

Hydrazine, hydrate d'hydrazine et solutions aqueuses

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

H_2N-NH_2 (Hydrazine)

H_2N-NH_2, H_2O (Hydrate
d'hydrazine)

Numéros CAS

N° 302-01-2 (Hydrazine)

N° 7803-57-8 (Hydrate d'hydrazine)

Numéros CE

Index N° 007-008-00-3

EINECS N° 206-114-9

CARACTERISTIQUES

Utilisation [1 à 3]

L'hydrazine anhydre est utilisée comme carburant pour fusées ou pour piles à combustibles.

Dans l'industrie, on trouve essentiellement l'hydrazine sous forme d'hydrate ou de solutions aqueuses qui interviennent principalement dans les utilisations suivantes :

- agent réducteur pour la préparation de catalyseurs ou la métallisation non électrolytique ;
- agent de désoxygénation pour le traitement anticorrosif des chaudières et des circuits hydrauliques ;
- intermédiaire en synthèse organique, notamment pour la fabrication :
 - d'agents gonflants pour les mousses de polymères (azobisformamide, azodicarbo-
namide...),

- de produits phytosanitaires (régulateurs de croissance ou herbicides dérivés de l'hydrazide maléique),

- de produits pharmaceutiques.

Certains sels de l'hydrazine — surtout le bromhydrate, le dibromhydrate et le chlorhydrate — sont utilisés comme constituants de flux de brasage.

Propriétés physiques [1 à 5]

L'hydrazine anhydre est un liquide incolore, hygroscopique, fumant à l'air et doué d'une odeur aminée caractéristique (seuil olfactif : 3 à 4 ppm). Elle est très soluble dans l'eau et dans les alcools ; avec l'eau, elle forme un azéotrope à 68 % (en poids) d'hydrazine qui bout à 120,5 °C.

Son hydrate, qui contient 64 % en poids d'hydrazine, peut exister à l'état solide et à l'état liquide. Dans les conditions normales, c'est un liquide incolore.

Les principales caractéristiques physiques de l'hydrazine et de son hydrate sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

	Hydrazine anhydre	Hydrate d'hydrazine
Masse molaire	32,05	50,06
Point de fusion	2 °C	-51,7 °C
Point d'ébullition à pression atmosphérique	113,5 °C	121 °C
Densité D_4^{20}	1,008	1,03
Densité de vapeur (air = 1)	1,1	
Tensions de vapeur	1,4 kPa à 20 °C 9,47 kPa à 56 °C	0,96 kPa à 20 °C
Points d'éclair :		
- en coupelle ouverte	52 °C	72 °C
- en coupelle fermée	38 °C	
Limites d'explosivité en volume % dans l'air :		
- limite inférieure	4,7	
- limite supérieure	100	
Température d'auto-inflammation	270 °C	> 270 °C



HYDRAZINE

- R 45 - Peut causer le cancer.
R 23/24/25 - Également toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 34 - Provoque des brûlures.
R 43 - Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.
R 10 - Inflammable.
S 53 - Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
S 45 - En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
206-114-9 - Étiquetage CE.

* Mise à jour de l'édition 1989 portant sur la réglementation seulement.

On trouve également dans le commerce des solutions aqueuses à 85 %, 80 %, 55 %, 35 % et 24 % d'hydrate d'hydrazine (soit à 54,4 %, 51,2 %, 35,2 %, 22,4 % et 15,4 % d'hydrazine).

Propriétés chimiques [1 à 8]

L'hydrazine se décompose, sous l'action de la chaleur ou des radiations UV, en azote, hydrogène et ammoniac. Normalement cette décomposition est appréciable au-dessus de 250 °C, mais la température de décomposition est abaissée en présence de nombreux catalyseurs (platine, fer, nickel, cobalt, cuivre, molybdène, mercure... ou leurs oxydes), surtout lorsqu'ils sont à l'état pulvérulent. Cette réaction d'auto-oxydation libère une grande quantité d'énergie et peut devenir violente. En présence d'air, elle peut conduire à une ignition spontanée de l'hydrazine anhydre ou de ses solutions concentrées lorsqu'elles sont absorbées sur un matériau poreux ou fibreux comme l'amiante, le bois, les textiles...

L'hydrazine est un composé à pouvoir réducteur puissant, particulièrement en milieu alcalin, qui s'oxyde à l'air dès la température ambiante. La plupart des oxydants réagissent avec elle de façon brutale et peuvent engendrer une réaction explosive ; il en est ainsi avec l'acide nitrique, le peroxyde d'hydrogène, les chlorates, permanganates, chromates, etc. L'oxydation en solution aqueuse produit principalement de l'azote, de l'eau et plus ou moins d'ammoniac et d'acide hydrazoïque.

L'hydrazine est une base légèrement plus faible que l'ammoniaque. Avec les acides, elle forme des sels dont certains sont explosifs : nitrate, chlorate, perchlorate, azoture d'hydrazinium. Avec les métaux, leurs amides ou leurs hydrures, elle forme des hydrazides métalliques également instables.

Réipients de stockage

L'hydrazine, son hydrate et ses solutions aqueuses sont généralement stockés dans des réipients en acier inoxydable, à condition que celui-ci ait une faible teneur en molybdène. L'aluminium, le titane et le tantale peuvent également convenir, de même que le polytétrafluoroéthylène, le polyéthylène ou le polypropylène. L'emploi de polychlorure de vinyle et des polyesters n'est pas recommandé.

Il est indispensable d'avoir des réipients extrêmement propres et de n'utiliser, pour une dilution éventuelle, qu'une eau totalement exempte de sels métalliques.

La conservation sous gaz inerte, par exemple l'azote, est la seule solution efficace pour prévenir les risques d'oxydation par l'air (il faut noter que le dioxyde de carbone n'est pas inerte vis-à-vis de l'hydrazine). L'oxydation des solutions aqueuses diluées peut être minimisée par acidification ou par addition de sulfites ou de cyanures.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

- Appareils à réponse instantanée :
 - appareil Daeger équipé du tube réactif hydrazine 0,25/a ou 0,2/a,
 - appareil Gastec équipé du tube hydrazine 185.
- Colorimétrie par réaction avec le p-diméthylaminobenzaldéhyde [9 à 11].
- Chromatographie en phase gazeuse [12].
- Chromatographie en phase liquide à haute performance [13].

RISQUES

Risques d'incendie [6 à 8]

L'hydrazine et son hydrate sont des produits modérément inflammables (points d'éclair respectifs en coupelle ouverte : 52 °C et 72 °C) ; pour les solutions aqueuses d'hydrazine, l'inflammabilité diminue avec la dilution, le point d'éclair en coupelle ouverte étant supérieur à 90 °C pour les solutions contenant moins de 51 % d'hydrazine.

Les vapeurs d'hydrazine peuvent former des mélanges explosifs avec l'air, à partir de 4,7 % en volume et sans qu'il y ait de limite supérieure d'explosivité (détonation au contact d'une flamme, par élévation de température ou en présence d'un catalyseur). La présence d'un gaz inerte (azote, ammoniac, hélium) augmente la limite inférieure d'explosivité.

D'autre part, l'hydrazine et son hydrate réagissent brutalement avec de nombreux produits : oxydants, métaux et leurs oxydes, matériaux poreux (cf. propriétés chimiques). La violence de la réaction dépend de la concentration en hydrazine et de la température.

En cas d'incendie, l'agent d'extinction préconisé est l'eau, particulièrement l'eau pulvérisée.

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

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [14 à 21]

L'hydrazine et son hydrate sont toxiques quelle que soit la voie d'administration.

Par voie orale, la DL 50 de l'hydrazine est de 60 mg/kg chez la souris ou le rat. Par voie percutanée, elle est de 93 mg/kg chez le lapin, de 190 mg/kg chez le cobaye. Par inhalation, pour une exposition de 4 heures, la CL 50 est de 250 ppm chez la souris, de 570 ppm chez le rat.

Quelles que soient l'espèce et la voie d'administration étudiées, les manifestations observées traduisent principalement

une action sur le système nerveux central (agitation, convulsions surtout cloniques, difficultés respiratoires), des atteintes rénale (diminution du taux de filtration glomérulaire), hépatique (augmentation des activités enzymatiques sériques) et hématologique (hémolyse, anémie) ; l'examen histopathologique montre une dégénérescence graisseuse des reins et du foie.

Dans l'intoxication par inhalation, on note en plus une irritation des yeux et du tractus respiratoire, une congestion et un œdème des poumons. Dans le cas de l'application cutanée comme dans celui de l'administration intraveineuse, on a mis en évidence chez le chien une hypoglycémie sévère et une acidose lactique.

Localement, la réponse cutanée varie d'une irritation légère à un érythème maculopapulaire, avec œdème transitoire et décoloration persistante de la peau. Sur l'œil du lapin comme du rat, les solutions contenant 25 % ou plus d'hydrazine peuvent déterminer des lésions sévères et irréversibles (conjonctivite, érythème des paupières, opacités cornéennes persistantes).

Chronique [14 à 21]

Dans l'intoxication chronique par l'hydrazine, le phénomène majeur est l'hépatotoxicité qui se manifeste quelle que soit la voie d'intoxication.

Chez des souris exposées à 1 ppm d'hydrazine, 6 heures/jour, 5 jours/semaine (ou à 0,2 ppm en continu) pendant 6 mois, la mortalité reste faible (inférieure à 10 %), mais on observe une dégénérescence graisseuse sévère du foie, avec accumulation de dépôts lipidiques au niveau des cellules de Kupffer. Ce même phénomène se retrouve chez le chien et chez le singe à plus forte concentration (5 ppm, 6 heures/jour, 5 jours/semaine, ou 1 ppm en continu), concentration qui entraîne chez la souris une mortalité importante (35 à 40 % en 2 mois). Dans ces mêmes conditions, on observe chez le chien une anémie hémolytique qui est réversible (retour à la normale 2 semaines après la fin de l'exposition) ; des symptômes neurologiques existent également : léthargie chez la souris, convulsions toniques chez le chien. A ces mêmes concentrations, le seul effet observé chez le rat est un retard de croissance proportionnel à la concentration. A plus fortes concentrations, apparaissent chez toutes les espèces étudiées des atteintes pulmonaires (œdème pulmonaire, lésions de la muqueuse bronchique, atelectasie diffuse) et des signes de néphrotoxicité (perturbations de la filtration glomérulaire, néphrite interstitielle).

Chez le hamster recevant par gavage 3 mg de sulfate d'hydrazine/jour, 4 jours/semaine, pendant 15 semaines ou 2,8 mg/jour, 5 jours/semaine, pendant 20 semaines, on observe chez 60 à 80 % des animaux une cirrhose hépatique atrophique avec prolifération des cellules réticuloendothéliales. Chez des souris et des rats recevant pendant 10 jours une nourriture contenant 10 mg/kg d'hydrazine, les examens histopathologiques révèlent au niveau du foie l'existence de mégamitochondries, des vacuolisations graisseuses et la prolifération locale du réticulum endoplasmique. Chez des rats recevant, pen-

dant 14 semaines, de l'hydrazine dans leur eau de boisson, on note un retard de croissance dès la dose de 0,1 g/l, avec un effet proportionnel à la dose ; mais l'examen histologique ne montre pas de modification pathologique des principaux organes pour des doses allant jusqu'à 2g/l.

Mutagenèse [15 à 17, 24, 25]

L'hydrazine induit des mutations géniques et/ou des aberrations chromosomiques dans un grand nombre de tests in vitro sur bactéries (5 souches de *S. typhimurium*, *E. coli*, *H. influenzae*), levures (*S. cerevisiae*), phages, plantes supérieures, *Drosophila melanogaster*, cellules de mammifères ; le plus souvent l'action mutagène ne nécessite pas une activation métabolique préalable. En revanche, le produit n'induit ni mutation dominante létale, ni micronoyaux dans les cellules de moelle osseuse de souris traitées in vivo.

L'hydrazine induit in vitro des transformations cellulaires dans plusieurs systèmes (cellules rénales de jeune hamster, hépatocytes ou fibroblastes humains) et favorise la transformation de cellules de souris par le virus de l'herpès.

Une administration unique d'hydrazine chez la souris, le rat, le cobaye ou le hamster provoque rapidement une méthylation partielle de la guanine de l'ADN hépatique, mais la demi-vie des bases méthylées est courte (13 à 17 heures pour la O-méthylguanine, 40 à 50 heures pour la N-méthylguanine). Le produit provoque des coupures ou des modifications de l'ADN chez des hépatocytes de rats in vitro et chez des bactéries (*B. subtilis*, *E. coli*) ; il induit une synthèse non programmée d'ADN par des fibroblastes humains (2 tests positifs sur 3) mais les résultats sont négatifs dans le cas de cellules germinales de souris.

Cancérogénèse [15 à 17, 22 à 26]

Bien que certaines des nombreuses expérimentations consacrées à l'étude du potentiel cancérogène de l'hydrazine chez l'animal aient souffert d'insuffisances méthodologiques, la convergence des résultats est telle qu'on peut considérer comme bien établi que le produit est cancérogène pour la souris et le rat.

Chez la souris, le poumon est le premier organe cible à cet égard. Un accroissement significatif et dose-dépendant du nombre de tumeurs pulmonaires (adénomes et carcinomes alvéolaires) est obtenu chez différentes souches de souris par exposition à l'hydrazine, quelle que soit la voie d'exposition, par exemple :

- par inhalation pendant 6 mois en continu d'une atmosphère à 1 ppm d'hydrazine, ou 6 heures/jour, 5 jours/semaine, à 5 ppm ;
- par gavage pendant 150 jours à la dose quotidienne de 11 mg/kg ;
- par administration tout au long de leur vie d'une eau de boisson contenant 10 ppm d'hydrazine (mais résultats négatifs pour d'autres auteurs à 50 ppm).

Dans certaines expérimentations, on a observé également une incidence accrue de tumeurs hépatiques (hépatocarcinomes hautement vascularisés) et de lymphomes malins.

Chez le rat, l'inhalation d'hydrazine provoque une augmentation de l'incidence des tumeurs nasales : tumeurs épithéliales bénignes, mais aussi carcinomes muco-épidermiques et papillomes (par exemple : 6 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant 1 an à 1 ou 5 ppm). L'administration par gavage (par exemple à la dose quotidienne de 3 ou 4,5 mg/animal pendant 68 semaines) induit un développement de tumeurs pulmonaires. Administrée dans l'eau de boisson pendant toute la vie des animaux, l'hydrazine ne montre d'effet cancérogène qu'à la concentration de 50 ppm qui est nettement toxique ; cet effet se traduit par l'apparition de tumeurs hépatiques, en majorité bénignes.

Les résultats sont moins nets chez le hamster, sans que l'on puisse préciser s'il s'agit d'une différence de sensibilité ou d'une différence de métabolisme.

Effets sur la reproduction [15 à 17]

L'exposition de rates gestantes à une atmosphère contenant 0,7 à 5 ppm d'hydrazine entraîne des malformations fœtales ; la sensibilité est maximale au 10^e jour de gestation.

Le produit est également fœtotoxique chez la rate par voie sous-cutanée ou intrapéritonéale. La dose de 8 mg/kg par jour, par voie sous-cutanée, du 10^e au 19^e jour de gestation, provoque une fœtotoxicité nette (fœtus de petite taille avec pâleur et œdème généralisés) et une mortalité pré et péri-natale de 100 %. La dose de 10 mg/kg par jour par voie intra-péritonéale, du 7^e au 9^e jour de gestation, est sans effet sur le nombre d'implantations mais augmente le nombre de résorptions et accroît de façon significative l'incidence des anomalies fœtales (côtes surnuméraires, hydro-néphrose, dilatation des ventricules cérébraux).

Des résultats voisins sont obtenus chez la souris par voie intra-péritonéale.

Toxicocinétique - Métabolisme [15 à 17]

L'hydrazine est facilement absorbée à travers la peau, par inhalation ou par ingestion. Chez le chien, le produit a pu être mis en évidence dans le plasma 30 secondes après une application cutanée ; la concentration plasmatique était maximale après 20 à 40 minutes. Le produit absorbé est rapidement distribué dans les tissus, de façon pratiquement uniforme sauf pour les reins où est retrouvée la plus forte concentration.

On connaît principalement 2 voies de métabolisation :

- la N-acétylation, processus de détoxification qui conduit à l'acétylhydrazine puis à la diacétylhydrazine beaucoup moins toxique que le produit de départ ; cette réaction, catalysée par une acétylase, existe chez le lapin, la souris et le rat, mais pas chez le chien ;
- l'hydrolyse qui fait intervenir des hydrolases non spécifiques et conduit à 2 amines sans détoxification ; cette réaction existe chez le chien.

Mais l'hydrazine peut aussi être oxydée en azote sous l'action de l'oxyhémoglobine érythrocytaire ou d'oxygénases hépatiques.

L'élimination de l'hydrazine et de ses métabolites se fait rapidement : après une injection sous-cutanée ou intra-péritonéale au chien de 15 mg/kg de produit marqué par ¹⁵N, on retrouve, en 24 à 48 heures, 25 % de l'azote marqué dans l'air expiré sous forme d'azote gazeux, 50 % dans les urines sous forme d'hydrazine inchangée (deux tiers à trois quarts) et de métabolites divers (un quart à un tiers).

Toxicité sur l'homme

Aiguë [15 à 17, 21]

Par voie orale ou par inhalation, l'intoxication aiguë se traduit essentiellement par une atteinte neurologique (sommolence ou coma avec convulsions importantes) ; une hypoglycémie est souvent présente ainsi qu'une acidose. Dans les suites, on peut observer une hémolyse et une atteinte hépatique cytolytique. Des troubles neurologiques séquellaires, sensitifs et moteurs, sont possibles ils sont lentement régressifs.

Selon la voie d'entrée, on note en plus des troubles digestifs (vomissements) ou respiratoires (dyspnée et/ou œdème pulmonaire) liés à un effet direct de la substance. L'exposition à une concentration élevée de vapeurs peut également induire des lésions oculaires inflammatoires et éventuellement surinfectées, avec possibilité de cécité temporaire.

Localement, les projections de liquide peuvent provoquer des lésions cutanées ou oculaires sévères.

Chronique [15 à 17, 27]

Un cas mortel d'intoxication a été observé chez un travailleur ayant manipulé de l'hydrazine une fois par semaine pendant 6 mois (concentration atmosphérique vraisemblablement faible mais possibilité d'exposition cutanée). Chaque contact avec le produit déterminait chez ce travailleur des nausées, des tremblements et une conjonctivite. Le décès est intervenu à la suite d'un syndrome digestif associant fièvre, diarrhée, vomissements, icctère, ainsi qu'une obnubilation. L'autopsie a mis en évidence une trachéobronchite sévère, un syndrome pleural, une pneumonie ainsi qu'une atteinte rénale (nécrose tubulaire, hémorragies interstitielles), sans lésion hépatique. La relation de causalité n'a toutefois pu être formellement établie.

Dans un autre cas d'exposition prolongée (3 mois) à des vapeurs d'hydrazine, on a observé un coma hépatique avec nécrose centrolobulaire et syndrome de cholestase. La concentration d'exposition n'a pas été indiquée par les auteurs.

Un certain nombre de cas d'irritation et d'allergie ont été signalés à la suite de contacts répétés avec le produit. La fréquence des dermatoses peut être importante à certains postes, notamment chez les soudeurs à l'étain. La localisation la plus fréquente concerne le dos des mains et les espaces interdigitaux, mais on rencontre aussi couramment des dermatoses de la face. Le délai d'apparition de l'allergie est court (3 semaines à plusieurs mois). Une allergie croisée avec des dérivés de l'hydrazine a été rapportée.

Les données disponibles ne permettent pas de se prononcer sur un éventuel effet cancérogène de l'hydrazine chez l'homme.

Des observations ponctuelles de cancers — 1 cas de mélanome choroidien [29], 2 cas de leucémie myéloïde chronique [30] — ont été rapportées chez des travailleurs ayant été longtemps exposés à l'hydrazine, mais aucune relation ne peut a priori être établie entre cette exposition et la cause des décès.

Une étude de mortalité, portant sur 427 travailleurs employés plus de 6 mois dans une usine ayant fabriqué de l'hydrazine entre 1945 et 1971 et comportant un suivi jusqu'en 1982, n'a pas montré d'augmentation de la fréquence des décès dus à des cancers pulmonaires ou non. Deux cas de cancer pulmonaire sur les 5 observés (contre 6,65 attendus) appartenaient à la catégorie la plus exposée (concentration en hydrazine comprise entre 1 et 10 ppm), ce qui pourrait faire penser à un risque relatif très faible (1,2). La signification de cette étude est toutefois limitée par la faiblesse du nombre des travailleurs et du nombre des morts [31].

Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour l'hydrazine la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur correspond à 0,1 ppm, soit 0,1 mg/m³.

Aux États-Unis, l'ACGIH a fixé en 1996 à 0,01 ppm la valeur limite de moyenne d'exposition à l'hydrazine.

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 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

4° Cuves et réservoirs

— Article R. 233-46 du Code du travail et circulaire du ministère du Travail du 11 avril 1952 (non parue au J.O.).

5° Valeurs limites d'exposition

— Circulaires du ministère du Travail du 21 mars 1983 (non parue au J.O.) et du 14 mai 1985 (J.O. du 6 juin 1985).

6° Prévention du risque cancérogène

— Articles R. 231-56 à R. 231-56-11 du Code du travail

7° 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.

8° Surveillance médicale spéciale

— Circulaire du ministère du Travail du 2 mai 1985 (non parue au J.O.) relative aux missions du médecin du travail à l'égard des salariés en état de grossesse.

9° Surveillance médicale post-professionnelle

— Article D. 461-25 du Code de la Sécurité sociale et arrêté du 28 février 1995 (J.O. du 22 mars 1995) fixant le modèle type d'attestation d'exposition et les modalités d'examen.

10° Classification et étiquetage

a) de l'hydrazine pure :

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

Inflammable R 10

Cancérogène cat. 2 R 45

Toxique R 23/24/25

Corrosif R 34

Sensibilisant R 43

b) des préparations contenant de l'hydrazine :

• 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.

11° 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° 1130, fabrication,

— n° 1131, emploi ou stockage,

— arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des 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), 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 9°),

— cession réglementée.

• Directive 94/60/CE du 20 décembre 1994 (J.O. L. 365/1 du 31 décembre 1994) : limitation de la vente au grand public.

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 rubriques suivantes :

2029-Hydrazine anhydre

• Classe : 8

• Etiquettes : 8,3 et 6.1

• Chiffre/lettre : 44°a

2030-Hydrazine en solution aqueuse (de 37 % à 64 % d'hydrazine)

• Classe : 8

• Code danger : 86

• Chiffre/lettre : 44°b

• Code matière : 2030

• Etiquettes : 8 et 6.1

3293-Hydrazine en solution aqueuse (37 % au plus d'hydrazine)

• Classe : 6.1

• Code danger : 60

• Chiffre/lettre : 65°c

• Code matière : 3293

• Etiquette : 6.1

2° Transport par air

— IATA.

3° Transport par mer

— IMDG.

RECOMMANDATIONS

En raison des dangers que présentent l'hydrazine et son hydrate (incendie, explosion, toxicité), des mesures de prévention et de protection très sévères s'imposent lors de leur stockage et de leur manipulation.

I. Au point de vue technique [1, 6 à 8, 32 à 34]

Stockage

• Stocker l'hydrazine, son hydrate et ses solutions dans des locaux frais, munis d'un système efficace de ventilation, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles...). Le sol des locaux sera incombustible et imperméable, et formera cuvette de reten-

tion afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au dehors.

- Le matériel électrique, éclairage compris, sera conforme à la réglementation en vigueur. Prévenir toute accumulation d'électricité statique en mettant les récipients et appareillages métalliques à la masse de façon efficace.

- Il sera interdit de fumer.

- Conserver l'hydrazine et son hydrate à l'écart des produits oxydants, des métaux finement divisés et des matières organiques ; le stockage s'effectuera de préférence sous atmosphère inerte d'azote.

- Etiqueter soigneusement les récipients. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

- Prévoir à proximité immédiate des locaux des appareils de protection respiratoire isolants autonomes pour des interventions d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où sont manipulés l'hydrazine et son hydrate. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales, en cas d'urgence, feront l'objet d'exercices d'entraînement.

- Eviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. 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 hydrazine.

- Eviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection (tabliers, gants, bottes, lunettes de sécurité, écrans faciaux). Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

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

- Chaque fois que la chose est techniquement possible, utiliser, de préférence à l'hydrazine ou à son hydrate, leurs solutions aqueuses.

- Effectuer les transvasements, dilutions et toutes autres manipulations en évitant les surchauffes locales, les projections de liquide et le dégagement de vapeurs. Pour les dilutions, utiliser impérativement une eau totalement déminéralisée.

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

- Ne jamais utiliser une flamme pour détecter les fuites ; les localiser au moyen d'eau contenant un agent tensio-actif.

- Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'hydrazine sans prendre les précautions d'usage [35].

- Ne jamais abandonner les emballages vides sans les avoir vidés complètement et leur avoir fait subir un rinçage par pulvérisation.

- Ne pas rejeter à l'égout les solutions d'hydrazine, même celles qui sont très diluées.

- En cas de déversement accidentel, endiguer, diluer à l'eau et récupérer le produit par pompage (ne jamais éponger avec des chiffons ou avec des matériaux pulvérisants en raison des risques d'inflammation de l'hydrazine). Si le déversement est important, évacuer le personnel et ne laisser opérer que des équipes d'intervention entraînées et équipées.

- Les déchets d'hydrazine doivent être traités avec prudence. Les petites quantités peuvent être rejetées après dilution à l'eau pure pour ramener la concentration en dessous de 5 % et neutralisation par une solution oxydante diluée (par exemple hypochlorite de sodium à 5 % ou peroxyde d'hydrogène à 5 %). Les quantités importantes peuvent être incinérées. Dans tous les cas, le produit doit être éliminé dans les conditions autorisées par la réglementation, soit dans l'entreprise, soit dans un centre spécialisé.

II. Au point de vue médical

- A l'embauchage, pratiquer un interrogatoire et un examen médical complet. Rechercher plus particulièrement une atteinte neurologique, hépatique, rénale, cutanée ou oculaire de même qu'un antécédent d'allergie aux hydrazines. Cet examen pourra être complété par un dosage des aminotransférases (ALAT et éventuellement ASAT), des γ -GT, une créatininémie et une recherche de protéinurie.

- Aux examens systématiques, rechercher des signes d'intoxication à l'hydrazine. Les examens d'embauchage pourront être répétés et complétés par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires.

- En cas d'ingestion, tenter de faire vomir ; si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité. Dans tous les cas, avertir un médecin qui fera hospitaliser la victime pour traitement symptomatique et spécifique (vitamine B6).

- En cas d'inhalation, retirer le sujet de la zone polluée. S'il est inconscient, le placer en position latérale de sécurité. Avertir un médecin dans tous les cas pour juger de l'opportunité d'une surveillance et d'un traitement symptomatique en milieu hospitalier.

- En cas de projection cutanée, laver rapidement et abondamment avec de l'eau, retirer les vêtements souillés. Si la surface contaminée est importante ou si le contact a été prolongé, une surveillance médicale est nécessaire à cause du risque d'intoxication systémique.

- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau pendant 10 à 15 minutes. Consulter systématiquement un ophtalmologiste.

Bibliographie

1. Hydrate d'hydrazine. Notice technique et fiche de données de sécurité. Paris, Atochem, 1984, 1986.

2. KIRK-OTTMER - Encyclopedia of chemical technology, 3^e éd., vol. 12. New York, John Wiley and sons, 1980, pp. 734-771.

3. Encyclopedia of occupational health and safety, 3^e éd., vol. 1. Genève, BIT, 1983, pp. 1068-1070.

4. PASCAL P. - Nouveau traité de chimie minérale, vol. 10. Paris, Masson, 1956, pp. 542-566.

5. WEISS G. - Hazardous chemicals data book, 2^e éd. Park Ridge, Noyes Data Corp., 1986, p. 566.

6. SIMPSON D.K. - Safety and handling of hydrazine. 22^e Séminaire sur la sécurité des explosifs. Rapport AD-P005 339, 1986, pp. 947-968.

7. Hydrazine - Chemical hazards information series C 57. New York, Association of casualty and surety companies, 1961, 11 p. (traduction INS n° 127-A-63).

8. The handling and storage of liquid propellants. Washington, Office of the director of defense research and engineering, 1961, pp. 79-86 (traduction INS n° 128-B-63).

9. DAMDRAUSKAS T., CORNISH H.H. - A modified spectrophotometric method for the determination of hydrazine. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1962, 23, pp. 151-156.

10. PILZ W., STELZ L.E. - La microdétermination photométrique de traces d'hydrazine dans l'air. *Z. Anal. Chem.*, 1966, 219, p. 416.

11. NIOSH manual of analytical methods, 3^e éd., vol. 2. Cincinnati, DHHS, 1985, méthode 3503.

12. YU-YING LIU, SCHMELTZ I., HOFFMANN D. - Quantitative analysis of hydrazine in tobacco and cigarette smoke. *Anal. Chem.*, 1974, 46, pp. 885-889.

13. FIALA E.S., KULAKIO C. - Separation of hydrazine, monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine and 1,2-dimethylhydrazine by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *J. Chromatogr.*, 1981, 214, pp. 229-233.

14. Registry of toxic effects of chemical substances, édition 1985-1986, vol. 3. Cincinnati, DHHS (NIOSH), pp. 2691-2692.

15. Environmental health criteria for hydrazine. Genève, OMS (Programme international de sécurité des substances chimiques), 1985, 84 p.

16. BERTE J.F. - Etude bibliographique de la toxicologie des hydrazines. Lille, thèse de médecine, 1981, 285 p.

17. Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to hydrazines. Cincinnati, DHEW (NIOSH), 1978, 269 p.

18. Valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail. Paris, Ministère du travail-INRS, édition ED 669, 1985, pp. 120-135.

19. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5^e éd. Cincinnati, ACGIH, 1986, p. 310.

20. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, 9^e éd. Weinheim, Verlag Chemie, 1983, 6 p.

21. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3^e éd., vol. IIA. New York, John Wiley and sons, 1981, pp. 2791-2805.

22. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon. Centre international de recherche sur le cancer, 1974, vol. 4, pp. 127-136.
23. *Ibid.*, 1982, supplément 4, pp. 136-138.
24. *Ibid.*, 1987, supplément 6, pp. 341-343.
25. *Ibid.*, 1987, supplément 7, pp. 223-224.
26. STEINHOFF D., MOHR U. – The question of carcinogenic effects of hydrazine. *Exp. Pathol.*, 1988, 33, pp. 133-143.
27. FOUSSEREAU J. – L'allergie à l'hydrazine et à la phénylhydrazine. *Documents pour le médecin du travail*, 1978, 10, TA 13.
28. ROE F.J.C. – Hydrazine. *Ann. Occup. Hyg.*, 1978, 21, pp. 323-326.
29. ALBERT D.M., PULIAFITO C.A. – Choroidal melanoma : possible exposure to industrial toxins. *New Eng. J. Med.*, 1977, 296, pp. 634-635.
30. FREUND M. et coll. – Zwei Fälle von chronisch myeloischer Leukämie mit Hydrazin Exposition. *Z. für Arbeitsmed. Arbeitsschutz Prophylax. und Ergo.*, 1985, 35, pp. 375-377.
31. WALD N. et coll. – Occupational exposure to hydrazine and subsequent risk of cancer. *Brit. J. Ind. Med.*, 1984, 41, pp. 31-34.
32. Précautions à prendre pour l'utilisation, le transport et le stockage des solutions d'hydrate d'hydrazine à faible concentration. Notice. Paris, Ugine-Kuhlmann, 1974.
33. Mise en solution dans l'eau d'hydrate d'hydrazine à forte concentration. Notice. Paris, Ugine-Kuhlmann, 1974.
34. Technische Regeln zur Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe. Hydrazine. TRG A 550. *Bundesarbeitsblatt*, 1984, 5, pp. 49-51.
35. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.