

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 32

Sulfure d'hydrogène

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, M. Reynier, O. Schneider)

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS

Le sulfure d'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication d'acide sulfurique, de sulfures inorganiques (en particulier le sulfure et l'hydrogénosulfure de sodium), de composés organiques sulfurés tels que des thiols et des additifs pour lubrifiants. Il sert également pour la production d'eau lourde dans l'industrie nucléaire et en métallurgie pour l'élimination, sous forme de sulfures, des impuretés présentes dans certains minerais.

SOURCES D'EXPOSITION

Les sources naturelles de sulfure d'hydrogène sont variées ; il est notamment présent dans le charbon, le pétrole et le gaz naturel et se forme par fermentation anaérobie des substances organiques les plus diverses. Par ailleurs, de nombreuses activités industrielles peuvent dégager du sulfure d'hydrogène résultant de réactions chimiques sur des composés soufrés.

En dehors des utilisations de ce gaz, il existe donc de nombreuses circonstances au cours desquelles les travailleurs peuvent être exposés, en particulier les suivantes :

- captage et épuration du gaz naturel ;
- raffinage et cracking de pétroles riches en soufre ;
- vulcanisation du caoutchouc ;
- fabrication de la viscosse ;
- tanneries ;
- travaux dans les fosses d'aisance, les égouts et les stations d'épuration, en particulier lors de traitements en milieu acide.



T+ - Très toxique

F+ - Extrêmement inflammable

N - Dangereux pour l'environnement

SULFURE D'HYDROGÈNE

- R 12 – Extrêmement inflammable.
R 26 – Très toxique par inhalation.
R 50 – Très toxique pour les organismes aquatiques.
S 9 – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.
S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer.
S 36 – Porter un vêtement de protection approprié.
S 38 – En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.
S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

231-977-3 – Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE
et l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.

H₂S

Numéro CAS
7783-06-4

Numéro CE (EINECS)
231-977-3

Numéro Index
016-001-00-4

Synonyme
Hydrogène sulfuré



SULFURE D'HYDROGÈNE

DANGER

- H 220 – Gaz extrêmement inflammable.
H 330 – Mortel par inhalation.
H 400 – Très toxique pour les organismes aquatiques.

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

231-977-3.

Selon le règlement CE n° 1272/2008
intégrant les critères du SGH.

(*) Mise à jour partielle de l'édition 1997.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 5]

À température ambiante et pression atmosphérique, le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore, plus lourd que l'air, d'odeur fétide caractéristique (« œuf pourri »). La sensation olfactive n'augmente pas avec la concentration du gaz dans l'air ; il peut même arriver que l'odeur décelable à de très faibles concentrations (0,02 à 0,1 ppm) s'atténue ou même disparaisse à forte concentration (anesthésie de l'odorat au-dessus de 100 ppm).

Le sulfure d'hydrogène est soluble dans certains solvants organiques (notamment éthanol, acétone, oxyde de diéthyle, hydrocarbures, glycols) et dans l'eau (0,398 g/100 g de solution à 20 °C et 101 kPa). Les solutions obtenues sont faiblement acides et connues sous le nom d'acide sulfhydrique ; elles s'oxydent lentement en soufre et en eau sous l'action de l'oxygène dissous.

Les principales caractéristiques physiques du sulfure d'hydrogène sont les suivantes.

Masse molaire	34,08
Point d'ébullition	- 60 °C
Point triple	- 85,5 °C
Point critique	100,4 °C à 9 010 kPa
Densité du gaz (air = 1)	1,19
Poids spécifique du liquide	0,960 g/l à 60 °C et 1 737 kPa (pression saturante)
Pression de vapeur	1 780 kPa à 20 °C
Température d'auto-inflammation	260 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	
limite inférieure	4%
limite supérieure	46%

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 1,4 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1 à 5]

À température ordinaire, le sulfure d'hydrogène est un composé stable. En l'absence de catalyseur, sa dissociation en hydrogène et soufre intervient à des températures très élevées.

Le sulfure d'hydrogène brûle dans l'air ou l'oxygène en donnant des fumées hautement toxiques d'oxydes de soufre. C'est un composé réducteur qui peut réagir dangereusement (risque d'inflammation spontanée et d'explosion) avec les agents oxydants.

Un grand nombre de métaux et d'alliages (aluminium, stellite, Inconel®, aciers inoxydables 304 et 316) peuvent être utilisés au contact du sulfure d'hydrogène anhydre. En présence d'humidité, seuls les aciers inoxydables type 316 et 18-8 chrome-nickel et l'aluminium ne sont pas attaqués. La résistance des caoutchoucs et des matières plastiques au sulfure d'hydrogène est variable.

Récipients de stockage

Le sulfure d'hydrogène est stocké dans des bouteilles en acier, soit pur et liquéfié sous pression, soit à l'état gazeux dilué dans d'autres gaz.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des VLEP indicatives ont été établies pour le sulfure d'hydrogène.

PAYS	VLEP		Court terme	
	Moyenne pondérée sur 8 h		ppm	mg/m ³
France (VLEP indicatives - circulaire)	5	7	10	14
États-Unis (ACGIH) (*)	10*		15*	
Allemagne (Valeurs MAK)	5	7,1		

(*) L'ACGIH propose d'abaisser les VLEP respectivement à 1 ppm (TLV-TWA) et 5 ppm (TLV-STEL) (proposition 2008).

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement au travers d'un échantillonneur (protégé de la lumière), constitué d'un tampon en cellulose humidifiée juste avant le prélèvement (pour stabiliser l'hygrométrie) et de deux filtres en fibre de quartz imprégnés d'acétate de cadmium : conversion du sulfure d'hydrogène en sulfure de cadmium. Celui-ci est désorbé à l'aide de dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1,4-phénylènediamine en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Dosage du bleu de méthylène formé par spectrophotométrie [6].

■ Prélèvement au travers d'un échantillonneur spécial, comprenant un filtre (de diamètre 13 mm) en fibre de verre imprégné de carbonate de sodium (pour supprimer une possible interférence par le dioxyde de soufre) suivi d'un tube rempli de gel de silice traité au nitrate d'argent. Extraction du sulfure d'argent formé sur le gel de silice par un mélange de cyanure de sodium et de soude puis action du peroxyde d'hydrogène pour convertir le sulfure en sulfate. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec une détection conductimétrique [7].

■ Prélèvement sur un filtre en cellulose imprégné de nitrate d'argent : conversion du sulfure d'hydrogène en sulfure d'argent qui précipite. Dissolution du sulfure d'argent dans une solution alcaline de cyanure. Analyse du sulfure par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure [19].

■ Prélèvement au travers d'un échantillonneur constitué d'un préfiltre en polymère fluoré (PTFE) suivi d'un tube rempli de deux plages (400 mg/200 mg) de charbon actif. Extraction du sulfure et conversion en sulfate par un mélange d'ammoniaque et de peroxyde d'hydrogène. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [20].

■ Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques Draeger (Sulfure d'hydrogène 0.2/a, 0.2/b, 0.5/a, 1/d, 2a, 2b), RAE, MSA (H2S-0,1 et H2S-1) et Gastec (Sulfure d'hydrogène 4L, 4LL, 4LK) ou de tubes colorimétriques de longue durée : Draeger 10/a-D, avec prélèvement par diffusion passive. Certains tubes

colorimétriques peuvent donner une réponse de même nature pour d'autres substances interférentes (mercaptans, par exemple).

■ L'utilisation de détecteurs de gaz portatifs est également envisageable sous réserve de la validation de leur procédure d'étalonnage.

INCENDIE – EXPLOSION

Le sulfure d'hydrogène est un gaz extrêmement inflammable, qui peut former des mélanges explosifs avec l'air. D'autre part, le contact avec les produits oxydants peut être une source d'incendie et d'explosion.

En cas d'incendie, le dioxyde de carbone et les poudres chimiques pourront être utilisés comme agent extincteur, mais seulement si on est certain de pouvoir stopper l'émission de gaz. Dans le cas contraire, il est préférable d'éloigner de la flamme tout élément combustible et de laisser brûler.

En raison de la toxicité du sulfure d'hydrogène et des fumées émises, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection spéciales.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

MÉTABOLISME – TOXICOCINÉTIQUE [8, 12, 13]

Le sulfure d'hydrogène est absorbé par inhalation. L'absorption cutanée est minime. Il est distribué chez le rat et le cobaye dans le cerveau, le foie, les reins, le pancréas et l'intestin grêle après fixation aux protéines plasmatiques, essentiellement à l'albumine.

Chez l'animal, le sulfure d'hydrogène serait métabolisé par trois voies principales :

- oxydation du sulfure en sulfate essentiellement dans le foie mais aussi dans les reins ;
- méthylation en méthane-thiol et sulfure de diméthyle dans la muqueuse intestinale et le foie ; cette voie métabolique est utilisée lors de la dégradation du sulfure d'hydrogène produit par les bactéries intestinales ; son importance n'est pas connue dans le métabolisme du sulfure d'hydrogène exogène ;
- réaction avec les métalloprotéines (cytochrome oxydase, méthémoglobine, ferritine, catalase, peroxydase) et les protéines contenant un groupement disulfure (succinate-déshydrogénase).

L'élimination du sulfure d'hydrogène administré par voie intraveineuse est minimale dans l'air expiré (< 5 %) chez le chien, le lapin et le rat et s'arrête après 1 minute.

L'excrétion urinaire du sulfure d'hydrogène n'a pas été étudiée quantitativement. Toutefois, des études menées avec d'autres sulfures ont montré que l'excrétion des sulfates est essentiellement urinaire (50 % d'une dose orale de sulfure de baryum).

L'intoxication humaine a lieu essentiellement par voie respiratoire. Le sulfure d'hydrogène ne s'accumule pas dans l'organisme. Il n'est ni exhalé ni éliminé sous forme

inchangée dans les urines, mais rapidement oxydé et éliminé par voies intestinale et urinaire sous forme de thio-sulfates, sulfites et sulfates. Pour la surveillance biologique, les thiosulfates ont été proposés comme indicateurs d'exposition. Ils apparaissent dans l'urine après un temps de latence d'environ 17 heures. Malgré son manque de sensibilité, le dosage des ions sulfures dans le sang, effectué dans les 45 min après l'exposition, peut refléter la gravité d'une intoxication.

Mode d'action [8, 13]

Le sulfure d'hydrogène est un puissant inhibiteur de la cytochrome-oxydase mitochondriale en se fixant au fer trivalent contenu dans l'hème. La cytochrome-oxydase est la dernière enzyme de la chaîne des cytochromes qui transfère ses électrons à l'oxygène, le combinant à l'hydrogène pour former de l'eau. En présence de sulfure d'hydrogène, le transfert d'électrons à l'oxygène ne peut pas avoir lieu. Toute la chaîne de transport d'électrons est bloquée et la respiration tissulaire, source primaire d'énergie, est arrêtée engendrant une hypoxie qui endommage les organes fortement oxygène-dépendants comme le cerveau, les reins et le cœur.

L'hypoxie tissulaire est aussi associée à la peroxydation des lipides, qui est la cause directe des modifications dans les neurotransmetteurs membranaires de la cellule nerveuse et de l'inhibition de la synthèse protéique.

La réaction avec d'autres métalloprotéines (peroxydase, catalase...) ou avec des protéines contenant un groupement disulfure (succinate-déshydrogénase) conduit soit à des inhibitions enzymatiques, qui contribuent à l'action toxique, soit à une détoxification (par capture des sulfures sur le fer de la méthémoglobine ou sur le pont disulfure du glutathion oxydé).

Enfin, le sulfure d'hydrogène aqueux est un acide faible dont le produit de dissociation HS⁻ forme, en milieu alcalin au niveau des muqueuses, du sulfure de sodium causatif, responsable de l'effet irritant.

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

Toxicité aiguë [8 à 10]

Le sulfure d'hydrogène est toxique par inhalation. Chez le rat, la CL50 est de 444 ppm pour une exposition de 4 heures ; chez la souris, elle est de 1000 ppm pour une exposition de 30 minutes ou 100 ppm pour une exposition de 7 h 30.

Dans la majorité des espèces, l'inhalation est responsable :

- d'un effet local irritation des yeux, du nez et de la gorge à partir de 200 ppm pendant 1 heure. Des hémorragies nasales et buccales surviennent chez le chien après une exposition à 1 200 ppm ;
- d'effets systémiques : neurologiques centraux (excitation, convulsions, tremblements puis, après une exposition de plusieurs heures à 700 ppm ou immédiatement à 1 800 ppm, paralysie, collapsus et mort), respiratoires et cardiaques (augmentation des fréquences respiratoire et cardiaque dans les premières minutes de l'exposition puis ralentissement ; l'arrêt cardiaque suit l'arrêt respiratoire), stimulation des chimiorécepteurs carotidiens chez le chat (900 ppm, 5 min) ou le chien (1 700 ppm, 5 min) entraînant une contraction splénique (d'où une augmentation du nombre d'érythrocytes circulants et une stimulation des surrénales ayant pour conséquence une hyperglycémie).

L'examen histopathologique révèle :

- des lésions de la cornée : œdème des cellules de la couche superficielle du stroma cornéen (chez le rat après 10 min à 1 300 ppm ou 3 h à 54 ppm) ;
- une nécrose du cortex cérébral et une réduction du nombre de cellules de Purkinje dans le cortex cérébelleux chez le singe après 22 minutes à 500 ppm ; une réduction de la synthèse protéique cérébrale est observée chez la souris 24 et 48 heures après une exposition de 2 heures à 100 ppm ;
- une hyperémie hépatique modérée chez le singe exposé 22 minutes à 500 ppm ;
- un œdème pulmonaire dans la majorité des espèces.

Chez le lapin (exposé 5 min à 600 ppm ou 10 min à 400 ppm), le sulfure d'hydrogène provoque l'arrêt définitif des mouvements ciliaires des cellules de la trachée.

Toxicité subchronique, chronique [8, 9]

L'inhalation répétée de sulfure d'hydrogène induit :

- chez le rat et la souris, une inflammation de la muqueuse nasale, une baisse de poids corporel et du cerveau (80 ppm/j, 90 j) ;
- chez le rat, une hyperplasie des cellules sécrétrices thyroïdiennes, dépendante de la dose (14-28 ppm, 4 h/j, 5 j/sem, 4 mois) ;
- chez le lapin, des extrasystoles ventriculaires et des troubles de la repolarisation ventriculaire (71,4 ppm, 30 min/j, 5 j) ;
- chez le cobaye, une baisse des lipides et des phospholipides intracérébraux sans modification du taux de cholestérol (20 ppm/j, 11 j) ;
- dans de nombreuses espèces, des modifications d'activités enzymatiques cérébrales, pulmonaires, cardiaques, rénales et sériques.

Effets génotoxiques [8]

L'effet génotoxique du sulfure d'hydrogène gazeux n'a pas été étudié. Quelques études ont été menées avec du sulfure de sodium qui s'hydrolyse en milieu physiologique. Deux de ces études se sont révélées négatives (induction de mutation chez *Micrococcus aureus* et de micronoyaux dans la moelle osseuse de souris) et une troisième a montré un pouvoir mutagène faible pour *Salmonella thyphimurium* (dans des conditions expérimentales très particulières) et pour la drosophile.

Effets cancérogènes [8]

Aucune étude de cancérogenèse n'a été menée avec le sulfure d'hydrogène. L'administration de sulfure de sodium, par gavage chez le rat (9-18 mg/kg, 2 fois/sem, 56 sem puis 2 à 3 fois/sem, 22 sem) ne montre pas d'effet cancérogène ; cependant, le faible taux de survie des animaux ne permet pas de conclure.

Effets sur la reproduction [11]

Chez le rat, une exposition prénatale à une dose ne provoquant pas de toxicité maternelle (100 ppm, 6 h/j, du 6^e au 20^e jour de gestation) entraîne une baisse légère mais significative du poids corporel fœtal, sans anomalie externe.

TOXICITÉ SUR L'HOMME

Toxicité suraiguë, aiguë [8 à 10, 14 à 18]

Les effets observés sont essentiellement liés aux propriétés irritantes et anoxiantes de ce gaz. Aux concentrations

supérieures à 1 000 ppm, le décès survient de façon très rapide en quelques minutes. À partir de 500 ppm, une rapide perte de connaissance est suivie d'un coma parfois convulsif, accompagné de troubles respiratoires (dyspnée et cyanose), d'un œdème pulmonaire, de troubles du rythme cardiaque (brady- ou tachycardie, fibrillation) et de modifications tensionnelles (hypotension le plus souvent). Si l'exposition n'est pas interrompue, la mort survient rapidement.

Par contre, si le sujet peut être retiré de la zone polluée et correctement traité, la récupération est le plus souvent rapide mais peut être marquée par une encéphalopathie réversible et des séquelles neuropsychiques (trouble du comportement, amnésie, hallucinations...) ou respiratoires (fibrose).

Au cours de ces intoxications, on note une acidose métabolique intense.

Des formes plus discrètes se caractérisent, dès 100 ppm, par une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires se traduisant par une conjonctivite, une rhinite, une dyspnée, voire un œdème pulmonaire retardé. Ces manifestations peuvent s'accompagner de céphalée, nausée, sialorrhée et perte de connaissance brève.

Dans un cas, des effets oculaires ont été rapportés ; il s'agissait d'une kératite et d'un œdème papillaire avec hémorragie rétinienne, qui furent réversibles.

Toxicité subaiguë, chronique [8 à 10, 16 à 18]

Les signes observés ne sont pas spécifiques et intéressent divers organes, en particulier :

- le système nerveux : céphalée, fatigue, insomnie, perte de la libido, troubles de la mémoire, ataxie et mouvements choréo-athétosiques ;
- l'œil : quelques heures après le début d'une exposition à de faibles doses apparaissent une irritation oculaire, avec sensation de brûlure, un inconfort et une photophobie ; dans quelques cas, un œdème cornéen peut survenir se traduisant par un halo autour des objets ; ces signes régressent 24 à 72 heures après l'arrêt de l'exposition ;
- le système digestif, dont l'atteinte est caractérisée par nausée, anorexie, douleurs abdominales et éventuellement diarrhée.

Enfin l'exposition répétée au sulfure d'hydrogène peut être à l'origine de bronchites irritatives et d'une irritation cutanée qui entraîne souvent un érythème douloureux et prurigineux.

Chez les femmes exposées de façon chronique, le taux d'avortements spontanés serait un peu plus élevé que dans la population générale.

RÉGLEMENTATION

Rappel : les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renvoyées.

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au *JO*).

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*JO* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 12 janvier 1995 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au *JO*).

5. Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6. Classification et étiquetage

a) du sulfure d'hydrogène *pur* :

Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (*JOUE* L 353 du 31 décembre 2008), dit « Règlement CLP », introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du sulfure d'hydrogène harmonisés selon les deux systèmes (Directive 67/548/CEE et règlement) figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :

- selon la directive 67/548/CEE ou l'arrêté du 4 août 2005 (*JO* du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 (*JO* du 8 mai 1994)

Extrêmement inflammable ; R 12
Très toxique ; R 26
Dangereux pour l'environnement ; N, R 50.

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008
Gaz inflammables catégorie 1 ; H 220
Gaz sous pression (note U)
Toxicité aiguë catégorie 2 ; H 330
Danger pour le milieu aquatique, danger aigu catégorie 1 ; H 400.

Se reporter aux étiquettes en début de la fiche toxicologique.

b) des *mélanges* (préparations) contenant du sulfure d'hydrogène :

- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (*JO* du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE ou
- Règlement (CE) n° 1272/2008.

7. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (*JO* du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. 6) ;
 - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1110 : substances et préparations très toxiques, fabrication industrielle.
- n° 1111 : substances et préparations très toxiques, emploi ou stockage.
- n° 1410 : fabrication de gaz inflammables
- n° 1411 : gazomètres et réservoirs renfermant des gaz inflammables.
- n° 1412 : gaz inflammables liquéfiés, stockage en réservoirs manufacturés.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure) :

- ADR, RID, ADN R : Sulfure d'hydrogène
N° ONU : 1053
Classe : 2

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très toxique et très inflammable. Des mesures de prévention et de protection particulièrement strictes s'imposent lors de son utilisation et de toute opération au cours de laquelle il peut apparaître.

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker les bouteilles de sulfure d'hydrogène à l'air libre ou dans des locaux frais, munis d'une ventilation efficace, à l'abri de l'humidité et de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flamme, étincelles...) et à l'écart

des produits incompatibles (oxygène, tout produit oxydant).

- Fermer et étiqueter soigneusement les récipients.
- Interdire de fumer.
- Mettre le matériel électrique, y compris l'éclairage, en conformité avec la réglementation en vigueur.
- Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le sulfure d'hydrogène. En outre :

- Instruire le personnel des risques graves d'intoxication, d'incendie et d'explosion présentés par le sulfure d'hydrogène, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'accident feront l'objet d'exercices d'entraînement.
- Interdire l'accès des zones où existe un risque d'exposition aux personnes non autorisées.
- Effectuer en appareil clos ou sous hotte toute opération susceptible de dégager du sulfure d'hydrogène. Prévoir une aspiration du gaz à sa source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux, tenant compte du fait que le gaz, plus lourd que l'air, se rassemble dans les parties basses.
- Prévoir également des appareils de protection respiratoire autonomes isolants pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, et pour les interventions d'urgence.
- Contrôler en continu la teneur de l'atmosphère en sulfure d'hydrogène et donner l'alarme dès que la concentration dépasse le seuil compatible avec la sécurité du personnel (10 ppm dans un atelier). **Ne pas se fier à l'odeur, car le gaz provoque rapidement une anesthésie olfactive.** Si possible, maintenir la concentration à des valeurs notablement plus faibles que la valeur limite d'exposition pour assurer simultanément la salubrité du local et le confort des salariés.
- Éviter l'exposition de la peau et des yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité.
- Pour la manipulation et l'utilisation des bouteilles contenant le sulfure d'hydrogène, se conformer aux instructions du fabricant.
- Soumettre les installations à un entretien préventif programmé, axé sur l'étanchéité. Ne jamais utiliser une flamme pour détecter les fuites.
- Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs ou tout autre endroit susceptible de contenir ou ayant contenu du sulfure d'hydrogène sans appliquer strictement les précautions d'usage [21].

■ Dès que l'alarme est donnée :

- évacuer la zone contaminée, où seuls pourront dès lors pénétrer des opérateurs entraînés, munis d'un équipement de protection ;
- supprimer toute source d'ignition potentielle ;
- colmater la fuite et ventiler ;
- réduire les vapeurs par pulvérisation d'un brouillard d'eau ;
- empêcher l'évacuation du produit vers un caniveau, un égout ou tout endroit où son accumulation pourrait être dangereuse ;
- si la fuite provient d'une bouteille et ne peut pas être stoppée, déplacer celle-ci à l'air libre et laisser disperser le produit dans l'atmosphère.

■ Éviter les rejets de sulfure d'hydrogène dans l'environnement.

■ Dans tous les cas, traiter les déchets, résidus ou bouteilles endommagées dans les conditions autorisées par la réglementation (incinération sous contrôle rigoureux ou évacuation vers un site spécialisé).

Autres activités

La plupart des mesures préconisées ci-dessus sont applicables aux opérations où le sulfure d'hydrogène peut apparaître de manière inattendue, en particulier lors des interventions en espace confiné. Ces opérations devraient être réalisées uniquement par du personnel bien informé, respectant scrupuleusement les mesures de prévention, notamment :

- la présence de deux travailleurs au moins sur le lieu de travail ;
- le maintien, à proximité immédiate, d'un appareil de protection respiratoire pour chaque opérateur ;
- l'utilisation d'un système de détection du gaz.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

- À l'embauchage, éviter d'exposer les personnes présentant des affections respiratoires, neurologiques ou oculaires chroniques.
- Lors des examens ultérieurs, étudier ces diverses fonctions ; rechercher en particulier tout signe traduisant un effet irritant sur les muqueuses (oculaire et respiratoire) ou des troubles digestifs. En fonction des effets constatés, une radiographie pulmonaire ou des épreuves fonctionnelles respiratoires pourront être demandées.
- En cas d'inhalation, faire évacuer immédiatement la victime de la zone polluée : les secouristes devront se mettre eux-mêmes à l'abri de tout risque d'intoxication (possibilité d'intoxications collectives mortelles) et d'explosion. Maintenir la victime au repos et en position latérale de sécurité si elle est inconsciente. Transférer en milieu hospitalier, par ambulance médicalisée, pour surveillance et traitement symptomatique.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau et consulter un ophtalmologiste.

BIBLIOGRAPHIE

1. Hydrogen sulfide - Fiche n° 313. In : base de données de sécurité CHE-MINFO. Hamilton, Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité (CCHS), 1994.
2. Fiche de données de sécurité n° 037 - Sulfure d'hydrogène. Paris : L'Air liquide ; 1990.
3. Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, 3th ed. Vol. 22. New York : Wiley Interscience ; 1983 : 114-122.
4. Encyclopédie des gaz - L'Air liquide. New York : Elsevier ; 1976 : 933-940.
5. Matheson gas data book, 6th ed. Secausus : Matheson Gas Products ; 1980 : 408-415.
6. Hydrogène sulfuré. Fiche 014. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2004 (<http://www.inrs.fr/metropol/>).
7. Hydrogen Sulfide. Method 1008. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2006 (<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html>).
8. Beauchamp RO et al. - A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. *CRC Critical Reviews in Toxicology*. 1984 ; 13 (1) : 25-97.
9. NIOSH Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to hydrogen sulfide. Cincinnati : DEHW (NIOSH) : 1977 : 149 p.
10. Environmental Health Criteria n° 19 - Hydrogen sulfide. Genève : OMS ; 1981 : 49 p.
11. Saillenfait AM, Bonnet P, De Ceaurriz J - Effects of inhalation exposure to carbon disulfide and its combination with hydrogen sulfide on embryonal and fetal development in rats. *Toxicology Letters*. 1989 ; 48 : 57-66.
12. Jappinen R, Tenhunen R - Sulphide poisoning : blood sulphide concentration and changes in haem metabolism. *British Journal of Industrial Medicine*. 1990 ; 47 : 283-285.
13. Savolainen H - Mécanismes de la toxicité de l'hydrogène sulfuré. Communication présentée au VII^e Symposium international sur la santé au travail dans la production de fibres artificielles organiques. Cahiers de Notes Documentaires. 1990 ; 139 : 453-455.
14. Schwander D - Œdème pulmonaire toxique après inhalation d'hydrogène sulfuré. *Cahiers d'Asthésiologie*. 1972 ; 20 (7) : 785-792.
15. Larcan A et al. - Intoxication collective gravissime par l'hydrogène sulfuré dans une tannerie. *Archives des Maladies Professionnelles*. 1963 ; 24 (6) : 550-553.
16. Ellenhorn MJ, Barceloux DG - Medical Toxicology. Diagnosis and treatments of human poisoning. New York : Elsevier ; 1988 : 836-840.
17. Glass DC - A review of the health effects of hydrogen sulphide exposure. *Annals of Occupational Hygiene*. 1990 ; 34 (3) : 323-327.
18. Jappinen R et al. - Exposure to hydrogen sulphide and respiratory function. *British Journal of Industrial Medicine*. 1990 ; 47 (2) : 824-828.
19. Hydrogen Sulfide. Method ID-141. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2006 (<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html>).
20. Hydrogen sulfide. Method 6013. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 1994 (<http://www.cdc.gov/niosh/nmam>).
21. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS ; 2008.



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr