

Sulfure d'hydrogène

Fiche toxicologique n°32

Généralités

Edition _____ 2014

Formule :

H₂S

Substance(s)

Formule Chimique	Détails	
H ₂ S	Nom	Sulfure d'hydrogène
	Numéro CAS	7783-06-4
	Numéro CE	231-977-3
	Numéro index	016-001-00-4
	Synonymes	Hydrogène sulfuré



SULFURE D'HYDROGÈNE

Danger

- H220 - Gaz extrêmement inflammable
- H330 - Mortel par inhalation
- H400 - 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 l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour la mention de danger H 330, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

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 sulfurés.

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 viscosité ;

- tanneries ;
- travaux dans les fosses d'aisance, les égouts et les stations d'épuration, en particulier lors de traitements en milieu acide.

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.

Le point triple du sulfure d'hydrogène est - 85,5 °C.

Le poids spécifique du liquide est de 0,960 g/L à 60 °C et 1737 kPa (pression saturante).

Nom Substance	Détails	
Sulfure d'hydrogène	N° CAS	7783-06-4
	Etat Physique	Gaz
	Masse molaire	34,08
	Point d'ébullition	- 60 °C
	Densité gaz / vapeur	1,19
	Pression de vapeur	1 780 kPa à 20 °C
	Point critique	100,4 °C à 9 010 kPa
	Température d'auto-inflammation	260 °C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	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.

Réipients 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 valeurs limites d'exposition professionnelle **contraignantes** dans l'air des lieux de travail ont été établies en France pour le sulfure d'hydrogène (art. R. 4412-149 du Code du travail)

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Sulfure d'hydrogène	France (VLEP contraignante)	5	7	10	14
Sulfure d'hydrogène	États-Unis (ACGIH)	1	1,4	5	7
Sulfure d'hydrogène	Allemagne (Valeur MAK)	5	7,1	-	-

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 humidifié juste avant le prélèvement (pour stabiliser l'hygrométrie) et de deux filtres en fibre de quartz imprégnés d'acétate de cadmium : désorption du sulfure de cadmium formé sur les filtres 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 conversion du sulfure en sulfate à l'aide de peroxyde d'hydrogène. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [7].
- 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'ammoniac et de peroxyde d'hydrogène. Analyse du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [19].
- L'utilisation d'un tube réactif colorimétrique (le tube passif GASTEC (Hydrogen sulphide n°4D par exemple) est possible en toute première approche, mais n'assure ni la sélectivité ni la précision nécessaires à une comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle.

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

Toxicocinétique - Métabolisme

[8, 12, 13]

Le sulfure d'hydrogène est bien absorbé par voie respiratoire et très peu par voie cutanée. Il est rapidement distribué dans les principaux organes, il induit une hypoxie cellulaire. Il est éliminé par les reins et le tube digestif après métabolisation notamment en thiosulfates.

Chez l'animal

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 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 thiosulfates, 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 caustique, responsable de l'effet irritant.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[8 à 10]

L'intoxication par inhalation se traduit par une irritation des muqueuses oculaire et respiratoire, des effets sur le système nerveux central (coma, convulsions parfois mortels) ainsi que des troubles respiratoires et cardiaques. Il produit des lésions cellulaires au niveau de la cornée, du cortex cérébral, des poumons et du foie.

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 1 000 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 1200 ppm ;
- d'effets systémiques : neurologiques centraux (excitation, convulsions, tremblements puis, après une exposition de plusieurs heures à 700 ppm ou immédiatement à 1800 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 (1700 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 1300 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'exposition répétée provoque des effets variables selon les espèces. Les lésions atteignent la muqueuse nasale, le cerveau, la thyroïde et des modifications enzymatiques sont notées dans le foie, les poumons, le cœur et les reins.

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]

Le sulfure d'hydrogène n'a pas été correctement évalué au plan de la génotoxicité.

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 cancérigènes

[8]

Le sulfure d'hydrogène n'a pas été correctement évalué au plan de la cancérigénicité.

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 cancérigène ; cependant, le faible taux de survie des animaux ne permet pas de conclure.

Effets sur la reproduction

[11]

Une étude montre un effet fœtotoxique sans toxicité maternelle du sulfure d'hydrogène.

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

Toxicité sur l'Homme

L'exposition aiguë est responsable de troubles variables selon le niveau d'exposition, les signes vont de l'irritation des muqueuses oculaire et respiratoire à l'œdème pulmonaire parfois retardé accompagné de troubles neurologiques (céphalée, coma, convulsion) et du rythme cardiaque. Ces effets, lorsqu'ils n'entraînent pas le décès, peuvent laisser des séquelles neurologiques. Les effets chroniques ne sont pas spécifiques, il s'agit d'effets irritants (conjonctivite, œdème cornéen, rhinite, bronchite, dermatite), de troubles digestifs et neurologiques plus ou moins sévères.

Toxicité 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 1000 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 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.

En fin d'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 : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 3^e trimestre 2014

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", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

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.

Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-57 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.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Article R. 4412-149 du Code du travail : Décret n° 2012-746 du 9 mai 2012.

Maladies à caractère professionnel

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

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et 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.

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.

Classification et étiquetage

- a) **substance** sulfure d'hydrogène :

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 système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du sulfure d'hydrogène, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE) figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :

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

(* Cette classification est considérée comme une classification minimale ; La classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimale

- selon la directive 67/548/CEE
 - Extrêmement inflammable ; R 12
 - Très toxique ; R 26
 - Dangereux pour l'environnement ; R 50.

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

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

Protection de la population

- Article L. 1342-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (article R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. Réglementation) ;
 - cession réglementée (articles R. 5132-58 et 5132-59).

Protection de l'environnement

- **Installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) :**

Les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour savoir si une installation est concernée, se référer à la nomenclature ICPE en vigueur ; le ministère chargé de l'environnement édite une brochure téléchargeable et mise à jour à chaque modification (www.installationsclassées.developpement-durable.gouv.fr/La-nomenclature-des-installations.html).

Pour plus d'information, consulter le ministère ou ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur au 1er janvier 2011 (www.developpement-durable.gouv.fr/-Transport-des-marchandises-.html).

Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

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.

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 [20].
- 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.

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 (www.inrs.fr/metropol/).
- 7 | Hydrogen Sulfide. Method 1008. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2006 (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 6013. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed. NIOSH, 1994 (www.cdc.gov/niosh/nmam)

20 | Cuves et réservoirs. Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008.

Auteurs

N. Bonnard, T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, M. Reynier, S. Robert, O. Schneider

Historique des révisions

1 ^{re} édition	1997
2 ^e édition (mise à jour partielle)	2009
3 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Valeurs limites d'exposition professionnelle■ Réglementation	2014
4 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Corrections valeurs limites d'exposition professionnelle	2016