

Chlorure d'hydrogène (ou acide chlorhydrique) et solutions aqueuses

Fiche toxicologique n°13

Généralités

Edition _____ Février 2019

Formule :

HCl

Substance(s)

Nom	Détails
Acide chlorhydrique (solutions aqueuses)	Numéro CAS 7647-01-0
	Numéro CE 231-595-7
	Numéro index 017-002-01-X
Chlorure d'hydrogène	Numéro CAS 7647-01-0
	Numéro CE 231-595-7
	Numéro index 017-002-00-2

Etiquette


ACIDE CHLORHYDRIQUE (>= 25 %)

Danger

- H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
- H335 - Peut irriter les voies respiratoires

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
231-595-7

Numéro index : 017-002-00-2	Etiquetage selon le règlement CLP (CE n° 1272/2008)
CHLORURE D'HYDROGENE	 <p>Danger, H314, H331.</p>

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour la mention de danger H331, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

Utilisations

[1 à 4]

Le chlorure d'hydrogène anhydre et ses solutions aqueuses sont utilisés dans diverses industries (pharmaceutique, phytopharmaceutique, alimentaire, chimique, électronique, métallurgique, minière, pétrolière, industrie des polymères, des matières colorantes, du cuir, du textile...). Ils interviennent dans de nombreuses réactions en chimie organique et en chimie minérale.

Le chlorure d'hydrogène anhydre est, en particulier, un produit de base pour la fabrication de chlorures d'alkyles, de chlorure de vinyle, trichlorosilane, acide chlorosulfonique, produits pharmaceutiques, engrais et produits phytopharmaceutiques.

Le chlorure d'hydrogène en solution aqueuse (ou solution aqueuse d'acide chlorhydrique) est utilisé principalement dans les opérations de nettoyage et décapage des métaux, la production de chlorures minéraux, l'extraction et la purification de certains minerais, mais aussi comme agent de neutralisation, pour la récupération de métaux semi-précieux dans des catalyseurs usagés, le traitement de l'eau (régénération des résines échangeuses d'ions, fabrication de floculants).

Propriétés physiques

[1 à 5]

Le chlorure d'hydrogène anhydre est un gaz incolore, d'odeur âcre et irritante, facilement liquéfiable (sous pression atmosphérique, il se liquéfie entre - 94 et - 85 °C).

Il est très soluble dans l'eau : pour 100 g d'eau, 82,3 g de chlorure d'hydrogène à 0 °C, 67,3 g HCl à 30 °C ou 56,1 g HCl à 60 °C. La dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.

Il est également soluble dans de nombreux solvants organiques (méthanol, éthanol, propanol, oxyde de diéthyle, diméthylformamide, dioxane, tétrahydrofurane, acétate d'éthyle...).

Quelques caractéristiques physiques du chlorure d'hydrogène anhydre sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique sont commercialement disponibles à différentes concentrations.

Nom Substance	Détails	
Chlorure d'hydrogène anhydre	N° CAS	7647-01-0
	Etat Physique	Gaz
	Masse molaire	36,46
	Point de fusion	- 114,2 °C
	Point d'ébullition	- 84,9 °C
	Densité	1,045 g/cm³ à - 55 °C
	Densité gaz / vapeur	1,268
	Pression de vapeur	4 220 kPa à 20 °C
	Point critique	Pression : 8,3.10³ kPa
		Température : 51,5 °C

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 1,49 mg/m³.

Propriétés chimiques

[2, 4]

Le chlorure d'hydrogène anhydre est un gaz stable thermiquement. Il ne se dissocie en hydrogène et chlore qu'à température élevée : 0,10 % est dissocié à 600 °C, environ 5 % à 2 000 °C [2]. En contact avec l'air, il émet des fumées corrosives.

Le chlorure d'hydrogène (ou l'acide chlorhydrique) est un acide fort totalement dissocié en protons et ions chlorures dans l'eau.

Le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses peuvent être à l'origine de réactions dangereuses. Ils réagissent vigoureusement avec les oxydants en libérant du chlore ; la réaction avec les bases, exothermique, peut être violente.

Le chlorure d'hydrogène anhydre n'attaque pas les métaux usuels. Mais en présence d'humidité, il est corrosif pour la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène, gaz très inflammable et explosible.

Les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène sont stables. Les métaux, à l'exception de l'argent, de l'or, du platine, du tantale ou de certains alliages, sont attaqués par les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène avec formation d'hydrogène ; la réaction s'accompagne généralement d'un grand dégagement de chaleur.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

[17, 18]

Des valeurs limites d'exposition professionnelle dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le chlorure d'hydrogène.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m³)	VLEP CT (ppm)	VLEP CT (mg/m³)	Valeur Plafond /ppm
Chlorure d'hydrogène	France (VLEP contraignante - 2006)	-	-	5	7,6	-
Chlorure d'hydrogène	Union européenne (2000)	5	8	10	15	-
Chlorure d'hydrogène	États-Unis (ACGIH)	-	-	-	-	2
Chlorure d'hydrogène	Allemagne (valeurs MAK)	2	3	-	-	-

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

- Prélèvement à l'aide d'une cassette contenant un préfiltre-membrane en PTFE (de porosité <1 µm) pour piéger les aérosols particulaires solubles et un ou deux filtre(s) en fibre de quartz imprégné(s) de carbonate de sodium, pour retenir l'acide chlorhydrique gazeux ; Désorption de la membrane et du filtre dans l'eau ultra-pure ou l'éluant [37 à 40] ;

ou

- Prélèvement à l'aide d'une cassette contenant un préfiltre en fibre de quartz monté en série, mais séparé par un tampon en matériau inerte, avec un filtre en fibre de quartz imprégné de carbonate de sodium. Désorption à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate et hydrogénocarbonate de sodium [41].
- Dosage de l'acide chlorhydrique par chromatographie ionique ou par électrophorèse capillaire.

Nota : Ces méthodes ne permettent pas de discerner l'acide chlorhydrique, retenu sur le préfiltre sous forme d'un aérosol de gouttelettes, des autres composés chlorés particulaires solubles présents dans l'air. [37 à 41] Des interférences sont également possibles avec ces composés chlorés ou d'autres espèces particulières, l'oxyde de zinc par exemple. [41]

Incendie - Explosion

[34 à 36]

Le chlorure d'hydrogène est un composé non combustible.

Cependant, en présence d'eau, son action corrosive sur les principaux métaux usuels s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, source d'incendies ou d'explosions.

En cas d'incendie, différents agents d'extinction peuvent être utilisés : dioxyde de carbone, poudres sèches, eau pulvérisée avec ou sans additifs. Refroidir à l'aide d'eau pulvérisée les récipients exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants qualifiés et entraînés seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[3, 6]

L'absorption, la distribution et l'excrétion du chlorure d'hydrogène sont identiques chez l'homme et l'animal. Après inhalation ou ingestion, il est rapidement dissocié en ions H⁺ et Cl⁻ ; ces derniers entrent dans le pool corporel, l'excédent est éliminé dans l'urine.

Chez l'animal

Les vapeurs de chlorure d'hydrogène ou les gouttelettes (aérosol/brouillard) de ses solutions aqueuses peuvent être inhalées et provoquer des effets locaux sur le tractus respiratoire supérieur ; une pénétration plus profonde peut se produire lors d'une ventilation plus importante. Le chlorure d'hydrogène se dissocie rapidement et l'anion Cl⁻ entre dans le pool corporel des électrolytes. L'acidité de la paroi muqueuse du tractus respiratoire peut être partiellement neutralisée par l'ammoniaque corporelle.

Les effets locaux des solutions aqueuses sont surtout dus à l'ion H⁺ (dépôt local de protons, modification du pH) plus qu'à l'anion Cl⁻. L'acide chlorhydrique est un constituant normal du suc gastrique où il joue un rôle physiologique important ; l'estomac est adapté aux variations d'acidité. Après ingestion, seule la membrane muqueuse du tractus gastro-intestinal est lésée. Des défenses naturelles immédiates contre les modifications de pH sont apportées par des solutions tampons ; la régulation du pH dépend, en dernier recours, des poumons (excrétion de CO₂) et des reins (régénération de bicarbonate par une excrétion de protons dans l'urine) ; les ions Cl⁻ excédentaires sont éliminés dans l'urine.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[3]

Le chlorure d'hydrogène, ou ses solutions aqueuses, sont corrosifs ou irritants selon la concentration ; ils induisent des effets locaux sur la peau, les yeux et le tractus gastro-intestinal, après exposition directe à une dose suffisamment élevée.

Voie	Espèce	DL50/CL50
Orale	Rat	238 - 277 mg/kg (sol à 3,3 %) 700 mg/kg

	Lapin	900 mg/kg
Inhalation (gaz)	Rat	23,7 - 60,9 mg/L/5 min
		5,7 - 7,0 mg/L/30 min
		4,2 - 4,7 mg/L/60 min
	Souris	20,9 mg/L/5 min
		3,9 mg/L/30 min
		1,7 mg/L/60 min
	Lapin	6,5 mg/L/30 min [6]
	Cobaye	
Inhalation (aérosol)	Rat	45 mg/L/5 min
		5,7 - 8,3 mg/L/30 min
	Souris	16,5 mg/L/5 min
		2,1 - 3,2 mg/L/30 min
Cutanée	Lapin	> 5 010 mg/kg

Tableau 1 : Toxicité aiguë du chlorure d'hydrogène.

Les signes cliniques d'une exposition au gaz ou à l'aérosol sont une baisse de la fréquence respiratoire (chez la souris à partir de 99 ppm, soit 148 mg/m³ [6]), une irritation et/ou une corrosion des yeux (opacification et érosion de la cornée) et de la peau (en particulier, ulcération du scrotum) ; les animaux meurent, rapidement après l'exposition, par arrêt respiratoire (emphysème alvéolaire, atelectasie et œdème des poumons).

Administré par voie orale, l'acide chlorhydrique provoque, chez le rat, une ulcération de l'estomac, une inflammation aiguë de l'intestin, une décoloration du foie et une hyperémie des poumons. Des lésions sévères et une perméabilité aux ions H⁺ augmentée ont été observées dans l'œsophage de lapins après perfusion avec des solutions d'acide chlorhydrique (40 à 80 mmoles/l). Une œsophagite est observée chez le chat traité par cet acide (pH 1 à 1,3) pendant 1 heure.

Des souris, exposées à 304 ppm (453 mg/m³) 6 h/j pendant 3 jours, sont moribondes et présentent une exfoliation de l'épithélium respiratoire et érosion, ulcération et nécrose de l'épithélium olfactif. Aucune modification pathologique des paramètres respiratoires n'est provoquée chez le cobaye par une exposition à 15 mg/m³, 2 h/j, 5 j/sem pendant 7 semaines.

Irritation

Des concentrations comprises entre 3,3 % et 17 % sont irritantes pour la peau ; au-delà, elles sont corrosives.

Sur l'œil, des concentrations supérieures à 3,3 % provoquent une irritation grave ; les symptômes peuvent inclure rougeurs, gonflements, douleurs et larmes. Une exposition prolongée, ou à concentration bien plus forte, induit une opacité cornéenne, une ulcération et une diminution de la vision avec risque d'altération permanente. La sévérité de l'irritation est liée à la durée du traitement (les larmes ont un effet tampon et diluant). Chez le lapin, 0,1 ml d'une solution aqueuse à 10 % provoque une altération permanente de la vision ; la concentration non irritante est 0,33 %.

L'acide chlorhydrique est un irritant respiratoire pour la souris ; la RD50 est de 309 ppm (460 mg/m³), 6 h/j pendant 3 jours.

Sensibilisation

Le test de maximisation chez le cobaye (induction et déclenchement : solution à 1 %) et le test de gonflement de l'oreille de la souris (induction 1 %, déclenchement 5 %) donnent des résultats négatifs.

Toxicité subchronique, chronique

[3]

Une exposition à long terme confirme les effets irritants de l'acide chlorhydrique ou de ses solutions aqueuses.

Des rats et des souris sont exposés à 0-10-20 et 50 ppm, 6 h/j, 5 j/sem pendant 90 jours ; les souris exposées à 50 ppm présentent une baisse de la prise de poids et de nourriture ainsi qu'une baisse du poids du foie (mâle) ; les rats diminuent la prise de nourriture à 20 et 50 ppm et perdent du poids (mâles, 50 ppm). Aucune modification des paramètres sanguins ou urinaires n'a été notée. Des modifications inflammatoires des lèvres et des cavités nasales ont été observées (rats > 10 ppm, souris > 20 ppm). La NOAEL est de 20 ppm chez le rat et la souris si on excepte l'irritation locale.

Une exposition à 10 ppm, 6 h/j, 5 j/semaine pendant toute la durée de la vie induit chez le rat des effets sur le tractus respiratoire supérieur : rhinite, hyperplasie épithéliale ou squameuse et métaplasie squameuse de la muqueuse nasale, hyperplasie du larynx et de la trachée [8].

Des rats ont été exposés à 280-1250 mmol/kg de nourriture (10,2-45,6 mg/kg de nourriture) pendant 7 à 12 semaines. À la plus forte dose, les animaux présentent une baisse de poids, de prise de nourriture, du pH sanguin, de la longueur du fémur et du taux de cendres dans les os.

L'acidification de l'eau de boisson par l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 2 provoque, chez le rat exposé pendant 21 semaines, une baisse du volume de l'urine et du taux de protéines urinaires [9].

Effets ototoxiques

Effets génotoxiques

[3, 6]

L'acide chlorhydrique n'est pas mutagène in vitro . In vivo , il donne des résultats positifs dans un test.

In vitro, les tests bactériens (test d'Ames *S. typhimurium*, recombinaison mitotique *S. cerevisiae* et *E. coli*, mutation reverse *E. coli*) donnent des résultats négatifs. Les tests non bactériens donnent des résultats positifs à forte dose (aberrations chromosomiques et échanges entre chromatides sœurs cellules ovariennes de hamster chinois, avec ou sans activateurs métaboliques, pH = 5,3 - 5,5 ; mutations géniques cellules de lymphome de souris, dose cytotoxique) et négatifs à plus faible dose et pH plus élevé (≈ 6,3). Les résultats positifs sont considérés comme un artefact dû au pH faible.

In vivo, des résultats positifs sont obtenus dans un test de létalité récessive liée au sexe chez la drosophile par inhalation de vapeurs ou en nourrissant les larves avec la solution aqueuse.

Effets cancérogènes

[3, 6]

L'acide chlorhydrique n'est pas cancérogène pour l'animal.

L'exposition de rats par inhalation à 10 ppm de chlorure d'hydrogène gazeux, 6 h/j, 6 j/sem, pendant 128 semaines, n'augmente ni la mortalité ni l'incidence des tumeurs malignes chez les animaux traités, malgré l'augmentation de l'hyperplasie dans le larynx et la trachée.

L'exposition de souris par voie cutanée (3 - 5 % acide chlorhydrique, 25 à 46 semaines) n'induit pas l'apparition de tumeur maligne.

En exposition combinée (6 h/j, 5 j/sem, 128 semaines), le chlorure d'hydrogène (9,9 ppm, soit 14,8 mg/m³) mélangé avec du formaldéhyde (15,2 ppm, soit 18,7 mg/m³) induit, chez le rat, des carcinomes de la muqueuse nasale de façon identique au formaldéhyde seul. Le taux de tumeurs totales est légèrement plus élevé chez les animaux exposés au mélange réalisé avant la chambre d'inhalation que chez ceux exposés au mélange dans la chambre d'inhalation ou au formaldéhyde seul. Les auteurs suggèrent la formation d'agents alkylants par réaction entre les deux composés [8].

Effets sur la reproduction

[6]

Les effets de l'acide chlorhydrique sur la reproduction ne se manifestent qu'à des concentrations toxiques pour les mères.

Des rates, exposées au chlorure d'hydrogène (450 mg/m³ pendant 1 heure), soit 12 jours avant l'accouplement, soit au 9^{ème} jour de gestation, présentent une létalité importante (30 %) et, chez les survivantes, une perturbation de la fonction pulmonaire (baisse de la saturation en oxygène) et rénale (augmentation de l'excrétion de protéines et de chlorures). La mortalité postnatale est augmentée et la fonction rénale des petits de sexe masculin perturbée (augmentation de la diurèse et baisse de l'excrétion de protéines) si l'exposition est faite pendant la gestation ; le poids des petits est plus faible quand la mère a été exposée avant l'accouplement. Dans les deux cas, on observe une augmentation de la sensibilité pulmonaire.

Toxicité sur l'Homme

Le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses sont caustiques et peuvent provoquer, en cas d'exposition à une concentration suffisante, des brûlures chimiques de la peau, des yeux et des muqueuses respiratoire et digestive. Les effets d'une exposition chronique sont également de type irritatif. Dans une évaluation récente (2012), le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé les brouillards d'acides inorganiques forts dans le groupe 1 des substances cancérogènes pour l'homme.

Toxicité aiguë

[10 à 14]

En milieu professionnel, les principales voies d'exposition sont les voies respiratoire et cutanée.

La contamination cutanée ou oculaire (projection de solutions d'acide chlorhydrique ou exposition au chlorure d'hydrogène gazeux, à des vapeurs ou des aérosols d'acide) entraîne localement des brûlures chimiques dont la gravité est fonction de la concentration de la solution, de l'importance de la contamination et de la durée du contact. Selon la profondeur de l'atteinte cutanée, on peut observer un érythème chaud et douloureux, la présence de phlyctènes ou une nécrose. L'évolution peut se compliquer de surinfection, de séquelles esthétiques ou fonctionnelles. Au niveau oculaire, la symptomatologie associe une douleur immédiate, un larmoiement, une hyperhémie conjonctivale et souvent un blépharospasme. Des lésions séquellaires sont possibles : adhérences conjonctivales, opacités cornéennes, cataracte, glaucome, voire cécité.

L'exposition par inhalation au chlorure d'hydrogène gazeux, à des vapeurs ou des aérosols de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique provoque immédiatement des signes d'irritation des voies respiratoires. Dans un rapport compilant les signes subjectifs d'irritation en fonction du niveau d'exposition au chlorure d'hydrogène chez des ouvriers effectuant du décapage d'acier, les auteurs ont observé l'absence d'effet irritatif à des concentrations de 3 à 4,5 mg/m³, un début d'irritation rapidement régressive à 5,2 mg/m³ et une irritation faible des voies aériennes pour des expositions de l'ordre de 7 à 11 mg/m³. Le chlorure d'hydrogène gazeux étant très hydrosoluble, il est rapidement dissous et provoque des lésions des voies aériennes supérieures. Quant à la pénétration dans l'arbre respiratoire des brouillards d'acide et la localisation initiale des lésions, elles dépendent notamment de la taille de l'aérosol. La symptomatologie observée comprend : rhinorrhée, éternuements, sensation de brûlure nasale et pharyngée, toux, dyspnée, douleur thoracique. La survenue d'un œdème laryngé ou d'un bronchospasme peut d'emblée engager le pronostic vital. À l'arrêt de l'exposition, la symptomatologie régresse le plus souvent, mais un œdème pulmonaire lésionnel peut survenir de façon retardée, jusqu'à 48 heures après l'exposition. Secondairement, la surinfection bactérienne est la complication la plus fréquente. L'hypersecrétion bronchique et la desquamation de la muqueuse bronchique en cas de brûlure étendue sont responsables d'obstructions tronculaires et d'atélectasies. À terme, des séquelles respiratoires sont possibles : asthme induit par les irritants (en particulier, syndrome de dysfonctionnement réactif des voies aériennes ou syndrome de Brooks), sténoses bronchiques, bronchectasies, fibrose pulmonaire.

L'ingestion d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique est suivie de douleurs buccales, rétrosternales et épigastriques associées à une hypersialorrhée et des vomissements fréquemment sanglants. L'examen de la cavité bucco-pharyngée et la fibroscopie œsogastroduodénale permettent de faire le bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique et une élévation des enzymes tissulaires, témoins de la nécrose tissulaire, une hyperleucocytose, une hémolyse et une hyperchlorémie. Des complications peuvent survenir à court terme : perforation œsophagienne ou gastrique, hémorragie digestive, fistulisation (fistule œsotrachéale ou aorto-œsophagienne), détresse respiratoire (révélant un œdème laryngé, une destruction du carrefour aërodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œsotrachéale), état de choc (hémorragique, septique...), coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation). L'évolution à long terme est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives, en particulier œsophagiennes ; il existe également un risque de cancérisation des lésions cicatricielles du tractus digestif.

Toxicité chronique

[3, 7, 14, 15]

L'exposition répétée au chlorure d'hydrogène gazeux, à des vapeurs ou des aérosols de solutions aqueuses peut entraîner des effets irritatifs :

- dermatite d'irritation et conjonctivite ;
- ulcérations de la muqueuse nasale et orale, épistaxis, gingivorragies ;

- érosions dentaires (des érosions dentaires ont été observées chez 34 des 38 ouvriers, décapeurs dans une usine de galvanisation ; l'évaluation de l'exposition montrait qu'ils étaient exposés à l'acide chlorhydrique à une concentration supérieure à 5 ppm pendant plus d'un quart de leur temps de travail [16] ; on peut noter l'absence de groupe témoin et le faible effectif des salariés ne permettant pas d'analyser une éventuelle relation dose-effet) ;
- bronchite chronique.

Effets cancérogènes

[7]

Dans une récente évaluation, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a considéré que les données étaient suffisantes concernant le lien entre exposition aux aérosols d'acides inorganiques forts et risque de cancer du larynx mais limitées pour pouvoir affirmer une association causale avec le cancer bronchique. Même s'il semble plausible que la diminution locale du pH en rapport avec l'inhalation d'acides inorganiques forts puisse provoquer des dommages cellulaires et une prolifération réactionnelle, aucun mécanisme n'est formellement identifié comme étant à l'origine des cancers observés.

Effets sur la reproduction

Il n'y a pas de donnée humaine permettant d'évaluer les effets de l'exposition au chlorure d'hydrogène sur la reproduction (fertilité, développement). De tels effets ne semblent pas plausibles dans les conditions d'exposition professionnelle [15].

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : Février 2019

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.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Article R. 4412-149 du Code du travail : Décret n° 2006-133 du 9 février 2006.

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) substances

Le règlement CLP (règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (L 353, JOUE du 31 décembre 2008)) introduit, dans l'Union européenne, le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage. La classification et l'étiquetage du chlorure d'hydrogène et de ses solutions aqueuses figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. Les classifications sont :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Chlorure d'hydrogène (gaz sous pression)

- Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 3 ; H331
- Corrosion catégorie 1A ; H314

Acide chlorhydrique en solution (> 25 %)

- Corrosion catégorie 1B ; H314
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles - Exposition unique, catégorie 3 : Irritation des voies respiratoires ; H335.

b) mélanges (préparations) contenant du chlorure d'hydrogène ou de l'acide chlorhydrique :

- Règlement (CE) n° 1272/2008.

Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour l'acide chlorhydrique.

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 autre 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 stockage et la manipulation du chlorure d'hydrogène diffèrent selon qu'il s'agit du gaz anhydre ou de solutions aqueuses plus ou moins concentrées d'acide chlorhydrique.

Au point de vue technique

Information et formation des travailleurs

- **Instruire le personnel** des risques présentés par le chlorure d'hydrogène (gaz liquéfié sous pression) et les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique, des précautions à observer, des mesures d'hygiène à mettre en place ainsi que des mesures d'urgence à prendre en cas d'accident.
- **Former les opérateurs** à la manipulation des moyens d'extinction (extincteurs, robinet d'incendie armé...).
- 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.

Manipulation

- N'entreposer dans les ateliers que **des quantités réduites de substance** et ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Pour la manipulation des récipients de chlorure d'hydrogène, gaz sous pression, se conformer strictement aux instructions du fournisseur. Eviter tout choc ou manipulation brutale.
- Effectuer les vidanges, transvasements, dilutions, dissolutions de manière à éviter les surchauffes locales, les projections de liquide et la formation de vapeurs/ brouillards/aérosols.
- Pour les dilutions avec l'eau (réaction exothermique), verser lentement l'acide concentré dans l'eau par petites quantités et en agitant. Ne jamais verser l'eau dans l'acide.
- **Éviter tout contact** de produit avec la **peau** et les **yeux**. **Éviter l'inhalation** de vapeurs, aérosols. Effectuer en **système clos** toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une **aspiration** des aérosols et vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une **ventilation** des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur [19].
- **Réduire** le nombre de personnes exposées au chlorure d'hydrogène et à ses solutions aqueuses.
- Éviter tout rejet atmosphérique.
- Faire contrôler **annuellement** l'exposition atmosphérique des salariés au chlorure d'hydrogène par un **organisme accrédité, sauf dans le cas où** l'évaluation des risques a conclu à un **risque faible** (§ Méthodes de détection et de détermination dans l'air).
- Au besoin, les espaces dans lesquels le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses sont stockés et/ou manipulés doivent faire l'objet d'une **signalisation** [20].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du chlorure d'hydrogène ou ses solutions aqueuses sans prendre les précautions d'usage [21].
- Supprimer toute autre source d'exposition par contamination accidentelle (remise en suspension dans l'air, transfert vers l'extérieur ou contact cutané) en procédant à un **nettoyage régulier** des locaux et postes de travail.

Équipements de Protection Individuelle (EPI)

Le choix des EPI dépend des conditions au poste de travail et de l'évaluation des risques professionnels. Ils ne doivent pas être source d' **électricité statique** (chaussures antistatiques, vêtements de protection et de travail dissipateurs de charges) [22, 23]. 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 [24 à 27].

- Appareils de protection respiratoire : Leurs choix dépendent des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type BE2P3 lors de la manipulation de chlorure d'hydrogène et de ses solutions aqueuses [28]. Choisir de préférence un masque complet.
- Gants : les matériaux préconisés pour un **contact prolongé** avec l'acide chlorhydrique sont par exemple le caoutchouc naturel, le caoutchouc nitrile, le caoutchouc butyle, le polychloroprène, le polychlorure de vinyle, Viton®, Barrier®. Certains matériaux sont à éviter : le polyéthylène et le polyalcool vinylique [29, 30].
- Vêtements de protection : quand leur utilisation est nécessaire (en complément du vêtement de travail), leurs choix dépendent de l'**état physique** de la substance. **Seul le fabricant** peut confirmer la protection effective d'un vêtement contre la substance. Dans le cas de vêtements réutilisables, il convient de **se conformer strictement à la notice du fabricant** [31].
- 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 [32].

- Bottes et chaussures fermées.

Stockage

- Stocker le chlorure d'hydrogène (gaz liquéfié sous pression) dans des locaux **frais, secs et sous ventilation mécanique permanente**. Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, de toute source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...), à l'écart des produits incompatibles tels que les oxydants et les bases.
- Stocker les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène dans des locaux **frais et sous ventilation mécanique permanente**. Tenir à l'écart des produits incompatibles tels que les oxydants et les bases.
- Bannir de la construction et du local tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact du chlorure d'hydrogène.
- Prendre toutes les dispositions pour s'assurer de la compatibilité des matériaux des récipients de stockage avec le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses (en contactant par exemple les fournisseurs de ces substances ou celui du matériau envisagé).
- **Fermer soigneusement** les récipients et les étiqueter conformément à la réglementation. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement.
- Le sol des locaux sera **imperméable** et formera **une cuvette de rétention** afin qu'en cas de déversement, les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ne puissent se répandre au dehors.
- 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.
- Prévoir, à proximité du local de stockage, des équipements de protection individuelle, notamment des appareils de protection respiratoire autonomes isolants, un poste d'eau à débit abondant, des douches et fontaines oculaires.

Déchets

- Le stockage des déchets doit suivre les mêmes règles que le stockage des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique à son arrivée (§ stockage).
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par l'acide chlorhydrique.
- Conserver les déchets et les produits souillés dans des récipients spécialement prévus à cet effet, **clos et étanches**. Les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation en vigueur.

En cas d'urgence

- En cas de déversement accidentel de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de faible importance, récupérer le produit en l'épongeant avec un **matériau absorbant inerte (boudin, feuilles ou granulés hydrophiles (polypropylène en mélange ou non avec des fibres minérales ou végétales et des additifs spéciaux))**. Laver à grande eau la surface ayant été souillée [33].
- Si le déversement est important, **aérer** la zone et **évacuer** le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs **entraînés et munis d'un équipement de protection approprié**. Supprimer toute source d'inflammation potentielle.
- Des appareils de protection respiratoires isolants autonomes sont à prévoir **à proximité et à l'extérieur** des locaux pour les interventions d'urgence.
- Prévoir l'installation de **fontaines oculaires** et de **douches de sécurité**.
- 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

- **Eviter d'exposer** à des postes comportant un risque d'exposition importante et répétée, les sujets atteints d'affections cutanées, oculaires, cardiaques ou respiratoires chroniques.
- **Lors des visites initiales et périodiques :**
 - **Examen clinique :** Rechercher particulièrement des signes d'irritation cutanée, oculaire, des voies aéro-digestives supérieures et broncho-pulmonaire.
 - **Examens complémentaires :** L'examen clinique initial peut être complété par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires qui serviront d'examen de référence. La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires (radiographie pulmonaire, épreuves fonctionnelles respiratoires...) 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.
- **Autres :** Déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement exposer à des vapeurs ou aérosols de cette substance.

Conduites à tenir en cas d'urgence :

- **Contact cutané :** appeler immédiatement un SAMU. Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Dans tous les cas consulter un médecin.
- **Projection oculaire :** appeler immédiatement un SAMU. 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.
- **Inhalation :** appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison, faire transférer la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Prévenir du risque de survenue d'un œdème pulmonaire lésionnel dans les 48 heures suivant l'exposition même en l'absence de symptôme. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant toutes les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos. 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).
- **Ingestion :**
 - En cas d'ingestion d'une solution concentrée dont le pH est inférieur à 2, ou d'une grande quantité d'une solution dont le pH n'est pas connu : appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements.

- En cas d'ingestion de quelques gouttes d'une solution diluée (pH supérieur à 2) : appeler rapidement un centre anti poison. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements. En cas de symptômes, consulter un médecin.
- **Autres :** préciser, si possible, le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est inférieur à 2.

Bibliographie

- 1 | Hydrogen chloride. The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 14th edition. Whitehouse Station : Merck and Co ; 2006.
- 2 | Hydrogen chloride. In : Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology. 5th edition. Vol. 13. Hoboken : Wiley-Interscience ; 2005 : 808-837.
- 3 | Hydrogen chloride. OECD SIDS Initial Assessment Report for SIAM 15. UNEP, 2002. (<https://hvpchemicals.oecd.org/ui/Default.aspx>).
- 4 | Hydrogen chloride. Update 2009. In : HSDB. NLM, 2015 (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
- 5 | Hydrogen chloride. 2009. In : Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices. Cincinnati : ACGIH ; 2017 : CD-ROM.
- 6 | Hydrochloric Acid. In : Occupational Exposures to Mists and Vapours from Strong Inorganic Acids and Other Industrial Chemicals. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 54. Lyon : IARC ; 1992 : 189-211, 336 p. (<https://monographs.iarc.fr/>).
- 7 | Strong inorganic acids. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 100F. IARC ; 2012 (<https://monographs.iarc.fr/>).
- 8 | Sellakumar AR, Snyder CA, Solomon JJ et al - Carcinogenicity of formaldehyde and hydrogen chloride in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1985, 81 : 401-406.
- 9 | Clausen P et Gottschalk M - Effects of drinking water acidification, restriction of water supply and individual caging on parameters of toxicological studies in rats. *Z. Versuchstierkd.* 1989 ; 32 (3) : 129-34.
- 10 | Pontal PG, Brun JG, Lormier G - Brûlures caustiques du tractus digestif supérieur. *Rev Med.* 1983 ; 4-5 : 191-195.
- 11 | Brooks SM, Hammad Y, Richards I et al - The spectrum of irritant-induced asthma. Sudden and not-so-sudden onset and the role of allergy. *Chest.* 1998 ; 113 : 42-49.
- 12 | Garnier R - Acides et anhydrides. In : Bismuth C, Baud PJ, Conso F et al. - Toxicologie Clinique. 5^e édition. Paris, Flammarion Médecine-Sciences ; 2000 : 699-713, 1092 p.
- 13 | Acides et bases minérales fortes. In : Testud F - Pathologie toxique professionnelle et environnementale. 3^e édition. Paris, éditions ESKA ; 2005 : 69-76, 672 p.
- 14 | Bingham E, Cohns B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed. Vol. 3. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 862 p.
- 15 | Van der Hagen M, Jarnberg J - 140. Sulphuric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids. The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals. 2009 ; 43 (7) : 122 p. (<https://www.ub.gu.se/en>).
- 16 | Remijn B, Koster P, Houthuijs D, Boleil J et al - Zinc chloride, zinc oxide, hydrochloric acid exposure and dental erosion in a zinc galvanizing plant in the Netherlands. *Ann Occup Hyg.* 1982 ; 25 : 299-307.
- 17 | Courtois B, Cadou S - Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. 4^{ème} édition. Aide-mémoire technique. Edition ED 984. INRS (<http://www.inrs.fr/>).
- 18 | Hydrogen chloride. In : Guide to Occupational Exposure Values. Cincinnati : ACGIH ; 2018.
- 19 | Principes généraux de ventilation. Guide pratique de ventilation ED 695. INRS (<http://www.inrs.fr>).
- 20 | Signalisation de santé et de sécurité au travail - Réglementation. Brochure ED 6293. INRS (<http://www.inrs.fr>).
- 21 | 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/entreprise/tableau_recommandations).
- 22 | Vêtements de travail et équipements de protection individuelle - Propriétés antistatiques et critère d'acceptabilité en zone ATEX. Note documentaire ND 2358. INRS, juin 2012 (<http://www.inrs.fr>).
- 23 | EPI et vêtements de travail : mieux comprendre leurs caractéristiques antistatiques pour prévenir les risques d'explosion. Notes techniques NT33. INRS, décembre 2015 (<http://www.inrs.fr>).
- 24 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°1 : Décontamination sous la douche. Dépliant ED 6165. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 25 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°3 : Sans décontamination de la tenue. Dépliant ED 6167. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 26 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants à usage unique. Dépliant ED 6168. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 27 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants réutilisables. Dépliant ED 6169. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 28 | Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation. Brochure ED 6106. INRS, juillet 2017 (<http://www.inrs.fr>).
- 29 | Des gants contre le risque chimique. Fiche pratique de sécurité ED 112. INRS, janvier 2003 (<http://www.inrs.fr>).
- 30 | Forsberg K, Den Borre AV, Henry III N, Zeigler JP - Quick selection guide to chemical protective clothing. 6th ed. Hoboken : John Wiley & Sons ; 260 p
- 31 | Quels vêtements de protection contre les risques chimiques. Fiche pratique de sécurité ED 127. INRS, mars 2015 (<http://www.inrs.fr>).
- 32 | Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage - Choix et utilisation. Brochure ED 798. INRS, décembre 2009 (<http://www.inrs.fr>).
- 33 | Les absorbants industriels. Aide-mémoire technique ED 6032. INRS, juin 2008 (<http://www.inrs.fr>).
- 34 | Mise en oeuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives (ATEX). Guide méthodologique ED 945. INRS ; 2011 (<http://www.inrs.fr>).
- 35 | Evaluation du risque incendie dans l'entreprise. Guide méthodologique ED 970. INRS ; 2012 (<http://www.inrs.fr>).

- 36** | Les extincteurs d'incendie portatifs, mobiles et fixes. Brochure ED 6054. INRS ; 2014 (<http://www.inrs.fr/>).
- 37** | Air des lieux de travail. Détermination des acides inorganiques par chromatographie ionique – Partie 2 : Acides volatils, sauf acide fluorhydrique (acide chlorhydrique, acide bromhydrique et acide nitrique). Norme NF ISO 21438-2. Indice de classement X43-211-2. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; Novembre 2010.
- 38** | Anions minéraux M-53. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2018 (www.inrs.fr/metropol/).
- 39** | Anions minéraux M-144. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2017 (www.inrs.fr/metropol/).
- 40** | Anions minéraux M-137. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2018 (www.inrs.fr/metropol/).
- 41** | OLATILE ACIDS, by Ion Chromatography (Hydrogen chloride, Hydrogen Bromide, Nitric Acid). Method 7907. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition. NIOSH, 2014 (www.cdc.gov/niosh/nmam/).

Historique des révisions

1 ^{re} édition	1965
2 ^e édition (mise à jour complète)	1987
3 ^e édition (mise à jour partielle) ■ Réglementation	1997
4 ^e édition (mise à jour partielle) ■ Etiquette ■ Réglementation	2010
5 ^e édition (mise à jour partielle) ■ Etiquette ■ Utilisations ■ Propriétés physiques ■ Propriétés chimiques ■ Valeurs limites d'exposition professionnelle ■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air ■ Réglementation ■ Recommandations ■ Bibliographie	Février 2019