

Bromochlorodifluorométhane

Fiche toxicologique n°165

Généralités

Le bromochlorodifluorométhane (Halon 1211) est une des substances visées par le protocole de Montréal et par le règlement (CE) n° 2037/2000 du Parlement européen et du Conseil du 29 juin 2000 relatifs à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone. La fabrication, la mise sur le marché et l'utilisation du bromochlorodifluorométhane sont interdites, sauf dérogations strictement réglementées. Les systèmes de protection contre l'incendie et les extincteurs contenant des halons (sauf ceux pour utilisations critiques) ont été mis hors service en 2003.

Edition _____ 2005

Formule :

CBrClF₂

Substance(s)

Nom	Détails
Bromochlorodifluorométhane	Numéro CAS 353-59-3
	Numéro CE 206-537-9
	Synonymes Difluorochlorobromométhane;F12B1;FC12B1;R12B1;Halon 1211

Etiquette

Bromochlorodifluorométhane

-

- Cette substance doit être étiquetée conformément au règlement (CE) n° 1272/2008 dit "règlement CLP".

206-537-9

Caractéristiques

Utilisations

[1 à 4]

Principale utilisation du bromochlorodifluorométhane avant l'interdiction d'emploi :

- Agent extincteur d'incendie, particulièrement en applications ponctuelles : installations fixes directionnelles ou extincteurs mobiles (concentration atmosphérique requise : 5 à 8 % ; le produit agit par inhibition des réactions en chaîne de la combustion).

Propriétés physiques

[1 à 5]

Dans les conditions normales, le bromochlorodifluorométhane est un gaz incolore, d'odeur légèrement étherée, plus lourd que l'air et non conducteur de l'électricité. Il est pratiquement insoluble dans l'eau mais se dissout dans de nombreux solvants organiques : hydrocarbures, solvants chlorés, alcools, cétones, esters...

Nom Substance	Détails
bromochlorodifluorométhane	N° CAS 353-59-3
	Etat Physique Gazeux
	Masse molaire 165,38
	Point de fusion -160,5 °C
	Point d'ébullition -4 °C

Densité	1,799
Densité gaz / vapeur	6
Pression de vapeur	51,7 kPa à -20 °C 229,4 kPa à 20 °C 413 kPa à 40 °C
Point critique	153,8 °C à 4260 kPa

Constante diélectrique du Bromochlorodifluorométhane (air = 1) : 4,02

Propriétés chimiques

[1 à 6]

Comme la plupart des fluoroalcanes, le bromochlorodifluorométhane est doué d'une grande inertie chimique et d'une grande stabilité.

À température ordinaire, il ne s'hydrolyse que très lentement au contact de l'eau ; certains catalyseurs peuvent accélérer légèrement cette hydrolyse (métaux, oxydes métalliques...).

Dans les conditions normales, le produit n'est pas corrosif pour les métaux usuels : acier, fonte, cuivre, laiton, étain, plomb, aluminium ; à haute température, surtout en présence d'eau, la formation de produits acides par hydrolyse ou décomposition catalytique peut entraîner une attaque des surfaces métalliques.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux - sodium, potassium, baryum -, sous leur forme métallique libre, peuvent réagir vivement avec le produit ; il en est de même pour l'aluminium fondu ou à l'état divisé. Comme pour la plupart des hydrocarbures halogénés, il faut également tenir compte du risque de réactions dangereuses avec le magnésium et le zinc.

En tube de quartz, le bromochlorodifluorométhane est stable jusqu'à 480 °C. La décomposition thermique du gaz, par exemple au contact d'une flamme ou de surfaces métalliques portées au rouge, donne naissance à des produits irritants ou toxiques (notamment du chlore, du brome, du bromure, du chlorure et du fluorure d'hydrogène et de très petites quantités de dibromure, de dichlorure et difluorure de carbonyle). Des essais d'extinction d'incendie, réalisés en laboratoire ou en station d'essais, ont montré que, parmi les gaz toxiques ainsi libérés, les concentrations les plus élevées sont celles des halogénures d'hydrogène. Si le feu est éteint rapidement, ces concentrations peuvent rester de l'ordre de 50 ppm. Pour un feu étendu, à haute température (500 à 1000 °C), dont le temps d'extinction serait supérieur à une dizaine de secondes, des quantités dangereuses de gaz toxiques peuvent être produites.

0.0.1. Récipients de stockage

Le bromochlorodifluorométhane est généralement stocké à l'état liquéfié, dans des récipients en acier, sous sa propre pression de vapeur saturante ou surpressé à l'azote. Les aciers - doux et inoxydables -, l'aluminium et le cuivre ont un comportement satisfaisant dans des conditions normales d'emploi. Les alliages contenant plus de 2 % de magnésium sont à éviter.

Le comportement des matières plastiques est variable ; il est prudent de procéder à des essais de résistance préalablement à leur utilisation.

L'emploi de caoutchouc naturel dans les garnitures de récipients est à déconseiller.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Aucune valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) n'a été établie en France, en Allemagne, dans l'Union européenne ou aux États-Unis pour le bromochlorodifluorométhane.

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

En l'absence de méthode spécifique dans les banques de données habituelles d'hygiène industrielle, la méthode de prélèvement-analyse indiquée pour le bromotrifluorométhane (voir FT INRS n° 163) peut être utilisée.

Incendie - Explosion

[3 à 5]

Dans les conditions normales d'utilisation, le bromochlorodifluorométhane peut être considéré comme ininflammable et inexposable.

En cas d'incendie où peut être présente une grande quantité de bromochlorodifluorométhane et en raison de la toxicité des gaz émis lors de sa décomposition thermique, les intervenants seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants. Les récipients exposés au feu seront refroidis à l'eau.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

Peu de données ont été publiées sur la toxicocinétique et le métabolisme du bromochlorodifluorométhane. Il est vraisemblable toutefois que, comme pour les autres fluoroalcanes, le produit soit éliminé très rapidement sous forme inchangée dans l'air expiré, aucune métabolisation n'intervenant pratiquement dans l'organisme.

Chez l'animal

Chez le chien exposé à une atmosphère contenant du bromochlorodifluorométhane, le produit passe très rapidement dans le sang où sa concentration atteint son plateau après 5 minutes. À l'équilibre, la concentration dans le sang veineux est voisine de 20 µg/ml pour une exposition à une concentration atmosphérique de 2 %. En fin d'exposition, la concentration sanguine baisse selon un processus biphasique (rapidement puis plus lentement) [9].

Toxicité expérimentale

[7 à 12]

Toxicité aiguë

Le bromochlorodifluorométhane a une toxicité aiguë faible. Les études réalisées, essentiellement par inhalation, chez de nombreuses espèces animales, ont montré que son action s'exerce essentiellement sur les systèmes nerveux central et cardiovasculaire et qu'il faut atteindre des concentrations très élevées pour que se manifestent ces effets. Il n'est pas irritant pour la peau et l'oeil.

Le bromochlorodifluorométhane est un peu moins nocif que le trichlorofluorométhane (rapport des concentrations équivalentes : 2 à 4 pour l'ensemble des effets neurologiques et cardiaques et pour la létalité) ; il est en revanche un peu plus nocif que le bromotrifluorométhane.

La concentration létale la plus basse pour une exposition de 15 minutes est de 30 % chez le rat, de 23 % chez le cobaye ; pour une exposition de 30 minutes, elle est de 22 % chez le rat. Pour les deux espèces, la seule anomalie mise en évidence à l'autopsie des animaux morts est une congestion pulmonaire.

Pour toutes les espèces étudiées, 10 minutes d'exposition à une concentration de 10 % de produit provoquent de légers tremblements. Si l'exposition est prolongée, les tremblements s'accroissent et on observe des convulsions et de l'ataxie. À plus forte concentration, ces symptômes apparaissent plus rapidement et sont suivis d'une profonde dépression du système nerveux central, avec ralentissement de la respiration, coma et éventuellement mort. D'une façon générale, chez les animaux survivants, le retour à la normale est très rapide lorsqu'ils sont retirés de l'atmosphère toxique (même après 6 à 7 heures d'exposition à 9,4 %).

Les effets cardiovasculaires du bromochlorodifluorométhane se traduisent par un abaissement de la contractilité du myocarde, une hypotension artérielle, mais surtout par une sensibilisation du cœur aux effets de l'asphyxie (bradycardie sinusale, bloc auriculo-ventriculaire, dépression de l'onde T) et à l'action arythmogène de l'adrénaline (tachycardie et fibrillation ventriculaire). Une injection de 5 µg/kg d'adrénaline provoque une arythmie cardiaque chez un chien exposé 5 minutes à une atmosphère contenant 1 à 2 % de bromochlorodifluorométhane ; le même effet est obtenu à la concentration de 4 % chez le lapin, au-delà de 10 % chez le rat. Le seuil d'action est nettement plus élevé pour une décharge d'adrénaline endogène (exercice intense ou stress sévère) : chez le chien, il faut, dans ce cas, dépasser 25 minutes d'exposition à 5 % pour obtenir une fibrillation ventriculaire. La sensibilisation est fugace puisque, 10 minutes après la fin de l'exposition, l'injection d'adrénaline est sans effet.

Localement, le bromochlorodifluorométhane est bien toléré par la peau du lapin et ne provoque pas d'irritation oculaire sévère.

Toxicité subchronique, chronique

Chez le rat, l'exposition répétée par inhalation peut induire un ralentissement de la croissance pondérale et une légère leucopénie chez la femelle.

L'exposition de rats, 6 heures/jour, 5 jours/semaine, pendant 3 semaines, à une concentration atmosphérique de 0,33 % de bromochlorodifluorométhane ne fait apparaître aucun signe d'atteinte clinique, biologique ou histologique. Dans les mêmes conditions, à la concentration de 1 %, on observe chaque jour après 3 heures d'exposition une légère léthargie. Aucune autre anomalie n'est mise en évidence chez les mâles. Chez les femelles, on note un ralentissement de la croissance pondérale et une leucopénie discrète.

L'exposition de chiens, 5 minutes/jour, 3 jours/semaine, pendant 4 semaines, à une concentration de 1 %, n'accroît pas leur susceptibilité à une sensibilisation cardiaque (pas d'effet arythmogène d'une injection d'adrénaline en fin de traitement).

Effets ototoxiques

Effets génotoxiques

Les tests réalisés in vitro et in vivo sont négatifs. Seul un test de mutation génique in vitro est positif.

Le bromochlorodifluorométhane est mutagène pour la souche TA 1535 de *Salmonella typhimurium*, mais non mutagène pour 4 autres souches. In vitro, il n'induit pas de mutation génique sur des cellules de lymphome de souris.

Administré à des souris par inhalation (6 heures à 0,5 ou 5 %), il est sans effet sur la fréquence des micronoyaux au niveau de la moelle osseuse.

Effets cancérogènes

Aucune donnée n'est disponible pour les effets cancérogènes.

Aucune publication n'a fait état d'étude sur les effets cancérogènes du produit.

Effets sur la reproduction

Aucune donnée n'est disponible pour les effets sur la reproduction.

Aucune publication n'a fait état d'étude sur les effets sur la reproduction du produit.

Toxicité sur l'Homme

L'exposition aiguë par inhalation est responsable de troubles neuropsychiques, parfois sévères à des concentrations élevées. Des troubles du rythme cardiaque ont été rapportés dans un cas. Ces effets sont rapidement réversibles en dehors de l'atmosphère toxique. Aucune donnée n'est disponible sur les effets chroniques, génotoxiques, cancérogènes ou sur la reproduction.

[8, 16, 17]

Toxicité aiguë

En raison de son utilisation comme agent extincteur, le bromochlorodifluorométhane a fait l'objet de plusieurs études chez des volontaires, mais toujours avec des durées d'exposition très courtes (de l'ordre de quelques minutes).

Pour une exposition d'une minute, la limite des concentrations sans effet chez l'homme se situe à 4 %. À une concentration comprise entre 4 et 5 %, des étourdissements, des vertiges apparaissent après 30 à 40 secondes ; ils s'intensifient ensuite et, si l'exposition est prolongée au-delà d'une minute, on peut voir apparaître une paresthésie des doigts et des orteils, des défauts de coordination, une réduction de l'acuité mentale et une sensation de perte de conscience prochaine. Des troubles spontanés du rythme cardiaque ont été observés chez un sujet après 2 minutes d'exposition. À des concentrations comprises entre 5 et 10 %, les troubles neurologiques sont d'emblée sévères.

Tous ces effets sont rapidement réversibles sans séquelle lorsque les sujets sont retirés de l'atmosphère toxique.

La projection de gaz liquéfié peut provoquer sur la peau des gelures limitées, sur l'œil une irritation conjonctivale et un larmoiement.

Toxicité chronique

Aucune publication ne fait état d'étude sur la toxicité chronique du produit, sur son pouvoir cancérogène ou sur ses effets sur la reproduction. Aucun élément ne permet de retenir l'hypothèse d'une accumulation du produit dans l'organisme, même en cas d'expositions répétées.

Cohérence des réponses biologiques chez l'homme et l'animal

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2005

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.

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.

Classification et étiquetage

a) Substance bromochlorodifluorométhane :

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. Le bromochlorodifluorométhane n'est pas inscrit à l'annexe VI du règlement CLP et ne possède pas d'étiquetages officiels harmonisés au niveau de l'Union européenne.

- Arrêté du 9 novembre 2004 (JO du 18 novembre 2004) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, annexe VI qui prévoit la classification partielle suivante pour les « halons » du règlement européen n° 2037/2000 :

Dangereux pour l'environnement, R 59

b) **mélanges** (préparations) contenant du bromochlorodifluorométhane :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

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 bromochlorodifluorométhane n'est pas considéré comme un produit très dangereux. Toutefois, en raison de sa volatilité et de la toxicité des produits libérés par sa décomposition thermique, certaines mesures de prévention s'imposent lors de son stockage et de son utilisation.

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker le bromochlorodifluorométhane dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri de l'humidité et loin de toute source de chaleur.
- Conserver le produit dans des récipients éprouvés périodiquement qui seront fermés et étiquetés soigneusement. S'assurer que chaque robinet est bien muni de son capot protecteur.
- Pour éviter un échauffement en cas d'incendie, prévoir soit un dispositif de refroidissement par ruissellement d'eau, soit un système de manutention rapide des récipients.
- À l'intérieur du dépôt, proscrire le remplissage ou la vidange des récipients ainsi que leur réparation.
- Prévoir des appareils de protection respiratoire isolants autonomes pour des interventions d'urgence.

Manipulation

- Instruire le personnel appelé à manipuler du bromochlorodifluorométhane des risques présentés par le produit et des mesures de sécurité à respecter.
- Prévoir une aspiration des vapeurs aux postes de travail et une ventilation convenable des locaux en tenant compte de la densité du gaz et des mouvements relatifs de l'atmosphère.
- Mettre à la disposition du personnel des lunettes de protection et des gants.
- Pour la manutention et l'utilisation de récipients contenant du bromochlorodifluorométhane, se conformer aux indications données par le fabricant, en particulier :
 - ne pas les soumettre à une manipulation brutale ou à des chocs ;
 - ne pas les chauffer directement par une flamme nue mais au moyen d'un bain-marie ;
 - retourner rapidement les emballages vides à l'usine d'origine.
- Ne pas procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du bromochlorodifluorométhane sans prendre les précautions d'usage [13].
- Les fuites du produit pourront être localisées au moyen d'eau contenant un tensio-actif, ou mieux, d'appareils détecteurs de fuite.
- En cas de fuite importante, évacuer le personnel et ventiler la zone polluée.
- Lors de l'utilisation du produit en installations fixes d'extinction automatique, respecter les textes réglementaires, normes et recommandations d'emploi [14 à 17], en particulier :
 - ne pas utiliser le bromochlorodifluorométhane dans les locaux occupés en permanence par le personnel ;
 - dans les locaux accessibles occasionnellement au personnel, ne l'utiliser que si l'évacuation des personnes peut s'accomplir en moins de 30 secondes.
- Lors de l'utilisation du produit en système d'application locale dans une zone occupée, la concentration du gaz susceptible de se dégager dans le volume du local ne devra pas dépasser 4 %.
- Veiller à ne pas exposer les personnes aux produits de pyrolyse.
- Après extinction, ventiler impérativement les locaux ; les intervenants qui pénétreront dans les locaux avant la fin de la ventilation seront munis d'un appareil respiratoire isolant autonome.

Au point de vue médical

- À l'embauchage, il est souhaitable de s'assurer de l'absence d'affection cardiaque ou respiratoire chronique, surtout si l'exposition peut accidentellement être importante.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement à grande eau. S'il persiste une douleur ou une hyperhémie conjonctivale, consulter un ophtalmologiste.
- En cas d'inhalation massive, retirer la victime de la zone polluée, prévenir un médecin et débiter une réanimation symptomatique, si cela s'avère nécessaire. Une surveillance neurologique et cardiologique peut être utile dans les heures qui suivent l'accident. En cas de collapsus, on s'abstiendra d'utiliser des médicaments adrénérgiques.

Bibliographie

- 1 | Forane - Fiche technique et Forane 12 B1 et Pyroforane 1211 - Fiches de données de sécurité. Paris, Atochem, 1987.
- 2 | L'air Liquide - Encyclopédie des gaz. Amsterdam, Elsevier, 1976, pp. 165-169.
- 3 | GROS P. - Les agents extincteurs gazeux. Étude comparative des halons 1211 et 1301 et du CO₂ : propriétés, toxicité, emploi. Cahiers de notes documentaires, 1983, 113, ND 1453.
- 4 | Fire protection handbook, 15^e éd. Quincy (MA), National Fire Protection Association, 1981, pp. 18-11 à 18-22.
- 5 | KÜHN R., BIRETT K. - Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe. Landsberg/Lech, Verlag Moderne Industrie, 1981, Blatt Nr B64.
- 6 | CHAIGNEAU M., LE MOAN G. - Décomposition pyrogénée du bromochlorodifluorure de carbone en présence d'oxygène et de différents autres gaz oxygénés. C. R. Acad. Sci., 1968, 266, pp. 1643-1645.
- 7 | Registry of toxic effects of chemical substances, supplément 1983-1984 à l'édition 1981-1982. Cincinnati (DHHS) NIOSH, 1985, vol. 2, p. 1167.
- 8 | CLARK D.G. - Toxicity of halon 1211. In : An appraisal of halogenated fire extinguishing agents. Washington, National Academy of Sciences, 1972, pp. 60-66.
- 9 | BECK P.S., CLARK D.G., TINSTON D.J. - The pharmacologic actions of bromochlorodifluoromethane. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1973, 24, pp. 20-29.
- 10 | WEIGAND W. - Untersuchungen über die Inhalationstoxizität von Fluor-derivaten des Methan, Äthan und Cyclobutan. ZBl. Arbeitsmed. 1971, 5, pp. 149-156.

- 11 | ENGIBOUS D.L., TORKELOSON T.R. - A study of vaporizable extinguishants. Wright Air Development Division, 1960, 7 p.
- 12 | STYLES J.A. et coll. - Activity of bromochlorodifluoromethane in three mutation tests. *Mutat. Res.*, 1985,142, pp. 187-192.
- 13 | Cuves et réservoirs - Recommandation CNAM R 276. INRS.
- 14 | NF S 61-900 - Extincteurs d'incendie portatifs. Caractéristiques, essais. Paris-La Défense, AFNOR, 1984.
- 15 | Norme S 60-202 - Agents extincteurs contre l'incendie - Hydrocarbures halogénés - Spécifications. Paris-La Défense, AFNOR, 1982.
- 16 | Standard on Halon 1211 fire extinguishing systems. NFPA 12B. Boston, National Fire Protection Association, 1985, 40 p.
- 17 | Gaseous fire extinguishing systems : precautions for toxic and asphyxiating hazards. Guidance note GS 16. Londres, *Health and Safety Executive*, 1984,4 p.