

Chlorure d'hydrogène et solutions aqueuses

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

HCl

Numéro CAS
N° 7647-01-0

Numéros CE
Index N° 017-002-00-2 (chlorure d'hydrogène anhydre)
Index N° 017-002-01-X (solutions aqueuses)
EINECS N° 231-595-7

Synonyme
Acide chlorhydrique

CARACTERISTIQUES

Utilisation

- Fabrication d'engrais.
- Industrie métallurgique, en particulier, désétamage, décapage ou détartrage des métaux.
- Industries pharmaceutique, photographique et alimentaire.
- Industrie des matières plastiques et des matières colorantes.
- Industrie des colles et gélatines.
- Agent d'hydrolyse, catalyseur de réaction et réactif analytique.
- Préparation des chlorures et sels métalliques divers...

Propriétés physiques [1 à 6]

Le chlorure d'hydrogène est un gaz suffocant, à saveur acide, facilement liquéfiable. Il est soluble dans un certain nombre de solvants organiques et minéraux, notamment l'acide acétique, l'oxyde de diéthyle, l'acétone, le trichlorométhane, le méthanol et l'éthanol... Il est très soluble dans l'eau qui en dissout 500 fois son volume à 0 °C ; cette dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.

Le chlorure d'hydrogène est habituellement utilisé sous forme de solutions aqueuses à diverses concentrations.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 36,47

Point de fusion : - 114,2 °C

Point d'ébullition : - 85 °C sous pression atmosphérique

Densité de vapeur (air = 1) : 1,27

Tensions de vapeur :
2 580 kPa à 0 °C
4 220 kPa à 20 °C
7 950 kPa à 50 °C.

Propriétés chimiques [1 à 8]

Le chlorure d'hydrogène est un composé très stable thermiquement ; il ne se dissocie en hydrogène et en chlore qu'à température élevée (cette dissociation ne dépasse 1 % qu'à partir de 2 227 °C).

L'acide chlorhydrique résultant de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est un acide fort.

En raison de sa grande réactivité, le chlorure d'hydrogène anhydre ou en solutions aqueuses peut être à l'origine de réactions chimiques dangereuses ; en particulier, il réagit violemment avec les oxydants (formation de chlore) et avec les bases (libération de chaleur).

Le chlorure d'hydrogène anhydre n'attaque pas les métaux usuels. Mais en présence d'humidité, il est corrosif pour presque tous les métaux avec dégagement d'hydrogène.

Les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène sont stables ; cependant, il peut parfois y avoir libération de chlore sous l'action de la lumière, de certains catalyseurs...

Les métaux, à l'exception de l'argent, de l'or, du platine, du tantale et de certains alliages, sont attaqués par les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène avec formation d'hydrogène ; cette dissolution s'accompagne souvent d'un grand dégagement de chaleur.

Réceptacles de stockage

Suivant les concentrations et les quantités, le stockage peut s'effectuer dans des réceptacles en acier ébônité ou caoutchouté, ou en certains alliages et matières plastiques résistants.



C - Corrosif

CHLORURE D'HYDROGÈNE ... (≥ 25 %)

- R 34 - Provoque des brûlures.
R 37 - Irritant pour les voies respiratoires.
S 26 - En cas de contact avec les yeux, lever immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 45 - En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
231-595-7 - Étiquetage CE.

* Mise à jour de l'édition 1987 portant sur la réglementation seulement.

La verre est également utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les bonnettes seront protégées par une enveloppe métallique plus résistante convenablement ajustée.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air [9 à 12]

- Appareil Draeger : tubes réactifs acide-chlorhydrique 1/a et 50/a.
- Dosage de chlorures par néphélogrammétrie ou volumétrie : titrage au nitrate mercurique en présence de diphénylcarbazone et de bleu de bromophénol.
- Méthodes colorimétriques à l'iodate d'argent et au thiocyanate de mercure.
- Méthode potentiométrique avec électrode spécifique.
- Méthode par chromatographie d'ions.

RISQUES

Risques d'incendie

Le chlorure d'hydrogène est un composé ininflammable et inexposable.

Toutefois, du fait de son action corrosive sur de nombreux métaux, en présence d'eau, action qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène peut être une source secondaire d'incendies et d'explosions : en effet, l'hydrogène est un gaz très inflammable et explosible en mélange avec l'air (limites d'explosivité variant entre 4 et 75 % en volume).

En raison des risques, lors d'un incendie, faire évacuer rapidement les locaux, ne laisser intervenir que des personnes spécialisées, dotées de scaphandre et d'équipements anti-acide, ainsi que d'appareils de protection respiratoire autonomes et isolants ; dissiper les brouillards dus au chlorure d'hydrogène à l'eau pulvérisée et refroidir par arrosage à l'eau les récipients en contenant exposés au feu.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [13 à 18]

La DL 50 par voie orale chez le lapin est de 900 mg/kg.

La CL 50 par inhalation chez le rat est de 61 000 mg/m³ pour une exposition de 5 min et de 7 000 mg/m³ pour une exposition de 30 min ; chez la souris elle est de 20 487 mg/m³ pour une exposition de 5 min et de 3 940 mg/m³ pour une exposition de 30 min.

Pour des aérosols de chlorure d'hydrogène (caractéristiques non précisées), la CL 50 par inhalation chez le rat est de 45 000 mg/m³ pour une exposition de 5 min et de 8 300 mg/m³ pour une exposition de 30 min ; chez la souris elle est de

16 500 mg/m³ pour une exposition 5 min et de 3 200 mg/m³ pour une exposition de 30 min.

L'exposition, à de fortes concentrations de chlorure d'hydrogène ou d'aérosols en contenant, est responsable d'une irritation intense, puis de lésions caustiques des muqueuses oculaires et des voies respiratoires. A l'autopsie des animaux, on constate : des ulcérations des épithéliums oculaire, nasal, pharyngé, laryngé, trachéobronchique, un œdème aigu pulmonaire hémorragique et, parfois, des atélectasies et un emphyseme. Une irritation respiratoire modérée est notée chez le rat et le chien, après une exposition de 8 heures à une concentration de 100 à 140 ppm de chlorure d'hydrogène.

L'administration orale du produit provoque des lésions caustiques du tube digestif (ulcérations, hémorragies, perforations).

Le chlorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses sont caustiques pour la peau et les muqueuses. La gravité des lésions produites dépend de la quantité de la solution acide appliquée, de la concentration, du temps de contact de la solution ou du gaz. Sur l'œil de lapin, on n'observe une irritation que si le pH de la solution est inférieur à 3 ; des lésions caustiques sévères font suite à un contact bref avec une solution dont le pH est inférieur ou égal à 1.

Subaiguë et chronique [13, 19, 20]

L'exposition de lapins, de cobayes et de pigeons à 100 ppm de chlorure d'hydrogène, 6 h par jour, pendant 50 jours, n'a produit qu'une irritation modérée des muqueuses nasales et oculaires (hyperhémie conjonctivale modérée). En revanche, une exposition unique de 6 h à 300 ppm est responsable d'ulcérations cornéennes. Une discrète diminution de la concentration sanguine en hémoglobine a été également notée.

Aucun des lapins et des cobayes exposés à 100 mg/m³, 6 h par jour pendant 5 jours, n'est décédé.

Des lapins, des cobayes et des singes ont été exposés à 50 mg/m³, 6 h par jour, 5 jours par semaine, pendant 4 semaines. Aucun des animaux n'est décédé. L'autopsie, effectuée plusieurs mois plus tard, n'a décelé aucune anomalie macroscopique.

L'administration répétée de la substance à des chiens (quantités, concentrations, protocole d'administration non précisés) aurait produit une gastrite, une duodénite et, parfois, un ulcère du pylore chez les animaux traités.

Cancérogénèse [21]

L'exposition de rats à 10 ppm de chlorure d'hydrogène, 6 h par jour et 6 jours par semaine, pendant toute leur vie, n'augmente ni la mortalité ni l'incidence des tumeurs malignes chez les animaux traités.

Le chlorure d'hydrogène peut réagir avec l'aldéhyde formique pour former l'oxyde de bis(chlorométhyle), produit cancérogène qui induit des tumeurs broncho-pulmonaires dans plusieurs espèces animales. En fait, il faut des concentrations de plusieurs centaines de ppm des deux pré-

curseurs pour obtenir une quantité notable d'oxyde de bis(chlorométhyle). Des rats exposés à 10 ppm de chlorure d'hydrogène et 14 ppm d'aldéhyde formique, 6 h par jour et 5 jours par semaine, pendant toute leur vie, développent des cancers des fosses nasales avec une fréquence identique à celle rencontrée lors d'une exposition isolée à 14 ppm d'aldéhyde formique. L'association des deux produits n'induit pas de tumeurs d'autres localisations. Le chlorure d'hydrogène ne modifie donc pas la cancérogénicité de l'aldéhyde.

Toxicité sur l'homme

Aiguë [13, 22]

L'ingestion d'une solution concentrée de chlorure d'hydrogène (pH inférieur ou égal à 1) est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétrosternales et épigastriques. Les vomissements sont fréquents ; ils sont généralement sanglants. L'examen de la cavité buccopharyngée montre presque toujours des brûlures sévères. La fibroscopie œsogastroduodénale permet de faire le bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique qui témoigne de la nécrose (elle s'accompagne d'une élévation des enzymes tissulaires) et une hyperleucocytose. Les complications qui peuvent survenir dans les jours suivant l'ingestion sont : des hémorragies digestives, des perforations œsophagiennes ou gastriques, un choc (secondaire à une perforation ou à une hémorragie massive), une acidose métabolique intense et/ou une coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation), une détresse respiratoire (révélant un œdème laryngé, une destruction du carrefour aérodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œso-trachéale). L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives.

L'exposition à des aérosols de chlorure d'hydrogène provoque, immédiatement, une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires : hyperhémie conjonctivale, larmolement, toux, dyspnée, douleurs oculaire et rétrosternale. A l'arrêt de l'exposition, la symptomatologie s'amende, mais il faut redouter la survenue retardée d'un œdème pulmonaire lésionnel. Secondairement, la surinfection bactérienne est habituelle ; l'hypersécrétion bronchique et la desquamation de la muqueuse brûlée sont responsables d'obstructions tronculaires et d'atélectasies. A terme, des séquelles respiratoires (sténoses bronchiques, broncheectasies, fibrose pulmonaire) et oculaires (opacités cornéennes, baisse de l'acuité visuelle, cécité) sont possibles.

Les atteintes cutanées et oculaires de chlorure d'hydrogène sont responsables de lésions caustiques locales sévères, si une décontamination n'est pas rapidement réalisée.

Subaiguë et chronique [13, 19, 23]

L'exposition répétée au chlorure d'hydrogène est responsable :

- d'une gingivostomatite et d'érosions dentaires,
- de dermatoses orthoergiques,
- d'une irritation des voies respiratoires, se traduisant par des épistaxis, des ulcères

tions nasales et pouvant aboutir, à terme, à une bronchite chronique si les conditions d'exposition sont particulièrement défavorables.

Valeur limite d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour le chlorure d'hydrogène la valeur limite d'exposition (VLE) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur correspond à une concentration de 5 ppm, soit 7,5 mg/m³. Par ailleurs, la directive 96/94/CE du 18 décembre 1996 fixe pour ce produit, une VLE et une valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui correspondent respectivement à 10 ppm et 5 ppm.

REGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2° Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3° Prévention des incendies

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

- Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.

- Décret du 17 juillet 1978 et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

4° Cuves et réservoirs

- Article R. 233-43 du Code du travail et circulaire du ministère du Travail du 11 avril 1952 (non parue au J.O.).

5° Valeur limite d'exposition

- Circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1962 (non parue au J.O.).

6° Maladies de caractère professionnel

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

7° Classification et étiquetage

a) du chlorure d'hydrogène *anhydre* :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994), qui prévoit la classification suivante

Corrosif R 35

Irritant R 37

La 22^e ATP de la directive 67-548-CEE prévoit :

Toxique R 23

Corrosif R 35

b) des *solutions aqueuses* du chlorure d'hydrogène en contenant 10 % ou plus :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit les étiquetages suivants :

conc. ≥ 25 % C ; R 34-37,

10 % ≤ conc. < 25 % Xi ; R 36/37/38,

c) des *préparations* renfermant du chlorure 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.

Protection de l'environnement

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

- n° 1610, fabrication industrielle d'acide chlorhydrique à plus de 20 % ;

- n° 1611, emploi ou stockage d'acide chlorhydrique à plus de 20 % ;

- n° 1620, emploi ou stockage du chlorure d'hydrogène anhydre liquéfié ;

- 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.

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) (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

- détention dans des conditions déterminées,

- étiquetage (cf 7°)

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

- Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée sous l'une des deux rubriques suivantes :

1050-Chlorure d'hydrogène

• Classe : 2

• Code danger : 288

• Chiffre/lettre : 5° at

• Code matière : 1050

• Etiquettes : 6.1 et 8

1789-Acide chlorhydrique

• Classe : 8

• Code danger : 80

• Chiffre/lettre : 5° b,c

• Code matière : 1789

• Etiquette : 8

2° Transport par air

- IATA.

3° Transport par mer

- IMDG.

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

Stockage

• Stocker le chlorure d'hydrogène dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source de chaleur ainsi que des matières inflammables et des produits incompatibles tels que les oxydants et les bases.

• Bannir tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact du chlorure d'hydrogène.

• Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel les solutions ne puissent se répandre au dehors.

• Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur.

• Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

• Prévoir, à proximité et à l'extérieur, des équipements de protection, notamment des appareils de protection respiratoire isolants autonomes, un poste d'eau à débit abondant, des douches de sécurité et des fontaines oculaires en cas d'accident.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où sont manipulés le chlorure d'hydrogène ou ses solutions aqueuses. En outre :

• Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

• Éviter l'inhalation de vapeurs ou d'aérosols de chlorure d'hydrogène. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. Prévoir, à proximité, des appareils de protection respiratoire et des équipements de protection appropriés pour les travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou pour les interventions d'urgence.

• Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel, vêtements de protection, gants et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

• Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.

• Pour la manipulation des récipients contenant du chlorure d'hydrogène, se conformer strictement aux prescriptions du fabricant. En particulier, éviter tout choc et toute manipulation brutale.

• Effectuer les vidanges, transvasements, dilutions, dissolutions de manière à éviter les surchauffes locales, les projections de liquide et le dégagement de vapeurs. Interdire l'amorçage des siphons à la bouche et utiliser des appareils spécialement conçus pour cet usage.

• Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du chlorure d'hydrogène ou ses solutions aqueuses sans prendre les précautions d'usage [24].

• Ne pas rejeter de solution de chlorure d'hydrogène à l'égout. Les rejets ne pourront être évacués qu'après dilution à grande eau et neutralisation par des agents alcalins (soude, chaux éteinte).

• Diluer le produit immédiatement à grande eau en cas de fuite ou de déversement accidentel de faible importance. Si les quantités répandues sont importantes, évacuer le personnel et ne laisser opérer que des équipes d'intervention entraînées et équipées.

• Conserver les déchets dans des récipients et réservoirs spécialement prévus à cet effet. Pour les détruire, les diluer et les neutraliser dans des installations appropriées. Lorsque les quantités à détruire sont importantes, les éliminer dans les conditions prévues par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical

• Éloigner des postes comportant un risque d'exposition les sujets atteints d'affections cutanées, cardio-pulmonaires chroniques ou de troubles du tractus digestif supérieur. L'examen clinique d'embauchage pourra être utilement complété par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires de base en vue d'une comparaison avec les examens réalisés ultérieurement.

• Recommander aux porteurs de lentilles de contact d'utiliser des verres correcteurs lors des travaux où ils peuvent être exposés à des vapeurs ou aérosols acides.

• La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction de l'importance de l'exposition. Lors des examens systématiques, rechercher plus particulièrement des lésions cutanées, oculaires et dentaires, ainsi que des signes d'irritation bronchopulmonaire et digestive ; les examens complémentaires d'embauchage pourront être également répétés à intervalles réguliers si nécessaire.

• Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipolison. Préciser si possible le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est inférieur à 1,5.

• En cas de contact cutané, laver immédiatement à grande eau pendant 15 min. Retirer les vêtements souillés et ne les réutiliser qu'après décontamination. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

• En cas de projection oculaires, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 10 à 15 min. S'il apparaît une douleur, une rougeur et un œdème locaux ou une gêne visuelle, consulter un ophtalmologiste.

• En cas d'inhalation massive de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires. Mettre en œuvre s'il y a lieu des manœuvres de réanimation. Laisser le sujet au repos en raison du risque d'accident respiratoire aigu retardé. Une surveillance clinique et radiologique prolongée peut s'avérer nécessaire.

• En cas d'ingestion de solutions diluées (pH supérieur à 1,5), en très faible quantité, faire boire un ou deux verres d'eau. S'il apparaît des douleurs rétrosternales et abdominales, des nausées et des vomissements, consulter un médecin.

• En cas d'ingestion de solutions concentrées, dont le pH est inférieur à 1,5, ou de solutions dont le pH n'est pas connu, quelle que soit la quantité absorbée, ne pas faire boire et ne pas tenter de provoquer de vomissements ; faire transférer rapidement, si possible par ambulance médicalisée, en milieu hospitalier pour un bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur (examen de la cavité buccale, fibroscopie œsogastroodénales), surveillance clinique et biologique, et traitement si nécessaire.

7. Encyclopedia of occupational health and safety, vol. 1. Genève, BIT, 1983, pp. 1084-1085.

8. Encyclopédie des gaz. Paris, L'Air Liquide, 1978, pp. 771-778.

9. JACOBS M.B. - The analytical toxicology of industrial inorganic poisons. New York, London, Interscience Publishers, 1967, pp. 640-645.

10. NIOSH manual of analytical methods, 2^e éd., vol. 3 et 3^e éd., vol. 1. Cincinnati, National Institute for Occupational Safety and Health, 1977, 1984, méthodes S 246 et 7903.

11. ELKINS H.B. - The chemistry of industrial toxicology. New York, John Wiley, 2^e éd, 1959, pp. 343-345.

12. ZURLO N., METRICO L. - Simple methods for microdetermination of industrial toxics in air. *Medicina del Lavoro*, 1960, pp. 263-266.

13. Environmental Health Criteria 21. Chloride and hydrogen chloride. Genève, WHO, 1982.

14. Registry of toxic effects of chemical substances, supplément 1983-84 à l'édition 1981-1982. Cincinnati, DHHS (NIOSH), vol. 2, p. 1028.

15. DARMER JR K.I., KINKEAD E.R., DI PASQUALE L.C. - Acute toxicity in rats and mice exposed to hydrogen chloride gas and aerosols. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1974, 35, pp. 623-631.

16. GRANT W.M. - Toxicology of the eye, 2^e éd. Springfield, C.C. Thomas, 1974, pp. 555-556.

17. VERNOT E.H., MC EWEN J.D., HAUN C.C., KINKEAD E.R. - Acute toxicity and skin corrosion data for some organic and inorganic compounds and aqueous solutions. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1977, 42, pp. 417-423.

18. MURPHY J.C., OSTERBERG R.E., SEABAUGH V.M., BIERBOWER G.W. - Ocular irritancy responses to various pHs of acids and bases with and without irrigation. *Toxicology*, 1982, 23, pp. 281-291.

19. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3^e éd., vol. II B. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 2959-2964.

20. MACHLE W., KITZMILLER K.V., SCOTT E.W., TREON J.F. - The effect of the inhalation of hydrogen chloride. *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 1942, 24, pp. 222-225.

21. ALBERT R.E., SELLAKUMAR A.R., LASKINS S., KUSCHNER M., NELSON N., SNYDER C.A. - Gaseous formaldehyde and hydrogen chloride induction of nasal cancer in the rat. *J. Nat. Cancer Inst.*, 1982, 68, pp. 597-603.

22. PONTAL P.G., BRUN J.G., LORMIER G. - Brûlures caustiques du tractus digestif supérieur. *Rev. Med.*, 1983, 4-5, pp. 191-195.

23. TEN BRUGGEN CATE H.J. - Dental erosion in industry. *Brit. J. Ind. Med.*, 1968, 25, pp. 249-266.

24. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.

Bibliographie

1. Acide chlorhydrique anhydre. Fiche de données de sécurité et notice technique. Paris, Compagnie française BASF, 1985.

2. Acide chlorhydrique anhydre. Fiches de données de sécurité. Paris, Atochem, 1984.

3. Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazard data. Tokyo, International Technical Information Institute, 1982, pp. 272-273.

4. Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe, Blatt Nr K 03, S 05. Landsberg/Lech, Verlag Moderne Industrie, 1981.

5. KRK-OTHMER - Encyclopedia of chemical technology. New York, London, John Wiley and sons, 1980, vol. 12, pp. 983-1014.

6. Matheson gas data book Secausus Matheson gas products, 1980, pp. 378-383.

Méthanol

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

CH₃-OH

Numéro CAS

N° 67-56-1

Numéros CE

Index N° 603-001-00-X

EINECS N° 200-659-6

Synonyme

Alcool méthylique

CARACTERISTIQUES

Utilisation [1 à 5]

- Matière première pour la fabrication de l'aldéhyde formique et de l'acide acétique.
- Agent de méthylation en synthèse organique pour la fabrication de nombreux dérivés méthyliques : méthacrylate, téréphtalate, amines, éthers-oxydes, halogénures...
- Solvant dans l'industrie des peintures, vernis, encres, colorants, adhésifs, films.
- Agent d'extraction en chimie organique (purification des essences, des huiles, des graisses, de produits pharmaceutiques).
- Constituant de carburants spéciaux.
- Constituant du méthylène-Régie, dénaturant des alcools.

Propriétés physiques [1 à 8]

Le méthanol est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable quand il est pur. Les données relatives au seuil de détection olfactive sont discordantes, les chiffres de 5900, 1500, 100 et 3 ppm ayant été trouvés par les différents expérimentateurs.

Le méthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction, et à la plupart des solvants organiques (alcools, éthers, cétones...).

Il dissout les graisses et un grand nombre de matières plastiques et de sels minéraux ; c'est, à cet égard, un meilleur solvant que l'éthanol.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 32,04

Point de fusion : - 97,8 °C

Point d'ébullition : 64,5 °C à pression atmosphérique

Densité (D₄²⁰) : 0,7915

Densité de vapeur (air = 1) : 1,11

Tensions de vapeur :

3,8 kPa à 0 °C

12,3 kPa à 20 °C

34,4 kPa à 40 °C

Points d'éclair :

12 °C en coupelle fermée

16 °C en coupelle ouverte

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

limite inférieure : 6,7

limite supérieure : 36,5

Température d'auto-inflammation : 464 °C

Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1) : 8,3

En France, le méthanol dénaturé par le procédé général doit contenir 3,5 % de méthylène-Régie (mélange complexe qui donne un goût et une odeur désagréables, obtenu par carbonisation du bois et contenant 65 % de méthanol, des cétones et des impuretés pyrogénées) et 1 % de 2-propanol. Des procédés spéciaux de dénaturation peuvent être autorisés pour des usages particuliers.

Propriétés chimiques [2, 4 à 7, 9]

Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification). La mobilité de son groupe hydroxyle étant la plus élevée de la série, sa capacité réactionnelle est particulièrement grande.

Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et eau alors qu'une oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde formique puis à l'acide formique.

Le méthanol peut réagir vivement avec les oxydants puissants tels que les mélanges nitro-chromiques ou sulfo-chromiques, l'acide nitrique, les perchlorates, les peroxydes, les hypochlorites alcalins, le brome, le chlore et, d'une manière géné-

* Mise à jour de l'édition 1990 portant sur la réglementation seulement.

rale, tous les composés organiques ou minéraux riches en oxygène et instables.

La réaction avec les métaux alcalins donne un méthylate avec dégagement d'hydrogène et peut être brutale. La plupart des autres métaux sont insensibles au méthanol, à l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium.

Réceptacles de stockage

Le stockage du méthanol s'effectue généralement dans des récipients en acier. L'aluminium et certaines matières plastiques sont à éviter.

Le verre est utilisable pour de petites quantités ; dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante, convenablement ajustée.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Appareils à réponse instantanée : appareil Draeger équipé du tube réactif alcool 50/a ; pompe Gastec équipée du tube 111 ou 111 L ; toximètre MSA équipé du tube PR 839 (les tubes colorimétriques ne sont pas sélectifs : tous les alcools et d'autres solvants réagissent également).

- Prélèvement sur gel de silice, désorption à l'eau, puis analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [10, 11].

RISQUES

Risques d'incendie [1 à 4, 7, 8]

Le méthanol est un liquide facilement inflammable (point d'éclair : 12 °C en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air (dans les limites de 6,7 à 36,5 % en volume). Les solutions aqueuses peuvent aussi s'enflammer aisément.

D'autre part, les oxydants puissants peuvent réagir vivement avec le méthanol.

Les feux de méthanol se caractérisent par des flammes importantes très peu visibles à la lumière du jour, un faible dégagement de fumées et un rayonnement thermique intense.

Les agents d'extinction préconisés sont les suivants : mousses spéciales pour liquides polaires, poudres, dioxyde de carbone. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [12 à 18]

La plupart des animaux de laboratoire sont peu sensibles à l'action du méthanol. Chez

la souris, le rat, le cobaye, le lapin, le chat et le chien, les DL50 par voie orale sont comprises entre 6 et 14 g/kg ; chez le lapin, la DL50 par voie percutanée est voisine de 16 g/kg ; la CL50 par inhalation est de 65 000 ppm pour une exposition de 4 heures chez le chat, de 100 000 ppm pour une exposition de 1,5 heure chez la souris.

Pour toutes ces espèces et quelle que soit la voie d'administration, les symptômes observés traduisent essentiellement une action au niveau du système nerveux central ; somnolence suivie d'une excitation, ataxie, paralysie partielle, narcose, convulsions et troubles respiratoires (tachypnée). En cas d'inhalation, y est associée une irritation des muqueuses des voies aériennes supérieures. La mort peut survenir par défaillance respiratoire. L'examen anatomo-pathologique révèle des œdèmes et des lésions dégénératives multiples du tissu myocardique, des parenchymes hépatique et rénal et du système nerveux (fibres optiques et cellules ganglionnaires, système nerveux central).

Mais cette symptomatologie, l'horaire de son développement et les doses toxiques pour ces espèces diffèrent nettement de ce que l'on observe chez l'homme. En revanche, les études réalisées sur singes Rhésus ont montré que cette espèce était, à ces points de vue, beaucoup plus proche de l'homme :

- on observe chez ce singe, en plus des effets narcotiques propres à tous les alcools, deux types d'actions qui caractérisent chez l'homme la toxicité du méthanol : d'une part, des troubles visuels avec anomalies du fond d'œil pouvant entraîner une cécité totale et, d'autre part, le développement d'une acidose métabolique sévère ;

- il existe une période de latence asymptotique de 8 à 12 heures ;

- la sensibilité de cette espèce est plus grande que celle des non-primates : DL50 par voie orale voisine de 2 à 3 g/kg, concentration de 1 000 ppm létale pour certains animaux.

Localement, chez le lapin, le méthanol n'est que faiblement irritant pour la peau et pour l'œil. Le produit pur provoque une rougeur de la conjonctive chez tous les animaux, une opacité cornéenne modérée et réversible pour 50 % d'entre eux. Une solution aqueuse à 25 % est sans effet.

Subaiguë et chronique [12, 14]

Des rats ont reçu pendant 6 mois 1 % de méthanol dans leur eau de boisson sans qu'apparaisse d'atteinte particulière, clinique ou biologique. L'administration orale quotidienne, pendant un mois, de 10 ou 100 mg/kg détermine, en revanche, chez ces animaux des modifications hépatiques (dégénérescence focale du cytoplasme, gonflement de cellules, modifications d'activité de certaines enzymes microsomales). Des expériences réalisées sur un très petit nombre de chiens ont montré que ces animaux supportaient relativement bien des expositions répétées à des vapeurs de méthanol : ni modification du comportement, ni altération de la vision, ni perte de poids, ni modification biologique ou histologique après 100 jours d'exposition 3 minutes, 8 fois/jour, à 10 000 ppm comme après 379 jours d'exposition, 8 heures/jour à 450-500 ppm.

Les souris survivent en état de narcose après 6 à 7 jours d'exposition, 3,5 à 4 heures/jour, à 48 000 ppm ; dans des conditions voisines (3,5 à 4 heures/jour à 54 000 ppm), elles succombent si cette exposition est répétée 13 à 15 jours.

Génotoxicité [16]

Le méthanol n'est pas mutagène pour les souches classiques de *Salmonella typhimurium* dans les conditions du test d'Ames, avec ou sans activation métabolique [12]. Il en est de même pour l'urine de souris ayant reçu par voie orale 1 g/kg par jour de produit, 5 jours consécutifs [19].

En revanche, le méthanol induit des mutations ponctuelles sur des cellules de lymphome de souris en culture [20].

In vivo, le méthanol augmente la fréquence des aberrations chromosomiques chez la sauteuse [14] et chez la souris [19, 21]. Chez cet animal, la réponse est dose-dépendante et se retrouve aussi bien par administration orale que par administration intrapéritonéale ; elle s'accompagne d'une augmentation de la fréquence des échanges de chromatides sœurs et de celle des micronoyaux dans les cellules de la moelle osseuse.

Effets sur la reproduction [16, 22]

L'exposition de rates gestantes à 20 000 ppm de méthanol, 7 heures par jour, pendant toute la durée de la gestation ou seulement entre le 7^e et le 15^e jour de la gestation, provoque une légère toxicité maternelle et une forte incidence de malformations congénitales chez les nouveau-nés (côtes sumuméraires ou rudimentaires, malformations des systèmes urinaire ou cardio-vasculaire). Dans les mêmes conditions, la dose de 5 000 ppm est sans effet [22].

Toxicocinétique - Métabolisme - Mécanisme d'action [12 à 15, 18, 23 à 25]

Chez l'homme, comme chez l'animal de laboratoire, le méthanol peut être absorbé par ingestion, par inhalation ou par voie percutanée. Des essais sur volontaires ont notamment montré que :

- après une ingestion unique de méthanol, la concentration sanguine du produit est maximale après une heure environ (47 à 76 mg/l pour une dose de 70 à 84 mg/kg) ;

- lors d'une exposition à des concentrations de 80 à 215 ppm, le taux de rétention pulmonaire est voisin de 55 % quels que soient le temps d'inhalation et l'importance de la ventilation pulmonaire ;

- l'absorption percutanée peut conduire à des taux sanguins supérieurs à ceux obtenus pour une exposition à 200 ppm.

Le produit absorbé diffuse rapidement dans l'eau totale de l'organisme, la concentration maximale étant la concentration plasmatique. La demi-vie plasmatique est voisine de 24 heures.

La métabolisation du produit intervient essentiellement dans le foie. La 1^{re} étape qui conduit à l'aldéhyde formique est, chez l'homme et chez le singe, régie principalement par l'alcool-déshydrogénase, enzyme non spécifique qui a une plus grande affinité pour l'éthanol et le butanol ;

chez ces espèces le système catalase-peroxydase, dont le rôle est prédominant chez la souris, le rat, le cobaye, le lapin et le chien, n'intervient que très faiblement. La 2^e étape, catalysée par la formaldéhyde-déshydrogénase, mène à l'acide formique. La 3^e étape enfin, qui mène au dioxyde de carbone, est contrôlée par la voie métabolique des composés à un atome de carbone (système sous la dépendance d'un dérivé de l'acide folique); c'est l'étape limitante de cette biotransformation. Ceci explique l'accumulation des formiates dans l'organisme en cas d'administration massive ou répétée de méthanol.

L'élimination du méthanol et de ses métabolites se fait dans l'air expiré (méthanol et dioxyde de carbone) et dans l'urine (méthanol et formiates). En raison de sa grande réactivité chimique et de son oxydation rapide en acide formique, l'aldéhyde formique n'est jamais mis en évidence. Chez les singes ayant reçu 6 g/kg de méthanol par voie intrapéritonéale, on retrouve dans l'air expiré 49 % du produit administré, sous forme de dioxyde de carbone et 35 % sous forme inchangée, et dans les urines 16 % sous forme de méthanol et d'acide formique.

La concentration urinaire en méthanol, bien corrélée avec la concentration sanguine, est un bon indicateur de l'imprégnation de l'organisme. L'administration d'éthanol qui réduit l'oxydation du méthanol par compétition au niveau de l'alcool-déshydrogénase provoque une augmentation marquée de la méthanolurie.

L'existence chez l'homme et chez le singe d'une phase de latence précédant l'apparition des effets toxiques spécifiques du méthanol suggère que ceux-ci ne sont pas dus au produit lui-même mais à ses métabolites. Le mécanisme de la toxicité oculaire n'est pas encore éclairci : l'aldéhyde formique a souvent été considéré comme responsable de cette toxicité mais sans qu'on ait une preuve directe et sans que ce métabolite ait pu être détecté au niveau des organes lésés. Le rôle de l'acide formique est en revanche démontré dans l'acidose métabolique dont le développement coïncide avec son accumulation (mais d'autres anions organiques doivent également intervenir) et dans les effets toxiques sur le système nerveux central (augmentés chez les animaux déficients en acide folique qui oxydent mal les formiates, diminués par administration d'acide folique). Son implication est aussi possible dans les effets oculaires car des modifications de l'électrorétinogramme ont pu être produites chez le singe par perfusion intraveineuse d'acide formique (et non d'aldéhyde formique).

Toxicité sur l'homme

Aiguë [12 à 15, 18, 25, 26]

Rares par inhalation ou par voie percutanée, les intoxications aiguës par le méthanol sont au contraire fréquentes par ingestion, celle-ci pouvant être accidentelle mais étant le plus souvent provoquée par la consommation d'alcool frelaté.

Le délai d'apparition de la symptomatologie est variable, de 10 à 48 heures selon la dose ingérée. Le tableau associé :

• des signes non spécifiques :

- une dépression du système nerveux central, responsable d'un syndrome ébrieux (vertiges, ataxie, céphalées, agitation) puis de troubles de conscience plus ou moins profonds, qui s'accompagnent parfois de convulsions, d'une dépression respiratoire, d'un collapsus cardiovasculaire,

- des signes d'irritation digestive (nausées, vomissements, douleurs digestives parfois) ;

• des signes propres à l'intoxication par le méthanol :

- une acidose métabolique marquée, avec respiration rapide et ample, type Kussmaul ; son intensité est souvent importante, avec un pH artériel inférieur à 7, un taux de bicarbonates effondré et, parfois, une élévation des lactates,

- des troubles visuels qui peuvent s'installer tardivement, au bout de 2 à 4 jours ; il s'agit d'une névrite optique rétro-bulbaire ; on observe :

• une mydriase bilatérale, avec abolition du réflexe photomoteur ; la mydriase était décrite comme signe typique de l'intoxication au méthanol dans les premières observations ; il apparaît maintenant qu'elle n'est pas constamment retrouvée,

• une baisse progressive de l'acuité visuelle, pouvant aboutir à une cécité complète,

• un rétrécissement concentrique du champ visuel.

Il existe une grande variabilité entre individus en ce qui concerne la résistance au méthanol. Dans les intoxications les plus graves, la mort peut survenir par défaillance respiratoire. Après une intoxication sévère, la récupération peut être totale, mais les séquelles oculaires sont relativement fréquentes (amputation du champ visuel, cécité complète).

L'intoxication par voie respiratoire est la plus fréquente dans l'industrie. La symptomatologie est voisine de celle qui vient d'être décrite, avec les mêmes signes neurologiques, digestifs, visuels et biologiques. On observe également une irritation des muqueuses nasales et oculaires avec, en cas d'exposition massive ou prolongée, trachéite, bronchite, blépharospasme. Des essais sur volontaires ont montré que les concentrations suivantes étaient considérées comme tolérables chez l'homme : 1 000 ppm pour une exposition de 1 heure, 500 ppm pour 8 heures, 200 ppm pour 8 heures/jour pendant 5 jours.

La projection de liquide dans l'œil peut entraîner conjonctivite, lésions superficielles de la cornée et chémosis.

Chronique [14, 15, 23 à 25]

Les études épidémiologiques réalisées sur des ouvriers exposés à des vapeurs de méthanol de façon chronique ne permettent pas de fixer avec précision les seuils d'action de ce produit. Il semble toutefois que, pour des expositions à long terme :

- des concentrations de 1 200 à 1 800 ppm puissent entraîner des troubles visuels analogues à ceux des intoxications aiguës (organes cibles : nerf optique et rétine) ;

- des concentrations de 200 à 300 ppm puissent provoquer des céphalées tenaces et récidivantes ;

- la concentration de 25 ppm soit sans effet.

L'absorption simultanée de produit par voie cutanée augmente évidemment les risques. Le contact répété ou prolongé avec le liquide peut donner des signes d'irritation cutanée : dermatose, érythème, desquamation.

Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour le méthanol la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs correspondent à des concentrations respectives de 1 000 ppm, soit 1 300 mg/m³, et de 200 ppm, soit 260 mg/m³.

REGLEMENTATION(*)

Hygiène et sécurité du travail

1^o Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

2^o Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3^o Prévention des incendies

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

- Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installations électriques) et arrêtés d'application.

- Décret du 17 juillet 1978 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

4^o Valeurs limites d'exposition

- Circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parue au J.O.).

(*) Il existe une réglementation économique et fiscale du méthanol qu'il est impossible de traiter dans le cadre de cette fiche ; à ce sujet, s'adresser à la Direction générale des impôts au ministère des Finances et des Affaires économiques.

5° Maladies de caractère professionnel

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

6° Maladies professionnelles

– Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 84.

7° Classification et étiquetage

a) du méthanol pur :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :

Facilement inflammable R 11

Toxique R 23/25

b) des préparations contenant du méthanol :

• 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.

8° Entreprises extérieures

– Arrêté du 19 mars 1993 (J.O. du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Protection de l'environnement

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

– n° 1431, fabrication ;

– n° 1433, installations de mélange ou d'emploi ;

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

– arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion.

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 décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

– détention dans des conditions déterminées,

– étiquetage (cf. 7°),

– cession réglementée.

Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport par route et chemin de fer

– Transport national ADR et RID : cette substance doit être déclarée :

1230-Méthanol

• Classe : 3

• Chiffre/lettre : 17* b

• Etiquettes : 3 et 6.1

• Code danger : 336

• Code matière : 1230

2° Transport par air

– IATA.

3° Transport par mer

– IMDG.

RECOMMANDATIONS

En raison de l'inflammabilité et de la toxicité du méthanol, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors de son stockage et de son utilisation.

I. Au point de vue technique [1 à 5, 7]**Stockage**

• Stocker le méthanol à l'air libre ou dans des locaux spéciaux, frais, munis d'une ventilation, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants. Le sol des locaux sera incombustible, imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au dehors.

• Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur.

• Prévenir toute accumulation d'électricité statique.

• Il sera interdit de fumer.

• Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où est manipulé le méthanol. En outre :

• Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

• Eviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel, ou pour des interventions d'urgence.

• Contrôler fréquemment et régulièrement la teneur de l'atmosphère en méthanol.

• Eviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple en polychloroprène, caoutchouc naturel, nitrile ou butyle) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

• Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.

• Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.

• Entreposer dans les locaux de travail des quantités relativement faibles de produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

• Interdire l'emploi d'air ou d'oxygène comprimés pour effectuer le transvasement ou la circulation du produit.

• Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du méthanol sans prendre les précautions d'usage [27].

• Eviter les rejets atmosphériques et aqueux pollués par le méthanol.

• En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant non combustible, puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection.

• Conserver les déchets imprégnés de solvant dans des récipients clos, spécialement prévus à cet effet. Le méthanol peut être régénéré ou détruit par incinération. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II. Au point de vue médical

• A l'embauchage, rechercher plus particulièrement des signes d'atteinte du système nerveux central ou d'affection oculaire. Eviter d'exposer les sujets présentant une atteinte fonctionnelle hépatique sérieuse due notamment à un éthylisme.

• Lors des visites ultérieures, pratiquer un examen clinique afin de mettre en évidence une éventuelle atteinte neurologique, oculaire ou hépatique ainsi que des signes d'irritation cutanée. Cet examen pourra être complété par des tests hépatiques. Certains médicaments pouvant potentialiser les effets neurologiques, d'une part, et l'exposition au méthanol, comme à la plupart des solvants organiques, pouvant être à l'origine de troubles neuropsychiques (irritabilité, mémoire...), d'autre part, il en sera tenu compte au cours de ces visites.

• En cas de projection cutanée, laver immédiatement à grande eau. Retirer les vêtements souillés. Si cette mesure n'a pas été entreprise rapidement ou si des signes apparaissent, une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systémique.

• En cas de projection oculaire, laver immédiatement à l'eau ou au sérum physiologique pendant 15 minutes, puis consulter un spécialiste.

• En cas d'inhalation de fortes concentrations, retirer le sujet de la zone contaminée. S'il est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité. Une hospitalisation est conseillée du fait du risque d'intoxication systémique.

• En cas d'ingestion, si le sujet est parfaitement conscient, tenter de faire vomir, administrer du charbon médical activé, puis faire hospitaliser pour une surveillance clinique et biologique ainsi que la mise en route d'un traitement symptomatique et spécifique par un inhibiteur de l'alcool-déshydrogénase.