogène acétylénique	Propyne Diacétylène

TABLEAU III

COMPOSÉS COMMUNS DONNANT LIEU À LA FORMATION DE PEROXYDES AU COURS DU STOCKAGE (d'après [3])

- COMMON COMPOUNDS GIVING RISE TO THE FORMATION OF PEROXIDES DURING STORAGE

LISTE A Étiquette rouge (3 mois) Risque d'explosion suite à une peroxydation lors du stockage	LISTE B Étiquette jaune (12 mois) Risque d'explosion en cas de concentration des peroxydes formés	LISTE C Étiquette jaune (12 mois) Risques dus à l'amorçage de la polymérisation par peroxydation (*)
<ul style="list-style-type: none"> ■ Éther isopropylique ■ Divinylacétylène ■ Chlorure de vinylidène ■ Potassium ■ Amidure de sodium 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Éther éthylique ■ Tétrahydrofurane ■ Dioxane ■ Acétal ■ Méthylisobutylcétone ■ Éther diméthylque de l'éthylène-glycol ■ Ethers vinyliques ■ Dicyclopentadiène ■ Butadiyne ■ Propyne ■ Isopropylbenzène ■ Tétrahydronaphtalène ■ Cyclohexène ■ Méthylcyclopentène 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Styrène ■ Butadiène ■ Tétrafluoroéthylène ■ Monochlorotrifluoroéthylène ■ Vinylacétylène ■ Acétate de vinyle ■ Chlorure de vinyle ■ Vinylpyridine ■ 2-Chlorobutadiène (ou chloroprène)

(*) Lorsque ces corps sont stockés sous forme liquide, leur potentiel de formation de peroxydes augmente et certains de ces monomères, en particulier le butadiène, le chloro-2-butadiène et le tétrafluoroéthylène doivent être traités comme des composés de la liste A.

Le **tableau III** donne une liste indicative, mais non exhaustive, des composés peroxydables typiques. Ces composés sont classés en trois groupes :

■ Les produits de la liste A sont les plus dangereux, car il provoquent la formation de peroxydes qui peuvent exploser même s'ils ne sont pas concentrés !

Ainsi, l'**oxyde de diisopropyle** (dit éther isopropylique) est le solvant le plus facilement peroxydable ; il est à l'origine de nombreuses explosions, le simple fait de manipuler un récipient de cet éther pouvant conduire à l'accident si le lot est ancien. Sa peroxydation se produit aussi facilement dans l'obscurité qu'à la lumière

et le test à l'iode ne permet pas de détecter les peroxydes formés. Pour remplacer l'éther isopropylique, on peut proposer le méthyl-*tert*-butyléther (MTBE), composé moins peroxydable.

Le **potassium** fait aussi partie de la liste A, car, même sous huile minérale, il se peroxyde à l'air pour former de l'hyperoxyde de potassium (KO₂). La manipulation de potassium dégradé doit être évitée sous peine d'une réaction exothermique éventuellement dangereuse entre le potassium pur et son hyperoxyde. Un lot de potassium peroxydé (présence d'une couche jaunâtre) doit être détruit par addition lente dans un excès de butanol ou de tertiobutanol.

■ Ceux de la liste B conduisent à des peroxydes qui n'exploreront que s'ils sont concentrés suite à une distillation ou une évaporation du réactif peroxydable.

Le **tétrahydrofurane** (THF) et l'**oxyde de diéthyle** font partie de cette catégorie.

■ Et enfin, la liste C contient les monomères susceptibles de former des peroxydes pouvant amorcer une polymérisation explosive des monomères en masse.

Ces monomères sont souvent stabilisés par un anti-oxydant : phénols, amines...

2. Mécanismes d'auto-oxydation des éthers

L'action de l'air, et plus particulièrement de l'oxygène, sur un composé peroxydable donne lieu à un phénomène d'auto-oxydation, appelé encore peroxydation. Cette réaction est de type radicalaire et nécessite souvent des initiateurs : traces de métaux (Fe, Cu, Co...), lumière, chaleur, générateurs radicalaires...

Le mécanisme de peroxydation a été relativement bien étudié pour la famille des éthers-oxydes. La réaction générale peut s'écrire comme indiqué sur la **figure 1**.

Ainsi, l'éther éthylique stocké en présence d'air (bouteille partiellement remplie et bouchée avec du liège) prend une coloration jaunâtre et une odeur particulière. Il se forme non seulement des peroxydes (eau oxygénée et peroxydes organiques) mais également des gaz (méthane, dioxyde de carbone) ainsi que des composés carbonylés (aldéhyde éthylique, acide éthanoïque) et hydroxylés (comme l'éthanol). Le résidu peroxydique serait l'hydroperoxyde répondant à la formule suivante :

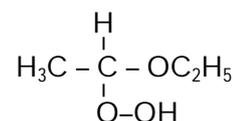
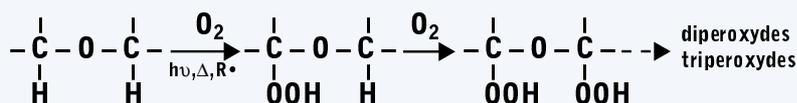


Fig. 1. Le mécanisme de peroxydation des éthers-oxydes - The peroxidising mechanism

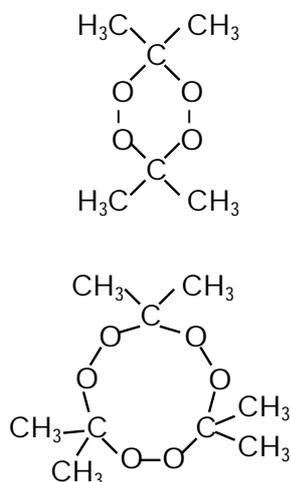


Mais cet hydroperoxyde n'est pas explosif et il se transformerait ensuite en peroxyde d'éthylidène polymère, très explosif et responsable des accidents. Ce mécanisme a toutes les caractéristiques d'une réaction en chaîne : longue période

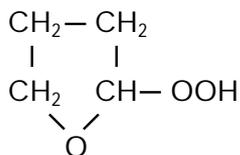
d'induction (quelques mois à la température ambiante), caractère auto-accélééré du phénomène, action modificatrice de certains composés à faible concentration (action soit accélératrice comme celle de l'aldéhyde éthylique, ou inhibitrice comme celle des polyphénols ou des polyamines). La *figure 2* résume l'ensemble du processus.

L'éther isopropylique forme également des peroxydes par simple stockage à la température ambiante, sur une période de six mois à cinq ans. Il apparaît dans ce cas que les produits de son auto-oxydation sont des polyperoxydes d'acétone, très explosifs et responsables des accidents.

Les principaux ont la structure suivante :



Le tétrahydrofurane (THF) conduit par peroxydation à l'hydroperoxyde non explosif suivant :



Cet hydroperoxyde se transforme ensuite par chauffage ou lors du stockage à la température ordinaire en un peroxyde explosif, dont la formule n'a pas été établie. Les antioxydants phénoliques inhibent cette peroxydation.

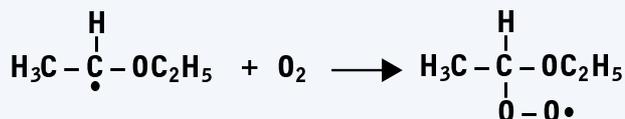
D'une façon générale, le danger d'un éther n'est pas dans son aptitude à former un hydroperoxyde, ni dans la structure de ce dernier, mais dans la tendance de celui-ci à produire ensuite des mono-, di- ou triperoxydes.

Fig. 2. Processus de peroxydation de l'éther éthylique - *Process of ethyl ether peroxidisation*

Cette auto-oxydation s'effectue suivant le schéma classique :

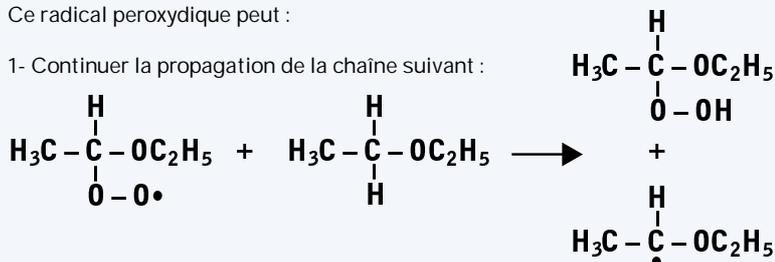


C'est-à-dire :



Ce radical peroxydique peut :

1- Continuer la propagation de la chaîne suivant :



2- Se couper suivant la liaison $\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ avec formation de radicaux :

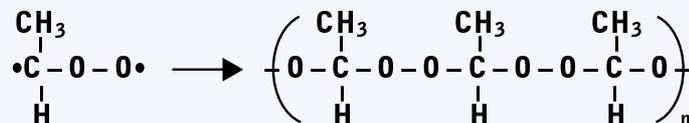


Le premier radical peut alors :

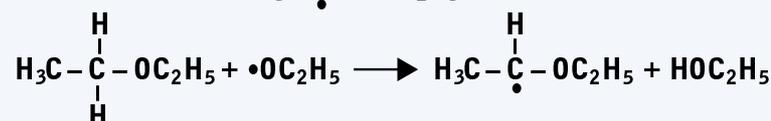
a) S'isomériser en acide éthanoïque :



b) Se polymériser avec formation de peroxyde d'éthylidène polymère



Le deuxième radical pourrait continuer la propagation de la chaîne avec formation d'éthanol et du radical $\text{CH}_3-\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{OC}_2\text{H}_5$:



3. Inventaire, étiquetage et stockage des composés peroxydables

3.1. Inventaire

Tout responsable d'unité doit *tenir à jour un inventaire* des composés peroxydables présents dans son unité. L'inventaire devrait être révisé tous les 3 mois. Le tableau III indique la périodicité des tests de détection des peroxydes (durées entre parenthèses), selon que le composé peroxydable appartient à la liste A, B, ou C.

Il est recommandé de *limiter la durée de stockage* de ces composés peroxydables en en stockant la quantité juste suffisante pour couvrir les besoins à court terme. La politique du « premier entré-premier sorti » doit être appliquée pour la même raison. Enfin, il est prudent d'acheter ces composés dans des emballages dont la taille correspond aux besoins d'utilisation, de façon à éviter l'exposition à l'air des produits lors de l'ouverture répétée des récipients, ainsi que le stockage de récipients entamés.

3.2. Étiquetage

La réglementation relative à l'étiquetage des produits chimiques ⁽²⁾ prévoit une phrase de risque R 19 : « Peut former des peroxydes explosifs ». Le *tableau IV* recense les substances dangereuses portant cette phrase de risque R 19 et figurant à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (directive 67/548/CEE, 19^e à 25^e adaptations). Par ailleurs, il est possible que certains fabricants aient attribué, suite aux résultats des tests qu'ils ont effectués, cette phrase de risque à d'autres composés chimiques non répertoriés dans cette même annexe I.

⁽²⁾ Voir aussi les documents INRS : ND 1915, ND 1946, ND 1961 [6 à 8].

⁽³⁾ Voir aussi le document INRS : ND 2089 - La fiche de données de sécurité [9].

D'un point de vue plus pratique, il est souhaitable que toutes les substances figurant dans les listes A, B, ou C portent, en plus de l'étiquette réglementaire, une étiquette particulière. Cette étiquette mentionnera la date de réception et la date d'ouverture du récipient. Elle sera apposée par l'opérateur concerné, notamment si c'est un produit de synthèse, ou par le responsable du magasin dans le cas des produits en stocks.

Il est conseillé d'attribuer aux composés peroxydables de la liste A une étiquette du type de celle proposée à la *figure 3* (avec un fond rouge et la recommandation « Éliminer ou analyser dans les 3 mois

après ouverture ») et ceux des listes B et C auront une étiquette semblable à celle de la *figure 4* (fond jaune et recommandation du type « Éliminer ou analyser dans les 12 mois après ouverture »).

D'une manière générale, une étiquette ne donne que des renseignements assez concis sur un produit. Pour plus d'information, il est indispensable de se référer à la fiche de données de sécurité (FDS) ⁽³⁾ et à la fiche technique du produit. Il faut rappeler que tout responsable de la mise sur le marché d'un produit chimique dangereux est tenu de fournir à ses clients la FDS correspondante.

Fig. 3. Modèle d'étiquette pour les composés peroxydables de la liste A
- Model of label for peroxidisable compounds in list A

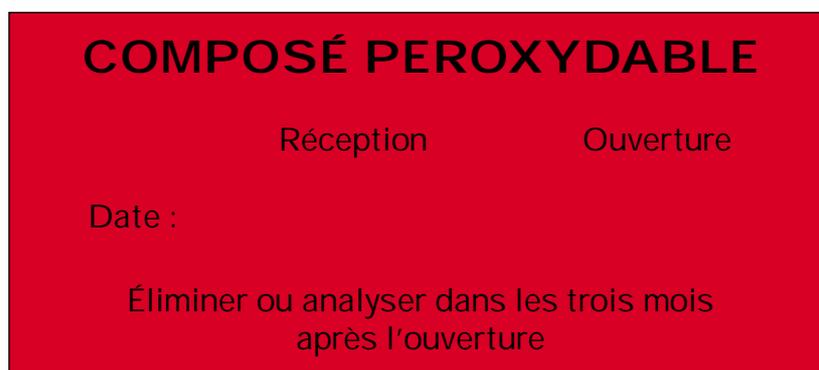
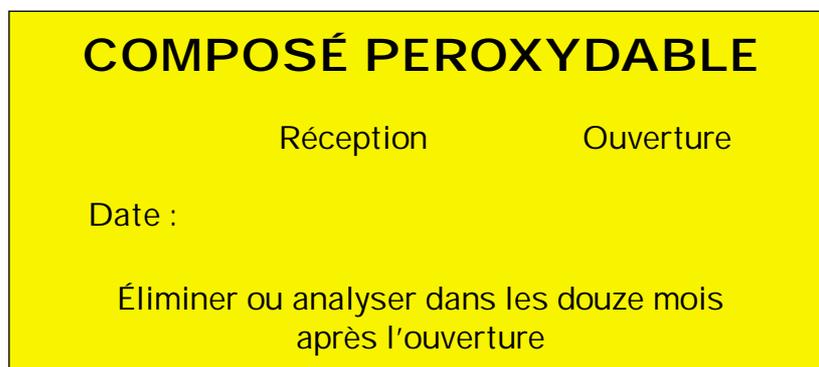


Fig. 4. Modèle d'étiquette pour les composés peroxydables des listes B et C
- Model of label for peroxidisable compounds in lists B and C



3.3. Stockage

Tous les composés peroxydables seront stockés à l'abri de la lumière et de la chaleur, car ces facteurs favorisent la peroxydation.

Les recommandations qui suivent s'appliquent dans des conditions normales de stockage mais, dans le cas de conditions extrêmes, notamment lors de températures de stockage élevées, il faudra conduire des vérifications plus fréquentes.

Les revêtements des conteneurs en acier, acier inoxydable, aluminium, nickel, cuivre, phénoplastes, ou céramique conviennent au stockage des composés peroxydables. Toutefois, ces conteneurs métalliques doivent être propres et non oxydés, car des oxydes métalliques comme l'oxyde de fer ou de cuivre peuvent favoriser la formation des peroxydes.

Pour éviter une évaporation du solvant ou du produit stocké, qui conduirait alors à une concentration des peroxydes dans le récipient, il faut également s'assurer de l'étanchéité du conteneur. On stockera les composés peroxydables sous atmosphère inerte (appauvrie en oxygène), sous azote par exemple. Seuls les monomères contenant certains inhibiteurs d'oxydation

seront stockés sous air plutôt que sous atmosphère inerte, car les inhibiteurs habituels sont des composés phénoliques qui n'agissent qu'en présence d'oxygène. Il n'est pas nécessaire de distiller ces monomères vinyliques pour les polymériser, l'ajout d'initiateur s'avérant suffisant.

Cette utilisation d'inhibiteurs d'oxydation constitue un facteur de sécurité particulièrement important pour la manipulation sans risque des matières peroxydables. L'hydroquinone, les alkylphénols, les amines aromatiques ou des substances analogues sont recommandés par les fabricants pour empêcher la formation de peroxydes lors du stockage des composés peroxydables. L'inhibiteur devra être choisi de façon à éviter toute incompatibilité avec les critères de pureté ou les exigences d'utilisation du composé. La quantité d'inhibiteur doit être mesurée périodiquement et maintenue constante tout au long de la période de stockage des composés peroxydables.

3.4. Suivi

La liste A du tableau III répertorie la plupart des substances dans lesquelles des peroxydes peuvent s'accumuler en quantité dangereuse, après ouverture du récipient. Ces substances devront être analysées (cf. chap. 4. - Détection des peroxydes) au moins tous les 3 mois après la première ouverture du conteneur. Leur étiquette recevra une nouvelle date s'ils ne présentent aucun danger ; ils seront éliminés dans le cas contraire.

Les produits des listes B et C ne seront pas conservés plus de douze mois après l'ouverture des conteneurs, sauf si un test approprié prouve qu'ils n'ont pas accumulé de peroxydes (type test à l'iodure ou essai au thiocyanate ferreux). Si les tests semblent indiquer qu'un produit de la liste B a accumulé des peroxydes, on pourra tout de même le conserver après traitement (cf. chap. 5. Élimination des peroxydes) et tests attestant de la disparition des peroxydes. Il sera reconditionné et étiqueté avec une nouvelle date.

Remarques

■ Les produits de la liste C ne comportant pas d'inhibiteur peuvent représenter un risque important. Il convient de ne pas les stocker pour une durée excédant 24 h lorsque leur quantité est supérieure à 500 g. Les petits échantillons (masse inférieure à 10 g) ne peuvent être conservés plus longtemps qu'avec précaution. De façon générale, les monomères liquides à double liaison non inhibés doivent être stockés sous azote et à basse température. Pour un stockage dépassant 24 h, il convient d'ajouter un inhibiteur adéquat, dont le nom et la quantité devront figurer sur l'étiquette.

■ Le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et certains autres monomères acryliques courants ne sont pas portés sur la liste C car aucun cas de peroxydation dangereuse n'a été enregistré dans les conditions normales d'utilisation et de stockage. L'étiquetage et les autres mesures de sécurité applicables aux composés peroxydables ne sont pas alors indispensables. Il convient néanmoins, pour plus de sécurité, d'inhiber ces monomères pour le stockage et de ne pas en utiliser des quantités non inhibées supérieures à 500 g.

■ Sous réserve de l'accord du Comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail (CHSCT) et de l'ingénieur sécurité ou du service prévention, certains composés peroxydables organiques solides ou à très haut point d'ébullition peuvent ne pas être soumis aux règles de stockage énoncées précédemment. Il s'agit de composés qui, en raison de leur utilisation, ne sont pas concentrés (agents tensio-actifs ou plastifiants contenant des groupes polyéthers). Leur point d'ébullition doit être supérieur à 300 °C ou leur tension de vapeur inférieure à 0,1 mmHg à 20 °C. Il est cependant à noter que, bien que ces composés soient censés ne présenter aucun risque grave, les impuretés résultant de leur peroxydation peuvent modifier les processus chimiques intervenant lors de leur utilisation.

TABLEAU IV

SUBSTANCES PORTANT LA PHRASE DE RISQUE R 19 (*)

- SUBSTANCES BEARING RISK PHRASE R 19

• Oxyde de diéthyle [10]
• Oxyde de diisopropyle
• Oxyde de dipropyle
• Tétrahydrofurane [11]
• 1,2-diméthoxyéthane
• 1,2-diméthoxypropane
• 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène
• 1,4-dioxane [12]

(*) Figurant à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié (directive 67/548/CEE, 19^e à 25^e adaptations) [6] - Included in Annex I of the amended Ministerial Order of 20 April 1994 (Directive 67/548/EEC, 19th to 25th adaptation).

4. Détection des peroxydes

Les solvants peroxydables doivent toujours être soupçonnés de contenir des peroxydes. Il faut systématiquement effectuer un de ces tests avant la distillation d'un composé peroxydable ou avant son utilisation lorsque celui-ci provient d'un lot périmé, c'est-à-dire lorsque la période de conservation de 3 ou 12 mois a été dépassée (cf. § 3.4. - Suivi).

Deux tests rapides à mettre en œuvre permettent d'évaluer approximativement la quantité de peroxydes : l'essai à l'iodure et l'essai au thiocyanate ferreux. Ces deux tests permettent un contrôle satisfaisant, au niveau de la sécurité, des échantillons manipulés au laboratoire.

4.1. Essai à l'iodure

Ce premier test repose sur l'oxydation de l'iodure en iode sous l'action des peroxydes (ou des hydroperoxydes apparaissant au cours de la peroxydation et conduisant ensuite à des peroxydes).

Deux méthodes ont été proposées :

Méthode A

Ajouter 0,5 cm³ à 1,0 cm³ du produit à tester à un volume égal d'acide acétique glacial additionné de 0,1 g environ de cristaux d'iodure de sodium ou d'iodure de potassium. Une coloration jaune indique une faible concentration de peroxyde dans l'échantillon ; une couleur brune correspond à une concentration élevée.

Par ailleurs, le mélange iodure - acide acétique doit être préparé au moment de l'essai car son oxydation, au contact de l'air, provoque peu à peu l'apparition d'une couleur brune : un essai à blanc permettra de vérifier la qualité du réactif. D'autre part, l'ajout d'amidon à ce réactif est parfois proposé : une couleur bleue signale alors la présence de peroxydes.

Méthode B

Ce test prévoit l'addition de 1 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % d'iodure de potassium de préparation récente à 10 cm³ du liquide organique à tester dans un tube de verre incolore protégé de la lumière vive et fermé par un bouchon en verre. La présence de peroxydes est révélée par

l'apparition d'une couleur jaune (ou brune en cas de forte concentration). Le [tableau V](#) récapitule les relations entre les couleurs obtenues et les taux de peroxydes.

Efficacité des méthodes

Les meilleurs résultats, notamment au niveau de la rapidité de la réaction, sont

donnés par la méthode A, comme le montre le [tableau VI](#). Il faut également remarquer que l'intensité de la coloration pour un peroxyde donné peut varier selon la nature du milieu.

Par ailleurs, il a été suggéré dans la littérature que ce test à l'iodure de potassium ne permettait en fait de détecter que les hydroperoxydes.

TABLEAU V

ESSAI À L'IODURE POUR LA DÉTECTION DES PEROXYDES (MÉTHODE B) (d'après [3])
- IODIDE TEST TO DETECT PEROXIDES (METHOD B), ACCORDING TO [3]

Réaction colorée	Pourcentage de peroxydes évalué en H ₂ O ₂
Jaune à peine perceptible	0,001 à 0,005
Jaune prononcé (*)	0,01
Brun	> 0,01

(*) On peut considérer que le risque existe à partir de ce niveau.

TABLEAU VI

ESSAI À L'IODURE POUR LA DÉTECTION DES PEROXYDES –
COMPARAISON ENTRE LES MÉTHODES A ET B (d'après [3]) (*)
- IODIDE TEST TO DETECT PEROXIDES – COMPARISON OF METHODS A AND B [3]

Composé	Pourcentage de peroxydes évalué en H ₂ O ₂	Méthode d'essai A	Méthode d'essai B
Éther éthylique	0,01	Jaune moyen rapide	Jaune pâle Formation lente
Tétrahydrofurane	0,0047	Jaune moyen rapide	Jaune pâle 30 à 60 s
Tétrahydrofurane	0,0082	Jaune sombre	Jaune sombre
Dioxane	0,0155	Jaune sombre	Jaune sombre à brun

(*) La rapidité de réaction et l'intensité de la coloration dépendent à la fois de la nature du composé et du pourcentage de peroxydes.

TABLEAU VII

ESSAI AU THIOCYANATE FERREUX – RELATION ENTRE LES VARIATIONS DE COULEUR
ET LE POURCENTAGE DE PEROXYDES CONTENU DANS LE COMPOSÉ (d'après [3])
- FERROUS THIOCYANATE TEST – RELATIONSHIP BETWEEN THE VARIATIONS IN COLOUR AND THE PERCENTAGE
OF PEROXIDES CONTAINED IN THE COMPOUND [3]

Couleur	Pourcentage de peroxydes évalué en H ₂ O ₂
Rose à peine perceptible	0,001
Rose à rouge cerise	0,002
Rouge (*)	0,008
Rouge sombre	0,4

(*) On peut considérer que le risque existe à partir de ce niveau.

4.2. Essai au thiocyanate ferreux

C'est un test très sensible, basé sur l'oxydation du thiocyanate ferreux incolore en thiocyanate ferrique rouge par d'éventuels peroxydes.

Méthode

Le réactif au thiocyanate ferreux s'obtient en dissolvant 9 g de (FeSO₄, 7 H₂O) dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 18 %. On ajoute alors 0,5 g à 1,0 g de zinc, puis 5 g de thiocyanate de sodium. Lorsque la couleur rouge apparue passagèrement disparaît, on ajoute 12 g de thiocyanate de sodium puis on décante la solution pour la débarrasser du zinc résiduel. Le liquide est alors transvasé dans un récipient propre et maintenu fermé. Le test est effectué en mélangeant une goutte du composé à étudier à une goutte de réactif au thiocyanate ferreux. La relation entre la coloration obtenue lors du test et la teneur en peroxydes est indiquée dans le *tableau VII*.

4.3. Remarques

■ Rappelons que les essais mentionnés ne sont valables que pour des produits chimiques relativement simples. Certains composés organiques se comportent parfois en oxydants et donnent par conséquent une réaction positive aux essais de détection des peroxydes.

■ En cas d'insolubilité du corps peroxydable dans le réactif du test, il est parfois nécessaire d'utiliser un cosolvant, comme l'isopropanol (exempt de peroxydes) pour faciliter la réalisation de l'essai.

■ Par ailleurs, certaines compagnies de commerce de produits chimiques proposent à la vente des boîtes contenant des bandelettes qu'il faut plonger dans les solutions peroxydables et qui se teintent suivant la teneur en peroxydes. En comparant la coloration prise par la bande de papier à celle du mode d'emploi, il est possible de se faire une idée de la concentration en peroxydes. Le mécanisme de la réaction mise en œuvre est de type enzymatique et la coloration est due à la présence d'un indicateur rédox.

5. Élimination des peroxydes

5.1. Destruction des peroxydes concentrés

La manière la plus sûre de se débarrasser de produits soupçonnés d'avoir une haute teneur en peroxydes (parce qu'ils sont vieux, parce qu'ils présentent une viscosité inhabituelle ou parce qu'ils contiennent des cristaux) consiste à les faire détruire (souvent par incinération) par un organisme compétent, c'est-à-dire spécialisé dans la destruction de produits explosifs ou de produits chimiques dangereux.

Si de petites quantités de produits sont concernées et présentent un risque immédiat pour l'entourage, l'incinération pourra être effectuée rapidement, sans faire appel à une entreprise extérieure, ceci afin d'éviter un stockage et des manipulations qui augmenteraient alors les risques. Cette incinération devra être précédée d'une analyse des risques basée sur un examen des propriétés du produit, effectué si possible avec l'ingénieur sécurité et le Comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail (CHSCT), puis de la rédaction d'une procédure de façon à exclure tout risque lors de la destruction. On opérera cette incinération sur une aire isolée des autres bâtiments et en prenant d'extrêmes précautions. Nonobstant les obligations réglementaires, il est conseillé de prévenir les autorités locales lors de telles opérations.

5.2. Traitements chimiques – Généralités

Par ailleurs, différentes méthodes de traitement chimique sont utilisables pour éliminer les dérivés peroxydés en concentration relativement faible dans des solvants. Le choix de la méthode, parmi celles présentées dans la suite de ce document, dépendra de la nature du composé peroxydable et de la quantité de produit mise en jeu. Toutes les méthodes reprises dans cette note ont une efficacité variable qui dépendra souvent également des conditions opératoires.

La peroxydation des composés organiques comprend généralement deux étapes distinctes : une première qui donne naissance à un hydroperoxyde relativement stable, une seconde qui est la transformation dans le temps de cet hydroperoxyde en peroxydes ou en polypéroxydes (cf. fig. 1).

Si les hydroperoxydes sont facilement éliminés par simple réduction, la destruction des peroxydes et des polymères peroxydiques nécessite des réducteurs puissants comme la triphénylphosphine, le tétrahydroaluminat de lithium, ou le sulfate de fer (II) dans l'acide sulfurique. Les différentes techniques détaillées dans ce document sont les plus fréquemment utilisées en laboratoire, notamment et surtout pour la déperoxydation des solvants. Une fois l'opération terminée, il faudra toujours effectuer un second essai de détection des peroxydes pour vérifier leur disparition.

Les méthodes de traitement chimique qui suivent sont classées en deux catégories : certaines méthodes n'entraînent que l'élimination des hydroperoxydes, alors que d'autres permettent l'élimination de tous les peroxydes présents dans un composé peroxydable. Il apparaît donc préférable d'employer ces dernières, lorsque cela est possible.

5.3. Méthodes de traitement chimique spécifiques aux hydroperoxydes

La distillation sur sodium

Cette méthode peut être utilisée pour des composés éthyléniques et pour certains éthers (THF, dioxane...). Elle permet d'éliminer uniquement les hydroperoxydes qui forment des sels alcalins solubles. Elle nécessite pour être efficace un prétraitement par de l'hydroxyde de potassium en pastilles. Mais, après ce prétraitement, il faut s'assurer de ne plus avoir aucune trace d'hydroxyde de potassium solide en excès car, par exemple, la distillation directe du THF en présence de KOH en pastilles peut conduire à de violentes explosions.

Les éthers peu solubles dans l'eau pourront être traités par agitation avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium ou de sodium, puis séchés sur du chlorure de calcium anhydre et distillés sur sodium sous atmosphère inerte.

Remarque :

Auparavant, on stockait des solvants, déperoxydés par cette méthode, sur du sodium décapé afin d'inhiber la peroxydation. Il est maintenant plutôt conseillé d'utiliser des tamis moléculaires (moins dangereux) et de réaliser ce stockage simplement sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière (cf. § 3.3 - Stockage).

Le traitement par le sulfite de sodium

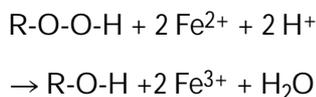
En milieu basique (pH ~ 9.5), les hydroperoxydes pourront être réduits par le sulfite de sodium (Na₂SO₃) ou, avec une efficacité moindre, par le bisulfite de sodium (NaHSO₃) ou le thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃)...

5.4. Méthodes d'élimination pour tous types de peroxydes

Il faut noter que la plupart de ces méthodes restent tout de même plus efficaces dans l'élimination des hydroperoxydes que dans la réduction des autres peroxydes.

Le traitement par le sulfate de fer (II)

Les sels ferreux en solution sont particulièrement efficaces pour l'élimination des hydroperoxydes suivant la réaction :



Les peroxydes présents à l'état d'impuretés dans des solvants insolubles dans l'eau comme les éthers et les hydrocarbures seront éliminés facilement par agitation avec une solution aqueuse concentrée d'un sel ferreux en milieu acide.

La solution aqueuse de sel ferreux est le plus souvent une solution composée de 60 g de sulfate ferreux, de 6 cm³ d'acide sulfurique et de 110 cm³ d'eau ou bien de 100 g de sulfate ferreux, de 42 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 85 cm³ d'eau. L'acidification par de l'acide sulfurique rend la méthode plus efficace contre les peroxydes cycliques, tels ceux issus de l'auto-oxydation de l'oxyde de diisopropyle.

La réaction mise en œuvre est rapide et exothermique. Il est parfois nécessaire de refroidir l'éther pour éviter son ébullition. Ce procédé entraîne par ailleurs la formation de traces d'aldéhydes dans certains éthers et il introduit de l'eau, ce qui implique une dessiccation ultérieure si l'on désire un solvant sec. Ces éthers peuvent ensuite être distillés sous atmosphère inerte et stockés sur tamis moléculaire à l'abri de l'air.

Par contre, cette méthode est inadaptée pour les solvants hydrosolubles tels que le THF, le dioxane, le 1,2-diméthoxyéthane,

l'oxyde de bis(2-méthoxyéthyle)... Quant à l'utilisation de sels ferreux sous forme solide, elle s'avère souvent peu efficace voire dangereuse.

Le passage sur alumine activée

Le principe de cette méthode est de faire passer le solvant à travers une petite colonne d'alumine basique activée (oxyde d'aluminium basique). Cette manipulation permet d'éliminer les dérivés peroxydés mais aussi de déshydrater le solvant. L'efficacité de l'élimination des peroxydes dépendra d'ailleurs de la teneur en eau du solvant à déperoxyder, l'eau entrant en concurrence avec les peroxydes pour l'occupation des sites. Cette technique est efficace pour les solvants hydrosolubles (excepté les alcools secondaires) comme pour ceux peu solubles dans l'eau (elle est utilisable pour la majorité des éthers et le 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène). La quantité d'alumine nécessaire dépendra de la nature du solvant à déperoxyder et de la quantité de peroxydes à éliminer.

L'alumine devra ensuite être traitée, car certains peroxydes explosifs peuvent s'être fixés sur la colonne sans avoir été modifiés. De plus, un matériau de grande surface traité avec un solvant inflammable présente un risque d'incendie et ne doit pas être mélangé à d'autres matériaux inflammables. Il est donc conseillé de rincer l'alumine avec une solution acide et diluée d'iodure de potassium ou de sulfate ferreux, de la tremper dans cette solution ou dans un grand volume d'eau.

La distillation sur le tétrahydroaluminat de lithium (aluminohydrure de lithium)

LiAlH₄ est également un réducteur efficace, utilisé pour la purification de solvants étherés comme le THF, le dioxane, l'oxyde de bis(2-méthoxyéthyle)... Mais il convient d'être prudent, car LiAlH₄ dégage de l'hydrogène en présence d'eau, et il peut donc provoquer une réaction très violente (inflammation ou explosion du mélange) s'il est mis en contact avec un solvant humide.

Le contact avec des tamis moléculaires

Des éthers comme l'oxyde diéthylique et l'oxyde diisopropylique peuvent être déperoxydés par percolation à travers une colonne contenant des tamis moléculaires. Comme dans le cas de l'alumine activée, la régénération de ces tamis présentera un grand risque d'explosion.

5.5. Autres méthodes de déperoxydation

On peut en trouver de nombreuses dans la littérature et on peut citer notamment :

- le traitement par des amines,
- le traitement par l'hydroxyde de sodium ou de cérium en solution aqueuse,
- le traitement par l'hydruure de calcium ou le borohydrure de sodium pour de petites quantités de peroxydes,
- le traitement par agitation en présence de chlorure cuivreux (pour déperoxyder le THF notamment),
- le traitement par passage sur du carbone actif à 20 - 65 °C,
- la distillation sur chlorure d'étain (II) pour déperoxyder des alcools secondaires et des éthers,
- la percolation à travers une résine échangeuse d'ions.

Remarque

Avant toute opération, il est indispensable d'effectuer l'analyse des risques liés à la méthode choisie, de bien vérifier dans la littérature l'applicabilité de cette méthode au composé peroxydable concerné, puis de rédiger une procédure permettant d'effectuer la déperoxydation en toute sécurité. Le lecteur pourra se référer utilement à l'ouvrage de Picot et Grenouillet [5], qui décrit plus en détail certaines de ces méthodes.

6. Mesures de prévention pour la manipulation des composés peroxydables

6.1. Généralités

Une évaluation des risques doit précéder toute mise en œuvre d'un procédé chimique, que ce soit dans un laboratoire ou dans une usine. Cette évaluation doit prendre en compte les dangers dus à d'éventuels composés peroxydables ou peroxydés présents sur le site. La présence de tels composés entraîne avant tout une augmentation du risque d'explosion mais elle peut également perturber le procédé, entraînant de ce fait une baisse du rendement de l'installation.

L'analyse de risques tiendra donc compte de trois facteurs :

- *Structure des produits de départ* : certains réactifs auront-ils tendance à s'autoxyder ?
- *Conditions opératoires* : amorceront-elles une peroxydation et l'accumulation de peroxydes ?
- *Conditions de stockage* : a-t-on pris toutes les précautions pour limiter la peroxydation au sein des composés concernés, et est-ce que ces composés sont correctement étiquetés ?

L'opérateur devra être spécifiquement formé.

Il est également important de rappeler la nécessité de consulter les fiches de données de sécurité et les fiches techniques des différents produits utilisés avant la mise en œuvre de toute réaction chimique.

6.2. Cas particulier de la distillation ou de l'évaporation

Un essai de détection des peroxydes devra être effectué avant toute distillation ou évaporation d'un composé de la liste A ou B. Si le résultat de ce test révèle la présence de peroxydes, le composé peroxydable à distiller sera soit détruit, soit traité par une méthode de déperoxydation. Après ce traitement, on s'assurera de la disparition des peroxydes par un nouveau test de détection.

Les composés de la liste C ne pourront être distillés qu'après addition d'un inhibiteur de polymérisation tel que l'hydroquinone ou son éther méthylique.

La distillation ou l'évaporation d'un composé peroxydable peut s'avérer dangereuse car elle permettra la concentration dans le résidu d'éventuels peroxydes. L'obtention d'un résidu sec lors d'une distillation est donc à éviter absolument. On peut répondre à ce problème de deux manières :

- soit en ajoutant au réactif peroxydable un solvant inerte de poids moléculaire élevé qui restera dans le résidu (phtalate, huile minérale,...) : ce solvant sera un flegmatissant pour l'éventuel résidu de peroxydes ;
- soit, si l'ajout d'un diluant n'est pas souhaitable ou que la quantité de peroxyde semble faible, en effectuant une distillation partielle : c'est-à-dire en laissant 10 % de la quantité du composé initial dans le résidu.

Lors de la distillation d'un solvant peroxydable, il est recommandé d'entretenir l'ébullition au moyen d'un additif approprié ou par une agitation magnétique plutôt que par un courant gazeux. Si ce dernier procédé est le plus efficace, il faudra utiliser un gaz inerte comme l'azote.

Certains composés peroxydables, comme les alkyléthers du diéthylène glycol ou du triéthylène glycol, ont un point d'ébullition élevé. Si, sous pression atmosphérique normale, la température à

laquelle est effectuée la distillation entraîne la décomposition d'éventuels peroxydes présents, il faut être conscient que cela risque de ne plus être le cas si la distillation est opérée sous pression réduite. La température d'ébullition pourra être inférieure à la température de décomposition des peroxydes, qui pourront alors se concentrer et rendre le mélange explosif.

6.3. Mise en œuvre d'équipements de protection

Les risques liés au stockage et à l'utilisation de composés peroxydables doivent être limités prioritairement par la mise en œuvre de dispositifs de protection collective. La protection contre les risques de décomposition explosive d'éventuels peroxydes doit reposer sur l'utilisation d'écrans pare-éclats, la manipulation sous sorbonne (écran facial baissé) et l'installation d'un filet résistant, d'une jupe textile ou de bande adhésive autour des évaporateurs rotatifs.

Comme lors de toute manipulation de produits chimiques dangereux [13], il faut, pour travailler avec des composés peroxydables, se munir d'équipements de protection individuelle (EPI). Il est nécessaire de porter une blouse, des lunettes de sécurité et des gants de protection adaptés. La fiche de données de sécurité du produit devrait permettre de choisir les EPI adéquats. Ainsi, le port d'un écran facial est judicieux pendant toute la durée des manipulations de produits contenant des peroxydes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Accidents produits par des résidus étherés en corrélation avec la formation de peroxydes explosifs (d'après une étude parue dans « *Chimie et Industrie* », 88, 3, septembre 1962). *Cahiers de Notes Documentaires*, 1963, 63, ND 303, 6 p. (épuisé).
- [2] Identification et manipulation des composés peroxydables. *Cahiers de Notes Documentaires*, 1977, 86, ND 1048, 7 p. (épuisé).
- [3] Recognition and handling of peroxidizable compounds. *Chicago, National Safety News*, mars 1973, n° 3 (*Data Sheet 655*), 7 p., mise à jour 1987.
- [4] LEMARQUAND J., TRIOLET J. - Les peroxydes et leur utilisation. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 2002, 186, ND 2162, pp. 5-14.
- [5] PICOT A., GRENOUILLET P. - La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie. *Paris, Lavoisier, coll. Technique et documentation*, 1992, 424 p.
- [6] Classification, emballage, étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Liste alphabétique et par numéro CAS des substances figurant

à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 modifié. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, ND 1915 (mise à jour juillet 2001), 101 p.

[7] Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Textes réglementaires et commentaires. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, ND 1946 (mise à jour novembre 1998), 29 p.

[8] Classification, emballage et étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses - Guide de classification et d'étiquetage. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, ND 1961 (mise à jour novembre 1998), 28 p.

[9] PILLIERE F., TRIOLET J. et coll. - La fiche de données de sécurité. Un document riche d'informations, essentiel pour la prévention du risque chimique. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1998, 173, ND 2089, 10 p.

[10] Oxyde de diéthyle. *Paris, INRS, 1999, coll. Fiche toxicologique n° 10*, 6 p.

[11] Tétrahydrofurane. *Paris, INRS, 1997, coll. Fiche toxicologique n° 42*, 4 p.

[12] 1,4-Dioxane. *Paris, INRS, 1999, coll. Fiche toxicologique n° 28*, 4 p.

[13] TRIOLET J., MAIRESSE M. - Manipulations dans les laboratoires de chimie - Risques et prévention. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1998, 173, ND 2092, 16 p.

Autres documents :

MARTEL B. - Guide d'analyse du risque chimique. *Paris, Dunod*, 1997, 494 p.

Revue *Contact Dermatitis* - rubrique « Short communications » :
 • 1998 :39 :14-20 - M. BERG, K. MAGNUSSON, J. LARS, G. NILSON, A.T. KARLBERG - Formation of formaldehyde and peroxides by air oxidation of high purity polyoxyethylene surfactants.



INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ - 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris cedex 14

Tiré à part de *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail*, 1^{er} trimestre 2002, n° 186 - ND 2163 - 1200 ex.
N° CPPAP 804/AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.-L. MARIÉ. ISSN 0007-9952 - ISBN 2-7389-1060-2

Imprimerie de Montligeon - 61400 La Chapelle Montligeon