

Un indice de toxicité en phase vapeur pour les produits chimiques volatils *

Martin J. Pitt ¹

De nombreux produits présentent un risque toxicologique en phase vapeur, qui oblige à prendre les précautions adéquates. La question se pose alors de savoir quelles sont exactement les procédures souhaitables à respecter pour une substance donnée. Cet article se propose de fournir un guide pratique en la matière, sous la forme d'un indice pouvant être calculé rapidement pour de nombreux produits gazeux ou liquides. Des valeurs sont données pour 186 produits et une interprétation proposée pour le travail en laboratoire.

Pour caractériser la toxicité en phase vapeur d'une substance, on se réfère généralement à la valeur limite de seuil (Threshold Limit Value, TLV) donnée par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists publiée en Grande-Bretagne sous forme d'une note-guide par le Health and Safety Executive (1). D'une manière simplifiée, il s'agit de la concentration d'une vapeur dans l'atmosphère d'un lieu de travail à laquelle on estime que la majorité des gens peuvent être exposés sans risque (pour une définition plus détaillée, se reporter à la note-guide) (1).

Les Permitted Exposure Limits (PEL) de l'OSHA (US Occupational Safety and Health Administration) (2), souvent identiques aux valeurs précédentes pour de nombreuses substances sont également bien connues (3).

Une valeur faible de TLV ou de PEL signifie que le produit est relativement dangereux s'il est inhalé. Cependant, ces chiffres ne disent rien quant à la possibilité réelle d'occurrence d'une telle inhalation importante. Par exemple, les TLV de l'ammoniac et du méthyl-cellosolve (2-méthoxyéthanol) sont toutes deux de 25 ppm. Cependant, la tension de vapeur NH₃ sur une solution aqueuse de densité 0,88 (à 35 %) est pratiquement de une atmosphère tandis que celle du méthyl-cellosolve pur n'est que d'environ 6 mm Hg (0,8 kPa) à température ordinaire. Il est clair que l'ammoniac représente un danger bien plus grand et demande des précautions de manipulations beaucoup plus strictes.

C'est pourquoi l'auteur a pensé proposer un Indice de Toxicité en Phase Vapeur (Vapour Hazard Index, VHI) comme moyen d'évaluer le degré réel de toxicité d'un produit volatil, au-delà de sa TLV. Ainsi, une atmosphère saturée d'ammoniac dépassera sa TLV d'un facteur de 40 000, alors qu'à 20 °C, une atmosphère saturée de méthyl-cellosolve ne dépassera sa TLV que d'un facteur de 316.

Une telle échelle permet d'exprimer que le risque réel de l'ammoniac est 100 fois plus élevé que celui du méthyl-cellosolve.

Cette échelle a donc l'avantage de caractériser les dangers les plus élevés par les nombres les plus grands. Pour plus de facilité dans l'interprétation, le VHI est ainsi défini :

$$\text{VHI} = \frac{\text{Concentration en vapeur saturante}}{\text{TLV} \times 1\,000}$$

Le VHI est naturellement fonction de la température. Les tensions de vapeur à température ordinaire sont largement disponibles. Lorsqu'on travaille à température élevée, les valeurs appropriées doivent être recherchées (une fuite dans une colonne à distiller, par exemple, peut se condenser et donner un aérosol dont la concentration sera très supérieure à celle de la tension de vapeur du liquide à froid).

On doit se souvenir que les valeurs TLV et PEL sont, elles-mêmes, arbitraires et sujettes à modification. De nombreuses substances, citées ici, sont actuellement en discussion quant à leur risque cancérigène. Les TLV ne prennent normalement pas cet aspect en compte.

Ainsi, le benzène est un solvant classique dont on a prouvé qu'il est carcinogène pour l'homme (1). Sa TLV est de 10 ppm et sa tension de vapeur de 75 mmHg (10 kPa), soit un VHI # 10. On considère en Grande-Bretagne (1) que le risque principal de cancer avec C₆H₆ résulte d'une exposition prolongée à des concentrations très supérieures à la TLV. Cependant, les autorités américaines sont plus prudentes et ont affecté C₆H₆ d'une PEL de 1 ppm avec une valeur-plafond de 5 ppm (2). L'auteur a utilisé la PEL de 1 pour calculer le VHI de 98 donné au tableau 2, ce qui signifie un niveau de protection correspondant aux sorbonnes et boîtes à gants les plus performantes.

Beaucoup de gens proposent aujourd'hui des valeurs d'exposition nulles pour les carcinogènes prouvés, ce que l'on peut aisément obtenir... en n'employant pas le produit. Dans le cas du benzène, des substituts tels que le toluène peuvent être adoptés pour de nombreuses applications.

L'acrylonitrile a vu sa TLV réduite de 20 à 2 ppm (1) mais son VHI n'a pas été calculé ici, de nouvelles propositions de changement ayant été faites (1). En raison de ses propriétés carcinogènes, il est maintenant demandé à l'industrie de veiller « à ce qu'il n'y ait aucune exposition, de quelque manière que ce soit, telle qu'elle puisse être détectée par les méthodes les plus sensibles » (1).

* Traduit de « Chemistry and Industry » (15 octobre 1982, p. 804).

¹ Après avoir occupé divers postes dans l'Université et dans l'industrie, M. Pitt est actuellement Research Assistant au Department of Chemical Engineering, Loughborough University of Technology (Loughborough LE 113TU).

Les valeurs reproduites sur les tableaux 1, 2 et 3 sont fondées sur des valeurs de tension de vapeur à 20 °C fournies par la littérature habituelle (2, 4, 6), sauf pour la solution aqueuse d'acide fluorhydrique (7).

Les produits ont été choisis parmi ceux du RSC Handbook (3) et on a, en général, gardé la dénomination qu'ils ont dans cette publication. Les TLV proviennent de la note-guide HSE et tiennent compte des modifications prévues.

Là où le guide NIOSH/OSHA (2) donne une valeur PEL inférieure à la TLV correspondante, c'est la valeur la plus basse qui a été utilisée pour plus de précaution.

Des données sont disponibles (4,6) pour calculer les VHI à d'autres températures si on le désire. Cependant, au point d'ébullition d'un liquide pur, sa tension de vapeur est, par définition, la pression atmosphérique. Le VHI devient alors :

$$VHI_{P.E.} = \frac{1\ 000}{TLV}, \text{ TLV étant exprimée en ppm en volume.}$$

Ainsi, le toluène a une TLV de 100 ppm. Son VHI à l'ébullition est donc de $1\ 000/100 = 10$. Ce chiffre est à comparer à son VHI à l'ambiante qui est de 0,29.

Pour la plupart des travaux au laboratoire, la connaissance de ces deux valeurs est suffisante pour une approche raisonnable du risque que présente le toluène en phase vapeur.

L'examen des tableaux montre que des produits relativement inoffensifs tels que les Freons ou les GPL (alcane inférieurs) ont des VHI de 1 alors que des gaz très toxiques tels que le chlore ont des valeurs de l'ordre de 1 000. Des liquides qui ont été manipulés sans problème durant des années, tels que l'acétone, ont des valeurs inférieures à 1 tandis que des liquides dont les vapeurs posent problème, tels que l'ammoniaque ont des valeurs plus élevées.

Le tableau 4 est un guide général pour déterminer le type d'appareillage de protection à mettre en œuvre pour un VHI donné. Il ne prétend pas faire autorité, et ne doit en aucun cas faire abandonner des précautions prises jusqu'alors. Il doit être utilisé conjointement avec la connaissance du risque incendie qui peut conduire à adopter des précautions plus sévères. Cependant, ce guide offre un certain degré de quantification préférable au « piфомètre » dans la détermination des conditions de travail. En

Tableau 2. Index de quelques solutions aqueuses et liquides minéraux.

Substance	VHI
Ammonia 35 per cent	40
Ammonia 25 per cent	20
Boron tribromide	66
Bromine	2300
Bromine pentafluoride	4300
Formaldehyde 40 per cent	0,8
Hydrazine	13
Hydrobromic acid 58 per cent	9
Hydrobromic acid 50 per cent	0,1
Hydrochloric acid 36 per cent	28
Hydrochloric acid 32 per cent	6
Hydrochloric acid 20 per cent	0,05
Hydrofluoric acid 70 per cent	51
Hydrofluoric acid 50 per cent	6
Hydrogen cyanide	82
Hydrogen peroxide 30 per cent	2
Mercury	260
Nitric acid 100 per cent	28
Nitric acid 70 per cent	2
Phosphorus trichloride	660
Sulphur monochloride	9
Sulphur pentafluoride	30000

Tableau 3. Index de quelques liquides organiques.

Substance	VHI	Substance	VHI
Acetaldehyde	10	1,2-Diaminoethane	1,3
Acetic acid	1,5	1,2-Dibromoethane	0,7
Acetic anhydride	1	Dibutyl hydrogen phosphate	1,3
Acetone	0,5	<i>o</i> -Dichlorobenzene	0,03
Acetonitrile	2,4	1,1-Dichloroethane	2,4
Acrylaldehyde	2800	1,2-Dichloroethane	16
Allyl alcohol	11	1,2-Dichloroethylene	1,7
Allyl chloride	390	1,2-Dichloropropane	0,7
Allyl glycidyl ether	0,5	Diéthylamine	26
2-Aminoethanol	0,4	2-Diethylaminoethanol	0,13
Aniline	0,16	Diethyl ether	1,5
		Di-isobutyl ketone	0,05
Benzene	98	2,4-Di-isocyanatotoluene	11
Benzyl chloride	1,2	Di-isopropylamine	16
Bis-2-chloroethyl ether	0,04	Di-isopropyl ether	0,3
Bis-2,3-epoxypropyl ether	0,24	Dimethylacetamide	0,2
Bromochloromethane	0,8	Dimethylaniline	0,3
Bromoethane	2,5	Dimethylformamide	0,4
Bromoform	13	1,1-Dimethylhydrazine	270
Butan-1-ol	0,05	Dimethylsulphate	0,7
Butan-2-ol	0,17	Dioxan	1,5
Butanone	0,5	Diphenyl ether	1,3
2-Butoxyethanol	0,03	Dipropylene glycol methyl ether	0,003
Butyl acetate	0,09		
Butylamine	22	2,3-Epoxypropyl isopropyl ether	0,25
		Ethanethiol	1200
Carbon disulphide	20	2-Ethoxyethanol	0,1
Carbon tetrachloride	24	2-Ethoxyethyl acetate	0,05
Chloracetaldehyde	130	Ethyl acetate	0,25
Chlorobenzene	0,15	Ethyl acrylate	8
1-Chloro-2,3-epoxypropane	3,4	Ethyl benzene	0,1
Chloroform	4		
1-Chloro-1-nitropropane	0,4	Formic acid	8
Cresols	0,07	2-Furaldehyde	1,3
Crtonaldehyde	20	Furfuryl alcohol	0,13
Cumene	0,2		
Cyclohexane	0,4	Heptane	0,1
Cyclohexanol	0,03	Heptan-3-one	0,1
Cyclohexanone	0,1	Hexachloroethane	0,3
Cyclohexene	0,3		

Tableau 1. Index de quelques gaz

Substance	VHI	Substance	VHI
Ammonia	40	Halon 1301	1
Arsine	20000	Hydrogen bromide	330
Boron trifluoride	1000	Hydrogen chloride	200
Buta-1,3-diene	1	Hydrogen fluoride	333
Carbon dioxide	0,2	Hydrogen selenide	20000
Carbon monoxide	20	Hydrogen sulphide	50
Chlorine	1000	Ketene	2000
Chlorine dioxide	10000	Liquefied petroleum gas	1
Chlorine trifluoride	10000	Methylamine	100
Chloroethane	1	Nitrogen dioxide	330
Chloromethane	20	Nitrogen trifluoride	100
Diazomethane	500	Ozone	10000
Diborane	10000	Phosgene	10000
Dimethylamine	100	Phosphine	3300
Ethylamine	100	Propyne	1
Ethylene oxide	100	Selenium hexafluoride	20000
Fluorine	10000	Stibine	10000
Formaldehyde	500	Sulphur dioxide	200
Freon 11	1	Sulphuryl fluoride	200
Freon 21	1	Tellurium hexafluoride	50000
Freon 114	1	Vinyl chloride	330

Substance	VHI	Substance	VHI
Hexane	3	2-Nitropropane	0.7
Hexan-2-one	0.04	Nitrotoluenes	0.1
Isobutyl acetate	0.1	n-Octane	0.03
Isobutyl alcohol	0.1	Pentane	0.6
Isocyanatomethane	23	Pentan-2-one	0.18
Isophorone	0.01	Phenyl hydrazine	0.03
Isopropyl acetate	0.23	Propan-1-ol	0.1
Isopropylamine	120	Propan-2-ol	0.1
Methanol	0.7	Propyl acetate	0.17
2-Methoxyethanol	0.3	Propyl nitrate	1
2-Methoxyethyl acetate	0.1	Propylene oxide	6
Methyl acetate	1.1	Pyridine	5
Methyl acrylate	9	Styrene	0.12
Methylcyclohexane	0.1	Tetrachlorethane	11
Methylcyclohexanol	0.13	Tetrachlorethylene	0.4
Methyl formate	6	Tetraethyl silicate	0.03
Methyl hydrazine	240	Tetrahydrofuran	1
Methyl methacrylate	0.5	Toluene	0.29
4-Methyl-2-pentanol	0.2	1,1,2-Trichlorethane	2.5
4-Methyl-2-pentan-2-one	0.4	Trichlorethylene	1.5
4-Methylpent-3-en-2-one	0.7	Trichloronitromethane	260
α -Methyl styrene	0.05	Triethylamine	2.8
Morpholine	0.5	Xylene	0.12
Nitromethane	0.4		
1-Nitropropane	0.7		

particulier, ce guide donne la possibilité de comparer des produits que l'on ne connaît pas avec d'autres, qui sont déjà familiers, qui ont des index analogues et pour qui on connaît les techniques de mise en œuvre qui sont sûres.

Tout ceci suppose, naturellement, que l'on travaille dans un laboratoire bien ordonné où les précautions nécessaires contre le contact avec la peau et les yeux sont prises et où on ne risque pas la création d'aérosols dangereux par exemple par action mécanique excessive.

Il semble possible que cet indice (ou un autre similaire) puisse également être utile pour l'analyse de risque de problèmes industriels. De la même manière, des indices peuvent être définis à partir des concentrations définies par la limite d'exposition brève (Short Term Exposure Limit, STEL) ou le danger immédiat pour la vie ou la santé (Immediately Dangerous to Life or Health, IDLH) (2).

Il faut se souvenir que le VHI d'un gaz peut être réduit proportionnellement en utilisant celui-ci sous forme diluée (par ex. avec de l'azote). Et dans de nombreux cas cela suffit. Un petit nombre de ces gaz dilués sont d'ailleurs disponibles commercialement.

On remarquera, sur le tableau 2, la réduction remarquable du danger présenté par une solution simplement moins concentrée qu'une autre. Ainsi, à moins qu'il ne soit absolument nécessaire d'utiliser HCl aq. 36 %, la solution à 32 % est un acide fort parfaitement satisfaisant présentant un danger de phase vapeur plus de 4 fois plus faible. Ce que l'on appelle habituellement « HCl conc. », dilué de moitié, présente une tension de vapeur qui n'est que le 1/500^e de celle du produit initial (5).

L'emploi de l'indice proposé ici n'est naturellement qu'un élément de l'analyse de risque qui doit également prendre en compte les conditions de travail et les autres propriétés spécifiques du produit (le mercure est, par exemple, non seulement toxique en phase vapeur mais il est, en outre, très difficile à récupérer complètement après avoir été répandu accidentellement).

Tableau 4. Interprétation des valeurs

0-1	: bonne ventilation; travail soigné
1-10	: précautions particulières souhaitables en cas d'accident
10-100	: sorbonne efficace nécessaire
100-1 000	: boîte à gants préférable
1 000 +	: n'employer qu'avec un système de mesure permanente des teneurs dans l'atmosphère.

L'absence d'un produit des tableaux n'implique évidemment pas qu'il ne présente pas de risque.

Les utilisateurs pourront souhaiter employer des techniques de protection plus sévères que celles du tableau 4, en particulier lorsque des risques spéciaux seront en cause.

En tout état de cause, les personnes responsables doivent prendre les dispositions nécessaires pour se tenir au courant de l'avis des experts sur les produits qui sont mis en œuvre dans leurs laboratoires ou leurs usines.

La classification ci-dessus ne vaut que pour des petites quantités manipulées par un personnel expérimenté, d'une manière habituelle, mais non journalière, dans un laboratoire de chimie générale. Pour des quantités importantes en jeu, le niveau supérieur de précaution est souhaitable.

Pour toute substance en usage courant et prolongé, un système convenable de contrôle permanent de la teneur de l'atmosphère est recommandé afin de vérifier que le personnel ne se trouve pas accidentellement exposé à des concentrations dangereuses.

Bibliographie

- (1) Health and Safety Executive Guidance, Note EH 15/80, « Threshold Limit Values 1980 », London : HMSO, 1981.
- (2) « NIOSH/OSHA Pocket guide to chemical hazards », (eds F. W. Mackison, R. S. Stricoff & L. J. Partridge), 4th printing : DHEW (NIOSH) Publication 78-210, Washington DC : US Govt Printing Office, 1981.
- (3) « Hazards in the chemical laboratory », (ed. L. Bretherick), (3rd edn), London : Royal Society of Chemistry, 1981.
- (4) « CRC Handbook of chemistry and physics », (eds R. C. Weast & M. J. Astle), (62nd edn), Florida : CRC Press, 1981.
- (5) National Research Council (USA), « International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology », (Vol. 3), New York : McGraw-Hill, 1928.
- (6) Chemical engineers Handbook, (eds R. H. Perry & C. H. Chilton), (5th edn), Tokyo : McGraw-Hill Kogakusha Ltd, 1973.
- (7) Munter, P. A., Aepli, O. T., & Kossatz, R. A., *Ind. Eng. Chem.*, 1949, 41, 1504.

*
**

Postérieurement à la parution de cet article dans *Chemistry and Industry*, l'auteur a signalé dans la même revue que des concepts analogues avaient déjà été proposés (B. J. Muggeert, 1980 : « Relative inhalation risk » et par Reed et Scala, en 1971 : « Relative ventilation requirement »). Il s'agissait cependant, dans ces deux cas, d'une application relativement étroite à quelques solvants organiques.

- (1) Pitt, M. J., *Chem. Ind. (London)*, 1982, p. 804.
- (2) Mutgeert, B. J., 9th World Congress on the Prevention of Occupational Accidents and Diseases, Amsterdam, May 1980.
- (3) Idem., *Canad. Occup. Health & Safety*, 1980, 3, (19), 4.
- (4) Reed, K. G., & Scala, R. A., *Paint Oil Colour J.*, 1971, p. 778.