

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 111

Cyanure de sodium Cyanure de potassium

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M. Falcy, J.-C. Protois)

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [1, 3]

- Galvanoplastie.
- Traitements thermiques des métaux.
- Extraction de l'or et de l'argent.
- Fabrication de produits chimiques (colorants, agents chélatants, nitriles...).
- Industries pharmaceutique et phytopharmaceutique.
- Laboratoires d'analyse.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 4]

Les cyanures de sodium et de potassium se présentent sous la forme de poudre blanche, hygroscopique, sans odeur à l'état sec.

Ils sont solubles dans l'eau et les solutions ont un caractère basique (pH = 11 pour une solution 0,1 N de cyanure de potassium). Le cyanure de sodium est légèrement soluble dans les alcools ; la solubilité du cyanure de potassium dans ces solvants est plus faible.

	Cyanure de sodium	Cyanure de potassium
Masse molaire	49,02	65,11
Point de fusion en °C	563	634,5
Point d'ébullition en °C	1496	1625
Densité (D ₄ ²⁰)	1,6	1,55
Tensions de vapeur	0,1 kPa à 800 °C 12 kPa à 1 200 °C	
Solubilité dans l'eau	48 g/100 ml à 10 °C 82 g/100 ml à 35 °C	71,6 g/100 ml à 25 °C

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 3]

Les cyanures de sodium et de potassium sont des produits qui se décomposent lentement au contact de l'eau, de l'humidité de l'air ou du dioxyde de carbone libérant de faibles quantités de cyanure d'hydrogène, gaz inflammable et très toxique. En milieu acide, l'émission de cyanure d'hydrogène est plus rapide et plus importante.

À des températures supérieures à 50 °C, le cyanure de sodium s'hydrolyse en ammoniac et formiate de sodium ; la réaction est irréversible ; l'augmentation de la température au cours de la réaction accélère le processus et peut entraîner des effets de surpression

NaCN

Cyanure de sodium (1)

KCN

Cyanure de potassium (2)

Numéros CAS

143-33-9 (1)

151-50-8 (2)

Numéros CE (EINECS)

205-599-4 (1)

205-792-3 (2)

Numéro Index

006-007-00-5



T+ - Très Toxique



N - Dangereux pour l'environnement

CYANURE DE SODIUM

R 26/27/28 - Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

R 32 - Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.

R 50/53 - Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

S 7 - Conserver le récipient bien fermé.

S 28 - Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau.

S 29 - Ne pas rejeter les résidus à l'égout.

S 45 - En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

S 60 - Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.

S 61 - Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

205-599-4 Étiquetage CE.

dans des réacteurs clos. Cette réaction est plus modérée avec le cyanure de potassium.

Les cyanures sont des agents réducteurs qui peuvent réagir violemment (risque d'explosion) avec de nombreux composés : chlorates, nitrites, acide nitrique, fluor, trichlorure d'azote...

Le cyanure est décomposé à chaud par la potasse avec dégagement d'ammoniac et formation de formiate de potassium.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives d'exposition dans l'air des locaux de travail ont été établies pour les cyanures.

- France
5 mg/m³, exprimé en CN (VME)
- États-Unis (ACGIH)
5 mg/m³, exprimé en CN (TLV-STEL-C, valeur plafond)
- Allemagne (valeur MAK)
2 mg/m³, exprimé en CN

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR [8 à 10]

- Appareil à réponse instantanée : Dräger équipé du tube cyanure 2/a.
- Prélèvement par pompage de l'atmosphère au travers d'un filtre imprégné de soude ; dosage par chromatographie ionique, détection conductimétrique ou par électrode spécifique.

RISQUES

RISQUES D'INCENDIE [3, 7]

Les cyanures de sodium et de potassium ne sont pas inflammables. Ils ne sont pas combustibles. Toutefois, en présence d'acides et de produits à réaction acide, ils s'hydrolysent en libérant du cyanure d'hydrogène, gaz très inflammable et toxique.

Lorsque ces produits sont impliqués dans un incendie, ils peuvent se décomposer à la chaleur libérant du cyanure d'hydrogène et des oxydes d'azote.

Les agents d'extinction préconisés sont les poudres chimiques et les mousses. **Ne pas utiliser l'eau ni le dioxyde de carbone.**

On pourra utiliser l'eau sous forme pulvérisée pour refroidir les fûts exposés ou ayant été exposés au feu, en évitant tout contact de la substance avec l'eau.

En raison de la toxicité des produits émis lors de la combustion, les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

RISQUES D'INTOXICATION

Les cyanures alcalins peuvent provoquer des intoxications cyanhydriques par :

- inhalation de cyanure d'hydrogène, résultant le plus souvent de la mise en présence accidentelle de cyanures avec un acide,
- ingestion de cyanures, le plus souvent volontaire, aboutissant à la formation rapide de cyanure d'hydrogène au contact de l'acidité gastrique,
- pénétration cutanée, facilitée par l'existence de plaies, de brûlures, voire de lésions minimes, par les souillures vestimentaires et par l'hyperhidrose.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

La toxicité des cyanures alcalins est tout à fait comparable à celle du cyanure d'hydrogène (cf. FT n° 4). En effet, ils se décomposent en milieu acide, même faible, avec formation de cyanure d'hydrogène.

Métabolisme [3, 4, 12]

Mécanisme d'action toxique

L'ion cyanure est un poison cellulaire. Il se lie à certains ions métalliques, en particulier à l'ion ferrique de la cytochrome-oxydase mitochondriale, bloquant ainsi la respiration cellulaire. Les tissus les plus riches en cytochrome-oxydase (cerveau, rétine) sont les plus sensibles et les plus rapidement touchés. Les manifestations cliniques observées sont la conséquence d'un effet anoxiant aigu.

Catabolisme et élimination

Dans des conditions physiologiques, plusieurs systèmes enzymatiques permettent une détoxification rapide ; le plus important étant représenté par la Rhodanèse de Lang qui aboutit à la formation de thiocyanates, substances beaucoup moins toxiques, éliminées principalement par voie urinaire et accessoirement par voie cutanée.

En dehors de ces processus enzymatiques, d'autres voies d'élimination du toxique existent : formation de cyanocobalamine, élimination respiratoire sous forme de cyanure d'hydrogène, de dioxyde de carbone...

Face à une absorption de grandes quantités de cyanures, tous ces mécanismes de détoxification sont débordés.

Toxicité expérimentale

Elle ne sera pas abordée ici ; la compréhension des mécanismes d'action des intoxications cyanhydriques et l'efficacité d'un certain nombre de thérapeutiques adaptables à l'homme sont les points essentiels des études chez l'animal.

Les DL 50 par voie orale chez le rat varient de 6,4 à 15 mg/kg pour le cyanure de sodium et de 5 à 10 mg/kg pour le cyanure de potassium [3, 5, 6].

Toxicité sur l'homme

Aiguë [3, 13]

Les sels libèrent de l'acide cyanhydrique au contact d'un acide et notamment, après déglutition, au contact du liquide gastrique. Il est habituel de distinguer les trois formes cliniques suivantes.

1. Forme foudroyante (ou suraiguë)

Les effets sont immédiats et la mort survient en quelques minutes dans un tableau de coma convulsif, avec apnée et collapsus cardiovasculaire.

2. Forme aiguë

Soit immédiatement, soit après un bref temps de latence, il apparaît une perte de connaissance brutale, parfois précédée de céphalées, vertiges, ébriété, oppression thoracique et angoisse intense; les troubles de conscience sont accompagnés d'une respiration ample et rapide et souvent de convulsions. L'évolution se fait rapidement vers un coma profond avec cyanose, collapsus cardiovasculaire, parfois œdème aigu pulmonaire, puis arrêt cardio-respiratoire.

3. Forme légère

Les intoxications bénignes se résument souvent à quelques sensations vertigineuses avec ébriété, hébété, état confusionnel, voire une discrète gêne respiratoire. Cette symptomatologie ne doit pas forcément être négligée et peut nécessiter certaines mesures thérapeutiques.

Enfin, la perception olfactive d'émanations de cyanure d'hydrogène en faible quantité donne souvent lieu à un véritable état de panique, accompagné d'un certain degré d'anxiété et d'angoisse. L'absence de signes de gravité ne doit pas faire sous-estimer le danger et on procédera à une évacuation des locaux de travail et à une vérification des teneurs atmosphériques.

Précisons que le seuil de perception olfactive est inférieur à 1 ppm chez les sujets attentifs, sains et non habitués, mais qu'il existe une modification de ce seuil chez les personnes exposées au long cours (accoutumance, anesthésie olfactive, etc.).

D'une manière générale, on estime que des taux atmosphériques de cyanure d'hydrogène supérieurs à 50 ppm respirés pendant plus d'une demi-heure représentent un risque important et que 200 à 400 ppm ou plus pendant quelques minutes sont des concentrations susceptibles d'être mortelles immédiatement.

Chronique [4, 13, 14]

Un assez grand nombre de symptômes non spécifiques semblent liés à l'exposition chronique aux cyanures et aux vapeurs de cyanure d'hydrogène en milieu professionnel. Ils sont décrits chez des sujets travaillant dans des ateliers de galvanoplastie ou de récupération de métaux. On retrouve le plus souvent les troubles suivants :

- généraux : céphalées, asthénie, vertiges, palpitations et perte de poids ;
- digestifs : nausées, vomissements, gastralgies, parfois crampes abdominales ;
- sensoriels : altérations des qualités olfactives et gustatives ;
- oculaires : conjonctivites ;
- endocriniens : goitre thyroïdien associé à une augmentation de la TSH (hormone stimulant la thyroïde) et à une réduction de la fixation de l'iode par cette glande.

Enfin, chez certains sujets exposés, des taux bas de vitamine B12 et de folates sont rapportés.

Le contact cutané avec les cyanures alcalins entraîne parfois l'apparition de lésions caustiques (ulcérations, brûlures) et peut être à l'origine de dermatoses eczématiformes.

RÈGLEMENTATION

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 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 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.

3. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 21 mars 1983 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

4. 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.

5. Classification et étiquetage

a) du cyanure de sodium et du cyanure de potassium *purs* :

- arrêté du 27 juin 2000 (JO du 25 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :
 - Très toxique, R 26/27/28
 - R 32
 - Dangereux pour l'environnement, R 50-53
- b) des **préparations** contenant du cyanure de sodium ou du cyanure de potassium :
 - arrêté du 9 novembre 2004 (JO du 18 novembre 2004).

6. Travaux interdits

- Jeunes travailleurs : art. 234-21.

7. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO 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 LA POPULATION

- Articles L. 5132-2, R. 5132-43 à R. 5132-73 et R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique notamment :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. 5) ;
 - cession réglementée (art. R. 5132-58 et 5132-59).

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

- Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :
- n° 1110, fabrication industrielle de substances et préparations très toxiques ;

- n° 1111, emploi ou stockage de substances et préparations très toxiques ;
- n° 1171, dangereux pour l'environnement –A et/ou B–, fabrication industrielle de substances très toxiques et/ou toxiques pour les organismes aquatiques ;
- n° 1172, dangereux pour l'environnement –A–, stockage et emploi de substances très toxiques pour les organismes aquatiques ;
- n° 1820, emploi ou stockage de substances ou préparations dégageant des gaz toxiques au contact de l'eau.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADNRR :
N°s ONU : 1680 (cyanure de potassium, solide) – 1689 (cyanure de sodium, solide)
Classe : 6.1
Groupe d'emballage : I
N°s ONU : 3413 (cyanure de potassium, en solution) – 3414 (cyanure de sodium, en solution)
Classe : 6.1
Groupe d'emballage : I, II ou III

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

En raison de la grande toxicité des cyanures, des mesures très sévères de protection s'imposent lors de leur stockage et de leur manipulation.

Stockage

- Stocker le produit dans des locaux spéciaux, bien ventilés, fermés à clef et d'accès interdit à toute personne ne possédant pas une autorisation spéciale, à l'abri de l'humidité, de la chaleur et des rayons du soleil, à l'écart des produits incompatibles (acides, chlorates, nitrates...).
- Le sol et les murs de ces locaux seront construits en matériaux imperméables ; le sol sera légèrement incliné dans la direction d'un dispositif de récupération. Ils seront maintenus dans un parfait état d'entretien et de propreté.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Prévoir à proximité immédiate des locaux des équipements de protection individuelle et des appareils de protection respiratoire autonomes isolants pour intervention d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où sont utilisés les cyanures de sodium ou de potassium. En outre :

- Instruire le personnel de la très grande toxicité et des risques présentés par les cyanures, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'accident feront l'objet d'exercices d'entraînement.
- L'inhalation de poussières ou de vapeurs doit absolument être évitée. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des poussières et vapeurs susceptibles de se former (acide cyanhydrique notamment) à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux.
- Procéder à des contrôles fréquents de l'atmosphère.
- La manipulation à main nue des cyanures à l'état sec ou en solution sera interdite. Empêcher tout contact de produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : combinaisons avec serrage au cou, aux poignets et aux chevilles, bottes, coiffe, gants, lunettes de sécurité à protection latérale, appareils de protection respiratoire, voire cagoules en surpression pour certaines opérations. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche et changement de vêtements après le travail, rangement séparé des vêtements de ville et des vêtements de travail, lavage soigneux des mains et du visage avant les repas. L'employeur assurera l'entretien et le lavage fréquent des vêtements de travail qui devront rester dans l'entreprise.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu des cyanures sans prendre les précautions d'usage [15].

■ En cas de déversement accidentel, faire évacuer la zone dangereuse en ne faisant intervenir que du personnel spécialement entraîné, muni d'équipements de protection individuelle appropriés. Récupérer immédiatement le produit (si besoin après l'avoir recouvert d'un matériau absorbant inerte) dans des récipients spéciaux, secs. Traiter la surface souillée avec de l'hypochlorite de sodium pour neutraliser les résidus de cyanures puis laver à l'eau.

■ Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par les cyanures.

■ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet, hermétiquement fermés, convenablement étiquetés et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

Aptitude [13]

À l'embauchage et lors d'examens périodiques, on se souviendra que les risques d'intoxication cyanhydrique sont plus grands pour les sujets atteints d'affections cutanées et respiratoires. Au cours des examens périodiques, on recherchera des signes généraux traduisant une exposition aux cyanures.

Les dosages de cyanures sanguins sont essentiellement utilisés pour l'évaluation de la gravité d'une intoxication aiguë aux cyanures alcalins. Ces dosages doivent être réalisés rapidement après l'arrêt de l'exposition et le prélèvement (dans les 24 heures).

Les concentrations urinaires de thiocyanates, prélèvements réalisés en fin de poste de travail, sont utiles pour la surveillance de l'exposition aux cyanures. Ces concentrations augmentent jusqu'au 3^e jour après l'exposition et commencent à diminuer à partir du 6^e jour. Dans la population générale, les valeurs de référence des thiocyanates urinaires sont inférieures à 2,5 mg/g créatinine chez les non-fumeurs (< 5 mg/g créatinine chez les fumeurs). Dans l'interprétation des résultats, on tiendra compte de l'influence du tabac mais aussi de l'alimentation (chou, rutabaga, maïs, manioc, amande de certains fruits) et des médicaments (la vitamine C diminue la détoxification des cyanures).

Conduite à tenir en cas d'inhalation d'acide cyanhydrique formé par la décomposition des cyanures de sodium et de potassium [12, 14]

Organisation des secours

Il est de la responsabilité du médecin du travail en collaboration avec les responsables de sécurité de l'entreprise, les secouristes et les organismes extérieurs de secours d'urgence :

- d'établir un plan d'intervention précis en cas d'accident ; plan nécessairement affiché dans les locaux de travail et comportant :
 - les précautions à prendre pour éviter d'autres accidents ;
 - les premiers soins aux victimes ;
 - les coordonnées des personnes et organismes à appeler d'urgence ;
- de prévoir le matériel nécessaire pour cette intervention.

L'importance des risques potentiels d'intoxication aiguë cyanhydrique nécessite une formation et une information bien organisées de l'ensemble du personnel et la présence de secouristes entraînés aux gestes de premiers secours à appliquer dans ces accidents spécifiques ; ces secouristes devant nécessairement être recyclés périodiquement.

Matériel

Le médecin du travail doit prévoir un minimum de matériel de secours, placé à proximité des ateliers et en dehors

des zones à risque, vérifié et entretenu régulièrement, de préférence en deux exemplaires ou plus. Il comprendra :

- des appareils de protection individuelle avec appareils de détection des concentrations atmosphériques ;

- des douches ;
- un matériel de ventilation assistée et surtout d'oxygénothérapie avec masque ;
- une trousse d'urgence dont le contenu et l'utilisation seront précisés par le médecin du travail.

Conduite à tenir

En cas de malaise faisant suspecter l'intoxication cyanhydrique, il faut :

- alerter :
 - les secouristes,
 - le SAMU et les pompiers,
 - les responsables de l'usine,
 - le médecin du travail et l'infirmier(ère) ;
- faire évacuer le personnel des locaux de travail ;
- revêtir les équipements de protection individuelle ;
- agir sur la source d'émission et mettre en marche les ventilations de secours si elles existent ;
- soustraire la(ou les) victime(s) de l'atmosphère polluée ;
- dresser un bilan rapide sur son (leur) état : conscience, respiration, circulation (pouls) ;
- mettre en route les premiers soins :
 - décontamination cutanée, en cas de besoin, après déshabillage complet, sous la douche et par une personne ayant revêtu un équipement individuel de protection,
 - oxygénothérapie au masque ou, à défaut, ventilation assistée au masque, jusqu'à l'arrivée des secours médicaux d'urgence ;
- accueillir et guider le SAMU et les pompiers ;
- mettre à la disposition des médecins intervenants les thérapeutiques contenues dans la trousse d'urgence.

Il ne faut pas :

- risquer de provoquer des accidents en chaîne lors de l'évacuation de l'intoxiqué ;
- pratiquer de ventilation assistée au bouche à bouche ;
- utiliser abusivement d'autres thérapeutiques que celles préconisées par les médecins ou les organismes spécialisés.

En cas d'ingestion

Seulement si le sujet est parfaitement conscient, on s'efforcera d'obtenir l'évacuation du toxique par vomissements provoqués. Ensuite, on appliquera la même conduite que celle décrite précédemment.

BIBLIOGRAPHIE

1. KIRK-OTHMER – Encyclopedia of chemical technology. New York, John Wiley and sons, 1993, vol. 7, pp. 765-775.
2. Weast RC Handbook of chemistry and physics. Cleveland, CRC Press, 1974-1975.
3. Sodium Cyanide – In: Base de données HSDB. Consultable sur le site <http://toxnet.nlm.nih.gov>
4. COHRSEN B. – Cyanides and nitriles in Patty's Toxicology, 5th edition, volume 4. Edited by Eula Bingham, Barbara Cohrsen and Charles H. Powell, 2001, pp. 1373-1378.
5. Sax's Dangerous properties of industrial materials, 30th ed. New York, John Wiley and sons, 2000, pp. 3026, 3240-3241.
6. The Merck Index, 13^e ed. Budavari, Merck and Co, 2001.
7. Fire Protection Guide to Hazardous Materials, 12th ed. Quincy, MA. National Fire Protection Association, 1997, p. 49.109-110, 49.118.
8. Base de données METROPOL. Métrologie des polluants. Fiche 027, 11/09/03. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
9. NIOSH Manual of analytical methods – Méthode 7904, Cyanide, aerosol and gas, 15/08/1994. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>.
10. OSHA Occupational Safety and Health Administration – Méthode n° PV 2115, avril 2003. Consultable sur le site <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods>.
11. ROUSSELIN X., GARNIER R. – L'intoxication cyanhydrique : conduite à tenir en milieu de travail et aspect actuel du traitement de l'intoxication aiguë. Documents pour le médecin du travail, n° 23, 1985.
12. Cyanure – In: Base de données BIOTOX. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
13. BAUD F., BENAÏSSA L. – Cyanures et nitriles, In: Toxicologie Clinique, Chantal Bismuth. Médecine-Sciences, Flammarion, 5^e édition, 2000, pp. 907-910.
14. Hydrogen Cyanide and Cyanides : Human Health Aspects. Cicads n° 61, World Health Organization, Geneva, 2004.
15. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276, INRS.