

Fiche de sécurité chimique #3

Composés pyrophoriques

Un composé pyrophorique s'enflamme spontanément au contact avec l'air et réagit souvent avec l'eau également. Il doit donc en tout temps être gardé à l'écart de l'oxygène, de l'humidité dans l'air, ou des deux. Ces produits sont habituellement toxiques, et ils sont souvent vendus en solution dans des solvants inflammables. Il existe des manières de travailler de façon sécuritaire avec ces composés, dépendamment si ce sont des solides ou des liquides/solutions.

De nombreux composés organométalliques appartiennent à cette classe de produits à risque, tels que les réactifs de Grignard (RMgX) et les alkyles et aryles métalliques ou non-métalliques (RLi , R_3B , R_3Al ...). D'autres classes de pyrophoriques sont les hydrures métalliques (NaH , LiAlH_4 ...), de fines poudres de métal (fer, cobalt, zinc...), les métaux alcalins (Na , K ...) et quelques gaz également (B_2H_6 , PH_3 , $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Si}$...).

1. Manipulation

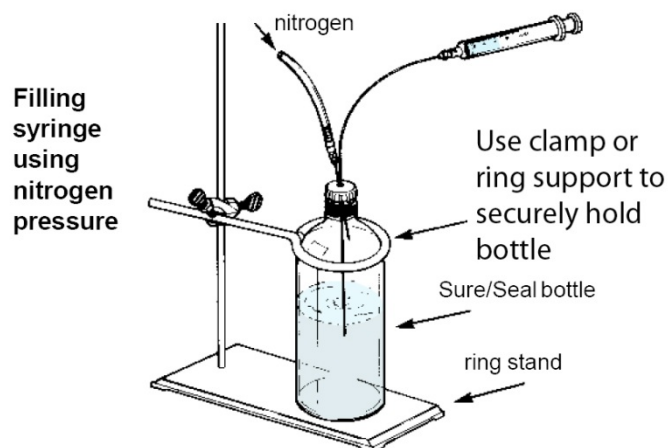
Toute personne qui manipule des composés pyrophoriques doit avoir été formée pour cela, et ne devrait jamais travailler seule dans le laboratoire. Si votre laboratoire ne contient pas d'extincteur de classe D, gardez à portée de main du sable ou des sels secs (NaCl ou Na_2CO_3) pour pouvoir asphyxier un feu de solide pyrophorique.

Les solides pyrophoriques doivent être manipulés de préférence dans une boîte à gants maintenue anhydre et sous atmosphère inerte. S'ils sont vendus en suspension dans de l'huile, ils devraient être manipulés avec l'huile jusqu'à ce qu'ils soient placés dans un récipient sec sous atmosphère inerte. L'huile peut alors être retirée par lavages successifs avec un solvant anhydre, comme l'hexane. Ne coupez pas les morceaux de sodium ou de potassium sur un matériau combustible comme le papier. Le potassium peut former des superoxydes (KO_2) reconnaissables à leur couleur jaune à sa surface. Ces superoxydes sont des peroxydes sensibles aux chocs, une explosion peut donc se produire lors de leur

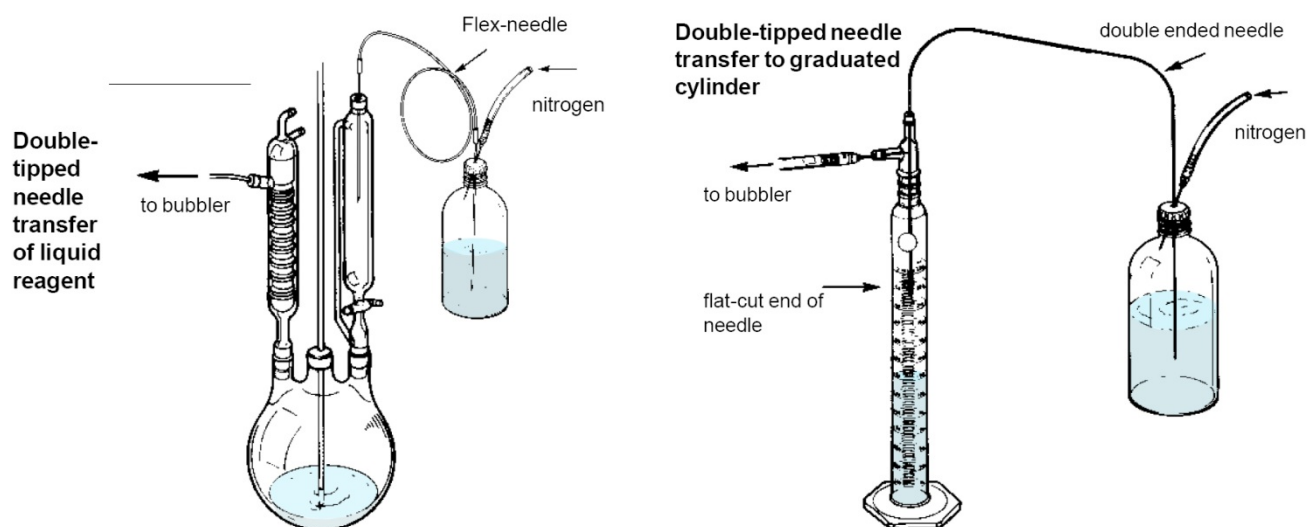
manipulation. Si les métaux alcalins présentent des couleurs suspectes, ne les manipulez pas, envoyez-les à la récupération de matières dangereuses.

Les solutions et les liquides peuvent être manipulés à l'aide de seringues et aiguilles séchées et purgées à l'azote. Utilisez une seringue étanche aux gaz (« *gas-tight* ») afin d'éviter que de l'air ne puisse y pénétrer. Le bulletin technique AL-134 de la compagnie Sigma-Aldrich présente en détails les façons de procéder.² Les liquides ou les solutions pyrophoriques sont vendues dans des bouteilles fermées par une valve ou avec un bouchon comportant une couche de polymère PTFE qui reste étanche, même après perforation. Il est préférable d'utiliser des aiguilles de jauge 16 ou 18 pour éviter de former un trop gros trou dans le bouchon. Une aiguille trop fine risque au contraire de se boucher facilement et ralentira le transfert. Attachez solidement votre aiguille après la seringue (de préférence avec un Luer-Lock) et évitez les fuites au niveau de la connexion avec un morceau de ruban de téflon. Prévoyez une seringue dont le volume est environ deux fois plus grand que la quantité que vous voulez prélever, pour éviter que la solution de s'échappe en haut du piston.

Commencez par attacher la bouteille dans le fond de la hotte avec une pince ou un anneau. Enlevez tout papier ou solvant inflammable à proximité. Vérifiez que l'aiguille d'arrivée du gaz inerte n'est pas bouchée. Insérez une entrée d'azote ou argon anhydre dans la bouteille (pression faible), puis prélevez le volume désiré avec votre seringue. Retirez l'aiguille du liquide tout en restant sous atmosphère inerte dans la bouteille, enlevez toute bulle dans la seringue, ajustez votre volume, puis remplissez l'aiguille et le début de la seringue de gaz inerte avant de vous rendre jusqu'à votre ballon réactionnel que vous aurez également séché et purgé avec un gaz inerte, et fermé avec un septum.



Si le volume dépasse 20 mL, il est préférable d'utiliser une canule (aiguille double) et de transférer la solution dans une ampoule à addition ou dans un cylindre gradué :



Veillez à bien refermer la bouteille pour éviter que de l'air ne puisse y pénétrer durant l'entreposage. Un morceau de parafilm sur le bouchon de PTFE et un autre autour du capuchon devraient rendre votre bouteille étanche.

L'aiguille et la seringue doivent être rapidement rincées afin d'éviter de les boucher. Commencez par les rincer 2-3 fois avec un solvant organique (tel que le solvant utilisé pour solubiliser le composé), puis quenchez délicatement la solution créée avec du méthanol. Neutralisez-la finalement avec une solution d'acide dilué (HCl 1N par exemple). Une spatule ayant servi à couper ou manipuler un solide pyrophorique doit aussi être rincée avec prudence, loin de toute source d'inflammable ou combustible.

Il est impératif de porter l'équipement de sécurité approprié (lunettes de sécurité ou écran facial, sarrau et gants) lors de la manipulation de ces composés. Les gants en Nomex protègent le mieux en cas de feu, mais des gants en néoprène portés par-dessus des gants en nitrile peuvent convenir également. Veillez à tenir la vitre de la hotte baissée le plus possible.

2. Entreposage

Comme pour tous les composés, mais pour les pyrophoriques tout particulièrement, il est important que le nom du composé soit bien indiqué sur le contenant, de préférence en anglais. Le symbole de risque doit être bien visible également.

La fiche signalétique indique les conditions de stockage appropriées pour chaque produit, pensez à la consulter.

Les solides doivent être entreposés dans une boîte à gants ou dans un dessiccateur. Le lithium peut réagir avec l'azote pour former du nitrure de lithium, il est donc recommandé de le stocker sous argon.

Les liquides et solutions doivent être maintenus à l'écart de produits inflammables. Les bouteilles sont souvent envoyées dans des boîtes en métal, vous pouvez les conserver pour votre entreposage, à froid ou à température pièce, selon ce qui est recommandé par le fournisseur.

3. Élimination

Il est de la responsabilité de l'utilisateur d'éliminer de façon sécuritaire les résidus de composés pyrophoriques. Dans la mesure du possible, il est préférable de consommer au complet les solutions de ces produits. Les bouteilles vidées peuvent être rincées 2-3 fois avec un solvant anhydre, tel que le solvant utilisé dans la solution, toujours sous atmosphère inerte. Pensez à neutraliser cette solution également avant de la jeter. Décapsuler ensuite la bouteille vidée et la laisser sécher quelques jours dans le fond de la hotte avant de la rincer à l'eau et de la jeter à la poubelle.

Les quantités résiduelles qui ne seront plus utilisées peuvent être hydrolysées et/ou neutralisées selon la méthode appropriée, telle que décrit par exemple dans la référence 4. Il faut pour cela transférer le solide ou la solution dans un contenant approprié sous la hotte, et travailler à froid. Éloignez toute matière combustible ou inflammable (papier ou solvant), protégez-vous éventuellement avec un écran protecteur et avertissez les collègues autour de vous de ce que vous faites. Gardez un extincteur de classe D ou du sable à proximité, pour éteindre un éventuel feu.

Les solutions résiduelles qui seront récupérées par le service SSMTE doivent être identifiées comme étant un composé pyrophorique neutralisé.

4. Déversement

En cas de déversement d'un composé pyrophorique, il est suggéré de le recouvrir de chaux en poudre s'il n'a pas pris feu instantanément. Du sable peut aussi convenir, il servira à étouffer tout feu. Éviter d'utiliser du matériel combustible, comme du papier. Aviser la sécurité (811) et le service SSMTE (67626) afin qu'ils ramassent les résidus.

Références:

1. *Prudent Practices in the Laboratory*, National Academy Press, Washington D.C., **1995**.
2. Aldrich technical bulletins AL-134 and AL-164 disponibles sous <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/technical-bulletins.html>.
3. Alnajjar, M.; Quigley, D.; Kuntamukkula, M.; Simmons, F.; Freshwater, D.; Bigger, S. *Chemical Health and Safety*, **January/February 2011**, 5-10: "Methods for the safe storage; handling; and disposal of pyrophoric liquids and solids in the laboratory".
4. M.A. Armour *CRC Hazardous laboratory chemicals disposal guide*, CRC Press, Boca Raton, **1991** (cote QD64 A76 à la bibliothèque des sciences et génie).
5. Schwindeman, J.A.; Woltermann, C.J.; Letchford, R.J. *Chemical Health and Safety*, **May/June 2002**, 6-11: "Safe handling of organolithium compounds in the laboratory".