

---

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

---

23

CONTRIBUTION A L'ETUDE  
DE QUELQUES NUISANCES CHIMIQUES  
AU CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES  
DE FONTENAY-AUX-ROSES

*par*

*Charles MEGEMONT, Claude GRAU*

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Rapport CEA - R - 3570

---

**1968**

Ba

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N. - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

---

CEA-R-3570 - MEGEMONT Charles, GRAU Claude

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES NUISANCES  
CHIMIQUES AU CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE  
FONTENAY-AUX-ROSES

Sommaire. - A partir de l'examen de 2 750 fiches de nuisances, l'étude porte sur la répartition des nuisances chimiques au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses. Celles qui concernent le plus grand nombre d'agents du Centre sont classées selon les catégories correspondant aux différentes conditions de travail. Les plus importantes d'entre elles sont ainsi mises en évidence.

Les auteurs passent ensuite en revue, rapidement, les nuisances qui peuvent présenter un intérêt particulier soit parce qu'elles semblent plus spécifiques de l'Energie Nucléaire, soit parce qu'on les rencontre le plus fréquemment sur les fiches de nuisances.

---

CEA-R-3570 - MEGEMONT Charles, GRAU Claude

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF SEVERAL CHEMICAL  
HAZARDS IN THE CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES OF  
FONTENAY-AUX-ROSES

Summary. - From the checking of 2 750 index cards of hazards, the study relates the distribution of the chemical hazards in the Centre d'Etudes Nucléaires of Fontenay-aux-Roses. Those concerning the greatest number of agents in the Centre are classified according to the categories corresponding to the different conditions of working. Thus, the most important are put forward.

Then, the authors rapidly make a review of hazards which may have some special interest because they appear more specific of the Nuclear Energy or because they are the most frequently noted on the index cards of hazards.

./.

Le cas du tributylphosphate est envisagé de façon plus détaillée.

1968

22 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

---

The case of the tributylphosphate is studied more precisely.

1968

22 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7<sup>e</sup>.

## PLAN DE CLASSIFICATION

- 1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS**
- 2. BIOLOGIE ET MEDECINE**
  2. 1 Biologie générale
  2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie
  2. 3 Médecine du travail
  2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie
  2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine
- 3. CHIMIE**
  3. 1 Chimie générale
  3. 2 Chimie analytique
  3. 3 Procédés de séparation
  3. 4 Radiochimie
- 4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE**
- 5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE**
- 6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX**
  6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux
  6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux
  6. 3 Corrosion
- 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS**
  7. 1 Neutronique et physique des réacteurs
  7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité
  7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs
- 8. PHYSIQUE**
  8. 1 Accélérateurs
  8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements
  8. 3 Physique des plasmas
  8. 4 Physique des états condensés de la matière
  8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie
  8. 6 Physique nucléaire
  8. 7 Electronique quantique, lasers
- 9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES**
- 10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS**
  10. 1 Protection sanitaire
  10. 2 Contrôle des rayonnements
  10. 3 Traitement des effluents
- 11. SEPARATION DES ISOTOPES**
- 12. TECHNIQUES**
  12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide
  12. 2 Techniques des températures extrêmes
  12. 3 Mécanique et outillage
- 13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE**
  13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines
  13. 2 Etudes économiques, programmes
  13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)

*Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2 200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII<sup>e</sup>.*

*The C.E.A. reports starting with n° 2 200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII<sup>e</sup>.*

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses  
Section Médicale et Sociale

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES NUISANCES CHIMIQUES  
AU CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE FONTENAY-AUX-ROSES

par

Charles MEGEMONT, Claude GRAU

## TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
ETUDE DE LA REPARTITION DES NUISANCES CHIMIQUES AU CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE FONTENAY-AUX-ROSES	2
TRIBUTYLPHOSPHATE	11
TRICHLORETHYLENE ; ACIDES, ALCALINS ET GAZ CAUSTIQUES ; FLUOR ET DERIVES ; PLOMB, MERCURE	14
CONCLUSION	16
BIBLIOGRAPHIE	17

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES NUISANCES CHIMIQUES AU CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE FONTENAY-AUX-ROSES

### INTRODUCTION

En toxicologie industrielle "classique" (dite classique par opposition à la radiotoxicologie) il a fallu d'abord se prémunir contre les risques d'intoxication par le benzène, le plomb, le mercure, etc. Puis le grand essor industriel a eu pour conséquence la manipulation de produits nouveaux très nombreux : solvants, matières plastiques, qui se sont parfois révélés assez toxiques. Dans ce domaine de gros efforts de prévention et de surveillance ont déjà été faits. Cependant, il est maintenant essentiel de s'attacher à la mise en évidence de troubles toxiques mineurs éventuels ; et ne parle-t-on pas parmi les responsables de l'hygiène et de la sécurité du personnel, de risques associés ?

Bien sûr en ce qui concerne l'énergie nucléaire ce sont les rayonnements ionisants, les dangers d'irradiation et de contamination qui représentent le risque principal auquel s'ajoutent toutefois ceux communs à toutes les industries classiques. Aussi, bien que la radioprotection soit assurée dans des conditions remarquables, ne doit-on pas oublier les nuisances chimiques. C'est dans cet esprit que nous avons consulté les fiches dites de nuisances. Ces fiches de nuisances ont un rôle essentiel, car elles sont remplies par le chef de service qui connaît mieux que personne les postes de travail, et de plus, signées par les agents qui en ont ainsi nécessairement pris connaissance.

L'importance du risque lié à la toxicité conventionnelle (dite conventionnelle par opposition à la radiotoxicité des substances radioactives et à toutes les possibilités d'irradiation) est rarement négligeable. Ceci tient d'une part à l'extrême diversité des produits dangereux utilisés, et d'autre part au fait que l'on évalue difficilement la quantité souvent énorme de substances toxiques qui est consommée chaque année, dans un Centre d'Etudes Nucléaires.

La diversité des réactifs est peut-être plus évidente car elle est elle-même, fonction de la diversité des recherches et des techniques. Ainsi, si l'on entreprenait de dresser la liste des toxiques qui sont utilisés au C.E.N-F.A.R., obtiendrait-on vite une énumération aussi longue que fastidieuse. Plus éloquente est sans doute l'évaluation quantitative des substances toxiques consommées annuellement. Nous avons pu obtenir quelques chiffres que nous allons citer et qui correspondent à la consommation moyenne pour l'année 1965 [1].

Acide fluorhydrique	435 Kg
Alcool méthylique	549 Kg
Trichloréthylène	5 892 Kg
Cyañure de K	2 Kg
Acide nitrique concentré	14 807 Kg
Mercure	56 Kg
Chloroforme	473 Kg
Benzène	192 Kg
Toluène	213 Kg
Acétone	1 710 Kg

Ces quelques exemples donnent, à eux seuls, une idée de l'importance des problèmes susceptibles d'être posés par la consommation de telles quantités de produits dangereux.

Aussi, dans un premier chapitre avons-nous abordé l'étude de la répartition des nuisances chimiques au C.E.N. - F.A.R. A partir de 2 750 fiches de nuisances consultées nous avons établi plusieurs tableaux et graphiques afin de mettre en évidence à la fois les pourcentages d'agents intéressés par chacune des nuisances et leur répartition dans les différentes catégories correspondantes aux conditions de travail. Les résultats ainsi obtenus faisant ressortir l'importance du tributylphosphate, nous avons consacré un deuxième chapitre à son étude bien qu'il soit peu usité en dehors de l'industrie nucléaire et rarement cité dans les ouvrages de toxicologie classique. Ensuite il nous a paru nécessaire de faire un bref rappel à propos des autres nuisances : trichloréthylène, acides, alcalins, et gaz caustiques, fluor et dérivés, plomb et mercure, bien qu'aucun cas d'intoxication aiguë et chronique n'ait été signalé au C.E.N. - F.A.R.

#### ETUDE DE LA REPARTITION DES NUISANCES CHIMIQUES AU CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE FONTENAY-AUX-ROSES

A peu près toutes les nuisances possibles ont été indiquées sur les fiches, et les numéros de code qui y figurent, permettent éventuellement de les exploiter par un procédé de microfilm.

Notre travail a porté sur 2 750 fiches de nuisances. Nos résultats sont consignés dans les tableaux I et II, et pour les rendre plus explicites nous avons établi les graphiques III, IV et V.

Dans le tableau I, est indiqué le nombre de fiches sur lesquelles nous avons relevé la nuisance correspondante dans les :

- Catégorie A : travail régulier (50-100 pour cent du temps), conditions de protection normales.
- Catégorie B : travail plus restreint (moins de 50 pour cent du temps), protection normale.
- Catégorie C : rappel de principe, pas de travail régulier.

D'après les tableaux I, III, IV et V, nous constatons, dans la catégorie A, (tableaux I et III), que les nuisances n° 13 (métaux et métalloïdes), 14 (acides, alcalins, gaz caustiques), 16 (gaz carbonique, air confiné) et 12 (fluor et dérivés) sont les plus fréquemment mentionnées, par ordre décroissant. Dans la catégorie B, (tableaux I et IV), ce sont les nuisances n° 14 (acides, alcalins, gaz caustiques), 21 (trichloréthylène), 13 (métaux et métalloïdes),

22 (tributylphosphate). Pour la catégorie C, (tableaux I et V), arrivent en tête les nuisances : 21 (trichloréthylène), 14 (acides, alcalins, gaz caustiques), 12 (fluor et dérivés), 24 (toxiques organiques), 13 (métaux et métalloïdes).

TABLEAU I

N°	Nuisance	A		B		C	
		I	II	I	II	I	II
8	Mercure	1	0,04	9	0,3	43	1,6
9	Plomb	1	0,04	17	0,62	56	2
10	Plomb tétraéthyle	0	-	0		0	-
11	Nickel	0	-	1	0,04	11	0,4
12	Fluor et dérivés	14	0,5	40	1,45	194	7
13	Autres métaux et métalloïdes	47	1,7	90	3,3	112	4
14	Acides - alcalins	44	1,6	179	6,5	312	11,4
15	CO	0	-	4	0,14	10	0,4
16	CO <sub>2</sub> air confiné	20	0,73	4	0,14	3	0,1
17	CNH - CN <sup>-</sup>	0	-	0		19	0,7
18	With spirit	5	0,2	38	1,4	71	2,6
19	Benzène-Toluène-Xylène	1	0,04	17	0,62	109	4
20	Autres benzols	0	-	0		2	0,07
21	Trichloréthylène	4	0,14	108	4	403	14,7
22	Tributylphosphate	0	-	51	1,85	87	3,2
23	Sulfure de carbone	0	-	2	0,073	18	0,65
24	Toxiques organiques	1	0,04	39	1,42	143	5,2
25	Poussières non bérylliques	1	0,04	45	1,64	58	2,1
26	Beryllium	3	0,1	4	0,14	60	2,2

Catégorie A : travail régulier (50 à 100 pour cent du temps), conditions de protection normales

Catégorie B : travail plus restreint (moins de 50 pour cent) protection normale

Catégorie C : rappel de principe, pas de travail régulier

I : nombre de fiches sur lesquelles nous avons relevé la nuisance correspondante

II : pourcentage par rapport au nombre total des fiches

TABLEAU II

N°	Nuisance	T	
		I	II
8	Mercure	53	1,9
9	Plomb	74	2,7
10	Plomb tétraéthyle	-	
11	Nickel	12	0,43
12	Fluor et dérivés	248	9
13	Autres métaux et métalloïdes	249	9
14	Acides - alcalins	535	19,5
15	CO	13	0,5
16	CO <sub>2</sub> - air confiné	27	1
17	CNH - CN <sup>-</sup>	19	0,7
18	With spirit	114	4,15
19	Benzène-toluène-xylène	127	4,6
20	Autres benzols	2	0,07
21	Trichloréthylène	515	18,8
22	Tributylphosphate	138	5
23	Sulfure de carbone	20	0,73
24	Toxiques organiques	183	6,7
25	Poussières non bérylliques	104	3,8
26	Beryllium	67	2,4

T : nombre total de fiches sur lesquelles les nuisances correspondantes ont été portées en catégories A, B et C

I : nombre de fiches sur lesquelles nous avons relevé la nuisance en question

II : pourcentage par rapport au nombre total de fiches

TABLEAU III

Catégorie A

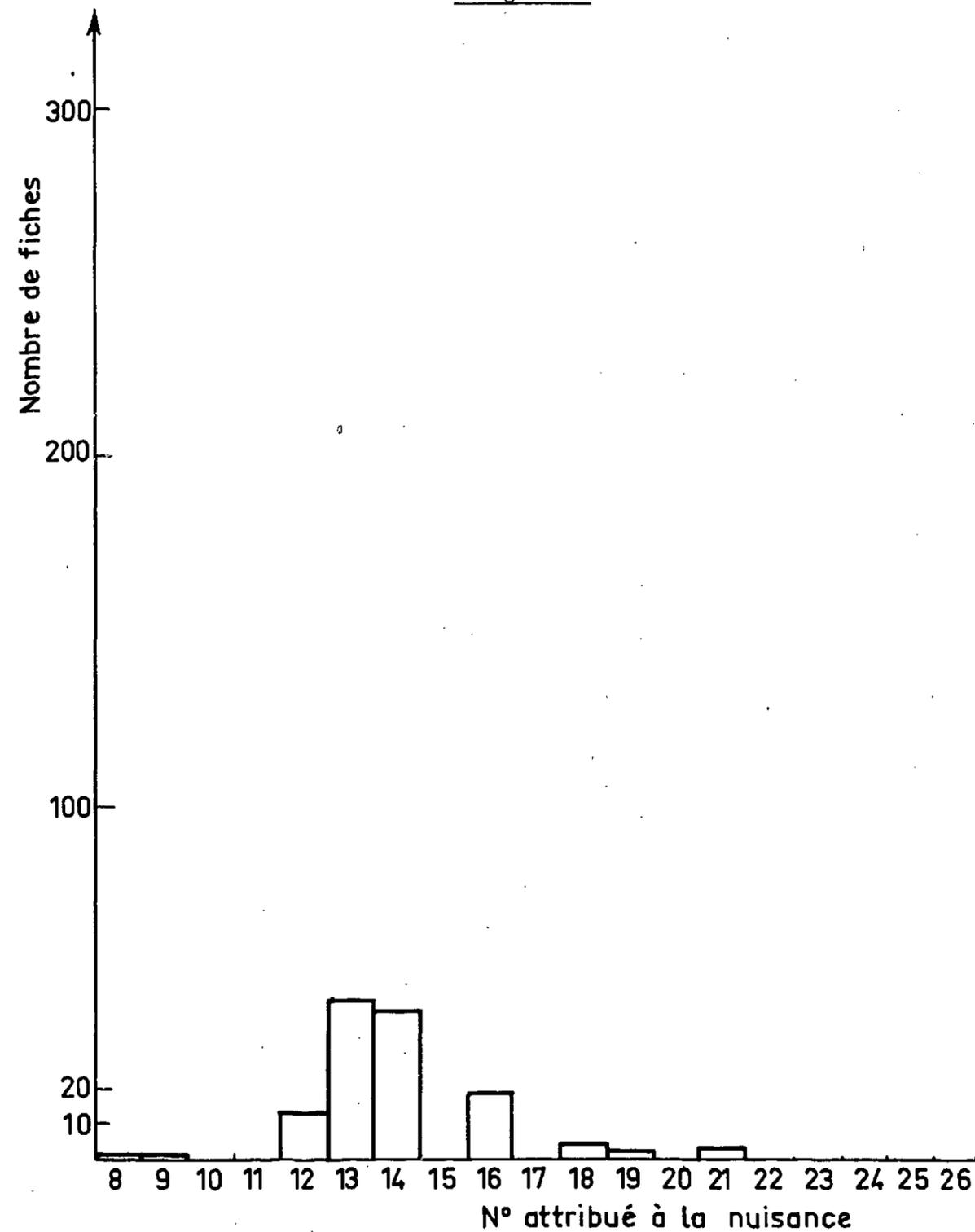


TABLEAU IV

Catégorie B

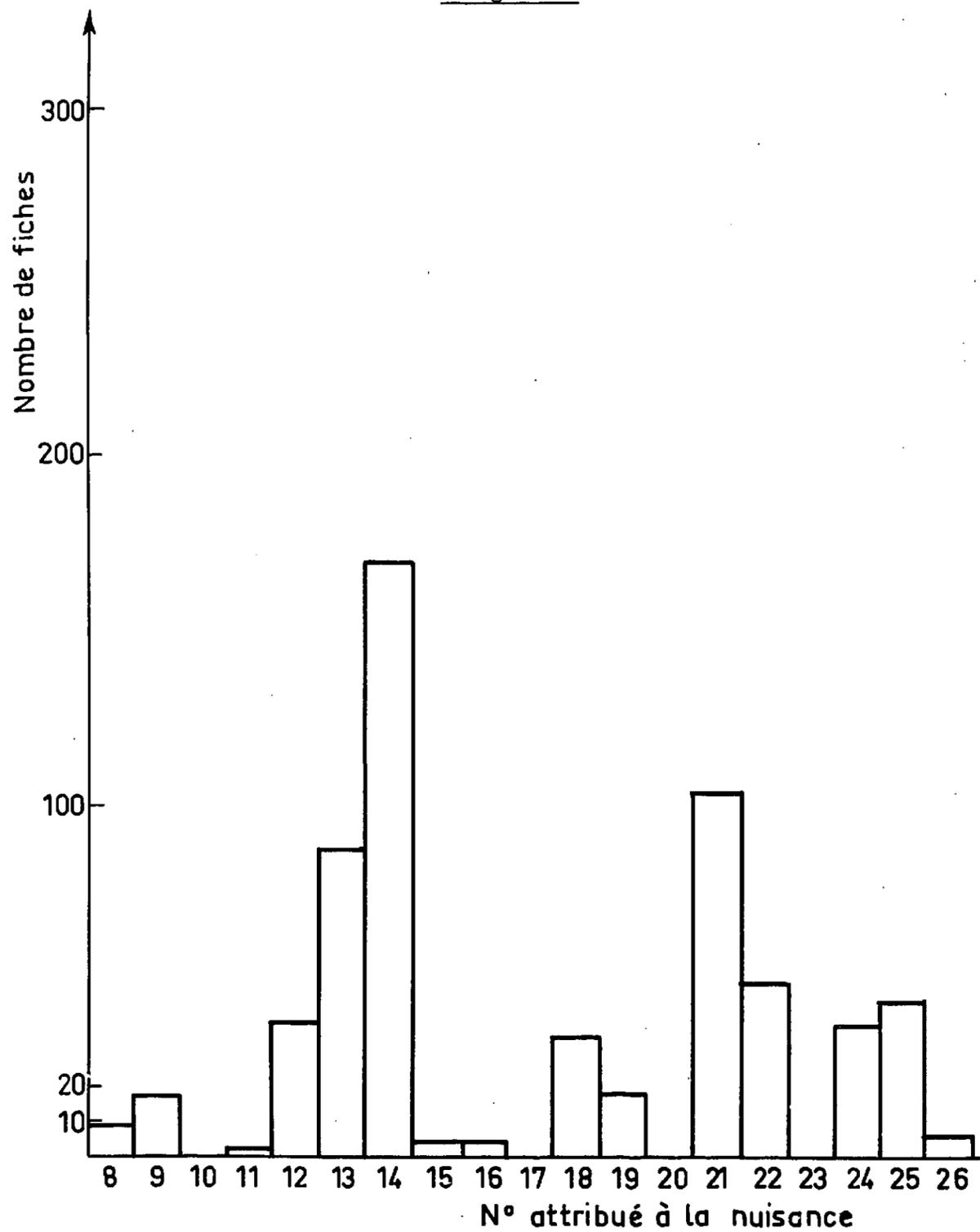
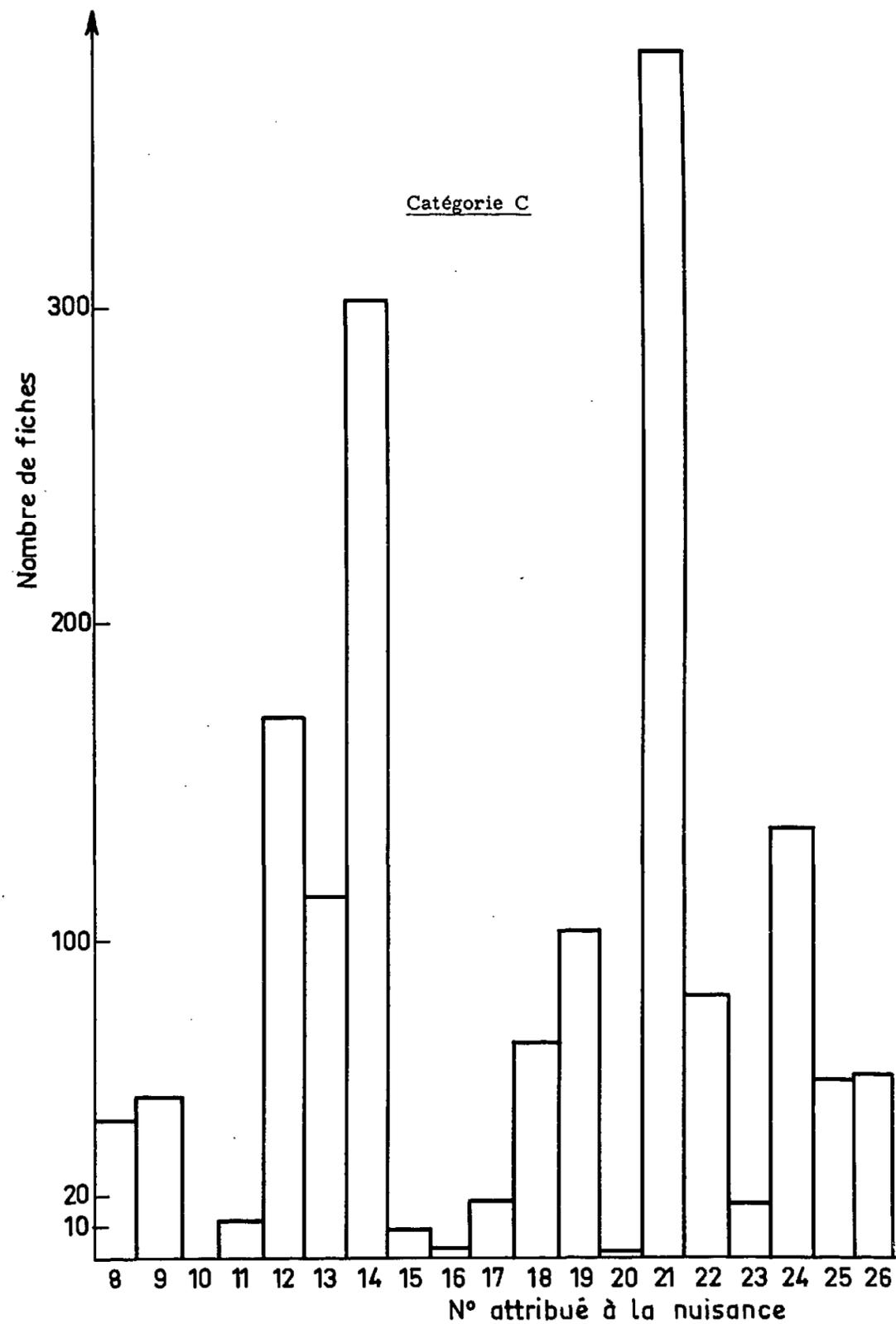


TABLEAU V

Catégorie C



Nous n'avons pas cité la catégorie E : risque exceptionnellement grave de par les conditions de travail. Cette catégorie n'intéresse qu'un petit pourcentage d'agents du C.E.N.-F.A.R. et les risques sont surtout d'ordre radioactifs (contamination par exemple), donc n'entrent pas dans l'étude que nous avons entreprise ici.

Si nous nous reportons au tableau II, d'après les pourcentages établis pour l'ensemble des catégories A, B et C, sont les plus citées : les nuisances n° 14, 21, 13, 12, 24, 22, 19 et 18.

Case 14 : acides, alcalins, gaz caustiques. Nous trouvons ici les nuisances d'une industrie chimique.

Case 21 : trichloréthylène. Le C.E.N.-F.A.R., comme d'ailleurs tout autre centre du Commissariat à l'Energie Atomique, utilise énormément le trichloréthylène. Cette nuisance qui s'est révélée importante ne saurait être ignorée.

Case 13 : métaux, métalloïdes. Presque tous les métaux non radioactifs sont mentionnés à des titres divers.

Case 12 : fluor et dérivés. Ici encore nous touchons un aspect particulier de l'industrie nucléaire.

Case 24 : autres toxiques organiques. Nous revenons aux problèmes de l'industrie chimique classique.

Case 22 : tributylphosphate. Solvant ou plastifiant peu usité dans l'industrie classique, mais que l'industrie nucléaire utilise abondamment.

Nous ne pouvons passer sous silence les nuisances dues au plomb et au mercure. Les risques d'intoxication par ces métaux sont très sérieux à cause de la gravité des désordres qu'ils peuvent occasionner et en raison de l'infime quantité de produits suffisante pour provoquer une intoxication.

On peut déjà souligner la concordance et la progression des nuisances relevées en catégories A, B et C. Par exemple, reportons-nous aux tableaux VI, VII, VIII et IX.

Sur le tableau VI correspondant à la nuisance trichloréthylène, nous constatons que pour la catégorie A (travail régulier 50 à 100 pour cent du temps) très peu d'agents sont concernés en comparaison des catégories B (travail plus restreint, moins de 50 pour cent du temps) et surtout C (pas de travail régulier). Nous relevons cette même progression pour les nuisances acides bases, tributylphosphate, fluor et dérivés.

Ceci montre bien que les conditions de travail au C.E.N.-F.A.R. sont telles qu'il y a très peu d'agents exposés pendant plus de 50 pour cent de leur temps de travail, et que si les catégories B et C sont plus fréquemment mentionnées, ce n'est que dans la catégorie C (pas de travail régulier) que nous trouvons le plus grand nombre d'agents intéressés.

Parmi les nuisances signalées le plus souvent nous devons faire un choix, ce premier travail ne pouvant s'étendre indifféremment à toutes celles reproduites dans les tableaux précédents.

Dans cet esprit, nous nous sommes d'abord attachés à l'étude d'un produit peu usité en dehors de l'industrie nucléaire : le tributylphosphate. Puis il nous a paru intéressant, dans un bref rappel, de dégager les caractéristiques essentielles des nuisances : trichloréthylène, acides, alcalins, gaz caustiques, fluor et dérivés, mercure et plomb, que l'on retrouve le plus souvent, bien qu'elles ne soient pas particulières à l'industrie ni à la recherche nucléaire.

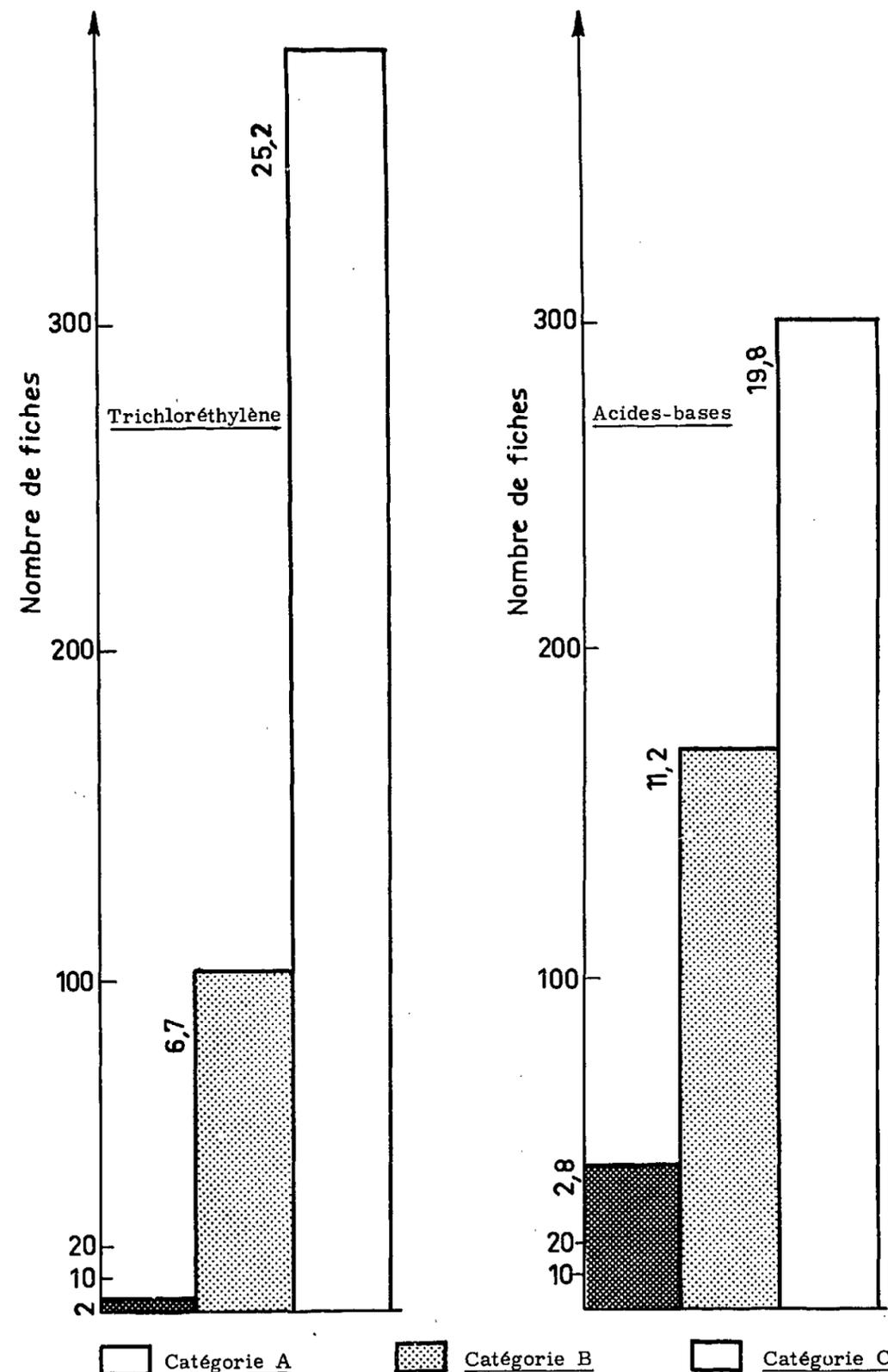


Tableau VI      Tableau VII

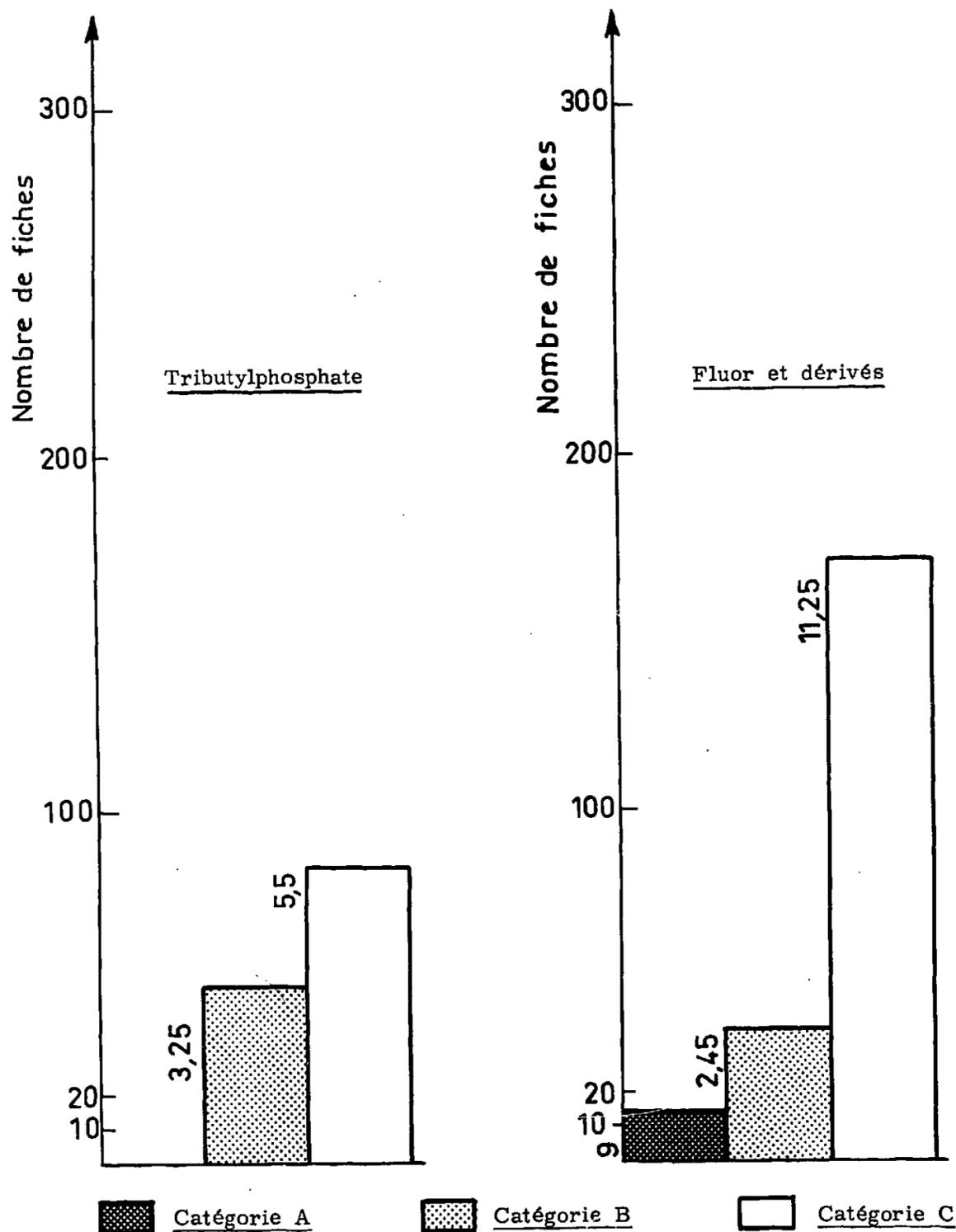


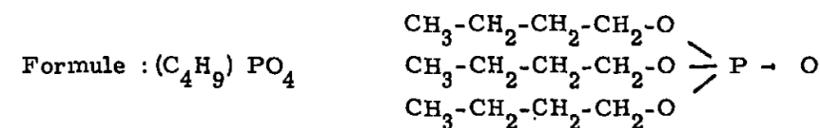
Tableau VIII

Tableau IX

TRIBUTYLPHOSPHATE

Phosphate tributylque, phosphate de tributyle, tri-n-butyl phosphate.

Nous désignerons le tributylphosphate par les initiales "T.B.P."



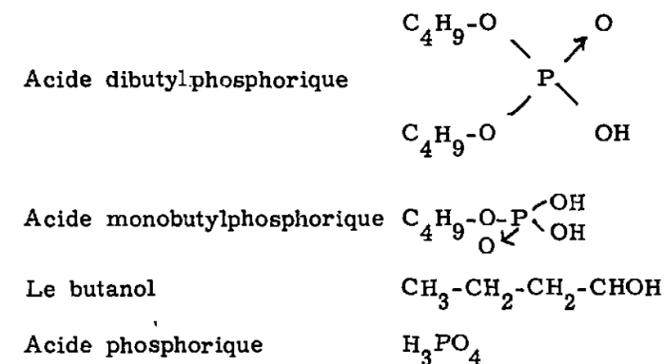
Propriétés physiques et usages - PM 266,32

C'est un liquide huileux, stable, limpide, incolore, d'odeur douceâtre rappelant légèrement le butanol. Est liquide entre moins 78°C et plus 289°C, n'est pas volatil à la température ordinaire. Le T.B.P. est très peu soluble dans l'eau (0,03 pour cent) et très difficilement inflammable. C'est un excellent solvant utilisé aussi comme plastifiant et ignifugeant de la nitrocellulose. Mélangé ou non à l'huile de ricin, il est recommandé dans la fabrication des laques souples de couleur claire, susceptibles d'être exposées au soleil et au froid.

Propriétés chimiques, hydrolyse et décomposition

C'est un solvant stable en présence d'acide nitrique concentré et de nitrates jusqu'à 100°C. Ensuite, il se forme des composés nitrés qui, à partir de 135°C, peuvent causer des réactions explosives dues probablement à la nitration des radicaux butyles [2].

Le T.B.P. ne s'hydrolyse que dans des conditions particulières. Le T.B.P. est un ester et d'après sa formule développée nous pouvons obtenir comme produits de décomposition les composés suivants :



a) Hydrolyse alcaline : en milieu alcalin, d'après BLUMENTHAL et HERBERT [3] le produit obtenu en phase aqueuse serait l'acide dibutylphosphorique par rupture de la liaison O-P.

b) Hydrolyse acide : la réaction en phase aqueuse serait plutôt une désalcoylation. Les mécanismes varient selon les milieux [4 - 5 - 6]. Certains produits tels que le nitrate d'uranyle et la lumière semblent agir comme catalyseurs. Le T.B.P. étant peu soluble dans l'eau, cette décomposition est peu importante. Nous pouvons dire que presque tout le T.B.P. hydrolysé dans un mélange contenant les deux phases (aqueuse et organique) se trouve dans la phase organique. Nous retrouvons les produits qui sont mentionnés plus haut. Certains facteurs semblent orienter la décomposition [2 - 7 - 8 - 9 - 10].

c) Effets des rayonnements : les rayonnements provoquent un léger dégagement gazeux et semblent accélérer l'hydrolyse du T.B.P. Les gaz dégagés sont surtout de l'hydrogène et du méthane [11]. Nous trouvons toujours l'acide dibutylphosphorique et monobutylphosphorique comme principaux produits d'hydrolyse. L'importance de cette décomposition dépend de la nature du corps radioactif dissous, de sa concentration, ainsi que du temps d'exposition aux radiations.

L'activité  $\alpha$  et l'activité  $\beta$  qui sont entièrement absorbées par le solvant causent plus de dommages que l'activité  $\gamma$  [12 - 13].

En résumé nous pouvons dire que l'hydrolyse du T.B.P. aboutit aux mêmes substances quelles qu'en soient les conditions. L'acide dibutylphosphorique se forme à des taux nettement plus élevés que les autres produits de décomposition.

Toxicité : dans les ouvrages classiques de toxicologie [14 - 15] le T.B.P. n'est pratiquement jamais mentionné. Aussi, avons-nous cherché à réunir le maximum de renseignements à ce sujet.

Le T.B.P. a une action excitante sur le système nerveux central mais qui ne semble pas aller jusqu'au stade de convulsions. L'inhalation de ses vapeurs cause une irritation des muqueuses, en particulier picotements et éternuements. Si l'inhalation est prolongée il peut y avoir intoxication générale avec paralysie. Les auteurs ne sont pas d'accord pour attribuer les symptômes à la mole intacte ou aux produits de décomposition : acide dibutylphosphorique, butanol, mais il est peu probable que ce soit la mole intacte qui en est responsable [16]. Toutefois, étant donné sa faible volatilité une intoxication par inhalation n'est pas à craindre. D'autre part, d'après l'Institut National de Sécurité aucun cas d'intoxication industrielle ni au stade laboratoire n'a été signalé. Le T.B.P. au contact de la peau peut irriter cette dernière aussi bien chez l'homme que chez l'animal. On note une dermatose à la périphérie des ongles avec parfois une kératose.

Etant un ester de l'acide phosphorique, SABINE et HAYES [17] ont étudié l'activité anticholinestérasique. Cette activité est faible vis-à-vis des 2 principaux types de cholinestérase. Les auteurs ont comparé chez le rat l'action du T.B.P. et de l'acétylcholine. Des doses importantes (1 ml/Kg de poids corporel) de T.B.P. injectées à des rats par voie intrapéritonéale provoquent des symptômes analogues à ceux que produiraient des doses d'acétylcholine de l'ordre de 25-75 mg.Kg. Les symptômes dus au T.B.P. sont de plus longue durée que ceux, de sévérité égale, produits par l'acétylcholine. L'administration orale ou intramusculaire du T.B.P. à des doses comparables aux précédentes ne donna lieu qu'à des troubles légers et passagers.

Il faut remarquer que le métabolisme du T.B.P. ne semble pas avoir été étudié, même chez l'animal de laboratoire. C'est là une question qui ne nous a pas échappée et que nous souhaiterions pouvoir expérimenter. Toutefois, E. GROSS [18] a noté chez le lapin une légère atteinte rénale avec présence d'albumine urinaire à la suite d'ingestion ou d'injection sous-cutanée à la dose de 1 g/Kg, des abcès s'étaient formés à l'endroit des injections.

Dans l'ensemble, le T.B.P. paraît donc être un corps relativement peu toxique.

Utilisations et risques au C.E.N. - F.A.R. : dans le traitement des combustibles nucléaires, pour séparer l'uranium et le plutonium des produits de fission, on utilise surtout un procédé d'extraction par le T.B.P. On n'utilise pas le T.B.P. pur à cause de sa viscosité élevée et de sa densité très voisine de celle de l'eau. Donc on va le mélanger avec un solvant inerte désigné sous le terme général de diluant. Le pouvoir d'extraction du T.B.P. est si élevé que l'on peut en général recourir à ce procédé.

Le plutonium et l'uranium extractibles sont sous forme de nitrates. Ces deux corps peuvent exister en solution nitrique à différents états d'oxydation. La formation de complexes

plus nitrates est favorisée par la présence d'ions  $\text{NO}_3^-$  sous forme d'acide nitrique ou d'autres nitrates ajoutés intentionnellement. On opère souvent en milieu acide nitrique concentré. Les nitrates d'uranium et de plutonium forment des complexes avec le T.B.P., l'extraction étant due à la solubilité de ces complexes dans la phase organique.

Donc, nous avons en présence du T.B.P.,  $\text{NO}_3\text{H}$ , des nitrates d'uranium et de plutonium. D'autre part, lorsqu'on agite ces corps pour favoriser l'extraction du nitrate d'uranyle et de plutonyle, on note la présence de T.B.P. et d'acide nitrique en aérosols. Mais les risques sont minimes puisqu'on opère en boîte à gants. D'autre part, le danger le plus important serait dû à la présence de corps radioactifs. Or comme dans ce domaine la radioprotection est assurée dans des conditions telles que les risques de contamination soient pratiquement nuls, il ne peut pas y en avoir davantage avec le T.B.P. lui-même.

Lors de la récupération ou du lavage du T.B.P. (débarrassé de produits radioactifs) le brassage peut se faire dans des colonnes ou à l'air libre, donc ici on pourrait voir apparaître les symptômes décrits plus hauts relatifs à l'inhalation et ceux dus au contact du T.B.P. avec la peau.

Nous avons vu l'hydrolyse du T.B.P. dans les différents milieux. L'hydrolyse est plus importante en présence de rayonnements, de plus nous notons des dégagements gazeux tels que l'hydrogène et le méthane. Mais là aussi on opère en boîte à gants.

#### Dosages

a) Méthodes physiques : d'assez nombreuses méthodes physiques de dosage ont été proposées, par exemple :

- absorption infra-rouge [19 - 20]
- mesure de la constante diélectrique
- turbidimétrie (on trouve ici beaucoup de méthodes)
- photométrie de flamme
- mesure de densité

b) Méthodes chimiques :

- conversion du T.B.P. en acide phosphorique et dosage du phosphore
- mise en équilibre du solvant avec une solution aqueuse de titre donné en uranium (fluorimétrie, colorimétrie directe dans le visible et l'U.V.) ou en acide nitrique [21 - 22 - 23 - 24]. C'est cette dernière méthode qui est utilisée généralement.

L'acide nitrique forme avec le T.B.P. les complexes  $\text{T.B.P.} - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  et  $\text{T.B.P.} - \text{HNO}_3$ , l'acidité augmentant il se forme  $\text{TBP} - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  ou  $\text{TBP} (\text{HNO}_3)_2$  puis d'autres complexes sur lesquels les auteurs ne sont pas d'accord. La quantité d'acide nitrique extraite du mélange T.B.P. diluant en équilibre avec une phase aqueuse de composition donnée, est donc fonction de la concentration du T.B.P. dans le mélange. On trace au préalable une courbe d'étalonnage. On opère à l'acidité 8 N ou 14 N.

On pourrait éventuellement envisager pour une faible quantité de T.B.P. un dosage biologique basé sur son activité anticholinestérasique.

En conclusion, l'utilisation du T.B.P. dans un centre du C.E.A. ne semble pas poser de problème particulier sur le plan de l'hygiène et de la sécurité du travail.

Bien qu'il n'existe pas de protection individuelle ou collective spécialement prévue pour le T.B.P., il est intéressant de constater que les conditions de travail et la surveillance générale sont telles que nul incident n'ait été signalé.

TRICHLORETHYLENE ; ACIDES, ALCALINS ET GAZ CAUSTIQUES ;  
FLUOR ET DERIVES ; PLOMB, MERCURE.

Le trichlorethylène

La quantité considérable de trichloréthylène utilisée au C.E.N. - F.A.R. [1] ainsi que le nombre d'agents concernés en font une nuisance particulièrement importante. Le trichloréthylène est très utilisé dans l'industrie atomique comme solvant pour le dégraissage des appareils, verrerie et surtout comme décontaminant.

Or un grand nombre de cas d'intoxications dont certains mortels, ont été signalés par de nombreux auteurs, dans différents secteurs industriels. Il peut s'agir d'intoxications aiguës ou chroniques. Comme pour la plupart des hydrocarbures halogénés volatils, l'intoxication aiguë se traduit par un effet narcotique avec des symptômes nerveux non spécifiques, excitation puis dépression pouvant se terminer par un coma mortel.

Mais les ouvriers manipulant le trichloréthylène sont plutôt exposés à une intoxication chronique entraînant des troubles de tous les métabolismes. Nous retiendrons particulièrement que le cerveau est l'organe le plus sensible. Il y a destruction des membranes et de la substance fondamentale lipidique des cellules nerveuses, d'où il résulte un blocage partiel ou total de certaines fonctions.

D'autre part, le trichloréthylène dissout la couche de graisse qui protège l'organisme. De ce fait l'agression des impuretés et des micro-organismes peut déterminer des processus inflammatoires.

Pour avoir une idée sur la toxicité du trichloréthylène, nous pouvons nous reporter au tableau de CARPENTIER [25]. Il indique, pour l'homme, à des concentrations dans l'atmosphère de :

- 50 ppm : sensibilisation de l'odorat
- 500 ppm : légère incommodation
- 1 000 ppm : léger état ébrioux
- 2 000 ppm : légère narcose
- 1 000 à 2 000 ppm peuvent entraîner un collapsus

En ce qui concerne la toxicité chronique, les concentrations maximales admissibles rapportées à une journée de travail de 8 h, sont différentes :

aux U.S.A.	100 ppm
en U.R.S.S.	9 ppm
et dans les pays scandinaves	60 ppm par exemple

Le métabolisme du trichloréthylène est important à connaître pour le dépistage des intoxications professionnelles. En effet, il faut non seulement doser l'hydrocarbure chloré non transformé, mais encore ses produits de dégradation.

Le trichloréthylène ne semble pas avoir la toxicité du benzène vis-à-vis des organes hématopoïétiques. D'après GUYOT-JEANNIN [26] il n'a été relevé aucune modification hématologique ni anémie véritable ni leucopénie ni lymphocytose. Il y aurait chez les ouvriers exposés aux vapeurs du trichloréthylène un allongement du temps de QUICK, une légère hypocoagulabilité. D'autre part, le signe du lacet est souvent positif, le temps de HOWELL parfois allongé et le test à l'héparine modifié dans le sens d'une hypocoagulabilité. Les anomalies dans les tests hépatiques sembleraient témoigner d'un trouble du métabolisme

lipidique. L'étude des urines et de l'urée sanguine n'a jamais montré d'atteinte rénale. Les anomalies rencontrées sont donc généralement minimales.

Si nous nous reportons aux tableaux III, IV et V nous constatons que le plus grand nombre d'agents du C.E.N. - F.A.R. exposés au trichloréthylène se trouve dans la catégorie C et très peu d'agents sont mentionnés en catégorie A. Enfin, malgré son large usage, il n'a pas été signalé d'incident dû au trichloréthylène ni de cas d'intoxication chronique.

Acides, alcalins, gaz caustiques

Environ, 15 000 Kg d'acide nitrique sont consommés annuellement au C.E.N. - F.A.R. Ceci nous indique la très large utilisation de cet acide. L'acide nitrique, comme d'ailleurs les autres acides minéraux, provoque des lésions qui peuvent être assimilées à des brûlures. Comme celles-ci siègent le plus souvent au niveau du tube digestif ou des voies respiratoires nous pouvons en imaginer toute la gravité.

Pour les alcalis caustiques nous pouvons faire les mêmes remarques et insister sur la gravité accrue des intoxications. Nous devons mentionner l'utilisation du NaK, alliage sodium-potassium, comme fluide caloporteur de haut rendement dans les réacteurs nucléaires. Cette utilisation n'est pas sans danger : inflammation spontanée au contact de l'air, réaction explosive avec l'eau, le tétrachlorure de carbone, sans oublier son action caustique sur les tissus humains. Cependant son emploi se faisant en circuit fermé, les risques sont, de ce fait, extrêmement limités.

Fluor et dérivés

Après les nuisances précédentes le tableau II nous indique par ordre d'importance décroissant la case n° 12 : fluor et dérivés.

Nous insisterons plus spécialement sur l'utilisation du fluor et de ses dérivés dans l'industrie atomique. Le C.E.N. - F.A.R. et, à plus forte raison, d'autres centres du C.E.A., emploient du fluor gazeux, de l'acide fluorhydrique gazeux, pour arriver par exemple à l'hexafluorure d'uranium. Ceci ayant pour but de séparer le <sup>235</sup>U du <sup>238</sup>U.

En cas de fuite, par une canalisation fissurée par exemple, l'odeur piquante, la saveur acide, les fumées blanches qu'il forme au contact de l'air humide, permettent de déceler très vite la présence du fluor.

Son action nocive se manifeste surtout par l'ulcération des muqueuses oculaires, nasales, bronchiques. Dans l'intoxication chronique on peut noter des lésions des voies respiratoires, des ulcérations de la muqueuse nasale, des lésions dentaires et osseuses. Lors d'un incident, pour prévenir l'atteinte des muqueuses les agents exposés ont à leur portée des douches oculaires et nasales contenant du sérum physiologique ou une solution isotonique de bicarbonate de soude.

Plomb, mercure

Malgré leur faible pourcentage (tableau II) nous mentionnerons pour terminer les nuisances plomb et mercure.

Il nous semble inutile de rappeler ici les symptômes bien connus entraînés par d'éventuelles intoxications par le plomb ou le mercure. Nous rappellerons simplement que d'après les fiches de nuisances et selon la catégorie indiquée, il est établi un rythme de recherche systématique du plomb et du mercure dans les urines des agents intéressés.

Cette recherche du plomb et du mercure dans les urines à titre systématique s'est toujours révélée négative. D'ailleurs il est à noter que très peu d'agents sont réellement

exposés à ces nuisances. De plus ils font l'objet d'une surveillance hématologique et biologique spéciale : recherches des hématies ponctuées, des polynucléaires basophiles et dosage des coproporphyrines urinaires. Ces examens effectués périodiquement n'ont jamais révélé d'intoxication même minime.

#### CONCLUSION

Lorsque nous avons entrepris de faire l'inventaire des nuisances mentionnées sur l'ensemble des fiches de nuisance qui sont réunies à la Section Médicale du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, nous avons volontairement mis de côté celles concernant les rayonnements ionisants et les éléments radioactifs. Notre but était en effet limité à la mise en évidence des substances chimiques dangereuses les plus utilisées au Centre.

Il ressort des tableaux I, II, III, IV et V, que très peu d'agents sont concernés par ces nuisances à raison d'un travail régulier. Les tableaux VI, VII, VIII et IX sont d'ailleurs très explicites à ce sujet. De plus, il est intéressant de souligner que les conditions de protection et de surveillance sont telles qu'aucune intoxication aiguë ou chronique n'ait été signalée.

A partir de cette étude sur la répartition des nuisances chimiques, nous avons essayé de dégager celles qui semblent les plus spécifiques de l'Energie Nucléaire. Dans ce sens nous avons relevé en premier lieu le tributylphosphate. D'une part ce produit est très peu usité dans l'industrie classique, les Centres du C.E.A. semblant en être les principaux utilisateurs. D'autre part, sa toxicologie est rudimentaire et on trouve très peu de références à son sujet dans les traités classiques de toxicologie. Bien qu'il ne nous ait pas été possible de réaliser l'étude toxicologique expérimentale complète qui ne semble pas avoir été faite jusqu'à présent, nous avons tenté de rassembler les principales caractéristiques physico-chimiques du tributylphosphate. Puis ayant examiné ses conditions d'utilisation, nous avons envisagé les risques éventuels d'intoxication. Ils sont très minimes, d'autant plus que le personnel utilisant ce solvant étant déjà remarquablement protégé contre les risques de contamination radioactive ou d'irradiation, se trouve, de ce fait, également protégé du tributylphosphate ou de ses produits de dégradation.

Nous avons complété ce travail par quelques brèves considérations sur l'utilisation au Centre des autres toxiques chimiques qui sont les plus importants, soit par la quantité consommée annuellement, soit par les troubles graves qu'ils seraient susceptibles d'entraîner. Comme dans le cas du tributylphosphate, nous avons pu constater que grâce aux conditions de travail et à la surveillance exercée, tout risque sérieux d'intoxication semblait exclu, aucun cas n'ayant jamais été signalé. Il nous a paru intéressant de le souligner.

*Manuscrit reçu le 14 mai 1968*

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] MEGEMONT C.  
Toxicité conventionnelle, Conférences sur la Sécurité  
Février 1966, C.E.N.-F.A.R.
- [2] BURGER L. L.  
Progress in Nuclear Energy, series 3,  
Progress Chemistry, 2, pp. 307-319.  
London, Pergamon press, 1958
- [3] BLUMENTHAL E., HERBERT J.B.M.  
Trans. Faraday Soc., 1945, 41, p. 611
- [4] CHERBULIEZ E., LEBER J.P.  
Helv. Chemica Acta, 1952, 35, pp. 2589-2608
- [5] WESTHEIMER E.H., KUMAMOTO J.  
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, pp. 2515-2519
- [6] WESTHEIMER E.H., BUTCHNER W.W.  
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, p. 2420
- [7] KENEDY J., GRIMLEY S.S.  
Rapport anglais AERE CE/R 1284, 1953
- [8] DUKES E.K.  
Rapport américain DP 250, 1957
- [9] MOORE R.L.  
Rapport américain HW 15250, 1949
- [10] WAGNER R.M.  
Rapport américain HW 19959, 1951
- [11] RIGG T., WILD W.  
Progress in Nuclear Energy, series 3,  
Progress chemistry, 2, pp. 320-331  
London, Pergamon press, 1958
- [12] GOODE J.H.  
Nucleonics, 1957, 15 n° 2, pp. 68-71
- [13] CATHERS G.I.  
Progress in Nuclear Energy, series 3,  
Progress chemistry, 1, pp. 68-78  
London, Pergamon press, 1956

- [14] FABRE R. , TRUHAUT R.  
Précis de toxicologie, Paris, SEDES, 1965
- [15] SAX N.I.  
Dangerous properties of industrial materials  
New-York, REINHOLD, 1961
- [16] Industrial Hygiene and Toxicology,  
Second Revised Edition, Toxicology, 2, p. 1924
- [17] SABINE, HAYES  
Arch. of Indust. Occup. Medecine,  
1952, , p. 74
- [18] LEFAUX R.  
Chimie et Toxicologie des matières plastiques  
Paris, C.F.E. , 1964
- [19] Journal of analytical chemistry of U.R.S.S.  
Mars 1965, p. 339
- [20] ALLEN R.Y. , SESA M.A. de  
New and improved analyses for tri-n-butyl phosphate,  
Nucleonics, octobre 1957, 15 n° 10, pp. 88-89
- [21] BROWN E.A.  
The determination of tributyl phosphate by an acid  
saturation method. Rapport américain F.M. P.C. 66, 1952
- [22] GRESKY A.T. , BENNET M.R. , BRANDT S.S. ,  
Mc DUFFEE W.T. , SAVOLAINEN J.E.  
Laboratory development of the thorex process  
Rapport américain DRNL 1367, 1952
- [23] HAMMONT D.A.  
Technical report and the expanded Harshaw T.B.P.  
extraction process. Rapport américain NYO 1968, 1959
- [24] DAK RIDGE  
National laboratory master analytical manual method 9 012 206,  
1953, T.B.P. in organic diluents acid equilibration method
- [25] J. Ind. Hyg. , 1937, 19 pp. 323-331
- [26] Tech. Séc. Méd. Trav. , mars 1966, 19, pp. 7-11

**FIN**