

Fluor

Fiche toxicologique n°203

Généralités

Edition _____ 2008





Formule :

F₂

Substance(s)

Nom	Détails
Fluor	Numéro CAS 7782-41-4
	Numéro CE 231-954-8
	Numéro index 009-001-00-0

Etiquette

FLUOR

Danger

- H270 - Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant
- H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
- H330 - Mortel par inhalation

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
231-954-8

Selon l'annexe VI du CLP.

ATTENTION : pour la mention de danger H330, se reporter à la section "réglementation".

Caractéristiques

Utilisations

- Industrie chimique : agent de synthèses organiques et minérales.
- Industrie nucléaire : préparation de l'hexafluorure d'uranium.
- Recherche spatiale : agent comburant pour la propulsion des fusées.

Propriétés physiques

[1 à 4]

Dans les conditions normales de température et de pression, le fluor est un gaz plus lourd que l'air, de couleur jaunâtre presque incolore. Il possède une odeur caractéristique et repoussante, facilement détectable à des concentrations de l'ordre de 0,02 ppm.

Nom Substance	Détails	
Fluor	N° CAS	7782-41-4
	Etat Physique	Gazeux
	Masse molaire	38
	Point de fusion	-219,61 °C
	Point d'ébullition	-188,13 °C
	Densité	1,5 (au point d'ébullition)
	Densité gaz / vapeur	1,3 (au point d'ébullition)
	Point critique	Température : -129,2 °C Pression : 5571 kPa

Propriétés chimiques

[1, 2, 5]

Le fluor est le plus électronégatif des éléments. Il réagit avec la plupart des substances minérales et organiques et même dans certaines conditions avec les gaz nobles. Le fluor peut se combiner avec tous les éléments excepté l'hélium, le néon et l'argon.

Les chaleurs de réaction sont toujours élevées et de nombreuses réactions ont lieu avec inflammation ou explosion, en particulier avec les composés organiques et les composés hydrogénés.

L'oxygène et l'azote ne réagissent pas directement avec le fluor, sauf en présence d'une décharge électrique.

Avec l'hydrogène, la réaction est extrêmement violente et produit une explosion à température ambiante.

Le fluor décompose l'eau violemment en donnant principalement un mélange de fluorures d'oxygène et d'hydrogène (OF₂ et HF).

À l'état divisé, les métaux sont presque tous attaqués et portés à incandescence par le fluor.

En masse, avec le fluor gazeux, ils sont attaqués lentement à température ambiante : certains métaux, comme l'aluminium, le cuivre, le fer, le nickel, se recouvrent d'une couche de fluorure qui les protège d'une attaque profonde. À chaud, la réaction est plus violente. La présence d'impuretés ou de souillures peut faciliter la fluoration et amorcer la combustion vive du métal au contact du fluor. L'acier, soigneusement dégraissé, résiste bien au fluor pur sous pression mais à température inférieure à 100°C. Le Monel et le nickel sont les matériaux les mieux adaptés à température élevée.

Le fluor liquide n'a pas d'action sur la plupart des métaux.

Parmi les matières plastiques, seules les résines fluorées comme le polytétrafluoroéthylène et le polytrifluorochloroéthylène résistent bien au fluor sans pression et à température ambiante ou modérée.

Récipients de stockage

Le fluor est généralement stocké à l'état gazeux sous pression dans des bouteilles en acier.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

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

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)	VLCT (ppm)	VLCT (mg/m ³)
Fluor	France (VLEP réglementaire - indicative)	1	1,58	2	3,16
Fluor	Union européenne	1	1,58	2	3,16
Fluor	Etats-Unis (ACGIH)	1	-	2	-

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- La détection et la détermination de traces de fluor peuvent être effectuées par barbotage de l'air à analyser dans une solution alcaline [6], puis dosage des ions fluorure au moyen d'une électrode spécifique [7].
- Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés de tubes réactifs (Draeger Fluor 0.1/a et Gastec Fluorure d'hydrogène n° 17, qui indique également le fluor avec une coloration très voisine et un facteur correctif).

Incendie - Explosion

[8]

Le fluor est un gaz ininflammable dans l'air mais un oxydant extrêmement énergétique. Il peut provoquer des incendies et des explosions par contact avec de très nombreux produits organiques ou minéraux.

En cas d'incendie, les bouteilles qui n'auront pu être évacuées pourront être arrosées de loin, mais seulement si on est certain qu'il n'y a aucune émission de gaz (risque de réaction violente avec l'eau). Dans le cas où l'émission de gaz n'a pu être stoppée, il est préférable de laisser le fluor réagir.

En raison de la toxicité des fumées, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

[9, 10, 12]

Le fluor présente une toxicité aiguë élevée.

Toxicité aiguë, subaiguë

Les CL50 déterminées sur plusieurs espèces animales (rat, souris, lapin, cochon d'Inde) sont du même ordre de grandeur : 700 ppm pour 5 minutes d'exposition, 390 ppm pour 15 minutes, 270 ppm pour 30 minutes et 180 ppm pour 1 heure.

Les signes constatés sont essentiellement des phénomènes d'irritation des yeux et des muqueuses des voies aériennes. Les morts surviennent 12 à 18 heures après l'exposition mais ne se produisent plus après 48 heures. Elles sont en général consécutives à un œdème pulmonaire.

Une exposition à une dose équivalant à 50 % de la CL50 provoque des signes importants d'irritation pour une durée d'expérimentation allant jusqu'à 1 heure. Les signes sont plus modérés pour 25 % de la CL50 et n'apparaissent plus aux concentrations inférieures.

Les examens des organes révèlent essentiellement des lésions pulmonaires hémorragiques d'apparition rapide et des anomalies hémorragiques ou nécrotiques du foie et des reins se manifestant plusieurs jours après l'exposition.

Une exposition à 100 ppm pendant 5 minutes ou 45 ppm pendant 1 heure ne provoque pas de lésion ou d'anomalie apparente.

L'application brève (0,2 à 0,6 s) d'un jet de fluor sous pression sur la peau du lapin entraîne une lésion ischémique superficielle guérissant facilement. Si l'on prolonge la durée d'exposition, il se produit une inflammation du gaz qui provoque des brûlures thermiques analogues aux lésions par chalumeau oxy-acétylénique.

Toxicité sur l'Homme

Le fluor est un gaz extrêmement irritant et vésicant dont la pathologie correspond à celle du fluorure d'hydrogène qu'il forme au contact de l'humidité.

[3, 10 à 12]

Toxicité aiguë

Une étude effectuée sur des volontaires humains a permis de constater qu'une concentration de 10 ppm est tolérable si le temps d'exposition est bref. À 100 ppm, le gaz provoque une irritation des yeux et de la peau importante. Il semble qu'une certaine tolérance apparaisse lors d'expositions répétées.

En cas d'accident survient une irritation pulmonaire intense avec risque d'œdème aigu du poumon d'installation parfois retardée.

Le gaz projeté sur la peau peut provoquer de graves brûlures.

L'irritation oculaire apparaît dès la concentration de 25 ppm pendant 5 minutes. La projection du gaz sur l'œil entraînerait probablement des lésions très importantes.

Toxicité chronique

Des troubles respiratoires liés à l'irritation chronique des voies aériennes peuvent être constatés (dyspnée, bronchopathie...). Des troubles digestifs chroniques ont également été rapportés.

Les lésions de fluorose, qui se manifestent par une condensation ligamentaire et osseuse touchant la colonne vertébrale, le pelvis et le thorax, sont exceptionnelles lors de l'exposition au fluor gazeux.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2008

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).

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

Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-57 du Code du travail.
- Articles R. 557-1-1 à R. 557-5-5 et R. 557-7-1 à R. 557-7-9 du Code de l'environnement (produits et équipements à risques).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Article R. 4412-150 du Code du travail et arrêté du 30 juin 2004 établissant la liste des VLEP indicatives (*JO* du 11 juillet 2004).

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.

Surveillance médicale renforcée

- Article R. 4624-18 du Code du travail (modifié par les décrets n° 2012-135 du 30 janvier 2012 et n° 2014-798 du 11 juillet 2014).

Travaux interdits

- Salariés sous contrat de travail à durée déterminée et salariés temporaires : art. D 4154-1 à D. 4154-4, art. 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 Fluor

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. Les classifications et étiquetages du fluor, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE), figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. Les classifications sont :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié
 - Gaz comburants, catégorie 1 ; H270
 - Corrosion, catégorie 1A ; H314
 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2 ; H330

(*) Cette classification est considérée comme une classification minimale ; La classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimale.

- selon la directive 67/548/CEE :
 - Comburant, R 8
 - Très toxique, R 26
 - Corrosif, R 35

b) des mélanges (préparations) contenant du fluor :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

Protection de la population

Article L. 1342-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 et articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :

- détention dans des conditions déterminées (art. R 5132-66) ;
- étiquetage (cf. § Classif. & étiquetage) ;
- cession réglementée (art. R 5132-58 et 5132-59).

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 au 1er janvier 2017 (www.unece.org/fr/trans/danger/publi/adr/adr2017/17contentsf.html). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

En raison de la toxicité et de la très grande réactivité du fluor, des mesures très sévères de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation de ce produit.

Au point de vue technique

Stockage

- Les bouteilles de fluor pleines ou « vides » doivent être stockées à l'extérieur ou dans des locaux séparés, bien ventilés, frais, à l'abri des rayons solaires et de toute source de chaleur. Il est recommandé de prévoir une ventilation puissante qui pourra être mise en service en cas de fuite.
- Les bouteilles doivent être étiquetées et soigneusement fermées par un robinet spécial muni d'un bouchon de sécurité et protégé par un capuchon.
- Les produits chimiques et les matières combustibles seront tenus éloignés des lieux de stockage.
- L'installation électrique sera conçue avec un équipement anticorrosion.
- Il sera interdit de fumer.
- Des appareils de protection respiratoire autonomes isolants seront prévus ainsi que des moyens de secours appropriés contre l'incendie.

Manipulation

- Le fluor ne sera manipulé que par un personnel expérimenté parfaitement instruit des risques présentés par le produit, des mesures de sécurité à respecter et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Pour la manutention et l'utilisation des récipients contenant du fluor, on se conformera strictement aux indications données par le fabricant.
- Le fluor ne sera utilisé qu'en système clos. En outre, une ventilation générale puissante doit être prévue en cas de fuite.
- On contrôlera périodiquement la teneur en fluor de l'atmosphère.
- Il est indispensable de disposer d'une installation technologiquement adaptée et de prendre notamment les précautions suivantes :
 - raccorder les tuyauteries par soudure ou par des brides à joints métalliques, ou encore en Teflon suivant les conditions d'utilisation ;
 - pour éviter les fuites, éprouver l'appareillage au vide et sous pression d'azote sec ;
 - prohiber tout lubrifiant, matières organiques et oxydes métalliques sur les installations ;
 - nettoyer, dégraisser, sécher et passiver selon les indications du fournisseur tout appareil devant contenir du fluor. Il est préférable de repassiver à chaque remise en service de l'installation.
- Toute installation de distribution ou de mise en œuvre du fluor sous pression doit être séparée des opérateurs par un écran capable d'arrêter le jet de gaz et les projections en cas de rupture de l'appareillage. Les vannes seront commandées à distance.
- Toute intervention sera réalisée en présence d'une autre personne se tenant à l'écart.
- Des vêtements de protection (bottes, combinaison étanche, gants de néoprène, écrans faciaux en matière plastique...) seront mis à la disposition du personnel, ainsi que des appareils de protection respiratoire autonomes pour certains travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou les interventions d'urgence. Ces effets sont destinés à protéger le personnel contre le fluor mais aussi contre le fluorure d'hydrogène susceptible de se former au contact de l'humidité de l'air.
- Des douches et des fontaines oculaires seront prévues dans les ateliers.
- On ne procédera jamais à des travaux sur et dans les cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du fluor sans prendre les précautions d'usage [14].
- En cas de fuite impossible à stopper sans risque, évacuer le personnel et ventiler la zone polluée.
- Les rejets atmosphériques ne seront renvoyés dans l'environnement qu'après épuration.

Au point de vue médical

- À l'embauchage, rechercher les sujets atteints d'affections pulmonaires chroniques.
- Lors des examens systématiques, vérifier l'absence de signes d'intolérance (irritation oculaire, cutanée ou respiratoire). Une étude de la fonction respiratoire et une radiographie du bassin à la recherche de calcification ligamentaire pourront être effectuées périodiquement.
- Le dosage des fluorures urinaires peut être utilisé pour la surveillance biologique de l'exposition. Son utilisation est à l'appréciation du médecin du travail. Ce dosage est soumis à de larges variations individuelles. Le taux de fluorures urinaires dans la population non professionnellement exposée est inférieur à 1 mg/g de créatinine (< 2 mg/L) [13].
- En cas d'inhalation, retirer la victime de la zone contaminée et la maintenir au repos. Les secouristes devront se mettre eux-mêmes à l'abri de tout risque d'intoxication ou d'explosion. L'œdème pulmonaire pouvant être retardé, une hospitalisation est conseillée.
- En cas de projections cutanées, retirer les vêtements souillés et laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant au moins 15 minutes. Puis appliquer des compresses imbibées de chlorure ou de gluconate de calcium. Consulter un médecin.
- En cas de projections oculaires, laver immédiatement à grande eau pendant 15 minutes. Consulter un spécialiste.

Bibliographie

- 1 | Fluorine. In : HSDB. NLM, 2005 (www.toxnet.nlm.nih.gov/).
- 2 | Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology. 3^e éd., vol. 10. New York : John Wiley and sons ; 1980 : 630-654.
- 3 | Occupational health guideline for fluorine. Cincinnati : NIOSH/OSHA ; 1978.

- 4 | Encyclopédie des gaz. Paris : LAir liquide ; 1976 : 815-822.
- 5 | Leleu J, Triolet J - Réactions chimiques dangereuses. ED 697. Paris : INRS ; 2003 : 404 p.
- 6 | Fluorine. Méthode IMIS 1270. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 1990 (www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html).
- 7 | Fluoride (F⁻ and HF) in workplace atmospheres. Méthode ID 110. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 1990 (<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html>).
- 8 | Fluorine (cylinders). Information sheets on hazardous materials H79. Fire prevention, 1979 (130) : 45-46.
- 9 | Registry of toxic effects of chemical substances, éd. 1981-1982. Cincinnati : DHHS (NIOSH), vol. 2 : 324.
- 10 | Keplinger ML, Suissa LW - Toxicity of fluorine short-term inhalation. Am. Ind. Hyg. Assoc. J, 1968 (29) : 10-18.
- 11 | Clayton GD, Clayton FE - Patty's industrial hygiene and toxicology. 3^e éd., vol. 26. New York : John Wiley and sons ; 1981 : 2938-2942.
- 12 | Grant WM - Toxicology of the eye. 2^e éd. Springfield : Charles C. Thomas ; 1974 : 499.
- 13 | Biotox. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. INRS, 2007 (www.inrs.fr/biotox).
- 14 | Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS.

Auteurs

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS.