Courrier

Chimie analytique. Toxicité du sulfure d'hydrogène

Dans l'article que j'ai écrit sur la vie et l'œuvre scientifique de Gaston Charlot (*L'Actualité Chimique*, avril-mai 1995, *3*, p. 63), j'indiquais que le sulfure d'hydrogène, outre son odeur nauséabonde, était un gaz très toxique, d'une toxicité voisine de celle de l'acide cyanhydrique.

Notre collègue J. Racine, dans une lettre à la rédaction parue dans le numéro d'août-septembre 1995 de *L'Actualité Chimique* (p. 4), conteste cette comparaison qu'il considère comme erronée.

Je ne partage pas ce point de vue. Certes, la comparaison de la toxicité de HCN et de H_2S n'est pas aussi simple qu'il y paraît, mais les données dont on dispose sont les suivantes.

Cyanure d'hydrogène : on connaît la DL50 pour trois animaux avec les durées d'exposition :

rat : 544 ppm (5 minutes)
souris : 169 ppm (30 minutes)
chien : 300 ppm (3 minutes)

Chez l'homme, on considère que la mort peut résulter d'une exposition de quelques minutes à une concentration de 300 ppm (300 $ml.m^{-3}$ soit 365 $mg.m^{-3}$). Une exposition de 1/2 heure à 1 heure à une concentration de 150 ppm peut mettre la vie en danger. La dose moyenne fatale est comprise entre 50 et 60 mg.

Sans aucun doute, le cyanure d'hydrogène est extrêmement toxique et cela est bien connu de tous les chimistes et du public en général. Il n'en est pas de même du sulfure d'hydrogène dont seule l'odeur désagréable est prise en compte alors que sa toxicité est également très grande.

Sulfure d'hydrogène : la DL50 est connue chez le rat et la souris :

rat : 713 ppm (1 heure)
souris : 673 ppm (1 heure)

La toxicité de H_2S chez ces espèces est indéniablement plus faible que celle de HCN. Mais on lit aussi dans le *Merck Index* : un collapus, le coma et la mort par arrêt respiratoire peuvent survenir seulement quelques secondes après une ou deux inspirations. En faisant une étude bibliographique détaillée, on vérifie que la toxicité de H_2S est considérable et que des accidents mortels sont survenus à plusieurs reprises.

Ainsi, C. L. Winek, W. D. Collom et C. H. Wecht (*The Lancet*, 18 mai 1968, p. 1096) relatent la mort d'un ouvrier de 55 ans qui était entré dans une cuve où régnait une concentration en H_2S comprise entre 1 900 et 6 100 ppm selon le niveau. Moins de cinq minutes plus tard, il était retrouvé inconscient par un collègue et la mort survenait peu après. Cet article indique qu'une concentration de 1 000 ppm est instantanément fatale, qu'une exposition de 400 à 700 ppm entre 1/2 et 1 heure est dangereuse. Ces concentrations sont un peu plus élevées que pour HCN (150 ppm) mais sont tout aussi préoccupantes. Le caractère brutal du décès de cet ouvrier ne l'est pas moins. La teneur en sulfure a été déterminée dans plusieurs tissus (les résultats étant exprimés en $\mu g.g^{-1}$, on a : sang 0,92 ; cerveau : 1,06 ; rein : 0,34 ; foie : 0,38). En faisant la moyenne de ces valeurs on trouve une dose létale, pour un individu de 75 kg : 50,6 mg, du même ordre de grandeur que celle du cyanure d'hydrogène.

Un autre article récent (K. Kimura, M. Hasegawa, K. Matsubara, C. Maseda, M. Kagawa, S. Takanashi, K. Tanabe, *Forensic Science International*, 1994, 66, 11-116) relate le décès de quatre personnes qui installaient une nouvelle canalisation d'amenée d'eau de mer dans un lac artificiel, au Japon, où se pratique l'aquaculture. Les quatre victimes étaient âgées, respectivement, de 30, 40, 45 et 60 ans. Trois d'entre elles sont décédées presque immédiatement, la quatrième (âgée de 45 ans) 7 jours plus tard. Les tissus des trois premières victimes ont été analysés quant à leurs teneurs en sulfure : elles variaient entre 0,1 et 1,56 $\mu g.g^{-1}$. Si l'on fait la moyenne des teneurs et que l'on considère un poids moyen de 75 kg, on trouve que la dose létale a été de 46 mg. Elle est, là encore, du même ordre de grandeur que la dose létale du cyanure d'hydrogène (50 à 60 mg).

Pour en revenir à la lettre de J. Racine, je crois que l'on doit dire que le sulfure d'hydrogène est peut-être un poison un peu moins foudroyant que le cyanure d'hydrogène mais que sa toxocité est similaire ; les accidents décrits montrent que la mort peut survenir brutalement pour des individus se trouvant en présence d'une atmosphère chargée en ce gaz.

Cela étant, pour quelles raisons n'y a-t-il pas eu d'accidents graves (tout au moins peut-on le supposer) dans le cas des milliers de chimistes (étudiants, enseignants, chercheurs) qui ont pratiqué pendant près d'un siècle la méthode classique d'analyse qualitative des cations où le sulfure d'hydrogène était manipulé en permanence ? C'est la raison de son odeur nauséabonde qui faisait installer l'appareil de Kipp le générant (par action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer) dans un endroit bien ventilé, très souvent, en fait, à l'extérieur du laboratoire. Il n'empêche qu'il y a eu, je pense, assez souvent, des étudiants incommodés, voire atteints du «coup de plomb » où l'on tombe inanimé et où il faut très rapidement être retiré de l'atmosphère toxique (cela m'est arrivé en 1952 au lycée Saint-Louis où la méthode était pratiquée dans la classe de normale science expérimentale ; probablement, n'ai-je eu la vie sauve que par l'intervention rapide du professeur de l'époque, M. Deluchat).

J. Racine dit regretter la méthode classique d'analyse qualitative ; sans aucun doute, elle apprenait les grandes propriétés des cations, mais elle avait l'inconvénient de privilégier un seul type de réaction chimique, les précipitations, et, surtout, elle était inefficace ; même un bon étudiant parvenait rarement à déterminer les cations présents, elle n'était pas sensible et laissait de côté de nombreux éléments, la plupart de ceux qui sont essentiels aux technologies modernes.

Sur un plan purement pédagogique, la «méthode Charlot», en raison de sa simplicité et de sa précision pouvait manquer son but (montrer les possibilités des diverses réactions chimiques acide base, redox, formation de complexes, extraction liquide-liquide, échange d'ions, réactif spécifiques) et devenir, pour des étudiants simplement méticuleux mais ne réfléchissant pas à ses fondements, un simple exercice de virtuosité expérimentale. Une anecdote qui se situe à la fin des années cinquante est révélatrice : il y avait à PC un élève qui avait un frère jumeau étudiant en droit. Il décida de prendre une semaine de vacances non autorisées et demanda à son frère d'assister aux cours et aux travaux pratiques à sa place (à l'époque, le contrôle de l'assiduité était très strict) ; il eut soin de choisir une période où la promotion était au laboratoire de chimie analytique, dont le chef de travaux était Marie Bruzau. L'étudiant en droit ne connaissait rien à la chimie et, pour cette raison, il pratiqua la «méthode Charlot» d'une manière rigoureuse, sans prendre aucune liberté avec les modes opératoires décrits. Il identifia sans erreur tous les cations et anions des solutions soumises à la sagacité des élèves et fut félicité publiquement, devant toute la promotion réunie, par Madame Bruzau. Je doute qu'il serait parvenu au même résultat par la méthode classique dont les résultats étaients aléatoires.

Robert Rosset

Chaire de chimie analytique, ESPCI