

→ A. Peltier, Département
Métrologie des polluants, Centre
de recherche de l'INRS-Lorraine,
Nancy

Utilisation de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires de chimie

Prévention des risques

→ A. Peltier, Département
Métrologie des polluants, Centre
de recherche de l'INRS-Lorraine,
Nancy

Utilisation de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires de chimie

Prévention des risques

USE OF HYDROFLUORIC ACID IN CHEMICAL LABORATORIES

OCCUPATIONAL RISK PREVENTION

The use of strong acids is widespread in laboratories and their corrosive properties are well documented. Hydrofluoric acid is a special case because the burns it causes, made more critical by its affinity for blood calcium, require immediate medical care in order to prevent possibly drastic consequences. This account of its effects is aimed at all laboratory users of hydrofluoric acid.

● hydrofluoric acid ● laboratory
● toxicity ● occupational risk
● first aid

L'utilisation des acides forts est très répandue dans les laboratoires et leurs propriétés corrosives sont bien connues. Le cas de l'acide fluorhydrique est particulier car les brûlures qu'il occasionne, aggravées par sa grande affinité pour le calcium sanguin, imposent des mesures thérapeutiques immédiates, afin d'éviter des conséquences qui peuvent être dramatiques. La présente mise au point est destinée à tous les utilisateurs en laboratoire (techniciens, ...) concernés par la mise en œuvre de cet acide.

● acide fluorhydrique ● laboratoire ● toxicité ● mesure de prévention ● premiers soins

Le récent article « Manipulations dans les laboratoires de chimie - Risques et prévention », publié par l'INRS [1], présente l'ensemble des mesures de prévention à appliquer dans le cadre des activités des laboratoires de chimie où les propriétés corrosives des acides et des bases notamment, sont bien connues.

Parmi les acides, deux d'entre eux peuvent donner lieu à des accidents graves du fait de leur affinité pour le calcium sanguin : il s'agit de l'acide fluorhydrique et de l'acide oxalique (purs ou dilués). Ce dernier est d'un usage moins fréquent au laboratoire, alors que l'on connaît de multiples applications de l'acide fluorhydrique en solution, en chimie analytique et dans l'industrie.

Il nous a semblé opportun de proposer un rappel de la prévention des risques par contact avec cet acide et celui des premiers soins à entreprendre en cas d'accident.

1. Propriétés physico-chimiques

1.1. Propriétés physiques [2]

Le fluorure d'hydrogène est liquide au-dessous de 200 °C, volatil, d'odeur irritante, fumant à l'air. Il est très soluble dans l'eau.

1.2. Propriétés chimiques [2]

Caractéristiques physiques :

Masse molaire :	20,01
Point de fusion :	- 83,40 °C
Point d'ébullition (à la pression atmosphérique) :	+ 19,50 °C
Densité à 0 °C :	1,002
Densité de vapeur/air :	0,7

Le fluorure d'hydrogène est un composé stable à pouvoir réactif élevé, polymérisant facilement. Il est l'un des acides minéraux les plus forts.

Il réagit vivement avec l'eau. En présence d'humidité, ses vapeurs produisent d'abondantes fumées blanches. Il attaque la silice et les silicates (donc le verre) ; au cours de cette réaction, il se forme de l'hexafluorosilicate d'hydrogène, très volatil et corrosif.

En absence d'eau, il n'attaque ni l'acier, ni le nickel, l'aluminium ou le cuivre. En revanche, ses solutions aqueuses attaquent la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène (réaction très violente avec les alcalins et les alcalinoterreux) ; seuls le platine, l'or, l'argent, le mercure ne sont pas attaqués. Les polymères fluorés résistent bien à l'action du fluorure d'hydrogène (téflons). Le polyéthylène et le polystyrène ne résistent qu'aux solutions aqueuses diluées. L'acide réagit violemment avec les bases fortes anhydres ou en solutions concentrées.

1.3. Récipients de stockage [2, 3]

Compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, l'acide fluorhydrique ne peut en aucun cas être conservé dans des récipients en verre. L'acier pourra convenir pour l'acide anhydre ou en solution à plus de 70 % de fluorure d'hydrogène ; pour les teneurs inférieures à 70 %, on utilisera des récipients en bronze d'aluminium, plomb, ou matériaux à base de résines synthétiques, polyéthylène (dans ce dernier cas, le National Safety Council préconise des teneurs inférieures à 52 % [3]).

2. Risques toxiques

2.1. Risques liés aux acides corrosifs en général

A forte concentration, ils entraînent tous des lésions pénétrantes.

Le tableau I dresse la liste des acides et apparentés, avec leurs effets corrosifs et pulmonaires à la normalité [4].

Dans cette série, l'acide oxalique et l'acide fluorhydrique sont considérés à part, du fait de la complexation du calcium sérique qu'ils entraînent lors de leur contact avec l'organisme.

Effets locaux des acides corrosifs

Tous entraînent des brûlures cutanées sévères, puis des escarres nécrotiques de guérison lente.

Au niveau de l'œil, tous peuvent provoquer des ulcérations cornéennes qui cicatrisent en laissant des taies. La cécité est possible lors de projections abondantes (vitriol).

Inhalation des acides corrosifs

Pour tous, le profil des atteintes graves est le même : détresse respiratoire avec œdème pulmonaire, cyanose et anoxie. Des hémoptysies et une dyspnée peuvent persister plusieurs jours (notamment dans le cas d'une exposition aux vapeurs nitreuses).

Ingestion des acides corrosifs

Les douleurs de la bouche, du pharynx et du tube digestif peuvent être immédiates. Des diarrhées avec vomissements sanglants et état de choc peuvent survenir. Si le sujet survit, des complications graves sont à craindre dans les jours qui suivent l'ingestion.

2.2. Cas particulier de l'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique forme dans les tissus de l'organisme de nombreux sels parmi lesquels seuls le fluorure de calcium et le fluorure de magnésium sont relativement insolubles et stables, les autres étant solubles et dissociables, libérant l'ion fluor qui reste disponible pour poursuivre son action chimique sur les tissus. Très diffusible, l'ion fluor traverse la peau, les tissus sous-jacents, puis les couches profondes en provoquant la nécrose par liquéfaction et même la corrosion des os.

Du point de vue métabolique, son avidité pour le calcium entraîne des hypocalcémies parfois gravissimes (état de choc, voire décès). La rapidité d'intervention, lors d'un contact avec l'acide, est parfois contrariée du fait du caractère douloureux des brûlures qui n'apparaît qu'après un certain temps (de 30 min à quelques heures parfois, selon la dilution de la solution).

La pénétration de l'acide est rapide tant qu'il n'est pas neutralisé et surtout, dès qu'il a franchi l'épiderme et le derme : la nécrose est alors inévitable et nécessite la dissection des tissus. C'est pourquoi l'urgence des soins en cas de contact cutané avec cet acide est primordiale.

Le risque d'absorption accidentelle par la bouche est particulièrement grave, les brûlures digestives locales se compliquant d'un risque général du fait du piégeage du calcium sanguin.

3. Premiers secours [5 à 11]

3.1. En cas de projection dans les yeux [7, 10]

Les *Documents pour le Médecin du Travail* ont diffusé en 1986 une fiche d'atelier concernant la prévention et le traitement d'urgence en entreprise des risques dus à l'acide fluorhydrique [7].

Les soins préconisés en 1983 par P. Mc Culley et coll. (Etats-Unis [10]), après étude expérimentale sur animal des brûlures oculaires par HF, se retrouvent dans cette fiche, à savoir :

- lavage immédiat de l'œil atteint, paupières écartées, durant 15 min à grande eau ;
- pas de collyre, mais éventuellement un soluté isotonique aux larmes ;
- adresser le brûlé immédiatement à l'hôpital le plus proche (urgences ou ophtalmologie) en précisant la nature de l'agent chimique responsable de la brûlure.

3.2. En cas de projection sur la peau [5, 7 à 9, 11]

Un document paru en 1985, aux Etats-Unis (W.M. Bracken et coll. [11]), fait état d'une expérimentation sur animaux au cours de laquelle on a comparé l'évolution de brûlures cutanées expérimentales à l'acide fluorhydrique à 70 %, après différents traitements mettant en œuvre des sels d'ammonium quaternaire, de la magnésie ou du sulfate de magnésium entre autres et surtout du gluconate de calcium.

D'après ces auteurs, il s'avère que seul le gluconate de calcium a un rôle protecteur indéniable contre l'extension des lésions et ce, de manière durable.

Les conclusions de cette expérimentation se retrouvent dans les protocoles de soins décrits dans la littérature [5, 7, 9] :

- en cas de contact cutané avec HF, il faut en priorité enlever les vêtements souillés et laver à grande eau pendant 15 min au moins. Cette étape est essentielle ;

- en cas d'atteinte corporelle jugée importante (plus de 20 cm²), on pourra pendant ce lavage prévenir l'hôpital le plus proche (SAMU ou pompiers en zone rurale) ;

- appliquer ensuite sur la brûlure un gel au gluconate de calcium à 2,5 % jusqu'à disparition de la douleur ;

- on peut également faire des applications glacées de solution d'ammonium quaternaire pour calmer la douleur et désinfecter la brûlure ;

- si la superficie de la brûlure excède 20 cm², donner des comprimés ou ampoules buvables au gluconate de calcium ;

- le salarié sera adressé à une consultation hospitalière proche, même pour une brûlure encore indolore (prévoir l'accompagnement par un secouriste et le transfert en ambulance si nécessaire). Préciser, à l'accueil du salarié, la nature de l'acide à l'origine de la brûlure.

3.3. En cas d'inhalation de vapeurs

Après avoir retiré le salarié de l'atmosphère polluée, prévoir une hospitalisation (ambulance avec assistance respiratoire ou SAMU), éventuellement prendre contact avec le centre antipoison.

3.4. En cas d'absorption accidentelle par la bouche

- Ne pas faire vomir.
- Prévenir le SAMU ou les pompiers pour une hospitalisation rapide.

- Ne rien boire sauf en cas d'attente (long trajet) ; prévoir la prise de calcium à 5 % dans de l'eau (ampoules, comprimés).

- Si l'intoxiqué est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité, surveiller le pouls et la respiration.

4. Expérience des laboratoires de chimie

Dans plusieurs laboratoires de l'INRS et des Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM), on utilise couramment des solutions d'acide fluorhydrique pour minéraliser les prélèvements d'atmosphères effectués sur filtres en fibres de quartz (silice ultra-pure). En prévision de brûlures cutanées potentielles, les lavages fréquents des mains et avant-bras sont préconisés (les gants en latex sont perméables à l'acide après contact prolongé). A titre curatif, des pots de gel épais à 2,5 % en gluconate de calcium sont réservés au réfrigérateur et d'autres disposés dans les locaux d'analyses (cf. annexe I). Le stock est renouvelé annuellement dès la limite de validité des produits.

De plus, il est conseillé à chaque technicien concerné par ce risque, d'avoir à son domicile un pot de gel au gluconate afin de traiter toute manifestation douloureuse cutanée survenant après les heures de travail.

Ces mesures, d'un coût modique pour le laboratoire, sont en pratique depuis plus de quinze ans sans qu'aucune brûlure n'ait donné lieu à davantage qu'un incident résolu rapidement. Depuis 1998, des lave-œil spéciaux contenant de l'hexafluorine ont été déposés dans les laboratoires de l'INRS. Cet équipement a été complété fin 1999 par des douches autonomes portables à l'hexafluorine qui viennent d'être mises sur le marché (annexe I).

Ces soins de première urgence sont bien évidemment assortis des mesures de prévention technique présentées dans cette note et qui sont en application permanente dans les laboratoires.

TABLEAU I

EFFETS CORROSIFS ET PULMONAIRES DES ACIDES* - CORROSIVE AND PULMONARY EFFECTS OF ACIDS

Acides et apparentés à la normalité	Effets corrosifs	Effets pulmonaires
Acide acétique	2	2
Anhydride acétique	2	2
Acide bromhydrique	4	4
Acide chlorhydrique	4	4
Acide chlorosulfonique	4	4
Acide formique	2	1
Acide iodhydrique	4	4
Acide lactique	2	1
Acide nitrique	4	4
Acide osmique	4	4
Acide peracétique	4	1
Acide perchlorique	4	2
Acide phosphorique	4	1
Acide sulfureux	4	4
Acide sulfurique	4	4
Acide tartrique	2	1
Acide trichloracétique	4	4
Anhydride acétique	3	3
Anhydride chlorique	4	4
Anhydride maléique	2	1
Anhydride sulfureux	4	4
Anhydride sulfurique	4	4

(*) 1 : Irritation modérée.
2 : Irritation prononcée.
3 : Destruction tissulaire superficielle.
4 : Destruction tissulaire complète.

5. Prévention

Elle passe par l'information des usagers : l'acide fluorhydrique est un acide corrosif, son utilisation comporte les mêmes risques que tous les acides énumérés au tableau I avec, en plus, une affinité pour le calcium sérique. De plus, la douleur ressentie de façon immédiate avec d'autres agents corrosifs purs ou dilués, peut apparaître tardivement lors d'une atteinte.

5.1. Prévention technique

- Stockage de faibles quantités (quelques litres de solution au plus), dans un local ventilé adéquat, en récipient inerte (pas de verre) [2, 3].

- Douches et robinets à grand débit, fontaines oculaires obligatoires près du poste.

- Protection individuelle obligatoire : lunettes étanches, gants à manchette résistants à HF, bottes, tablier en PVC.

- Manipulations sous hotte (sorbonne) bien ventilée, derrière un écran. La hotte sera prévue en matériau compatible avec l'utilisation d'HF (pas de vitres en verre), utiliser de faibles quantités à la fois.

- Ne pas fumer pendant les manipulations.

- Aucun travail ne devrait être accompli à mains nues, même avec des solutions très diluées.

5.2. Prévention médicale

Elle est définie par le médecin du travail. On peut insister sur la nécessité de former des secouristes dans toutes les entreprises où l'acide fluorhydrique est d'usage courant.

On affichera en clair les numéros de téléphone indispensables : SAMU, pompiers, centre antipoison.

La boîte à pharmacie sera approvisionnée en :

- gluconate de calcium en solutions injectable et buvable (renouveler en fonction des dates de péremption) ;

- comprimés de calcium ;

- pots de gel au gluconate de calcium à 2,5 %. Prévoir un stockage sur le lieu potentiel des accidents (cf. annexe I) ;

- lave-œil à l'hexafluorure individuels, placés en évidence dans les laboratoires à risque et renouvelés en fonction des dates de péremption (cf. annexe I).

6. Réglementation - étiquetage

La fiche toxicologique INRS n° 6 rend compte de tous les textes ayant trait à l'hygiène et à la sécurité du travail en présence d'acide fluorhydrique [2].

Dans le cadre de la prévention des accidents par contact cutanéomuqueux avec cet acide, on retiendra surtout les textes ayant trait à l'étiquetage, à la protection de l'environnement et de la population.

6.1. Etiquetage

■ Du fluorure d'hydrogène pur.

L'arrêté du 20 avril 1994 (*J.O.* du 8 mai 1994) qui prévoit les étiquettes comportant les mentions **Très Toxique** et **Corrosif**, ainsi que les phrases de risques : R 26/27/28-35 et les conseils de prudence [2].

■ Des solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène à 0,1 % et plus.

L'arrêté du 20 avril 1994 (*J.O.* du 8 mai 1994) avec les mentions :

- pour des concentrations $\geq 7\%$: **Très Toxique, Corrosif** ; phrases de risques : R 26/27/28-35 ;

- pour des concentrations comprises entre 1 et 7 % : **Toxique, Corrosif** ; phrases de risques : R 23/24/25-34 ;

- pour des concentrations comprises entre 0,1 et 1 % : **Nocif** ; phrases de risques : R 20/21/22-36.

■ Des préparations autres que les solutions aqueuses visées ci-dessus et contenant du fluorure d'hydrogène.

Arrêté du 21 février 1990 modifié (*J.O.* du 24 mars 1990) ; des limites de concentration sont fixées à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994.

6.2. Protection de l'environnement

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

- n° 1110, fabrication ;

- n° 1111, emploi ou stockage ;

- arrêté du 26 septembre 1985 modifié relatif aux ateliers de traitements de surface ;

- arrêté du 31 mars 1980 concernant les installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion ;

- arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1^{er} mars 1993 modifiés relatifs aux rejets.

6.3. Protection de la population

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la Santé publique) et circulaire du 2 septembre 1990 (*J.O.* du 13 octobre 1990).

CONCLUSION

L'utilisation des acides forts est très répandue dans les laboratoires et leurs propriétés corrosives sont bien connues. Le cas de l'acide fluorhydrique est particulier car les brûlures qu'il occasionne, aggravées par sa grande affinité pour le calcium sanguin, imposent des mesures thérapeutiques immédiates, afin d'éviter des conséquences qui peuvent être dramatiques.

La présente mise au point est destinée à tous les techniciens de laboratoire concernés par la mise en œuvre de cet acide.

BIBLIOGRAPHIE

1. Manipulations dans les laboratoires de chimies. Risques et prévention. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1998, 173, pp. 429-444.
2. Fiche Toxicologique n° 6 - Fluorure d'hydrogène et solutions aqueuses. *Paris, INRS, FT 6, 1997, 6 p.*
3. Hydrofluoric Acid (Aqueous) - *National Safety Council, Data Sheet I, 459, Rev. 1986.*
4. FREJAVILLE J.P., BOURDON R., CHRISTOFOROV B. et coll. - Toxicologie Clinique et Analytique. *Paris, Flammarion Médecine - Sciences, pp. 513-515.*
5. MAS P., DESCHAMPS F. - Risques professionnels et acide fluorhydrique : mise au point. *Sécurité et Médecine du Travail*, 1993, 101, pp. 25-27.
6. LE BACLE C. - Traitement externe des brûlures cutanées dues à l'acide fluorhydrique. *Archives des Maladies Professionnelles*, 1991, T.52, 6, pp. 446-449.
7. CACHON M., CHAMARD M., CHARMETTANT G. et coll. - Prévention et traitement d'urgence des risques toxiques aigus en entreprise : mise au point de fiches conseils. *Documents pour le Médecin du Travail*, 1986, 26, pp. 131-136.
8. TEPPERMAN P.B. - Fatality Due to Acute Systemic Fluoride Poisoning Following a Hydrofluoric Acid Skin Burn - *Journal of Occupational Medicine*, 1980, 22, 10, pp. 691-692.
9. DEVELAY P., LEVERGE R., CURTES J.P. - Utilisation d'un gel au gluconate de calcium dans le traitement des brûlures cutanées par l'acide fluorhydrique. *Pharmacie clinique*, 1983, 2, pp. 115-122.
10. Mc CULLEY J.P., WHITING D.W., PETITT M.G. et coll. - Hydrofluoric acid burns of the eye. *Journal of Occupational Medicine*, 1983, 25, 6, pp. 447-450.
11. BRACKEN W.M., CUPPAGE F., Mc LAURY R.L. et coll. - Comparative effectiveness of topical treatments for hydrofluoric acid burns. *Journal of Occupational Medicine*, 1985, 27, 10, pp. 733-739.

ANNEXE I

Fournisseurs de gel au gluconate de calcium à 2,5 %

Pharmacie centrale des hôpitaux de Paris
7, rue du Fer-à-Moulin
75005 Paris
(tube de 20 g - conservation 30 mois)

Pharmacie Bénard « Sécurimed »
28, rue Blanqui
BP 49
59411 Coudekerque Branche cedex
Tél. 03 28 64 75 45
(pots de 45 g - conservation 12 mois)

Fournisseurs d'hexafluorure pour lavage des yeux et de douches autonomes portables

Securimed
28, rue Blanqui
BP 49
59411 Coudekerque Branche cedex
Tél. 03 28 64 75 45

Prevor
Moulin de Verville
95760 Valmondois
Moulin de Verville
Tél. 01 34 08 96 96

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ - 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris cedex 14

Tiré à part de Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail, 1^{er} trimestre 2000, n° 178 - ND 2122 - 1 200 ex.
N° CPPAP 804/AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.-L. MARIÉ. ISSN 0007-9952 - ISBN 2-7389-0848-9