

Trihydrure de phosphore

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

PH₃

Numéro C.A.S.

N° 7 803-51-2

Synonymes

Phosphine, hydrogène phosphoré

CARACTÉRISTIQUES

Utilisation

Le trihydrure de phosphore est peu utilisé dans l'industrie. Il trouve quelques applications dans la fabrication des semi-conducteurs et en synthèse organique.

Sources de formation [1]

Certaines opérations industrielles ou agricoles sont susceptibles de dégager du trihydrure de phosphore, notamment chaque fois qu'il peut y avoir action de l'eau ou d'un acide sur les phosphures métalliques ou formation d'hydrogène en présence de phosphore ou de ses composés. Les plus connues sont les suivantes :

- trempe et usinage des métaux ou d'alliages renfermant des phosphures comme impuretés ;
- dérouillage des métaux à l'acide phosphorique ;
- fabrication et manipulation de l'acétylène ;
- désinfection des végétaux, denrées, locaux, etc., par fumigation : le trihydrure de phosphore est généré par réaction d'un phosphure métallique (phosphure d'aluminium ou de magnésium) avec l'eau de l'atmosphère ; la concentration du gaz se situe généralement entre 1 et 3 g/m³ et ne doit pas dépasser 15 g/m³.

Propriétés physiques [1 à 5]

Dans les conditions normales, le trihydrure de phosphore est un gaz incolore, plus lourd que l'air. Inodore à l'état pur, il possède généralement une odeur de poisson pourri attribuée à la présence d'impuretés et détectable à partir de 0,02 ppm. Après un temps de contact assez long avec des denrées absorbantes, l'odeur peut disparaître.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 34,04

Point de fusion : -134 °C à la pression atmosphérique

Point d'ébullition : -87,8 °C à la pression atmosphérique

Densité du gaz (air = 1) : 1,146 à 20 °C

Densité du liquide (D₄²⁰) : 0,746

Température critique : 51,6 °C

Pression critique : 6 530 kPa

Tension de vapeur : 4 080 kPa à 20 °C

Valeur limite inférieure d'explosivité en volume % dans l'air : 2 % (29 g/m³).

Le trihydrure de phosphore est peu soluble dans l'eau (0,04 g dans 100 g d'eau à 20 °C) et légèrement soluble dans l'éthanol, le cyclohexanol et l'oxyde de diéthyle.

Propriétés chimiques [2 à 4]

A température ordinaire, le trihydrure de phosphore est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et en

phosphore débute vers 375 °C et, en l'absence de catalyseur, vers 600 °C.

Lorsque le gaz est très pur, l'inflammation ne se produit qu'à 100 °C. Mais la présence d'impuretés (notamment des traces de P₂H₄) le rend spontanément inflammable dans l'air dès la température ordinaire.

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

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

Le trihydru de phosphore est un composé réducteur très réactif qui peut réagir violemment avec les produits oxydants. La réaction est particulièrement dangereuse avec le chlore, le brome, le fluor et l'acide nitrique concentré.

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

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

Réceptifs de stockage

Le trihydru de phosphore est stocké dans des bouteilles en fer ou en acier, soit pur et liquéfié sous pression, soit à l'état gazeux dilué dans d'autres gaz (azote, argon ou hélium).

Méthodes de détection et de détermination dans l'air [6 à 8]

Plusieurs papiers réactifs permettent de détecter les traces de trihydru de phosphore dans l'atmosphère, les plus utilisés étant les papiers imprégnés de chlorure mercurique ou de nitrate d'argent.

Il existe également des tubes réactifs Draeger (tubes hydrogène phosphoré 0,1/a et 50/a) et des détecteurs en continu (notamment le détecteur d'hydrures gazeux breveté par l'Air Liquide dont le principe est la réaction de chimiluminescence avec l'ozone).

Les méthodes classiques de détermination dans l'air proposent générale-

ment le prélèvement par barbotage dans une solution aqueuse ou alcoolique ou par passage à travers un support solide imprégné (papier filtre imprégné de nitrate d'argent ou gel de silice imprégné de cyanure mercurique). L'analyse peut être effectuée par l'une des méthodes suivantes :

- Méthodes colorimétriques basées sur :
— la réaction avec le diéthylthiocarbamate d'argent ;
— la formation d'un complexe phosphomolybdate après oxydation en phosphate par le permanganate de potassium ;
- Chromatographie en phase gazeuse ;
- Méthode potentiométrique basée sur la réaction avec le chlorure mercurique et titrage du chlorure d'hydrogène libéré.

RISQUES

Risques d'incendie [1]

Le trihydru de phosphore est un gaz très facilement inflammable qui peut s'enflammer spontanément dans l'air dès la température ambiante en présence d'impuretés.

D'autre part, le contact du trihydru de phosphore avec les produits oxydants peut être une source d'incendie ou d'explosion (cf. propriétés chimiques).

En cas d'incendie, le dioxyde de carbone pourra être utilisé comme agent extincteur mais seulement si on est certain de pouvoir stopper l'émission de gaz. Dans le cas contraire, il est préférable d'éloigner de la flamme tout élément combustible et de laisser brûler le gaz.

En raison de la toxicité des fumées, les intervenant seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes.

Pathologie - Toxicologie

Toxicité expérimentale

Aiguë [9]

La CL 50 chez le rat est de 15 mg/m³ pour une exposition de 4 heures.

Subaiguë [10]

Des rats exposés à une concentration

égale au tiers de la CL 50 pendant 10 jours ont présenté une diminution du gain de poids durant l'expérimentation et des symptômes d'irritation respiratoire. Aucun effet sur les organes n'a été constaté lors de l'autopsie.

Mutagenèse, cancérogénèse, tératogénèse

Dans ces domaines, il n'existe aucune donnée concernant le trihydru de phosphore.

Toxicité sur l'homme [1, 11 à 13]

Aiguë et subaiguë

Le principal danger de ce gaz réside en l'inhalation d'une dose massive qui provoque rapidement des troubles neurologiques (coma, convulsions) et respiratoires (œdème aigu du poumon). La mort peut survenir après inhalation durant 30 minutes de 400 ppm.

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, tremblement, coma) ;
- des troubles gastro-entérologiques (douleur digestive, diarrhée).

Le trihydru de phosphore ne provoque pas d'hémolyse.

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 risques le plus souvent mentionnés comprennent des atteintes bronchitiques chroniques, des troubles digestifs, une anémie ; des difficultés visuelles et d'élocution sont parfois signalées.

Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour le trihydru de phosphore la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs correspondent respectivement à 0,3 ppm, soit 0,4 mg/m³ et 0,1 ppm, soit 0,13 mg/m³.

RÈGLEMENTATION

Hygiène et sécurité du travail

1° Dispositions générales

— Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

— Circulaire du 9 mai 1985 concernant l'aération et l'assainissement des lieux de travail (non parue au *J.O.*).

2° Prévention des incendies

— Articles R. 233-14 à R. 233-41 du Code du travail.

— Décret du 14 novembre 1962 (*J.O.* du 5 décembre 1962). Section V, articles 43 et 44.

— Décret du 17 juillet 1978 et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives.

3° Valeurs limites d'exposition

— Circulaire du ministère du Travail du 21 mars 1983 (non parue au *J.O.*).

4° Maladies de caractère professionnel

— Article L. 461-6 du Code de la sécurité sociale et décret du 3 août 1963 (*J.O.* du 23 août 1963) : déclaration médicale de ces affections.

5° Surveillance médicale

— Arrêté du 11 juillet 1977 (*J.O.* du 24 juillet 1977) fixant la liste des travaux nécessitant une surveillance médicale spéciale (travaux comportant la préparation, l'emploi, la manipulation ou l'exposition au trihydrure de phosphore) et circulaire du 29 avril 1980 (non parue au *J.O.*).

6° Travaux interdits

— Arrêté du 19 février 1985 (*J.O.* du 22 février 1985) fixant la liste des travaux pour lesquels il ne peut être fait appel aux salariés des entreprises de travail temporaire et circulaire du 27 mars 1985 (non parue au *J.O.*).

7° Réglementation des appareils à pression. Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1498.

Protection du voisinage

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

— n° 236 ter, fabrication, emploi ou stockage du trihydrure de phosphore ;

— n° 361, installations de réfrigération ou compression fonctionnant à des pressions manométriques supérieures à 1 bar.

Utilisation en agriculture

— Loi du 2 novembre 1943 modifiée, relative à l'organisation du contrôle des produits antiparasitaires à usage agricole.

— Arrêté du 4 août 1986 (*J.O.* du 22 août 1986) relatif aux conditions générales d'emploi de certains fumigants en agriculture et dispositions particulières visant le trihydrure de phosphore (ou phosphure d'hydrogène).

— Surveillance médicale spéciale : arrêté du 11 mai 1982 (*J.O.* du 13 mai 1982).

Transport

Pour le transport de ce produit, se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1° Transport intérieur

— Règlement pour le transport par chemins de fer, par voies de terre et par voies de navigation intérieure des matières dangereuses. Approuvé par arrêté du 15 avril 1945 modifié, Paris, Imprimerie nationale.

— Règlement pour le transport et la manutention dans les ports maritimes des matières dangereuses. Approuvé par arrêté du 27 juin 1951 modifié, Paris, Imprimerie nationale.

— Transport par air des matières dangereuses. Arrêté du 14 janvier 1983.

— Règlement pour le transport par mer des marchandises dangereuses, Paris, Imprimerie nationale. Ce règlement s'inspire très largement du Code OMCI.

2° Transport international par voie ferrée

— Prescriptions de la Convention de

Berne (RID édité par le BVDT de la SNCF, Paris).

3° Transport international par route

— Prescriptions des annexes A et B de l'ADR, ONU, Genève.

RECOMMANDATIONS

I. Au point de vue technique

- Avertir le personnel des risques graves d'incendie, d'explosion et d'intoxication présentés par le trihydrure de phosphore, des possibilités de formation de ce gaz, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

- Stocker les bouteilles de trihydrure de phosphore dans un endroit frais, bien ventilé, à l'abri des rayons solaires et de toute source de chaleur, à l'écart de l'oxygène et de tout produit comburant ou oxydant. Les récipients seront maintenus fermés et porteront en caractères apparents l'indication de leur contenu.

- Le matériel électrique sera conforme à la réglementation en vigueur [14].

- Il sera interdit de fumer.

- Effectuer toute opération susceptible de dégager du trihydrure de phosphore en appareil clos et étanche. Lorsque la chose est techniquement impossible, une aspiration sera prévue aux postes de travail en tenant compte du fait que le gaz plus lourd que l'air se rassemble dans les parties basses.

- Mettre à la disposition du personnel des appareils de protection respiratoire autonomes pour certains travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou les interventions d'urgence. Des lunettes de sécurité et des vêtements protecteurs sont également recommandés.

- Procéder à de fréquents dosages d'atmosphère.

- Pour la manipulation des récipients contenant du trihydrure de phosphore, se conformer aux indications du fabricant.

- Ne jamais utiliser une flamme pour détecter les fuites. Celles-ci pourront être localisées au moyen d'eau contenant un tensio-actif.

- Si une bouteille présente une fuite ne pouvant être arrêtée, le trihydrure de

phosphore restant peut être éliminé par combustion dans un incinérateur spécialement équipé. Le personnel spécialisé et très averti pourra également procéder à l'oxydation du gaz par passage dans un laveur contenant une solution d'hypochlorite de sodium.

- Ne jamais procéder à des travaux sur et dans les cuves et réservoirs susceptibles de contenir du trihydrure de phosphore sans prendre les précautions d'usage [15].

- Observer une hygiène corporelle très stricte ; interdiction de fumer, boire et manger pendant le travail.

- Les opérations de fumigation avec des spécialités génératrices de trihydrure de phosphore ne doivent être réalisées que par du personnel qualifié, en respectant scrupuleusement les mesures de prévention [16], notamment celles prévues par les textes réglementaires :

- 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 la 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 certifié qu'après vérification que la concentration du gaz est inférieure au seuil réglementaire de danger.

II. Au point de vue médical

- A 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 formelle 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.

Bibliographie

1. Occupational health guideline for phosphine. Cincinnati, NIOSH/OSHA, septembre 1978.
2. Encyclopédie des gaz. Paris, L'air liquide, 1976, pp. 973-978.
3. Matheson gas data book. 6^e éd. Secaucus, Matheson gas products, 1980, pp. 601-606.

4. PASCAL P. — Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1956, tome X, pp. 750-758.
5. Phosphine. Fiche d'information sur les pesticides n° 46. Genève, Organisation mondiale de la santé et Rome, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, 1980.
6. VERSTUYFT A.W. — Sampling and analytical methods for phosphine—a review. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, États-Unis, 1978, 39 (6), pp. 431-437.
7. NIOSH manual of analytical methods, 2^e éd., vol. 5, Cincinnati, NIOSH, 1979, méthode S 332.
8. VINSJANSEN A., THRANE K.E. — Gas-chromatographic determination of phosphine in ambient air. *Analyst*, Grande-Bretagne, 1978, 103 (1233), pp. 1195-1198 et *Chem. Abstr.* 90-191712 z.
9. Registry of toxic effects of chemical substances, édition 1979. Cincinnati, NIOSH, septembre 1980, p. 259.
10. WARITZ R.S., BROWN R.M. — Acute and subacute inhalation toxicities of phosphine, phenylphosphine and triphenylphosphine. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, États-Unis, 1975 (6), pp. 452-458.
11. Phosphine. Hygienic guide series. *Ind. Hyg. J.*, États-Unis, mai-juin 1964.
12. SAX N.I. — Dangerous properties of industrial materials. New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1979, p. 909.
13. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. — Patty's industrial hygiene and toxicology. New York, John Wiley, 1981, vol. II A, pp. 2128-2129.
14. Matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives. Réglementation. Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1228.
15. Cuves et réservoirs. Recommandations CNAM R 119 et R 276. INRS.
16. Céréales et légumineuses. Recommandations relatives à l'exécution du contrôle du gazage par fumigation ou atmosphère contrôlée. Fascicule de documentation V 30-107, Paris, AFNOR, 1987. ■