

Fluorure d'hydrogène (ou acide fluorhydrique) et solutions aqueuses

Fiche toxicologique n°6

Généralités

Edition Février 2019

Formule :

HF

Substance(s)

Nom	Détails
fluorure d'hydrogène anhydre	Numéro CAS 7664-39-3
	Numéro CE 231-634-8
	Numéro index 009-002-00-6
	Synonymes Acide fluorhydrique
Solutions aqueuses d'acide fluorhydrique	Numéro CAS 7664-39-3
	Numéro CE 231-634-8
	Numéro index 009-003-00-1
	Synonymes Solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène

Etiquette



Fluorure d'hydrogène

Danger

- H330 - Mortel par inhalation
- H310 - Mortel par contact cutané
- H300 - Mortel en cas d'ingestion
- H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux

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

231-634-8

009-003-00-1 – Acide fluorhydrique... (≥ 20 %)

Etiquetage selon le règlement CLP (CE n° 1272/2008)

N° 231-634-8 (Acide fluorhydrique (solutions aqueuses))



Danger, H300, H310, H314, H330.

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

Caractéristiques

Utilisations

[1, 2, 11, 12]

- Le fluorure d'hydrogène (acide fluorhydrique) est principalement utilisé pour :
 - la fabrication de composés organiques fluorés,
 - la fabrication de fluorures inorganiques,
 - le traitement de l'uranium,
 - l'industrie pétrolière comme catalyseur d'alkylation.
- En solution aqueuse, le fluorure d'hydrogène est plus particulièrement utilisé dans les domaines suivants :
 - Industrie des métaux : décapage et brillantage des aciers et autres métaux.
 - Industrie électronique : traitement de surface de composants électroniques.
 - Industrie du verre : gravure, satinage, polissage du verre, du cristal, purification du quartz.
 - Industrie du bâtiment : nettoyage de façades en pierre et de surfaces en aluminium (huisseries de fenêtres, balcons).
 - Chimie analytique...

Propriétés physiques

[1 à 4]

Le fluorure d'hydrogène anhydre est un liquide incolore (point d'ébullition : 19,5 °C), fumant à l'air, d'odeur très irritante. Il est soluble dans l'eau en toute proportion. Le fluorure d'hydrogène est commercialement disponible soit sous forme anhydre, soit en solutions aqueuses.

Nom Substance	Détails
Fluorure d'hydrogène anhydre	N° CAS 7664-39-3
	Etat Physique Liquide
	Masse molaire 20,01
	Point de fusion - 83°C
	Point d'ébullition 19,5°C
	Densité 1,01 à 0 °C (liquide) 0,991 à 19,54 °C
	Densité gaz / vapeur 0,7
	Pression de vapeur 53,3 kPa à 2,5 °C 103,3 kPa à 20 °C 150 kPa à 30 °C
	Coefficient de partage n-octanol / eau (log Pow) - 1,4

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 0,82 mg/m³.

Propriétés chimiques

[2, 4, 5]

Le fluorure d'hydrogène est un composé stable dans les conditions normales. Très réactif, il réagit violemment avec de nombreux composés.

Dans certaines conditions de température et de pression, le fluorure d'hydrogène anhydre a tendance à se polymériser (des poids moléculaires moyens de 80 ou plus peuvent être observés avec présence possible de composés cycliques de type H₆F₆) [2].

Il réagit vivement avec l'eau. Au contact de l'humidité, ses vapeurs produisent d'abondantes fumées blanches. La dilution dans l'eau de solutions concentrées d'acide fluorhydrique s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur.

Le fluorure d'hydrogène réagit violemment avec les bases fortes anhydres ou en solutions concentrées. Il attaque la silice et les silicates (donc des matériaux tels que le verre, les céramiques, le ciment) ; au cours de cette réaction, il se forme, en présence d'eau, de l'hexafluorosilicate d'hydrogène, substance très volatile et corrosive.

En l'absence d'humidité, le fluorure d'hydrogène n'attaque pas l'acier ordinaire, le nickel, l'aluminium et le cuivre. Par contre, ses solutions aqueuses attaquent la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène inflammable et explosible ; la réaction est particulièrement violente avec les métaux alcalins et alcalinoterreux. Le platine, l'or, l'argent et le mercure ne sont pas attaqués.

Les polymères fluorés (PTFE ou polytétrafluoroéthylène par exemple) résistent bien à l'action du fluorure d'hydrogène anhydre ou en solution jusqu'à 200 °C.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

[13, 14]

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

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m³)	VLEP CT (ppm)	VLEP CT (mg/m³)	Valeur Plafond /ppm	Valeur Plafond /mg/m³
Fluorure d'hydrogène	France (VLEP contraignante - 2007)	1,8	1,5	3	2,5		
Fluorure d'hydrogène	Union européenne (2000)	1,8	1,5	3	2,5		
Fluorure d'hydrogène (en F)	États-Unis (ACGIH)	0,5	0,41		-	2	1,64
Fluorure d'hydrogène (en F)	Allemagne	1	0,83	-	-		

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

- Prélèvement à l'aide d'une cassette - en matériau inerte à l'acide fluorhydrique - contenant :
 - pour piéger les aérosols particulaires solubles, un préfiltre (généralement en PTFE, nitrate de cellulose ou membrane PVC de porosité $\leq 5 \mu\text{m}$) [33],
 - pour retenir l'acide fluorhydrique gazeux, des filtres en fibre de quartz [33 à 37] ou des membranes en nitrate de cellulose [33, 38, 39], imprégnés de carbonate de sodium ;
- Désorption du préfiltre à l'aide d'un éluant adapté à l'analyse, en général de l'eau déionisée, filtration éventuelle sur une deuxième membrane PVC et dosage des ions fluorures (contenus dans la solution d'extraction et/ou dans le filtrat), par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [33 à 35, 37, 38], électrophorèse capillaire [36] ou potentiométrie/ionométrie à l'électrode spécifique de l'ion fluorure [39] ;
- Désorption à froid à l'aide d'un éluant adapté à l'analyse du filtre ou de la membrane imprégnée(e), et dosage de l'acide fluorhydrique (sous forme d'ions fluorures) par chromatographie ionique [33 à 35, 37, 38], électrophorèse capillaire [36] ou potentiométrie/ionométrie à l'électrode spécifique de l'ion fluorure [39].

Nota 1 : Ces méthodes ne peuvent pas discerner l'acide fluorhydrique retenu sur le préfiltre sous forme d'un aérosol de gouttelettes, des autres composés fluorés particuliers solubles présents dans l'air.

Nota 2 : La méthode [34] permet la détermination simultanée des fluorures particuliers insolubles, mais dans ce cas ne pas utiliser de préfiltre en PTFE.

Incendie - Explosion

[30 à 32]

Le fluorure d'hydrogène est un composé incombustible. Toutefois, son action corrosive sur les métaux en présence d'eau peut entraîner un dégagement d'hydrogène, source d'incendies ou d'explosions. C'est un facteur à prendre en considération en plus de la toxicité du fluorure d'hydrogène qui se retrouve dans les fumées émises lors d'un incendie.

En cas d'incendie, faire évacuer rapidement la zone en ne faisant intervenir que des opérateurs dûment formés, munis d'équipements de protection appropriés et d'un appareil respiratoire isolant autonome.

Tous les moyens d'extinction peuvent être utilisés ; sélectionner ceux compatibles avec les autres produits/matériaux impliqués ou situés à proximité. Dissiper les brouillards/fumées dus au fluorure d'hydrogène à l'aide d'eau pulvérisée. Refroidir à l'eau pulvérisée les récipients exposés ou ayant été exposés au feu.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[1, 6]

Les fluorures inorganiques sont absorbés par le tractus respiratoire, la peau et le tractus gastro-intestinal. Ils se distribuent dans tout l'organisme sous forme d'ions F⁻ et se stockent dans les os et les dents. Ils sont éliminés essentiellement dans l'urine.

Chez l'animal

Absorption

Chez le rat, le lapin et l'homme, 99 % du fluorure d'hydrogène inhalé sont rapidement absorbés par l'épithélium du tractus respiratoire supérieur ; la concentration plasmatique est directement liée à la concentration d'exposition.

Le fluorure d'hydrogène liquide est absorbé par la peau humaine ; chez le rat, la concentration sérique de F⁻ augmente avec la durée d'exposition et revient à la normale 96 heures après l'arrêt de l'exposition.

L'absorption du fluorure d'hydrogène par le tractus gastro-intestinal est rapide ; elle est diminuée par la présence de cations fixant le fluor (calcium, magnésium ou aluminium).

Distribution

Après absorption, l'ion F^- est transporté par le sang, 75 % dans le plasma dont la moitié fixée aux molécules organiques, en particulier les acides gras, et 25 % fixés aux globules rouges. Il se distribue dans tous les tissus, passe la barrière placentaire et atteint le fœtus. Il est séquestré dans les os et les dents par incorporation dans la structure après échange avec des groupements hydroxyles ; cette fixation représente environ 50 % du fluorure absorbé. Elle est plus importante chez les personnes jeunes et les plus âgées que chez les gens d'âge moyen. La demi-vie plasmatique chez l'homme est de 2 à 9 heures.

Excrétion

La voie majeure d'élimination est l'urine, par filtration glomérulaire rénale ; une réabsorption peut survenir dans les tubes rénaux. Il existe une excrétion mineure dans les fèces, la salive et la sueur. Après arrêt de l'exposition, le fluorure stocké dans les os est relargué et éliminé avec une demi-vie de 8 à 20 ans chez l'homme.

Surveillance biologique de l'exposition

[10]

Le dosage des fluorures urinaires, prélèvement en fin de poste de travail, reflète le niveau d'exposition du poste qui a précédé, tandis que le prélèvement fait avant le poste de travail en début de semaine (au mieux après 2 jours sans exposition) est le témoin de la charge corporelle et de l'exposition ancienne à l'HF. Une bonne corrélation existe entre la concentration des fluorures urinaires et la quantité de fluor absorbé.

Le dosage des fluorures sanguins, prélèvement en fin de poste, est bien corrélé à l'intensité de l'exposition, est également proposé. Ce dosage ne présente pas d'avantage par rapport aux dosages urinaires des fluorures, sauf en cas d'altération de la fonction rénale.

Pour les fluorures urinaires, il existe des valeurs biologiques d'interprétation pour la population professionnellement exposée (voir Recommandations § Au point de vue médical)

Toxicité expérimentale

[1, 6]

Dans certains cas, les effets systémiques observés après exposition au fluorure de sodium peuvent être retenus, en raison de son métabolisme similaire à celui du fluorure d'hydrogène.

Toxicité aiguë

Le fluorure d'hydrogène est très toxique par inhalation et corrosif pour la peau et les yeux.

Espèce	CL50
Rat	792 - 1909 mg/m ³ /1 h
Souris	279 mg/m ³ /1 h
Cobaye	3540 mg/m ³ /15 mn
Singe	1420 mg/m ³ /1 h

Tableau 1. Toxicité aiguë par inhalation du fluorure d'hydrogène

L'exposition au fluorure d'hydrogène gazeux ou à des aérosols de solutions aqueuses produit une corrosion des muqueuses oculaires, cutanées et respiratoires avec lésions caustiques, perte de poids et détresse respiratoire même à faible concentration.

L'examen anatomo-pathologique des animaux révèle une ulcération bronchique, une hémorragie et un œdème pulmonaires, des lésions hépatiques et rénales, une hémorragie du thymus et une arythmie cardiaque liée à une hypocalcémie et une hyperkaliémie sériques.

Le fluorure d'hydrogène est caustique pour la peau du rat (50 µL d'une solution à 70 % pendant 1 min) provoquant érythème, œdème, vésication et nécrose progressant jusqu'au tissu musculaire ; la lésion cicatrise en 35 à 56 jours. L'application de 5 mL d'une solution à 5 % sur la peau du lapin pendant 4 heures provoque, 24 heures après l'exposition, la formation d'escarres et la destruction du tissu sous-jacent ; ces lésions ne sont pas réversibles en 14 jours. Aucun effet corrosif ou irritant n'est observé avec une solution à 1 %.

Les solutions à plus de 2 % sont corrosives pour l'œil du lapin.

Par inhalation, chez la souris, il induit une irritation respiratoire objectivée par une baisse de la fréquence respiratoire ; une RD50 a été établie à 110-123 mg/m³.

Toxicité subchronique, chronique

Une exposition prolongée au fluorure d'hydrogène provoque essentiellement une irritation accompagnée de lésions hépatiques, rénales, osseuses et dentaires.

L'effet majeur d'une exposition prolongée est une fluorose visible au niveau des dents (décoloration de l'émail, bouts cassants) essentiellement chez l'animal jeune. Des cavités de forme irrégulière ont également été observées dans les os de rats âgés de 12 mois (1 mg/m³, 6 h/j pendant 1 mois).

L'exposition de rats pendant 14 jours, 6 h/j, 5 j/sem est létale à partir de 17,8 mg/m³ pour les femelles et 53 mg/m³ pour les mâles. Aux concentrations inférieures, on observe des modifications de poids corporel et des organes (foie, cœur, reins, poumons), des tremblements ainsi qu'une irritation respiratoire, nasale et oculaire.

Une exposition pendant 90 jours (0-0,1-0,72-7,52 mg/m³, 6 h/j, 5 j/sem) provoque chez le rat, à la plus forte concentration, une létalité ainsi qu'une baisse de poids relatif des organes, et, à concentrations non létales, une irritation respiratoire, oculaire et nasale, des malformations dentaires, des modifications hématologiques (augmentation des plaquettes et diminution du nombre de lymphocytes et de globules rouges) et biochimiques sériques (baisse du taux de glucose et d'albumine, augmentation du taux de potassium et de phosphore).

Une dégénérescence graisseuse du parenchyme hépatique avec foyers nécrotiques et invasion fibroblastique des espaces péri-portaux sont notés chez le cobaye (18 ppm, 6-7 h/j, pendant 50 jours) ; le lapin, exposé aux mêmes concentrations, développe une dégénérescence et une nécrose des tubes contournés rénaux.

Effets ototoxiques

Effets génotoxiques

Les données disponibles sur la mutagénicité des fluorures sont en faveur de l'absence d'effet génotoxique direct de l'ion F⁻.

In vitro, le test d'Ames sur bactéries est négatif pour les fluorures d'hydrogène et de sodium. Le fluorure d'hydrogène n'a pas été testé dans les cellules de mammifère ; en revanche, le fluorure de sodium donne des résultats positifs dans un grand nombre de tests (échanges entre chromatides sœurs, aberrations chromosomiques et synthèse non programmée de l'ADN).

In vivo, les tests pratiqués avec le fluorure d'hydrogène par inhalation sont équivoques (drosophile, tests de létalité récessive, +/- ; souris, test de létalité dominante, - ; rat, moelle osseuse, aberrations chromosomiques, +) ; ils présentent souvent des insuffisances méthodologiques ou sont insuffisamment détaillés. Les résultats obtenus avec le fluorure de sodium sont négatifs par voie orale chez le rat, la souris et le hamster. Quelques résultats positifs ont été obtenus par voie intrapéritonéale (ip) chez la souris.

Effets cancérogènes

[7]

Les fluorures ne sont pas considérés comme cancérogènes pour l'animal par l'Union européenne (non classés), ils n'ont pu être évalués par le CIRC (groupe 3).

Il n'y a pas d'études publiées permettant d'apprécier la cancérogénicité du fluorure d'hydrogène.

Quatre études, réalisées avec le fluorure de sodium dans l'eau de boisson (0-25-100-175 ppm pendant 2 ans) ou dans la nourriture (0-4-10-25 mg/kg/j pendant 2 ans) du rat et de la souris, ne montrent qu'une augmentation marginale du taux d'ostéosarcomes chez les rats mâles exposés à l'eau de boisson.

Effets sur la reproduction

Peu d'études sont disponibles avec le fluorure d'hydrogène ; le fluorure de sodium diminue la fertilité du mâle mais n'a pas d'effet sur le développement du fœtus.

Fertilité

Une atrophie testiculaire a été observée chez des chiens exposés au fluorure d'hydrogène (18 ppm, 6 h/j, 6 j/sem, 5 sem) ; cet effet n'apparaît pas chez les lapins ou les rats.

Par voie orale, le fluorure de sodium est toxique pour la fertilité du mâle :

- chez la souris à partir de 4,52 mg F⁻/kg/j pendant 30 jours : baisse du comptage et de la mobilité spermatique, modification de l'épithélium germinal des testicules et de l'épididyme, anomalies des spermatozoïdes, y compris perte du flagelle ;
- chez le rat à partir de 2,26 mg F⁻/kg/j pendant 30 jours : baisse du comptage et de la mobilité spermatique ;
- chez le lapin à partir de 9 mg F⁻/kg/j pendant 30 jours : réduction de 70 % de la fertilité.

Développement

L'ion F⁻ passe la barrière placentaire et pénètre dans le fœtus.

Le fluorure de sodium n'induit pas d'effet sur le développement du rat (jusqu'à 250 mg/L dans l'eau de boisson soit 10 mg F⁻/kg/j pendant 2 générations ou jusqu'à 200 mg/kg dans la nourriture du 1^{er} au 20^e jour de gestation) et du lapin (jusqu'à 400 mg/L soit 13,2 mg F⁻/kg/j du 6^e au 19^e jour de gestation) ; ces doses sont légèrement toxiques pour les mères (baisse de la prise de boisson, blanchiment des dents). Bien que l'ion F⁻ atteigne le fœtus, la concentration est trop faible pour affecter la croissance osseuse.

Dans une étude plus ancienne, des injections ip de fluorure de sodium (15 mg/kg/j du 14^e au 20^e jour de gestation) provoquent chez le rat des malformations du squelette et des retards d'ossification des vertèbres et des sternèbres sans toxicité maternelle.

Toxicité sur l'Homme

Quelle que soit la voie d'exposition, le fluorure d'hydrogène peut entraîner de graves lésions caustiques souvent difficiles à guérir. En cas d'expositions répétées, on peut en plus observer une fluorose (atteinte ostéo-ligamentaire et dentaire).

Toxicité aiguë

[1, 4, 8]

Le fluorure d'hydrogène ou ses solutions concentrées (supérieures ou égales à 20 %) produisent des brûlures caustiques immédiates de la peau et des muqueuses en contact ; ces lésions s'aggravent secondairement. Les solutions diluées sont également caustiques, mais les brûlures qu'elles provoquent sont retardées.

L'ingestion d'une solution de fluorure d'hydrogène est suivie de douleurs buccales, rétrosternales et épigastriques. Les vomissements sont fréquents ; ils sont parfois sanglants. Le délai d'apparition de ces troubles digestifs est variable ; il peut être de plusieurs heures, lorsque la solution ingérée est diluée. La chélation du calcium explique partiellement la causticité du fluorure d'hydrogène, elle est responsable de ses effets systémiques. L'hypocalcémie apparaît dans l'heure suivant l'ingestion. Elle provoque des paresthésies, des fasciculations, des myoclonies et des convulsions, des troubles de la conduction et de la repolarisation cardiaques.

Les lésions caustiques digestives se constituent en 4 à 12 heures. La fibroscopie oesogastroduodénale permet d'en faire le bilan. Les examens biologiques révèlent, outre l'hypocalcémie, une acidose métabolique et une élévation des enzymes tissulaires témoignant de la nécrose ; l'hyperleucocytose est constante.

Les complications risquant de survenir dans les jours suivant l'ingestion sont une hémorragie digestive, une perforation oesophagienne ou gastrique, un choc (secondaire à une hémorragie abondante ou à une perforation), une acidose métabolique intense et/ou une coagulopathie de consommation (évoquant une nécrose étendue ou une perforation), une détresse respiratoire (révélant un oedème laryngé, une destruction du carrefour aérodigestif ou une fistule oesotrachéale). Sur le plan local, l'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives.

Les insuffisances rénales, qui sont parfois observées, sont plus dues aux troubles hémodynamiques (complicant les lésions caustiques ou les troubles métaboliques) qu'à la toxicité tubulaire directe de l'ion fluorure.

Les diverses publications rapportent près de 50 % de décès. Celui-ci survient, généralement, au cours des 24 premières heures. Il est secondaire :

- à une perforation digestive, à une hémorragie massive ;
- ou, plus souvent, à une fibrillation ventriculaire qu'on attribue, classiquement, à l'hypocalcémie, mais qui semble plutôt due à l'administration trop rapide de sels de calcium.

L'exposition au fluorure d'hydrogène gazeux ou à des aérosols de solutions aqueuses provoque une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires : hyperhémie conjonctivale, larmoiement, toux, dyspnée... À l'arrêt de l'exposition, la symptomatologie s'amende, mais les lésions caustiques continuent d'évoluer à bas bruit. Au cours des heures suivantes se constituent des brûlures chimiques cutanées, oculaires et respiratoires. Il faut craindre la survenue retardée d'un oedème pulmonaire lésionnel.

En cas d'inhalation massive, l'absorption de fluorure d'hydrogène est suffisante pour produire une intoxication systémique (voir ingestion).

Les jours suivants, la surinfection bactérienne des lésions oculaires et respiratoires est fréquente. L'hypersécrétion bronchique et la desquamation de la muqueuse brûlée peuvent être responsables d'obstructions tronculaires et d'atélectasies.

À terme, des séquelles respiratoires (sténoses bronchiques, bronchiolites oblitérantes, bronchectasies, fibroses pulmonaires) et oculaires (opacités cornéennes) sont possibles.

Les projections oculaires et cutanées sont responsables de lésions caustiques qui ne se constituent complètement qu'en 6 à 24 heures. La douleur n'est immédiate qu'en cas de contact avec des solutions concentrées (supérieures à 15 %), sinon elle n'apparaît qu'après quelques dizaines de minutes, voire plusieurs heures. Elle s'accompagne d'un érythème et d'un oedème ; les téguments prennent ensuite un aspect blanchâtre. Si un traitement efficace n'est pas rapidement mis en oeuvre, l'évolution vers la nécrose est la règle.

Une contamination cutanée sur la surface d'une main peut induire après 2 à 3 heures une hypocalcémie sévère.

Toxicité chronique

[1, 4, 8]

Les études épidémiologiques et les cas cliniques publiés ne concernent que des populations ou des individus exposés simultanément au fluorure d'hydrogène, aux fluorures et/ou fluorosilicates. La cinétique du fluorure d'hydrogène ne différant pas de celle de ses dérivés minéraux solubles, leurs toxicités systémiques à terme sont probablement identiques.

L'exposition répétée au fluorure d'hydrogène et à ses dérivés minéraux est responsable d'une irritation de la peau, des muqueuses oculaires (conjonctivite, kératite) et respiratoires (épistaxis, pharyngite, laryngite, bronchopathie chronique). Elle peut entraîner une surcharge fluorée, la fluorose. Cette intoxication se traduit par une augmentation de la densité osseuse, surtout évidente au niveau des vertèbres, du bassin et des côtes ; des exostoses, des ostéophytes et des calcifications ligamentaires (ligaments sacro-sciatiques, membranes interosseuses radiocubitales et obturatrices...) peuvent s'y associer. Cette hyperminéralisation se manifeste cliniquement par des arthralgies, puis une limitation des mouvements. L'atteinte dentaire (dentition marbrée) n'appartient pas au tableau de la fluorose professionnelle ; elle est due à la fixation du fluor sur les bourgeons dentaires et ne s'observe que lorsque l'intoxication a eu lieu dans l'enfance. Au contraire, la fréquence des caries dentaires est plus faible chez les ouvriers exposés au fluorure d'hydrogène et à ses dérivés minéraux que dans la population générale.

Il n'y a pas de donnée sur un éventuel effet sensibilisant cutané du fluorure d'hydrogène.

Effets cancérogènes

[1, 8]

L'incidence des cancers pulmonaires est élevée chez les mineurs extrayant le fluorure de calcium ainsi que dans l'industrie de l'aluminium ; les cancers pancréatiques, génito-urinaires et des organes hématopoïétiques sont plus fréquents chez les ouvriers effectuant le raffinage de l'aluminium. Cependant, la responsabilité du fluorure d'hydrogène et de ses dérivés minéraux est incertaine, car ces postes de travail exposent simultanément à des cancérogènes connus : radiations ionisantes (mines), hydrocarbures aromatiques polycycliques (industrie de l'aluminium).

Effets sur la reproduction

[1, 8]

Plusieurs types d'anomalies ont été suspectées sur des études portant sur des populations consommant des eaux riches en fluorures. Une réduction du taux global de fertilité, un excès de la fréquence des trisomies 21 ont été rapportés dans les régions où l'eau potable est riche en fluor. Ces études déjà anciennes souffraient de nombreux biais méthodologiques et n'ont pas été ultérieurement confirmées.

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° 2007-1539 du 26 octobre 2007.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Européennes)

- Directive 2000/39/CE de la Commission du 8 juin 2000 (*JOCE* du 16 juin 2000).

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.

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° 32.

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.
- Salariés sous contrat de travail à durée déterminée et salariés temporaires : articles D. 4154-1 à D. 4154-4, R. 4154-5 et D. 4154-6 du Code du travail.

Entreprises extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (*JO* du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) **substance** fluorure d'hydrogène (acide fluorhydrique) et solutions aqueuses d'acide fluorhydrique :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 modifié du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (L 353, *JOUE* du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du fluorure d'hydrogène et de l'acide fluorhydrique figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

Fluorure d'hydrogène (acide fluorhydrique) :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié
 - Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 2 ; H330
 - Toxicité aiguë (par voie cutanée) catégorie 1 ; H310
 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 2 ; H300
 - Corrosion, catégorie 1A ; H314

Solution d'acide fluorhydrique (par exemple, pour une concentration comprise entre 20 % et moins de 80 %) :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié
 - Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 2 ; H330
 - Toxicité aiguë (par voie cutanée) catégorie 1 ; H310
 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 2 ; H300
 - Corrosion, catégorie 1A ; H314.

b) **mélanges** contenant du fluorure d'hydrogène ou de l'acide fluorhydrique :

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

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

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 fluorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses sont des produits toxiques et corrosifs susceptibles de provoquer directement ou indirectement des accidents graves. Ils doivent faire l'objet de consignes de sécurité très strictes.

Au point de vue technique

Information et formation des travailleurs

- **Instruire le personnel** des risques présentés par le fluorure d'hydrogène (acide fluorhydrique) et les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique, 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.
- 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 [15].
- **Réduire** le nombre de personnes exposées au fluorure d'hydrogène et à ses solutions aqueuses.
- Éviter tout rejet atmosphérique.
- Faire contrôler **annuellement** l'exposition atmosphérique des salariés au fluorure 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 fluorure d'hydrogène et les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique sont stockés et/ou manipulés doivent faire l'objet d'une **signalisation** [16].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du fluorure d'hydrogène ou des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique sans prendre les précautions d'usage [17].
- 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) [12]

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) [18, 19]. 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 [20 à 23].

- 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 fluorure d'hydrogène et de ses solutions aqueuses [24]. Choisir de préférence un masque complet.
- Gants réutilisables à manchettes résistants aux solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène :
 - si la concentration en fluorure d'hydrogène est inférieure ou égale à 70 % : gants en caoutchouc butyle, polychloroprène (néoprène), Viton/caoutchouc butyle ou laminé multicouches marques Barrier®, Silver Shield ;
 - si la concentration en fluorure d'hydrogène est supérieure à 70 % : gants en caoutchouc butyle, en Viton/caoutchouc butyle ;
 - Certains matériaux sont à éviter : caoutchouc nitrile, polyalcool de vinyle (PVA) [25, 26].
- Gants réutilisables à manchettes résistants au fluorure d'hydrogène sous forme liquide : caoutchouc butyle, Viton, Viton/caoutchouc butyle, laminé multicouches marque Barrier® ; certains matériaux sont à éviter : caoutchouc nitrile, polyalcool de vinyle (PVA), caoutchouc naturel (latex), polychloroprène (néoprène) et polychlorure de vinyle (PVC) [25, 26]
- 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** [27].
- 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 [28].
- Bottes ou chaussures fermées.

Stockage [12]

- Stocker le fluorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses 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 bases fortes.
- Bannir de la construction et du local tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact du fluorure d'hydrogène et de ses solutions aqueuses.
- Prendre toutes les dispositions pour s'assurer de la compatibilité des matériaux des récipients de stockage avec le fluorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses (en contactant par exemple les fournisseurs de ces produits ou celui du matériau envisagé). Certains matériaux sont préconisés : le stockage du fluorure d'hydrogène anhydre et des solutions aqueuses en renfermant 70 % ou plus peut s'effectuer dans des récipients en acier. Pour les solutions de concentration inférieure à 70 %, les récipients sont généralement en résines synthétiques (polytétrafluoroéthylène ou PTFE, polyéthylène). Pour les installations et si le produit est utilisé à chaud, les alliages Nickel-cuivre (Monel), Nickel-molybdène-cuivre (Hastelloy-C) ou le PTFE sont préconisés [2].

Matériau à proscrire : verre.

- **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, le fluorure d'hydrogène et ses solutions aqueuses 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 du fluorure d'hydrogène et de ses solutions aqueuses à leur arrivée (§ stockage).
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par de le fluorure d'hydrogène.
- 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 faible importance de fluorure d'hydrogène et de ses solutions aqueuses, 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 [29]. S'il s'agit de fluorure d'hydrogène en solution, il pourra être neutralisé avec du carbonate de sodium ou du carbonate de calcium en mélange, éventuellement, selon les quantités répandues, avec un matériau inerte.
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le fluorure d'hydrogène.
- 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, ainsi que des douleurs et des raideurs articulaires pouvant faire évoquer une fluorose débutante.
 - **Examens complémentaires :** si l'exposition est régulière, l'examen clinique initial pourra être complété par des radiographies des poumons, du rachis et du bassin, des épreuves fonctionnelles respiratoires (EFR) et par la mesure de l'élimination urinaire du fluor qui serviront d'examen de référence. La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires (radiographies des poumons, du rachis et du bassin, EFR ...) 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.
- **Surveillance biologique [10] :** le dosage des fluorures dans les urines de fin de poste reflète l'exposition de la veille au fluorure d'hydrogène. Le prélèvement le lendemain matin est le témoin de la charge corporelle et de l'exposition ancienne. L'interprétation des résultats doit tenir compte des variations individuelles importantes de l'élimination des fluorures. Le BEI (Biological Exposure Index) de l'ACGIH est pour les fluorures urinaires de 3 mg/L en fin de poste de travail et de 2 mg/L avant le poste de travail ; il est basé sur une relation avec les effets sur la santé (fluorose). Les fluorures peuvent être retrouvés dans les urines de la population générale non professionnellement exposée.
- **Autres :** déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles et recommander le port de verres correcteurs 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, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais en raison du risque d'intoxication systémique et après une première décontamination sur place.

Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Appliquer immédiatement un gel de calcium ou des compresses imbibées de gluconate de calcium.

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.

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.

Le risque d'intoxication systémique impose de consulter un médecin aussitôt après une première décontamination sur place.

Dans tous les cas consulter un ophtalmologiste, et le cas échéant signaler le port de lentilles.

Inhalation :

Appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais, en raison du risque d'intoxication systémique.

Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour les sauveteurs.

Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation.

Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos.

En cas de projection cutanée / oculaire associée, 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). Appliquer immédiatement sur les zones de peau concernées un gel de calcium ou des compresses imbibées de gluconate de calcium.

Ingestion :

Il s'agit d'une urgence absolue. Appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais en raison du risque d'intoxication systémique.

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 tenter de provoquer des vomissements. En attendant l'arrivée des secours, on pourra faire ingérer à la victime une solution de gluconate de calcium à 10 % ou de chlorure de calcium à 5 %.

Bibliographie

- 1 | Hydrogen fluoride, European union risk assessment report on existing chemicals, vol. 8, 2001 (<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/information-from-existing-substances-regulation>).
- 2 | Kirk-Othmer – Encyclopedia of chemical technology, 5th edition. Vol. 14. Hoboken : Wiley-Interscience ; 2005 : 1-22.
- 3 | Budavari S (ed) – The Merck Index, 13e éd., NJ : Merck and Co. Inc ; 2001.
- 4 | Hydrofluoric acid . In : base de données HSDB, 2018 (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
- 5 | Bretherick's handbook of reactive chemicals hazards, 6e éd., vol. 1. Oxford : Butterworth-Heinemann ; 1999 : 1505-1507.
- 6 | Fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine . Agency for toxic substances and disease registry toxicological profile 11, 2004 (www.atsdr.cdc.gov)
- 7 | Toxicology and carcinogenesis studies of sodium fluoride (CAS n° 7681-49-4) in F344/N rats and b6c3f1 mice (drinking water studies) . National Toxicology Program, TR-393 (<https://ntp.niehs.nih.gov/>).
- 8 | Consensus report for hydrogen fluoride, aluminum trifluoride, ammonium fluoride, calcium fluoride, potassium fluoride, sodium fluoride . Scientific basis for Swedish occupational standards XXVI. Ed. Johan Montelius, Stockholm, Sweden, arbete och hälsa, 2005 : 17.
- 9 | Bismuth C et al. – Toxicologie clinique. Médecine-Sciences, Flammarion ; 2000 : 706-709.
- 10 | Acide fluorhydrique. In : BIOTOX. INRS, 2018 (www.inrs.fr/biotox).
- 11 | Peltier A – Utilisation de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires de chimie . INRS. Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail n° 178, 1er trimestre 2000.
- 12 | Aide-mémoire technique "Acide fluorhydrique en solution aqueuse : risque à l'utilisation en milieu professionnel et mesures de prévention". ED n° 6223. INRS ; 2016 (www.inrs.fr).
- 13 | Courtois B, Cadou S - Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. 4^{ème} édition. Aide-mémoire technique. Edition ED 984. INRS, 2016 (www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20984¹).
- 14 | Hydrogen fluoride. In : Guide to Occupational Exposure Values. Cincinnati : ACGIH ; 2018.
- 15 | Principes généraux de ventilation. Guide pratique de ventilation ED 695. INRS, 2015 (<http://www.inrs.fr>).
- 16 | Signalisation de santé et de sécurité au travail - Réglementation. Brochure ED 6293. INRS, juillet 2017 (<http://www.inrs.fr>).
- 17 | 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).
- 18 | 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>).
- 19 | 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>).
- 20 | 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>).
- 21 | 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>).
- 22 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants à usage unique. Dépliant ED 6168. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 23 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants réutilisables. Dépliant ED 6169. INRS, décembre 2013 (<http://www.inrs.fr>).
- 24 | Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation. Brochure ED 6106. INRS, juillet 2017 (<http://www.inrs.fr>).
- 25 | Des gants contre le risque chimique. Fiche pratique de sécurité ED 112. INRS, janvier 2003 (<http://www.inrs.fr>).
- 26 | 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
- 27 | Quels vêtements de protection contre les risques chimiques. Fiche pratique de sécurité ED 127. INRS, mars 2015 (<http://www.inrs.fr>).
- 28 | Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage - Choix et utilisation. Brochure ED 798. INRS, décembre 2009 (<http://www.inrs.fr>).
- 29 | Les absorbants industriels. Aide-mémoire technique ED 6032. INRS, juin 2008 (<http://www.inrs.fr>).
- 30 | Mise en oeuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives (ATEX). Guide méthodologique ED 945. INRS ; 2011 (<http://www.inrs.fr>).
- 31 | Evaluation du risque incendie dans l'entreprise. Guide méthodologique ED 970. INRS ; 2012 (<http://www.inrs.fr>).
- 32 | Les extincteurs d'incendie portatifs, mobiles et fixes. Brochure ED 6054. INRS ; 2014 (<http://www.inrs.fr>).
- 33 | Air des lieux de travail. Détermination des acides inorganiques par chromatographie ionique – Partie 3 : Acide fluorhydrique et fluorures particuliers. Norme NF ISO 21438-3. Indice de classement X43-211-3. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; Novembre 2010.
- 34 | Acide fluorhydrique et composés particuliers fluorés M-113. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2018 (www.inrs.fr/metropol/).
- 35 | Anions minéraux M-53. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2018 (www.inrs.fr/metropol/).
- 36 | Anions minéraux M-144. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2017 (www.inrs.fr/metropol/).

37 | Anions minéraux M-137. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2018 (www.inrs.fr/metropol/).

38 | NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 5 éd. Cincinnati, Ohio ; 2014. Méthode 7906- Issue 2. PARTICULATE FLUORIDES and HYDROFLUORIC ACID by Ion Chromatography. (www.cdc.gov/niosh/nmam).

39 | NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4 éd. Cincinnati, Ohio ; 1994. Méthode 7902- Fluorides, aerosol and gas by ISE (www.cdc.gov/niosh/nmam).

¹ <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20984>

Historique des révisions

1 ^{re} édition	1987
2 ^e édition (mise à jour partielle)	2011
corrections § recommandations médicales	2016
3 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none"> ■ Etiquette ■ Utilisations ■ Propriétés physiques ■ Valeurs limites d'exposition professionnelle ■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air ■ Incendie ■ Réglementation ■ Recommandations ■ Bibliographie 	Février 2019