

Sulfure d'hydrogène

Fiche toxicologique n°32 - Edition Février 2024

Généralités

Substance(s)

Nom	Détails	
Sulfure d'hydrogène	Famille chimique	Composés inorganiques du soufre
	Numéro CAS	7783-06-4
	Numéro CE	231-977-3
	Numéro index	016-001-00-4
	Synonymes	Hydrogène sulfuré

Etiquette



SULFURE D'HYDROGENE

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. Cet étiquetage harmonisé et la classification associée sont d'application obligatoire. Cette classification harmonisée doit être complétée le cas échéant par le metteur sur le marché (autoclassification) et la substance étiquetée en conséquence (cf. § "Classification et étiquetage" du chapitre "Réglementation").

Lorsqu'ils sont mis sur le marché, les gaz doivent être classés comme « gaz sous pression » dans l'un des groupes suivants : « gaz comprimé », « gaz liquéfié », « gaz liquéfié réfrigéré » ou « gaz dissous ». L'affectation dans un groupe dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et, par conséquent, doit s'effectuer au cas par cas (Note U).

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 lors :

- du captage et épuration du gaz naturel ;

- du raffinage et cracking de pétroles riches en soufre ;
- de la vulcanisation du caoutchouc ;
- de la fabrication de la viscosse ;
- des tanneries ;
- des 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 (3,98 g/L 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	Formule	H₂S
	N° CAS	7783-06-4
	Etat Physique	Gaz
	Aspect	Incolore
	Masse molaire	34,08 g/mol
	Point de fusion	- 86 °C
	Point d'ébullition	- 60 °C
	Densité gaz / vapeur	1,19
	Pression de vapeur	1780 kPa à 20 °C
	Point critique	100,4 °C à 9 010 kPa
	Viscosité	0,0128 mPa à 25 °C
	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, tel que du dioxyde de soufre. C'est un composé réducteur qui peut réagir dangereusement (risque d'inflammation spontanée et d'explosion) avec les agents oxydants.

Le sulfure d'hydrogène est à l'origine de réactions qui peuvent être violentes jusqu'à l'explosion notamment lorsqu'il réagit avec le pentafluorure de brome, le trifluorure de chlore, l'iode d'azote, le trichlorure d'azote, le difluorure d'oxygène, le chlorure de benzènediazonium.

Il peut réagir violemment (explosion) avec un mélange cuivre-oxygène. Une explosion peut survenir quand il est chauffé avec le fluorure de perchlore (au-dessus de 100°C) et avec l'oxygène (au-dessus de 280 °C).

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.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP)

[6]

Des VLEP dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le sulfure d'hydrogène.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m ³)	VLEP CT (ppm)	VLEP CT (mg/m ³)
-----------	------	---------------	------------------------------	---------------	------------------------------

Sulfure d'hydrogène	France (VLEP réglementaire contraignante - 2012)	5	7	10	14
Sulfure d'hydrogène	États-Unis (ACGIH - 2010)	1	1,4	5	7
Sulfure d'hydrogène	Allemagne (Valeur MAK)	5	7,1	10	14

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

- Prélèvement par pompage de l'air au travers d'une cassette contenant 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 par percolation d'une solution de dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1,4-phénylène diamine en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Dosage du bleu de méthylène formé par spectrophotométrie [7].
- Prélèvement par pompage de l'air au travers d'un dispositif combiné comprenant une cassette contenant un filtre 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. Dosage du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [8].
- Prélèvement par pompage de l'air au travers d'un dispositif combiné comprenant une cassette contenant un préfiltre en polymère fluoré (PTFE), suivi d'un tube rempli de deux plages de charbon actif. Extraction du sulfure et conversion en sulfate par un mélange d'ammoniaque et de peroxyde d'hydrogène. Dosage du sulfate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [9].
- L'utilisation d'un tube réactif colorimétrique 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.
- De nombreux appareils à lecture directe sont également commercialisés, avec affichage numérique et alarme. Ces appareils doivent être utilisés avec toutes les précautions requises pour s'assurer de la spécificité et de la justesse de leur réponse pour le sulfure d'hydrogène.

Incendie - Explosion

[10 à 12]

Le sulfure d'hydrogène est un gaz extrêmement inflammable, qui peut former des mélanges explosifs avec l'air dans des proportions allant de 4 % à 46 % en volume. De plus, 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 peuvent 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. De façon générale, l'eau peut être utilisée sous forme pulvérisée pour éteindre un feu largement développé ou pour refroidir les récipients exposés au feu.

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

[13 à 15]

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-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 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 minutes après l'exposition, peut refléter la gravité d'une intoxication.

Mode d'action

[13, 15]

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

[13, 16, 17]

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 hyperhémie 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

[13, 16]

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

[13]

Le sulfure d'hydrogène n'a pas été complètement 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 cancérogènes

[13]

Le sulfure d'hydrogène n'a pas été complètement évalué au plan de la cancérogénicité.

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

[18]

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^e au 20^e 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

[13, 16, 17, 19 à 23]

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

[13, 16, 17, 21 à 23]

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 : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : février 2024.

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 du ministère du travail 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.
- Articles R. 557-1-1 à R. 557-5-5 et R. 557-7-1 à R. 557-7-9 du Code de l'environnement (produits et équipements à risques).

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.

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.

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.

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 figurent dans l'annexe VI du règlement. La classification est :

- Gaz inflammables, catégorie 1 ; H220
- Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2 (*) ; H330
- Danger pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1 ; H400
- Gaz sous pression : H280 ou H281

Choix de la mention de danger H280 ou H281 : lorsqu'ils sont mis sur le marché, les gaz doivent être classés comme « gaz sous pression » dans l'un des groupes suivants : « gaz comprimé », « gaz liquéfié », « gaz liquéfié réfrigéré » ou « gaz dissous ». L'affectation dans un groupe dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et, par conséquent, doit s'effectuer au cas par cas (Note U).

(*) 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

Pour plus d'informations, se reporter au site de l'ECHA (<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals> et <https://echa.europa.eu/fr/regulations/clp/classification>).

b) **mélanges** contenant du sulfure d'hydrogène

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié.

Protection de la population

Se reporter aux règlements modifiés (CE) 1907/2006 (REACH) et (CE) 1272/2008 (CLP). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé de la santé.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement : les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour consulter des informations thématiques sur les installations classées, veuillez consulter le site (<https://aida.ineris.fr>) ou le ministère chargé de l'environnement et 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 autres à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (<https://unece.org/fr/about-adr>). 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, notamment lors des interventions en espace confiné.

Au point de vue technique

Information et formation des travailleurs

- Instruire le personnel** des risques présentés par la substance, des précautions à observer, des mesures d'hygiène à mettre en place ainsi que des mesures d'urgence à prendre en cas d'accident.
- Observer une **hygiène corporelle et vestimentaire** très stricte : lavage soigneux des mains (savon et eau) après manipulation et changement de vêtements de travail. Ces vêtements de travail sont fournis gratuitement, nettoyés et remplacés si besoin par l'entreprise. Ceux-ci sont rangés séparément des vêtements de ville. En aucun cas les salariés ne doivent quitter l'établissement avec leurs vêtements et leurs chaussures de travail.
- Ne pas **fumer, vapoter, boire** ou **manger** sur les lieux de travail.
- Lutte contre l'incendie** : former les opérateurs à la manipulation des moyens de première intervention (extincteurs, robinets d'incendie armés...).
- Former les opérateurs au risque lié aux **atmosphères explosives** (risque ATEX) [10].

Manipulation

- Réduire le nombre de contenants (bouteilles notamment) au minimum nécessaire permettant d'assurer le bon fonctionnement du poste de travail.
- **Réduire** le nombre de personnes exposées au sulfure d'hydrogène.
- **Éviter tout contact** de produit avec la **peau** et **les yeux**. **Éviter l'inhalation de gaz**. Effectuer en **système clos** toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une **aspiration** du gaz à la source d'émission, ainsi qu'une **ventilation** des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur [24].
- Le **flexible** utilisé pour raccorder le contenant doit être adapté au sulfure d'hydrogène, à la pression et comporter des câbles de retenues correctement fixés. Utiliser des équipements dont les matériaux sont compatibles et résistants au sulfure d'hydrogène.
- Éviter tout rejet atmosphérique de sulfure d'hydrogène.
- Manipuler les contenants avec soin pour prévenir les chocs.
- Utiliser les **bouteilles debout et attachées** afin d'éviter leur chute.
- Fermer le robinet du contenant à chaque arrêt prolongé du poste (un flexible n'est pas conçu pour rester de manière prolongée sous pression).
- Lors des déplacements de contenants, privilégier un **dispositif de transport approprié** (type chariot porte-bouteille) muni d'un système d'attache. Le robinet doit être fermé et surmonté de son chapeau de protection s'il existe.
- Faire évaluer **annuellement** l'exposition des salariés au sulfure d'hydrogène présent dans l'air par un **organisme accrédité, sauf dans le cas** où l'évaluation des risques conduit à un **risque faible** (§ Méthodes de détection et de détermination dans l'air).
- Procéder à un contrôle fréquent et régulier de la teneur de l'atmosphère en sulfure d'hydrogène ou mieux, à un contrôle permanent complété par un système d'alarme automatique. **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 [25].
- **Protéger** les contenants du soleil et des sources de chaleur.
- Ne jamais transvaser le sulfure d'hydrogène d'un contenant à un autre.
- Les équipements et installations conducteurs d'électricité utilisant ou étant à proximité de sulfure d'hydrogène doivent posséder des **liaisons équipotentielles** et être **mis à la terre**, afin d'évacuer toute accumulation de charges électrostatiques pouvant générer une source d'inflammation sous forme d'étincelles [26].
- Les opérations génératrices de sources d'inflammation (travaux par point chaud type soudage, découpage, meulage...) réalisées à proximité ou sur les équipements utilisant ou contenant du sulfure d'hydrogène doivent faire l'objet d'un **permis de feu** [27].
- Au besoin, les espaces dans lesquels le sulfure d'hydrogène est stocké et/ou manipulé doivent faire l'objet d'une **signalisation** [28].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du sulfure d'hydrogène sans prendre les précautions d'usage [29].

Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Leur choix dépend des conditions de travail et de l'évaluation des risques professionnels.

Les EPI ne doivent pas être source d'**électricité statique** (chaussures antistatiques, vêtements de protection et de travail dissipateurs de charges) [30, 31]. Une attention particulière sera apportée lors du **retrait des équipements** afin d'éviter toute contamination involontaire. Ces équipements seront éliminés en tant que déchets dangereux [32 à 35].

- Appareils de protection respiratoire : si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type B lors de la manipulation de la substance [36].
- Gants : le matériau préconisé pour un **contact prolongé** est le caoutchouc butyle. Certains matériaux sont à éviter : les caoutchoucs naturel, nitrile ou en néoprène ainsi que le poly(chlorure de vinyle [37, 38].
- Vêtements de protection : quand leur utilisation est nécessaire (en complément du vêtement de travail), leur choix dépend de l'**état physique** de la substance. **Seul le fabricant du vêtement** peut confirmer la protection effective d'un vêtement contre les dangers présentés par la substance. Dans le cas de vêtements réutilisables, il convient de **se conformer strictement à la notice du fabricant** [39].
- Lunettes de sécurité : la rubrique 8 « Contrôles de l'exposition / protection individuelle » de la FDS peut renseigner quant à la nature des protections oculaires pouvant être utilisées lors de la manipulation de la substance [40].

Stockage

- Stocker les contenants (bouteilles) de sulfure d'hydrogène **debout et attachés**, dans des locaux frais et sous ventilation mécanique permanente. Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes supérieures à 50 °C et de toute source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...). Dans tous les cas, il conviendra de se conformer aux préconisations du fabricant.
- Le stockage de sulfure d'hydrogène s'effectue habituellement sous forme de gaz liquéfié ; l'ogive de la bouteille est de couleur jaune [41]. Dans tous les cas, il convient de s'assurer auprès du fournisseur de la substance ou du matériau de stockage de la bonne compatibilité entre le matériau envisagé et la substance stockée.
- Ne pas entreposer avec des matières oxydantes, des substances comburantes ou tout produit chimique dangereux.
- Les contenants vides doivent être identifiés et stockés séparément. Ils doivent être évacués régulièrement par le fournisseur.
- **Fermer soigneusement** les contenants et ne pas laisser les flexibles sous pression. Surmonter le robinet de son chapeau de protection s'il existe.
- Mettre le matériel **électrique** et **non-électrique**, y compris l'**éclairage** et la **ventilation**, en conformité avec la réglementation concernant les atmosphères explosives.
- Mettre à disposition dans ou à proximité immédiate du local/zone de stockage des moyens d'extinction adaptés à l'ensemble des produits stockés.

Déchets

- Dans tous les cas, traiter les déchets, résidus ou bouteilles endommagées dans les conditions autorisées par la réglementation.

En cas d'urgence

- En cas de **fuite non enflammée**, fermer l'arrivée du gaz ; si la fuite ne peut être stoppée, interdire l'approche pour éviter tout risque d'inflammation (matériel électrique, feu nu...). Dans tous les cas, aérer la zone et évacuer le personnel en évitant la génération de sources d'inflammation.
- En cas de **fuite enflammée**, fermer l'arrivée du gaz si l'accès au robinet peut se faire sans risque ; si la fuite ne peut être stoppée, laisser brûler en refroidissant les bouteilles et les installations voisines exposées au feu à l'aide d'eau pulvérisée.
- Si des bouteilles de sulfure d'hydrogène sont **exposées à un incendie** (sans que le sulfure d'hydrogène ne brûle lui-même), refroidir les contenants à l'aide d'eau pulvérisée depuis une zone protégée.
- En cas d'**échauffement apparent d'une bouteille**, ne pas s'en approcher et arroser abondamment la bouteille avec de l'eau pulvérisée depuis une zone protégée.

- Prévoir des moyens de secours appropriés contre l'incendie, à proximité immédiate du dépôt.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes sont à prévoir à proximité et à l'extérieur des locaux pour les interventions d'urgence.
- Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

Au point de vue médical

■ Lors des visites initiale et périodiques

- Rechercher particulièrement lors de l'interrogatoire et l'examen clinique, des antécédents de pathologies respiratoires, neurologiques et cardiaques chroniques, des signes d'irritation des muqueuses oculaires et respiratoires, ainsi que des symptômes évocateurs d'une atteinte systémique (céphalées, vertiges, nausées, palpitations, dyspnée, douleurs thoraciques, etc.).
- L'examen clinique pourra être complété par la réalisation d'explorations fonctionnelles respiratoires (EFR), qui serviront de référence.
- La fréquence des examens médicaux et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction des données de l'examen clinique et de l'appréciation de l'importance de l'exposition.
- Déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement exposer au sulfure d'hydrogène.

Conduites à tenir en cas d'urgence

- **En cas de contact cutané**, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Si une irritation apparaît ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin. Tenir compte du risque associé d'inhalation en fonction des circonstances d'exposition, et appliquer la conduite à tenir correspondante le cas échéant.
- **En cas de projection oculaire**, rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées ; En cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Dans tous les cas consulter un ophtalmologiste, et le cas échéant signaler le port de lentilles. Tenir compte du risque associé d'inhalation en fonction des circonstances d'exposition, et appliquer la conduite à tenir correspondante le cas échéant.
- **En cas d'inhalation**, appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité de contact, les retirer avant le rinçage. Dans tous les cas consulter un ophtalmologiste, et le cas échéant signaler le port de lentilles. Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes). Prévenir du risque de survenue d'un œdème pulmonaire lésionnel dans les 48 heures suivant l'exposition et de la nécessité de consulter en cas d'apparition de symptômes respiratoires.

Bibliographie

- 1 | Hydrogen sulfide – In : Registration dossier, Echa (<https://echa.europa.eu/fr/home>).
- 2 | Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, 3th ed. Vol. 22. New York : Wiley Interscience ; 1983 : 114-122.
- 3 | Sulfure d'hydrogène. In : Base de données Gazfinder (<https://www.gazfinder.com/>).
- 4 | Hydrogen sulfide. In : Gestis Substance Database on hazardous substance. IFA (<https://gestis-database.dguv.de/>).
- 5 | Sulfure d'hydrogène. Base de données CarAtex. INRS (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/caratex.html>).
- 6 | Sulfure d'hydrogène. Base de données « Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) – Substances chimiques ». INRS (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/vlep.html>).
- 7 | Hydrogène sulfuré M-184. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2016 (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).
- 8 | Hydrogen Sulfide. Method 1008. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2006 (<https://www.osha.gov/chemicaldata/sampling-analytical-methods>).
- 9 | Hydrogen sulfide. Method 6013. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/nmam/>).
- 10 | Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives (ATEX) – Guide méthodologique. Brochure ED 945. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 11 | Evaluation du risque incendie dans l'entreprise. Guide méthodologique ED 970. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 12 | Les extincteurs d'incendie portatifs, mobiles et fixes. Brochure ED 6054. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 13 | Beauchamp RO et al. - A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. CRC Critical Reviews in Toxicology. 1984 ; 13 (1) : 25-97.
- 14 | NIOSH Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to hydrogen sulfide. Cincinnati : DEHW (NIOSH) : 1977 : 149 p.
- 15 | Environmental Health Criteria n° 19 - Hydrogen sulfide. Genève : OMS ; 1981 : 49 p.
- 16 | 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.
- 17 | Jappinen R, Tenhunen R - Sulphide poisoning : blood sulphide concentration and changes in haem metabolism. British Journal of Industrial Medicine. 1990 ; 47 : 283-285.
- 18 | 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.
- 19 | Schwander D - Œdème pulmonaire toxique après inhalation d'hydrogène sulfuré. Cahiers d'Asthésiologie. 1972 ; 20 (7) : 785-792.
- 20 | Larcan A et al. - Intoxication collective gravissime par l'hydrogène sulfuré dans une tannerie. Archives des Maladies Professionnelles. 1963 ; 24 (6) : 550-553.
- 21 | Ellenhorn MJ, Barceloux DG - Medical Toxicology. Diagnosis and treatments of human poisoning. New York : Elsevier ; 1988 : 836-840.
- 22 | Glass DC - A review of the health effects of hydrogen sulphide exposure. Annals of Occupational Hygiene. 1990 ; 34 (3) : 323-327.
- 23 | Jappinen R et al. - Exposure to hydrogen sulphide and respiratory function. British Journal of Industrial Medicine. 1990 ; 47 (2) : 824-828.
- 24 | Principes généraux de ventilation. Guide pratique de ventilation ED 695. INRS (<https://www.inrs.fr>).

- 25 | La détection des gaz et vapeurs dans l'atmosphère des locaux de travail. Brochure ED 894. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 26 | Phénomènes électrostatiques. Brochure ED 6354. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 27 | Le permis de feu. Brochure ED 6030. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 28 | Signalisation de santé et de sécurité au travail - Réglementation. Brochure ED 6293. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 29 | Cuves et réservoirs. Interventions à l'extérieur ou à l'intérieur des équipements fixes utilisés pour contenir ou véhiculer des produits gazeux, liquides ou solides. Recommandation CNAM R 435. Assurance Maladie, 2008 (https://www.ameli.fr/val-de-marne/entreprise/tableau_recommandations).
- 30 | Vêtements de travail et équipements de protection individuelle – Propriétés antistatiques et critère d'acceptabilité en zone ATEX. Note documentaire ND 2358. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 31 | EPI et vêtements de travail : mieux comprendre leurs caractéristiques antistatiques pour prévenir les risques d'explosion. Notes techniques NT33. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 32 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°1 : Décontamination sous la douche. Dépliant ED 6165. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 33 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°3 : Sans décontamination de la tenue. Dépliant ED 6167. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 34 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants à usage unique. Dépliant ED 6168. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 35 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants réutilisables. Dépliant ED 6169. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 36 | Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation. Brochure ED 6106. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 37 | Des gants contre le risque chimique. Fiche pratique de sécurité ED 112. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 38 | Forsberg K, Den Borre AV, Henry III N, Zeigler JP – Quick selection guide to chemical protective clothing. 7th ed. Hoboken : John Wiley & Sons ; 293 p.
- 39 | Quels vêtements de protection contre les risques chimiques. Fiche pratique de sécurité ED 127. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 40 | Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage - Choix et utilisation. Brochure ED 798. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 41 | Les bouteilles de gaz : identification, prévention lors du stockage et de l'utilisation. Brochure ED 6369. INRS (<https://www.inrs.fr>).

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
5 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none"> ■ Utilisations ■ Valeurs limites d'exposition professionnelle ■ Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle ■ Incendie - Explosion ■ Réglementation ■ Recommandations techniques et médicales ■ Bibliographie 	Février 2024