

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 179

Phosphine

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M.-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, O. Schneider)

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [1, 2, 7]

- Dans l'industrie, la phosphine trouve des applications en synthèse organique et comme agent dopant dans la fabrication des semi-conducteurs.
- La phosphine est principalement utilisée en tant qu'agent de fumigation pour le traitement des denrées alimentaires stockées et pour le traitement biocide de matériaux divers (cuir, fibres naturelles ou transformées, bois et produits dérivés, matériaux d'emballages...). Pour ces opérations de fumigation, le produit est généré au moment du traitement par hydrolyse d'un phosphure métallique (phosphure d'aluminium ou de magnésium) avec l'eau de l'atmosphère ou du matériau à traiter.

Sources d'exposition [1]

En dehors des opérations de fumigations (voir ci-dessus), certaines opérations industrielles sont susceptibles de libérer de la phosphine. Notamment, chaque fois qu'il peut y avoir action de l'eau ou d'un acide sur les phosphures métalliques ou libération d'hydrogène en présence de phosphore ou de ses composés. Citons par exemple :

- trempe et usinage des métaux ou d'alliages renfermant des phosphures comme impuretés,
- dérouillage des métaux à l'acide phosphorique,
- fabrication de l'acétylène.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 7]

Dans les conditions normales, la phosphine est un gaz incolore, légèrement plus lourd que l'air. Inodore à l'état pur, il possède généralement une odeur alliagée ou de poisson pourri, due à la présence d'impuretés (diphosphine et phosphines substituées), détectable selon les sources vers 0,02-2 ppm.

La phosphine est soluble dans l'eau (26 ml/100 ml à 17 °C) et dans différents solvants organiques, alcool éthylique, éther éthylique, acétone, cyclohexane, toluène, sulfure de carbone...

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	34
Point de fusion	- 134 °C
Point d'ébullition	- 87,8 °C
Densité du gaz (air = 1)	1,18
Densité du liquide	0,746 au point d'ébullition
Température critique	51,6 °C

PH₃

Numéro CAS
7803-51-2

Numéro CE (EINECS)
232-260-8

Numéro Index
015-181-00-1

Synonymes

Trihydrure de phosphore
Hydrure de phosphore
Hydrogène phosphoré



F+ - Extrêmement inflammable



T+ - Très toxique



N - Dangereux pour l'environnement

PHOSPHINE

- R 12 – Extrêmement inflammable.
- R 17 – Spontanément inflammable à l'air.
- R 26 – Très toxique par inhalation.
- R 34 – Provoque des brûlures.
- R 50 – Très toxique pour les organismes aquatiques.
- S 28 – Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau.
- S 36/37 – Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
- S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
- S 61 – Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.
- S 63 – En cas d'accident par inhalation, transporter la victime hors de la zone contaminée et la garder au repos.

232-260-8 – Étiquetage CE.

SGH: voir § Réglementation – Classification et étiquetage.

Pression critique	6530 kPa
Pression de vapeur	4080 kPa à 20 °C
Température d'auto-inflammation	38 à 100 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	
limite inférieure	1,6 %
limite supérieure	98 % (estimation)

À 20 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 1,41 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [2 à 6]

La phosphine est stable à température ordinaire.

Le produit se décompose à partir de 375 °C.

Il s'enflamme spontanément à l'air. Lorsque le gaz est très pur, en présence de l'humidité de l'air, l'inflammation ne se produit que vers 100 °C. Mais la présence habituelle d'impuretés (notamment de traces de diphosphine) le rend spontanément inflammable à des températures même inférieures à -15 °C.

Il brûle avec une flamme éclairante et émission de fumées toxiques renfermant des oxydes de phosphore et de l'acide phosphorique.

La phosphine est un composé réducteur puissant. Elle réagit violemment avec les produits oxydants, les hydrocarbures halogénés et les acides. La réaction est particulièrement dangereuse avec le chlore, le brome et leurs solutions aqueuses, l'acide nitrique concentré.

Avec le chlorure ou le bromure d'hydrogène, la phosphine donne des sels de phosphonium qui se décomposent dès la température ordinaire.

Un mélange de phosphine et d'oxygène présente la particularité d'exploser sous l'influence d'une diminution de pression, même légère.

La phosphine très pure ne semble pas être corrosive pour les métaux usuels. Cependant dans les conditions habituelles d'utilisation, elle peut attaquer le cuivre.

Récipients de stockage

La phosphine peut être conditionnée sous forme de gaz comprimé liquéfié dans des bonbonnes métalliques.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Une valeur limite d'exposition professionnelle contraignante dans l'air des locaux de travail a été établie en France pour la phosphine (art. R. 4412-149 du Code du travail) :
0,1 ppm soit 0,14 mg/m³ (8 h) (voir tableau ci-après).

PAYS	VLEP	Moyenne pondérée (8 h)		Court terme (15 min)	
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
France (VLEP contraignante)		0,1	0,14		
France (VLEP indicative)				0,2	0,28
Union européenne		0,1	0,14	0,2	0,28
États-Unis (ACGIH)		0,3	0,42	1	1,4
Allemagne (valeurs MAK)		0,1	0,14	–	–

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement sur un ensemble constitué d'un préfiltre en fibre de quartz (pour retenir le phosphore particulaire éventuellement présent dans l'air) et de deux filtres en quartz imprégnés de nitrate d'argent pour collecter la phosphine sous forme gazeuse. Solubilisation à chaud des filtres imprégnés dans l'acide sulfurique concentré. Dosage par spectrométrie d'absorption atomique à plasma (ICP/DCP) [19].

■ Prélèvement sur un tube adsorbant rempli de gel de silice imprégné de cyanure mercurique. Désorption à chaud par une solution de permanganate de potassium (oxydation du complexe mercure-phosphine en phosphate). Analyse par spectrométrie UV-visible [20, 21].

■ Prélèvement sur un ensemble constitué d'un filtre en fibre de verre et d'un filtre en polyester imprégné de chlorure mercurique. Solubilisation à chaud du filtre imprégné dans l'acide sulfurique concentré, traitement par l'eau oxygénée et dosage de la solution refroidie par spectrométrie d'émission atomique à plasma [22].

■ Utilisation d'appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques DRAEGER (Phosphine 0.1/a, 0.01/a) et GASTEC (Phosphine 7L, 7LA) pouvant couvrir différentes fractions de la gamme [0,01-5 ppm].

■ Des détecteurs portatifs sont également commercialisés, avec affichage numérique et alarme (Gas Badge Plus, GasBadge Pro, GasSens, PID HNU 112, ToxiRAE II...). Ces appareils doivent être utilisés avec toutes les précautions requises pour s'assurer de la spécificité et de la justesse de leur réponse pour la phosphine.

INCENDIE – EXPLOSION [2, 6]

La phosphine est un gaz extrêmement inflammable qui peut s'enflammer spontanément dans l'air.

Le contact avec de nombreux produits notamment les oxydants est une source d'incendie et d'explosion (voir § Propriétés chimiques).

En cas d'incendie, le dioxyde de carbone, les mousses, les poudres chimiques ou l'eau pulvérisée peuvent être utilisés comme agent extincteur mais seulement si on est certain de pouvoir stopper l'émission de gaz. Dans le cas contraire, il est recommandé d'écarter tout matériau combustible et de laisser brûler le gaz.

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

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

La phosphine étant formée par hydrolyse de phosphures métalliques, en particulier phosphure de zinc et phosphure de magnésium, certaines données sur ces phosphures ont été introduites dans ce chapitre.

TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME [3, 7 à 9]

La phosphine pénètre dans l'organisme par inhalation, se distribue par le sang essentiellement dans le foie, les reins et le cœur, est oxydée en hypophosphite et phosphite et éliminée dans l'air expiré et l'urine.

Absorption

La phosphine est bien absorbée par inhalation ; les phosphures d'aluminium ou de magnésium, déposés sur la surface humide des poumons, libèrent de la phosphine absorbable. Le phosphure de zinc, au contraire, nécessite, pour libérer la phosphine, un milieu acide qui pourrait être obtenu lors des mécanismes de clairance des particules inhalées vers le tractus gastro-intestinal.

Par voie orale, les phosphures métalliques (zinc ou aluminium) sont absorbés dans le tractus gastro-intestinal où, sous l'action des sucs gastriques, se produit une libération de phosphine.

L'absorption cutanée de la phosphine ou des phosphures métalliques est considérée comme négligeable.

Distribution

La phosphine inhalée atteint le foie, le cœur et le système nerveux. Les phosphures ingérés passent dans le sang, le foie, le cœur et les reins.

Métabolisme

Les phosphures métalliques sont hydrolysés en phosphine. Chez le rat, la phosphine, non excrétée dans l'air expiré, est oxydée en hypophosphite et phosphite. La voie oxydative est une voie lente comme le suggère l'oxydation incomplète et l'augmentation avec la dose de la quantité éliminée dans l'air expiré.

Élimination

Des rats exposés par voie orale à du phosphure de zinc (0,5-1-2-3-4 mg), éliminent respectivement 1,5-1,7-3,2-15,6 et 23,5 % de la dose sous forme de phosphine dans l'air, provenant soit de l'expiration soit des fèces et du gaz intestinal. L'hypophosphite est le métabolite urinaire majeur, il est excrété en fonction de la dose.

Mode d'action

La phosphine dénature l'oxyhémoglobine et interfère avec la synthèse de protéines et d'enzymes de la respiration cellulaire, dont la cytochrome C oxydase, dans les cellules cardiaques et pulmonaires [10].

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

La phosphine est toxique par inhalation pour le poumon, le foie et les reins. Elle induit également une irritation respiratoire.

Toxicité aiguë [3, 7]

Inhalation

La CL50 est estimée chez le rat mâle à 15 mg/m³/4 h (11 ppm) ; chez le rat femelle, elle est de 55 mg/m³/4 h pour la phosphine issue de l'hydrolyse du phosphure d'aluminium. La survie des animaux est fonction du produit de la dose par la durée d'exposition ; des expositions à 28 mg/m³ (20 ppm) pendant 4 heures, 140 mg/m³ (100 ppm) pendant 2,5 à 3 heures ou 700 mg/m³ (500 ppm) pendant 25 à 30 minutes sont létales pour le lapin. Le prétraitement avec des concentrations sub-létales diminue la résistance aux concentrations plus fortes.

Les animaux présentent des signes d'irritation respiratoire et de dépression du système nerveux central et meurent d'un œdème du poumon ; l'examen anatomo-pathologique révèle bronchiolite et atélectasie pulmonaires. Il n'y a pas d'hémorragie bien que tous les organes soient hyperémiques ; le foie montre une infiltration graisseuse et les reins une turgescence des cellules tubulaires.

Des souris (0-1-5-10 ppm, 6 h/j, pendant 4 jours) sont moribondes après la dernière exposition à 10 ppm ; elles présentent des lésions nécrotiques rénales et hépatiques et une dégénérescence myocardique. À 1 ppm, on observe une baisse du nombre de globules rouges, du taux d'hémoglobine et de l'hématocrite [10].

Voie orale

La DL50 est de 40,5 mg/kg chez le rat sauvage exposé au phosphure de zinc et de 27 mg/kg pour une solution de phosphure de zinc à 94 % de pureté chez le rat de laboratoire ; une dose de 100 mg/kg est létale pour le chien en état de jeûne mais pas chez le chien nourri. Ajouté dans la nourriture du rat, le phosphure de zinc (0-50-100-200-500 mg/kg) est létal pour 10 animaux sur 12 à 500 mg/kg ; une baisse de l'hématocrite, du nombre de globules rouges et du taux d'hémoglobine est induite en réaction avec la dose.

Voie cutanée

La DL50 cutanée du phosphure de zinc (94 % de pureté) est supérieure à 2000 mg/kg chez le lapin.

Autre voie

La phosphine provoque chez le rat (2 mg/kg, intrapéritonéale) une baisse significative de la concentration en glutathion et une augmentation de la peroxydation des lipides dans le cerveau, les poumons, les reins, le cœur et le foie, ainsi qu'une augmentation du taux de 8-hydroxydesoxyguanine dans l'ADN cérébral, rénal, cardiaque et hépatique. Cet effet est bloqué par des antioxydants, tels que la mélatonine ou la vitamine C, indiquant l'induction d'un stress oxydant [10, 11].

Toxicité subchronique, toxicité chronique [3, 7]

Une exposition répétée à la phosphine, à des concentrations non létales, ne provoque qu'une légère modification des paramètres sanguins.

Une exposition répétée pendant 2 semaines à la phosphine (rats et souris, 0-1,25-2,5-5 ppm, 6 h/j, 5 j/sem) induit une légère augmentation du taux d'urée et une baisse de poids des poumons chez les mâles, une augmentation du poids du cœur chez les femelles mais pas de létalité quel que soit le sexe ; la NOAEL est de 2,5 ppm.

Des souris exposées à la phosphine (0-0,3-1-4,5 ppm, 6 h/j, 5 j/sem, 13 sem) présentent, pendant l'exposition à la plus forte concentration, des démangeaisons de la face, de la queue et des pattes et une baisse d'activité à la fin de chaque exposition. Après l'exposition, une relation linéaire inverse est observée entre le poids corporel et la concentration, indépendamment du sexe. La NOAEL est de 1 ppm [13].

Chez le rat (0-0,3-1-3-10 ppm, 6 h/j, 5 j/sem, 13 sem), on observe une forte létalité chez les femelles à 10 ppm après 3 jours d'exposition mais pas chez les mâles ni aux autres concentrations. Une nécrose tubulaire rénale et une congestion pulmonaire sont constatées chez les animaux morts. Chez les mâles, on note une très légère diminution de la concentration en hémoglobine, de l'hématocrite et du nombre de globules rouges ainsi qu'une légère baisse de la prise de poids dans les 2 sexes.

Des rats exposés pendant 2 ans (0-0,3-1-3 ppm, 6 h/j, 5 j/sem) ne présentent ni modification clinique ou macroscopique ni effet sur le poids ou la prise de nourriture [14].

Effets génotoxiques

Il n'y a pas de tests de génotoxicité in vitro ; in vivo, la phosphine est très légèrement génotoxique à des concentrations élevées.

In vivo, chez la souris, une exposition aiguë (jusqu'à 15 ppm, 6 h ou 5 ppm, 6 h/j, 9 j sur une période de 11 j) n'est pas génotoxique ; en revanche, une concentration de 4,5 ppm pendant 13 semaines (limite de la toxicité) induit l'apparition de micronoyaux dans la moelle osseuse et les lymphocytes spléniques [13, 15, 16].

Un test de létalité dominante conduit chez la souris mâle (5 ppm pendant 10 j) n'a pas montré d'effet sur les cellules germinales [16].

Effets cancérigènes [17]

Dans les tests pratiqués, la phosphine n'a pas induit d'augmentation du taux de tumeurs.

Il n'y a pas d'augmentation du taux de tumeurs chez le rat nourri avec une nourriture fumigée avec du phosphore d'aluminium équivalant à 0,27 mg de phosphine/kg de nourriture pour les semaines 1 à 16 et 0,51 mg/kg de nourriture pour les semaines 17 à 104 (soit respectivement 13,5 µg/kg/j et 25,5 µg/kg/j).

Le résultat est également négatif dans une étude réalisée chez le rat pendant 2 ans avec de la nourriture fumigée à la phosphine et contenant 5 ppb de phosphine résiduelle (correspondant à une administration de phosphine de 0,25 µg/kg/j).

Effets sur la reproduction [17]

Dans les tests pratiqués, la phosphine n'a induit ni fœtotoxicité ni tératogénèse.

Des rates gestantes exposées à la phosphine (0,03-0,3-3-5-7,5 ppm, 6 h/j, du 6^e au 15^e jour de gestation) subissent une létalité importante à la plus forte concentration et présentent, à toutes les expositions, une dilatation du pelvis rénal sans relation avec la concentration. On note une augmentation du taux de résorption à la plus faible concentration uniquement ; aucune malformation n'a été observée. La NOAEL est de 5 ppm pour la toxicité maternelle et fœtale.

Toxicité aiguë, toxicité subaiguë

Le principal danger de ce gaz réside en l'inhalation d'une dose massive qui provoque rapidement des troubles neurologiques (coma, convulsions), respiratoires (œdème aigu du poumon) et cardiaques (foyers de nécrose du myocarde). La mort peut survenir après inhalation de 400 ppm durant 30 minutes à 1 heure, mais des effets graves peuvent également résulter d'expositions de 5 à 10 ppm pendant plusieurs heures.

Des concentrations plus faibles inhalées plusieurs heures entraînent :

- une irritation des muqueuses respiratoires (toux, épistaxis, douleur thoracique aboutissant au maximum à l'œdème aigu de poumon) ;
- une atteinte du système nerveux central (vertige, céphalée, diplopie, tremblement, coma) ;
- des troubles gastro-entérologiques (douleur digestive, diarrhée, ictère) ;
- des troubles du rythme cardiaque (arythmie ventriculaire ou supraventriculaire) [18].

Le trihydrure de phosphore ne provoque pas d'hémolyse.

Certaines intoxications proviennent de la formation de phosphine à partir de composés métalliques : phosphore d'aluminium et de zinc.

Toxicité chronique

L'apparition d'une intolérance dès l'exposition à des doses faibles explique la rareté des intoxications chroniques par ce gaz et la discussion de leur existence par certains auteurs. Les effets les plus souvent mentionnés comprennent des atteintes bronchitiques chroniques, des troubles digestifs, une anémie ; des difficultés visuelles et d'élocution sont parfois signalées.

RÉGLEMENTATION

Rappel : 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.

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

2. 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.

3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (JO du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Article R. 4412-149 du Code du travail : VME pour la phosphine.
- Arrêté du 26 octobre 2007 (JO du 28 octobre 2007) modifiant l'arrêté du 30 juin 2004 modifié établissant la liste des VLEP indicatives : valeur court terme pour la phosphine.
- Directive 2006/15/CE de la Commission du 7 février 2006 (JOCE du 9 février 2006).

5. 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.

6. Surveillance médicale renforcée

- Arrêté du 11 juillet 1977 (JO du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au JO).

7. Classification et étiquetage

a) de la phosphine **pure** :

- Arrêté du 4 août 2005 (JO du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :

Extrêmement inflammable, R 12

R 17

Très toxique, R 26

Corrosif, R 34

Dangereux pour l'environnement, R 50

SGH : Le règlement européen qui introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage, le SGH ou GHS, devrait être adopté en 2008. Les classifications et étiquetages de la phosphine harmonisés selon les deux systèmes (directive 67/548/CE et règlement) figureront dans l'annexe VI du règlement.

b) des **préparations** contenant de la phosphine :

- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004).

8. Travaux interdits

- Salariés sous contrat à durée déterminée et salariés temporaires : art. D. 4154-1 à D. 4154-5 du Code du travail.

9. 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

- Article L. 5132.2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique :

- détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
- étiquetage (cf. 7) ;
- cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1150.6 : hydrogène phosphoré ; fabrication industrielle, emploi, stockage, formulation et conditionnement de ou à base de substances et préparations toxiques particulières.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

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

- ADR, RID, ADN R : Phosphine
N° ONU : 2199
Classe : 2

2. Transport par air

- IATA

3. Transport par mer

- IMDG

RECOMMANDATIONS

En raison des risques graves d'intoxication, d'incendie et d'explosion présentés par la phosphine, des mesures rigoureuses de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation et des opérations susceptibles d'en libérer.

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker les bouteilles de phosphine dans des locaux séparés, frais et bien ventilés, à l'abri de l'humidité et de toute source de chaleur ou d'ignition (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants.

■ La zone de stockage sera balisée par une signalisation rappelant la nature du produit stocké et des risques qu'il présente. Seul le personnel autorisé et informé pourra y pénétrer. Il conviendra de limiter autant que possible les quantités stockées.

■ Interdire de fumer.

■ Mettre le matériel électrique en conformité avec la réglementation en vigueur.

■ Vérifier régulièrement l'état et la fermeture des récipients qui devront être correctement étiquetés.

■ Contrôler régulièrement la teneur en phosphine de l'atmosphère des locaux de stockage.

■ Prévoir, à proximité immédiate des locaux, des appareils de protection respiratoire autonomes isolants pour intervention d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisée la phosphine. En outre :

■ Instruire le personnel de la grande toxicité et des risques présentés par la phosphine, des opérations susceptibles de libérer ce gaz, 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.

■ Pour la manipulation des récipients renfermant de la phosphine, se conformer strictement aux recommandations du fournisseur.

■ Effectuer en appareil clos et étanche toute opération susceptible de libérer de la phosphine. Lorsque cela est techniquement impossible, prévoir une aspiration au poste de travail. Prévoir également des appareils de protection respiratoire. Leur choix dépend des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type B. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.

■ Faire effectuer régulièrement des contrôles d'atmosphère ou, mieux, assurer une surveillance continue de la teneur en phosphine avec un système de détection relié à un système d'alarme.

■ Ne jamais travailler seul avec de la phosphine. Une autre personne au moins, entraînée pour les secours, devra être présente.

■ Empêcher le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

■ Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs susceptibles de contenir de la phosphine sans prendre les précautions d'usage [23].

■ En cas de fuite, faire évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équi-

pement de protection approprié. Rabattre le gaz par un brouillard d'eau. Supprimer toute source potentielle d'inflammation et ventiler la zone.

■ **Les opérations de fumigation** avec des spécialités génératrices de phosphine ne doivent être réalisées que par du personnel qualifié en respectant scrupuleusement les mesures de prévention, notamment :

- présence de deux travailleurs au moins, dont un opérateur certifié, sur les lieux de travail ;
- balisage des lieux à traiter pendant toute la durée de l'opération, y compris le dégazage ;
- port obligatoire de l'appareil de protection respiratoire ;
- mise à disposition des opérateurs d'un système de détection du gaz ;
- présence d'une réserve d'eau suffisante sur le chantier.

L'accès des locaux et la manipulation des produits traités ne seront autorisés par le responsable qu'après avoir vérifié que la concentration du gaz est inférieure au seuil réglementaire de danger.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

■ À l'embauchage, rechercher les personnes présentant des troubles respiratoires chroniques.

■ La surveillance médicale ultérieure comprendra essentiellement un interrogatoire à la recherche de signes d'intoxication subaiguë ou chronique. Une numération formule sanguine et une étude fonctionnelle respiratoire pourront être pratiquées de façon espacée.

■ En cas d'intoxication avec arrêt respiratoire, retirer le sujet de l'atmosphère polluée et le transporter dans un endroit bien aéré. Les secouristes devront se mettre eux-mêmes à l'abri de tout risque d'intoxication ou d'explosion.

■ Maintenir la victime au calme et au repos. Si elle est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité en raison du risque de vomissements. Si besoin est, débiter la respiration artificielle. Alerter un médecin et organiser le transfert en milieu hospitalier. L'œdème aigu du poumon pouvant être retardé, une surveillance de 48 heures est nécessaire.

On agira de même en cas d'ingestion de phosphures métalliques, du fait du risque de production de phosphine au contact de l'acide gastrique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Occupational health guideline for phosphine. Cincinatti : NIOSH/OSHA ; septembre 1978.
2. Phosphine. In : HSDB. NLM, 2007 (<http://toxnet.nlm.nih.gov>).
3. Phosphine and selected metal phosphides. Environmental Health Criteria 73. WHO, 1988 (<http://www.inchem.org>).
4. Phosphine and selected metal phosphides. Health and safety guide 28. WHO, 1989 (<http://www.inchem.org>).
5. Phosphine. Update 2006. In : Cheminfo. Hamilton : CCHST ; 2008 : CD-Rom.
6. Spencer AB, Colonna GR (Ed) - Fire protection guide to hazardous materials. 13^e éd. Quincy : National Fire Protection Association ; 2002.
7. Balali-Mood M - Phosphine. International Programme on Chemical Safety Poisons Information. PIM 865. Mashha Iran, 1991, reviewer Cardiff UK (1996) (<http://www.inchem.org>).
8. Phosphine. 2001. In : Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices for chemical substances and physical agents. Cincinatti : ACGIH ; 2008 : CD-Rom.
9. Medical management guidelines for phosphine. Agency for Toxic Substances Registry ; 2007 (<http://www.atsdr.cdc.gov>).
10. Bingham Eula - Phosphine. In : Patty's Toxicology. 5th ed. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 470-473.
11. HSU C et al. - Phosphine induced oxidative damage in rats : attenuation by melatonin. *Free Radical and Biological Medicine*. 2000 ; 28 : 636-642.
12. HSU C et al. - Phosphine induced oxidative damage in rats : role of glutathione. *Toxicology*. 2002 ; 179 : 1-8.
13. Barbosa A, Rosinova E, Dempsey J, Bonin AM - Determination of genotoxic and other effects in mice following short-term, repeated-dose, and subchronic inhalation exposure to phosphine. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 1994 ; 24 : 81-88.
14. Newton PE et al. - A 2-year inhalation study of phosphine in rats. *Inhalation Toxicology*. 1999 ; 11 : 693-708.
15. Klingerman AD et al. - Cytogenetic effects of phosphine inhalation by rodents. I : Acute 6-hour exposure in mice. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 1994 ; 23 : 186-189.
16. Klingerman AD et al. - Cytogenetic and germ cell effects of phosphine inhalation by rodents : ubacute exposures to rats and mice. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 1994 ; 24 : 301-306.
17. Phosphine. In : IRIS Database. US EPA, 2003 (<http://www.epa.gov/ncea/iris/>).
18. Siwach SB, Singh H, Jagdish Katyal VK, Bhardwaj G - Cardiac arrhythmias in aluminium phosphide poisoning studied by on continuous holter and cardioscopic monitoring. *J Assoc Physicians India*. 1998 ; 46 (7) : 598-601 (résumé).
19. Arsenic-Arsine-Phosphine-Stibine. Fiche 023. In : Métropol. Métrologie des polluants. INRS, 2003 (<http://www.inrs.fr/metropol>).
20. Kettrup A, Greim H (Eds) - DFG, Analyses of hazardous substances in air. Volume 5. Weinheim : Wiley-VCH Verlag ; 2002.
21. Phosphine. Méthode 6002. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). 4th ed. NIOSH, 1998 (<http://www.cdc.gov/niosh/nmam>).
22. Phosphine. Méthode 1003. In : OSHA Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2000 (<http://www.osha.gov>).
23. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.

