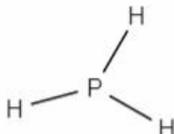


Phosphine

Fiche toxicologique n°179 - Edition Février 2024

Généralités

Formule :



Substance(s)

Nom	Détails
Phosphine	Famille chimique Composés inorganiques du phosphore
	Numéro CAS 7803-51-2
	Numéro CE 232-260-8
	Numéro index 015-181-00-1
	Synonymes Phosphane ; Trihydrure de phosphore ; Hydrogène phosphoré

Etiquette



PHOSPHINE

Danger

- H220 - Gaz extrêmement inflammable
- H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
- H330 - Mortel par inhalation
- H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
232-260-8

Selon l'annexe VI du règlement CLP. Cet étiquetage harmonisé et la classification associée sont d'application obligatoire. Cette classification harmonisée doit être complétée le cas échéant par le metteur sur le marché (autoclassification) et la substance étiquetée en conséquence (cf. 5 "Classification et étiquetage" du chapitre "Réglementation").

Lorsqu'ils sont mis sur le marché, les gaz doivent être classés comme « gaz sous pression » dans l'un des groupes suivants : « gaz comprimé », « gaz liquéfié », « gaz liquéfié réfrigéré » ou « gaz dissous ». L'affectation dans un groupe dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et, par conséquent, doit s'effectuer au cas par cas (Note U).

Caractéristiques

Utilisations

[1 à 4]

La phosphine est utilisée pour diverses applications :

- principalement en tant qu'agent de fumigation pour le traitement des denrées alimentaires stockées et comme rodenticide. Pour ces opérations de fumigation, le produit est généré au moment du traitement par hydrolyse d'un phosphure métallique (phosphure d'aluminium, de zinc et de magnésium) avec l'eau de l'atmosphère ou du matériau à traiter ;
- agent dopant dans la fabrication des semi-conducteurs ;
- en tant qu'intermédiaire dans la synthèse de retardateurs de flammes ;
- comme initiateur de polymérisation et catalyseur.

Sources d'exposition

[2 à 4]

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 6]

Dans les conditions normales, la phosphine est un gaz incolore, légèrement plus lourd que l'air. Inodore à l'état pur, elle possède généralement une odeur d'ail ou de poisson en décomposition, 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, etc).

Nom Substance	Détails	
Phosphine	Formule	PH₃
	N° CAS	7803-51-2
	Etat Physique	Gazeux
	Masse molaire	34 g/mol
	Point de fusion	-133,8 °C
	Point d'ébullition	-87,8 °C
	Densité	0,8
	Densité gaz / vapeur	1,18
	Pression de vapeur	3488 kPa à 20 °C 4290 kPa à 30 °C
	Température d'auto-inflammation	38 à 100 °C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 1,6 % Limite supérieure : 98 % (estimation)

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

Propriétés chimiques

[1 à 6]

La phosphine 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. La présence habituelle d'impuretés (notamment de traces de diphosphine) la rend spontanément inflammable à des températures même inférieures à -15 °C. La phosphine se décompose à partir de 375 °C.

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 à température ambiante.

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.

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

Un mélange de phosphine et d'oxygène présente la particularité d'exploser sous l'influence d'une diminution de pression, même légère. Un mélange de phosphine et d'eau produit un dégagement d'hydrogène (risque d'explosion).

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP)

[7, 8]

Des VLEP dans l'air des lieux de travail ont été établies pour la phosphine.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m ³)	VLEP CT (ppm)	VLEP CT (mg/m ³)
Phosphine	France (VLEP réglementaires contraignantes - 2007)	0,1	0,14	-	-
Phosphine	France (VLEP réglementaires indicatives - 2004)	-	-	0,2	0,28
Phosphine	Union Européenne (2006)	0,1	0,14	0,2	0,28
Phosphine	Etats-Unis (ACGIH - 2018)	0,05	0,07	0,15	0,21

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

[9 à 12]

- Prélèvement par pompage de l'air au travers d'une cassette contenant un préfiltre en fibre de quartz qui retient le phosphore particulaire éventuellement présent dans l'air et deux filtres imprégnés de nitrate d'argent pour collecter la phosphine sous forme gazeuse (PH₃). Solubilisation aux ultrasons, à chaud, des filtres imprégnés avec de l'acide nitrique et de l'eau ultra-pure. Dosage par spectrométrie d'émission à plasma (ICP/AES) [9].
- 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 [10, 11].
- 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 à plasma (ICP/AES) [12].
- 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 nombreux détecteurs portatifs sont également commercialisés, avec affichage numérique et alarme. 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

[1, 5]

La phosphine est un gaz extrêmement inflammable qui peut s'enflammer spontanément dans l'air et qui présente un domaine d'explosivité très large (1,6 % - 98 %). Le contact avec de nombreux produits, notamment les oxydants, provoque son inflammation.

En cas d'incendie, impliquant la phosphine, le dioxyde de carbone et les poudres chimiques peuvent être utilisés comme agent extincteur mais seulement si on est certain de pouvoir stopper l'émission de phosphine. Dans le cas contraire, il est recommandé d'écarter tout matériau combustible et de laisser brûler. Lorsque la phosphine est générée in situ, les agents initiateurs (phosphures métalliques) peuvent être eux-même combustibles comme le phosphure de magnésium ou de zinc. Le phosphure d'aluminium est lui non combustible. Il faut alors adapter l'agent extincteur aux propriétés physico-chimiques de ces initiateurs. Dans tous les cas, l'eau est à proscrire car elle réagit violemment avec la phosphine ou accélère sa formation par réaction avec les agents initiateurs.

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 adaptées.

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, 13]

Que ce soit chez l'animal ou chez l'Homme, la phosphine pénètre dans l'organisme par inhalation, se distribue essentiellement dans le foie, le système nerveux et le cœur, est oxydée en hypophosphite et phosphite éliminés dans les urines, ou est excrétée sous forme inchangée dans l'air expiré.

Chez l'animal

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 (pH acide de l'estomac) [14].

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 se distribue dans le foie, le cœur et le système nerveux [15].

Métabolisme

Très peu d'informations sont disponibles concernant son métabolisme. Chez le rat, la phosphine non excrétée dans l'air expiré est oxydée en hypophosphite et phosphite. Cette voie oxydative est une voie lente et saturable comme le suggère l'oxydation incomplète et l'augmentation avec la dose de la quantité de phosphine éliminée dans l'air expiré.

Excrétion

Chez le rat, la majorité de la dose absorbée est éliminée dans les urines, sous forme d'hypophosphite (métabolite majeur) et de phosphite ; une partie difficilement quantifiable est excrétée inchangée dans l'air expiré [16].

Des rats exposés par voie orale à du phosphore 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 ; toutefois, une partie de cette phosphine pourrait aussi provenir des fèces ou des gaz intestinaux [3].

Mode d'action

[17]

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.

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[2, 3]

Par inhalation, la phosphine est à l'origine d'effets neurologiques, hématologiques, pulmonaires, hépatiques et rénaux ; des effets cardiaques sont observés par voie orale. Elle induit également une irritation respiratoire.

■ 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 phosphore 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.

Les animaux présentent des signes de dépression du système nerveux central et meurent d'un œdème du poumon ; l'examen anatomo-pathologique révèle bronchiolite et atelectasie pulmonaire. 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 (mâles, 0 - 1 - 5 - 10 ppm, 6 h/j, pendant 4 jours) sont moribondes après la dernière exposition à 10 ppm ; elles présentent des lésions rénales (dégénérescence et nécrose tubulaire), hépatiques (présence de foyers hémorragiques et de nécrose) et myocardiques (dégénérescence). À 1 et 10 ppm, on observe une baisse du nombre de globules rouges, du taux d'hémoglobine et de l'hématocrite ; concernant les globules blancs, une diminution du nombre de lymphocytes et de monocytes est observée dès 1 ppm [18].

■ Voie orale

La DL50 est de 40,5 mg/kg chez le rat exposé au phosphore de zinc et de 27 mg/kg pour une solution de phosphore de zinc à 94 % de pureté.

Des rats exposés au phosphore d'aluminium par gavage (DL50 = 12 mg/kg) présentent des modifications de leur électrocardiogramme, une diminution de la fréquence cardiaque et de la pression artérielle [19].

■ Voie cutanée

La DL50 cutanée du phosphore 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 [17, 20].

■ Irritation, sensibilisation

La phosphine est un irritant respiratoire et provoque salivation, larmoiments, démangeaison de la face et dyspnée [13].

Toxicité subchronique, chronique

[2, 3]

Une exposition répétée à la phosphine, à des concentrations non létales, provoque 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, à la plus forte dose, une légère augmentation du taux d'urée (chez les souris mâles) et une baisse de poids des poumons chez les mâles, une augmentation du poids du cœur chez les femelles, mais aucune létalité ; la NOAEL est de 2,5 ppm [18].

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 [21].

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 (mâles et femelles) et une congestion pulmonaire (femelles) sont constatées chez les animaux morts (10 ppm). Chez les mâles, on note une très légère diminution de la concentration en hémoglobine, de l'hématocrite et du nombre de globules rouges à 3 ppm, ainsi qu'une légère baisse de la prise de poids dans les 2 sexes (à 1 et 3 ppm) [22]. Tous les paramètres hématologiques reviennent à la normale après 4 semaines de récupération.

Des rats exposés pendant 2 ans (0 - 0,3 - 1 - 3 ppm, 6 h/j, 5 j/sem) ne présentent ni modification clinique, hématologique ou macroscopique, ni effet sur le poids ou la prise de nourriture [23].

Effets génotoxiques

La phosphine n'est pas génotoxique in vitro ; in vivo , une légère augmentation des dommages chromosomiques est rapportée, mais uniquement aux concentrations proches des seuils de toxicité.

In vitro

La phosphine n'induit pas de mutation génique dans le test d'Ames, avec ou sans activation métabolique. De même, aucune augmentation du nombre d'aberrations chromosomiques n'est rapportée dans des cellules ovariennes de hamster, sans activation métabolique ; les résultats avec activation sont aussi négatifs mais le témoin positif n'ayant pas entraîné d'augmentation du nombre d'aberrations, ils ne peuvent pas être considérés comme fiables.

In vivo

In vivo, chez le rat et la souris, une exposition subaiguë (jusqu'à 15 ppm, 6 h ou 5 ppm, 6 h/j, 9 j sur une période de 11 j) n'est pas génotoxique (aberrations chromosomiques, échanges de chromatides sœurs et micronoyaux) [24] ; en revanche, une concentration de 4,5 ppm (6 h/j, 5 j/sem, pendant 13 semaines) induit l'apparition de micronoyaux dans les érythrocytes polychromatiques de la moelle osseuse et de la rate de souris [21].

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 [24].

Effets cancérigènes

[25]

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

Par voie orale, il n'y a pas d'augmentation du taux de tumeurs chez le rat recevant 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

[25]

Dans les tests pratiqués, la phosphine n'induit aucun effet sur la fertilité et le développement.

Fertilité

Des rates gestantes exposées à la phosphine (0,03 - 0,3 - 3 - 5 - 7 ppm, 6 h/j, du 6^e au 15^e jour de gestation) subissent une létalité importante à la plus forte concentration ; aux concentrations inférieures, le nombre d'implantations, le poids des ovaires et de l'utérus et le nombre de corps jaunes ne sont pas modifiés [22].

Chez la souris (5 ppm, 6 h/j, 10 jours), les accouplements de mâles exposés à des femelles non exposées sont sans effet sur le nombre de gestations, par rapport aux témoins [24].

Développement

Dans l'étude citée ci-dessus, on note une augmentation du taux de résorption à la plus faible concentration uniquement ; aucune malformation ni foetotoxicité n'a été observée. La NOAEL est de 5 ppm pour la toxicité maternelle et fœtale [22].

Toxicité sur l'Homme

L'exposition par inhalation à de fortes doses de phosphine provoque des atteintes neurologiques, respiratoires et cardiaques sévères pouvant aller jusqu'à la mort du sujet. L'exposition à de plus faibles doses entraîne une irritation respiratoire et des atteintes neurologiques, cardiaques et digestives. A noter qu'une exposition unique peut entraîner une persistance à distance de troubles pulmonaires, musculaires et neurologiques. Lors d'expositions répétées, les effets sont rares car une intolérance apparaît dès l'exposition à de faibles doses. Aucune donnée n'existe sur les effets mutagènes, cancérigènes ou sur la reproduction.

[17, 26 à 30]

Toxicité aiguë

Le principal danger de ce gaz réside en l'inhalation d'une dose massive qui provoque rapidement des troubles neurologiques à type de coma et de convulsions, des troubles respiratoires (œdème aigu du poumon) et des troubles 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 avec toux, épistaxis, douleurs thoraciques aboutissant au maximum à l'œdème aigu du poumon qui peut être retardé (survenant dans les 48 à 72 heures) ;
- une atteinte du système nerveux central avec vertiges, céphalées, diplopie, tremblement, coma ;
- des troubles gastro-entérologiques avec douleurs digestives, diarrhées, ictère ;
- des troubles du rythme cardiaque avec arythmie ventriculaire ou supraventriculaire [31] ;

- des atteintes musculaires avec myalgies et faiblesses musculaires.

La phosphine ne provoque pas d'hémolyse.

La sévérité de l'intoxication est liée à la concentration en phosphine et à la durée d'exposition.

Une exposition aiguë unique peut entraîner des symptômes musculaires persistants avec douleurs musculaires et hypotonie pouvant persister des semaines voire des mois, des séquelles pulmonaires à type d'hyper réactivité bronchique non spécifique, des atteintes neurologiques avec troubles de la concentration et céphalées.

Les intoxications peuvent être en lien avec une formation de phosphine à partir de composés métalliques : phosphure 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. Les effets les plus souvent mentionnés comprennent des atteintes bronchiques chroniques, des troubles digestifs, des céphalées.

Réglementation

Rappel : la réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : février 2024.

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 » et « Protection de l'environnement » 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.

Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-57 du Code du travail.
- Articles R. 557-1-1 à R. 557-5-5 et R. 557-7-1 à R. 557-7-9 du Code de l'environnement (produits et équipements à risques).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Article R. 4412-149 du Code du travail : Décret n° 2007-1539 du 26 octobre 2007.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Article R. 4412-150 du Code du travail.
- Arrêté du 26 octobre 2007 (*JO* du 28 octobre 2007) modifiant l'arrêté du 30 juin 2004 modifié établissant la liste des VLEP indicatives (*JO* du 11 juillet 2004).

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Européennes)

- Directive 2006/15/CE de la Commission du 7 février 2006 (*JOCE* du 9 février 2006).

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.

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.
- Salariés sous contrat de travail à durée déterminée et salariés temporaires : articles D. 4154-1 à D. 4154-4, R. 4154-5 et D. 4154-6 du Code du travail.

Entrepris extérieures

- Article R. 4512-7 du Code du travail et arrêté du 19 mars 1993 (*JO* du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

Classification et étiquetage

a) **substance** phosphine

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. La classification et l'étiquetage de la phosphine figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

- Gaz inflammables, catégorie 1 ; H220

- Gaz sous pression ; H280 ou H281
- Corrosion cutanée, catégorie 1B ; H314
- Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 1 ; H330
- Dangers pour le milieu aquatique – Toxicité aiguë, catégorie 1 ; H400

Choix de la mention de danger H280 ou H281 : lorsqu'ils sont mis sur le marché, les gaz doivent être classés comme « gaz sous pression » dans l'un des groupes suivants : « gaz comprimé », « gaz liquéfié », « gaz liquéfié réfrigéré » ou « gaz dissous ». L'affectation dans un groupe dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé et, par conséquent, doit s'effectuer au cas par cas (Note U).

Pour plus d'informations, se reporter au site de l'ECHA (<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals> et <https://echa.europa.eu/fr/regulations/clp/classification>).

b) des **mélanges** contenant de la phosphine

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié.

Une valeur harmonisée de référence de toxicité aiguë (ETA) a été fixée pour la phosphine ; cette valeur doit être prise en compte pour le calcul de la classification de mélanges contenant de la phosphine.

Pour plus d'informations, consulter le guide de l'Echa sur l'application des critères CLP (<https://echa.europa.eu/fr/guidance-documents/guidance-on-clp>).

Interdiction / Limitations d'emploi

Produits biocides

Ils sont soumis à la réglementation biocides (règlement européen (UE) n° 528/2012 relatif aux produits biocides (RPB)). A terme, la totalité des produits biocides seront soumis à des autorisations de mise sur le marché.

Le phosphore d'aluminium libérant de la phosphine (n° CAS 20859-73-8) est une substance active identifiée à l'annexe I et notifiée à l'annexe II du règlement (CE) n° 1451/2007 uniquement pour les types de produits suivants :

- TP 14 (rodenticide)
- TP 18 (insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropode)
- TP 20 (lutte contre d'autres vertébrés)

Le phosphore de magnésium libérant de la phosphine (n° CAS 12057-74-8) est une substance active identifiée à l'annexe I et notifiée à l'annexe II du règlement (CE) n° 1451/2007 uniquement pour le type de produits suivant :

- TP 18 (insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropode)

Pour plus d'informations sur les produits biocides, consulter le site de l'Anses (<https://www.helpdesk-biocides.fr/>) et le site de l'ECHA (<https://echa.europa.eu/fr/regulations/biocidal-products-regulation/understanding-bpr>).

Protection de la population

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 autres 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

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 de son stockage et de sa manipulation, et des opérations susceptibles d'en libérer.

Au point de vue technique

Information et formation des travailleurs

- **Instruire le personnel** des risques présentés par la substance, des précautions à observer, des mesures d'hygiène à mettre en place ainsi que des mesures d'urgence à prendre en cas d'accident.
- Observer une **hygiène corporelle et vestimentaire** très stricte : lavage soigneux des mains (savon et eau) après manipulation et changement de vêtements de travail. Ces vêtements de travail sont fournis gratuitement, nettoyés et remplacés si besoin par l'entreprise. Ceux-ci sont rangés séparément des vêtements de ville. En aucun cas les salariés ne doivent quitter l'établissement avec leurs vêtements et leurs chaussures de travail.
- Ne pas **fumer, vapoter, boire** ou **manger** sur les lieux de travail.
- **Lutte contre l'incendie** : former les opérateurs à la manipulation des moyens de première intervention (extincteurs, robinet d'incendie armé...).
- Former les opérateurs au risque lié aux **atmosphères explosives** (risque ATEX) [32].

Manipulation de phosphures métalliques libérant / générant de la phosphine

- N'entreposer dans les ateliers que **des quantités réduites de substance** et ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- **Éviter tout contact** de phosphures métalliques avec **la peau** et **les yeux**. **Éviter l'inhalation** poussières. Effectuer en **système clos** toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une **aspiration** des poussières et vapeurs à leur source d'émission, ainsi qu'une **ventilation** des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur [33].
- **Réduire** le nombre de personnes exposées aux phosphures métalliques.
- Éviter tout rejet atmosphérique de phosphures métalliques.
- Les équipements et installations conducteurs d'électricité utilisant ou étant à proximité de phosphures métalliques doivent posséder des **liaisons équipotentielles** et être **mis à la terre**, afin d'évacuer toute accumulation de charges électrostatiques pouvant générer une source d'inflammation sous forme d'étincelles [34].
- Les opérations génératrices de sources d'inflammation (travaux par point chaud type soudage, découpage, meulage...) réalisées à proximité ou sur les équipements utilisant ou contenant des phosphures métalliques doivent faire l'objet d'un **permis de feu** [35].
- Au besoin, les espaces dans lesquels la substance est stockée et/ou manipulée doivent faire l'objet d'une **signalisation** [36].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des équipements contenant ou ayant contenu des phosphures métalliques sans prendre les précautions d'usage [37].
- Supprimer toute source d'exposition par contamination en procédant à un **nettoyage régulier** des locaux et postes de travail, ou en utilisant un **système d'aspiration, adapté** aux poussières combustibles le cas échéant. **Le nettoyage à l'humide est à proscrire** car il favorisera la formation de phosphine.
- Les opérations de fumigation utilisant des composants générateurs de phosphine ne doivent être réalisées qu'en respectant scrupuleusement les mesures de prévention. Notamment, l'ouverture et de le dépôtage de conteneurs pouvant contenir de la phosphine en tant que produit de fumigation doivent respecter les mesures de prévention suivantes [38, 39] :
 - contrôle du conteneur (nature, provenance), recherche d'une éventuelle fumigation (étiquette...);
 - mesure de la qualité de l'air à l'intérieur du conteneur en cas de suspicion de présence de phosphine (par un dispositif portable adapté);
 - ventilation du conteneur (naturelle voire mécanique);
 - ouverture du conteneur et contrôle visuel afin de rechercher d'éventuelles traces de résidus de fumigation.

Certaines opérations (mesure de la concentration de phosphine, ouverture des portes pour installation de la ventilation mécanique, etc.) nécessitent le port d'un appareil de protection respiratoire.

Manipulation de phosphine sous forme de gaz comprimé (bouteille de gaz)

- Réduire le **nombre de contenants** (bouteilles notamment) au minimum nécessaire permettant d'assurer le bon fonctionnement du poste de travail.
- **Éviter tout contact** de produit avec **la peau** et **les yeux**. **Éviter l'inhalation** de gaz. Effectuer en **système clos** toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une **aspiration** du gaz à la source d'émission, ainsi qu'une **ventilation** des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur [33].
- **Réduire** le nombre de personnes exposées à la phosphine.
- Le **flexible** utilisé pour raccorder le contenant doit être adapté à la phosphine, à la pression et comporter des câbles de retenues correctement fixés. Utiliser des équipements dont les **matériaux** sont **compatibles et résistants** à la phosphine.
- Éviter tout rejet atmosphérique de phosphine.
- **Manipuler** les contenants avec soin pour prévenir les chocs.
- Utiliser les bouteilles **debout et attachées** afin d'éviter leur chute.
- Fermer le robinet du contenant à chaque arrêt prolongé du poste (un flexible n'est pas conçu pour rester de manière prolongée sous pression).
- Lors des déplacements de contenants, privilégier un dispositif de transport approprié (type chariot porte-bouteille) muni d'un système d'attache. Le robinet doit être fermé et surmonté de son chapeau de protection s'il existe.
- Faire évaluer **annuellement** l'exposition des salariés à la phosphine présente dans l'air par un **organisme accrédité, sauf dans le cas où** l'évaluation des risques a conclu à un **risque faible** (§ Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle).
- Les équipements et installations conducteurs d'électricité utilisant ou étant à proximité de la phosphine doivent posséder des **liaisons équipotentielles** et être **mis à la terre**, afin d'évacuer toute accumulation de charges électrostatiques pouvant générer une source d'inflammation sous forme d'étincelles [34].
- Les opérations génératrices de sources d'inflammation (travaux par point chaud type soudage, découpage, meulage...) réalisées à proximité ou sur les équipements utilisant ou contenant la phosphine doivent faire l'objet d'un **permis de feu** [35].
- Au besoin, les espaces dans lesquels la substance est stockée et/ou manipulée doivent faire l'objet d'une **signalisation** [36].
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de la phosphine sans prendre les précautions d'usage [37].
- Ne jamais transvaser de phosphine d'un contenant à un autre.

Équipements de Protection Individuelle (EPI) en cas d'exposition à la phosphine

Leur choix dépend des conditions de travail et de l'évaluation des risques professionnels.

Les EPI ne doivent pas être source d'**électricité statique** (chaussures antistatiques, vêtements de protection et de travail dissipateurs de charges) [40, 41]. Une attention particulière sera apportée lors du **retrait des équipements** afin d'éviter toute contamination involontaire. Ces équipements seront éliminés en tant que déchets dangereux [42 à 45].

- Appareils de protection respiratoire : si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type B lors de la manipulation de la substance [46].
- Gants : le matériau préconisé pour un **contact intermittent** ou **en cas d'éclaboussure** est le polychlorure de vinyle. Certains matériaux sont à éviter : les caoutchoucs butyle, naturel, néoprène et nitrile [47, 48].
- Vêtements de protection : quand leur utilisation est nécessaire (en complément du vêtement de travail), leur choix dépend de l'**état physique** de la substance. **Seul le fabricant du vêtement** peut confirmer la protection effective d'un vêtement contre les dangers présentés par la substance. Dans le cas de vêtements réutilisables, il convient de **se conformer strictement à la notice du fabricant** [49].
- Lunettes de sécurité : la rubrique 8 « Contrôles de l'exposition / protection individuelle » de la FDS peut renseigner quant à la nature des protections oculaires pouvant être utilisées lors de la manipulation de la substance [50].

Stockage de phosphures métalliques libérant / générant de la phosphine

- Stocker les phosphures métalliques dans des locaux **frais, sous ventilation mécanique permanente et à l'abri de l'humidité**. Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, et de toute autre source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...).

- Prendre toutes les dispositions pour s'assurer de la compatibilité des matériaux des récipients de stockage avec les phosphures métalliques (en contactant par exemple le fournisseur de la substance ou celui du matériau envisagé).
- **Fermer soigneusement** les récipients et les étiqueter conformément à la réglementation. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement.
- Le sol des locaux sera **imperméable** et formera **une cuvette de rétention** afin qu'en cas de déversement, la substance ne puisse se répandre au dehors.
- Mettre le matériel **électrique et non-électrique**, y compris l'**éclairage** et la **ventilation**, en conformité avec la réglementation concernant les atmosphères explosives.
- Mettre à disposition dans ou à proximité immédiate du local/zone de stockage des moyens de lutte contre l'incendie adaptés à l'ensemble des produits stockés.
- **Séparer** les phosphures métalliques des produits comburants. Si possible, la stocker **à l'écart** des autres produits chimiques dangereux.

Stockage de phosphine sous forme de gaz comprimé (bouteille de gaz)

- Stocker les contenants (bouteilles) de phosphine **debout et attachés**, dans des locaux **frais et sous ventilation mécanique permanente**. Tenir à l'écart de surfaces chaudes, de chaleur, et de toute autre source d'inflammation (étincelles, flammes nues, rayons solaires...). Dans tous les cas, il conviendra de se conformer aux préconisations du fabricant.
- Le stockage de la phosphine s'effectue habituellement sous forme de gaz liquéfié ; l'ogive de la bouteille est de couleur jaune [51]. Dans tous les cas, il convient de s'assurer auprès du fournisseur de la substance ou du matériau de stockage de la **bonne compatibilité** entre le matériau envisagé et la substance stockée.
- Les contenants vides doivent être identifiés et stockés séparément. Ils doivent être évacués régulièrement par le fournisseur.
- **Fermer soigneusement** les contenants et ne pas laisser les flexibles sous pression. Surmonter le robinet de son chapeau de protection s'il existe.
- Mettre le matériel **électrique et non-électrique**, y compris l'**éclairage** et la **ventilation**, en conformité avec la réglementation concernant les atmosphères explosives.
- Mettre à disposition dans ou à proximité immédiate du local/zone de stockage des moyens d'extinction adaptés à l'ensemble des produits stockés.
- **Séparer** la phosphine des produits comburants car la phosphine est un réducteur puissant (voir "Propriétés chimiques"). Si possible, la stocker **à l'écart** des autres produits chimiques dangereux.

Déchets

- Dans tous les cas, traiter les déchets, résidus ou bouteilles endommagées dans les conditions autorisées par la réglementation.

En cas d'urgence lors de l'utilisation de phosphures métalliques libérant / générant de la phosphine

- En cas de déversement accidentel de poudre ou de poussières, **le balayage, l'utilisation de la soufflette et le nettoyage à l'humide sont à proscrire**. Récupérer le produit en l'aspirant avec un aspirateur industriel. Si les poussières sont combustibles, n'utiliser qu'un **aspirateur adapté** à l'aspiration de poussières combustibles.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes sont à prévoir **à proximité et à l'extérieur** des locaux pour les interventions d'urgence.
- Prévoir l'installation de **lave-oeil** et de **douches de sécurité** [52].

Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

En cas d'urgence lors de l'utilisation de phosphine sous forme de gaz comprimé (bouteille de gaz)

- En cas de **fuite non enflammée**, fermer l'arrivée du gaz ; si la fuite ne peut être stoppée, interdire l'approche pour éviter tout risque d'inflammation (voitures, matériel électrique, feu nu...). Dans tous les cas, aérer la zone et évacuer le personnel en évitant la génération de sources d'inflammation.
- En cas de **fuite enflammée**, fermer l'arrivée du gaz si l'accès au robinet peut se faire sans risque ; si la fuite ne peut être stoppée, laisser brûler en refroidissant les bouteilles et les installations voisines exposées au feu à l'aide d'eau pulvérisée.
- Si des bouteilles de phosphine sont exposées à un incendie (sans que la phosphine ne brûle elle-même), refroidir les contenants à l'aide d'eau pulvérisée depuis une zone protégée.
- En cas d'**échauffement apparent d'une bouteille**, ne pas s'en approcher et arroser abondamment la bouteille avec de l'eau pulvérisée depuis une zone protégée.
- Prévoir des moyens de secours appropriés contre l'incendie, à proximité immédiate du dépôt.
- Des appareils de protection respiratoire isolants autonomes sont à prévoir **à proximité et à l'extérieur** des locaux pour les interventions d'urgence.
- Prévoir l'installation de **lave-oeil** et de **douches de sécurité** [52].

Si ces mesures ne peuvent pas être réalisées sans risque de sur-accident ou si elles ne sont pas suffisantes, contacter les équipes de secours interne ou externe au site.

Au point de vue médical

- **Lors des visites initiale et périodiques**
 - Rechercher particulièrement lors de l'interrogatoire et l'examen clinique, des antécédents de pathologies respiratoires, neurologiques et cardiaques chroniques, des signes d'irritation des muqueuses oculaires et respiratoires, ainsi que des symptômes évocateurs d'une atteinte systémique (céphalées, vertiges, palpitations, douleurs thoraciques, dyspnée, ictère, etc.).
 - L'examen clinique pourra être complété par la réalisation d'explorations fonctionnelles respiratoires (EFR), qui serviront de référence. La fréquence des examens médicaux et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires (EFR, contrôle des fonctions hépatique et rénale, numération formule sanguine, etc.) seront déterminées par le médecin du travail en fonction des données de l'examen clinique et de l'appréciation de l'importance de l'exposition.
 - Déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement exposer à la phosphine.

Conduites à tenir en cas d'urgence

- **En cas d'inhalation**, appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos. Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes). Prévenir du risque de survenue d'un œdème pulmonaire lésionnel dans les 48 heures suivant l'exposition et de la nécessité de consulter en cas d'apparition de symptômes respiratoires.

- 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.
- **En cas de contact cutané**, appeler immédiatement un SAMU. Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Dans tous les cas consulter un médecin. Tenir compte du risque associé d'inhalation en fonction des circonstances d'exposition, et appliquer la conduite à tenir correspondante le cas échéant.
- **En cas de projection oculaire**, appeler immédiatement un SAMU. Rincer immédiatement et abondamment les yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, paupières bien écartées. En cas de port de lentilles de contact, les retirer avant le rinçage. Dans tous les cas consulter un ophtalmologiste, et le cas échéant signaler le port de lentilles. Tenir compte du risque associé d'inhalation en fonction des circonstances d'exposition, et appliquer la conduite à tenir correspondante le cas échéant.

Bibliographie

- 1 | Phosphine. In : ChemIDPlus. US NLM, 2023 (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
- 2 | Phosphine. International Programme on Chemical Safety Poisons Information. PIM 865. Mashha Iran, 1991, reviewer Cardiff UK (1996) (<http://www.inchem.org/pages/about.html>).
- 3 | Phosphine and selected metal phosphides. Environmental Health Criteria 73. WHO, 1988 (<http://www.inchem.org/pages/about.html>).
- 4 | Phosphine and selected metal phosphides. Health and safety guide 28. WHO, 1989 (<http://www.inchem.org/pages/about.html>).
- 5 | Phosphine. In : Gestis Substance Database on hazardous substance. IFA (<https://gestis-database.dguv.de/>).
- 6 | Phosphine. Fiche IPCS. ICSC 0694. International Labour Organization (ILO), 2013 (<https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home>).
- 7 | Les valeurs limites d'exposition professionnelle. Brochure ED 6443. INRS (<https://www.inrs.fr/>).
- 8 | Phosphine. In : Base de données « Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) – Substances chimiques ». INRS (<https://www.inrs.fr/publications/bdd/vlep.html>).
- 9 | Arsenic-arsine-phosphine-stibine M-134. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2016 (<https://www.inrs.fr/metropol/>).
- 10 | Phosphine. Méthode 6002. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 5 éd. NIOSH, 2015 (<https://www.cdc.gov/niosh/nmam/>).
- 11 | Kettrup A, Greim H (Eds) - DFG, Analyses of hazardous substances in air. Volume 5. Weinheim : Wiley-VCH Verlag ; 2002.
- 12 | Phosphine. Method 1003. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2000 (<https://www.osha.gov/chemicaldata/sampling-analytical-methods>).
- 13 | Phosphine. 2019. In : TLVs and BEIs with the 9th edition documentation. Cincinnati : ACGIH ; 2022.
- 14 | Gupta RC - Non-anticoagulant rodenticides. In : Veterinary Toxicology. 2018 ; Chapter 47 : 613-626.
- 15 | Yan H, Chen H, Li Z, Shen M *et al.* - Phosphine analysis in post-mortem specimens following inhalation of phosphine : fatal aluminium phosphide poisoning in children. *J Anal Toxicol.* 2018 ; 42 : 330-336.
- 16 | Curry AS, Price DE et Tryhorn FG - Radiobiology. Absorption of zinc phosphide particles. *Nature.* 1959 ; 184 : 642-643.
- 17 | Bingham Eula - Phosphine. In : Patty's Toxicology. 5th ed. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 470-473.
- 18 | Morgan DL, Moorman MP, Elwell MR, Wilson RE *et al.* - Inhalation toxicity of phosphine for Fischer 344 rats and B6C3F1 mice. *Inhal Toxicol.* 1995 ; 7 : 225-238.
- 19 | Abdolghaffari AH, Baghaei A, Solgi R, Gooshe M *et al.* - Molecular and biochemical evidences on the protective effects of triiodothyronine against phosphine-induced cardiac and mitochondrial toxicity. *Life Sci.* 2015 ; 139 : 30-39.
- 20 | Hsu CH, Han BC, Liu MY, Yeh CY *et al.* - Phosphine induced oxidative damage in rats : attenuation by melatonin. *Free Radical Biol Med.* 2000 ; 28 : 636-642.
- 21 | Barbosa A, Rosinova E, Dempsey J et Bonin AM - Determination of genotoxic and other effects in mice following short-term, repeated-dose and subchronic inhalation exposure to phosphine. *Environ Mol Mutagen.* 1994 ; 24 : 81-88.
- 22 | Newton PE, Schroeder RE, Sullivan JB, Busey WM *et al.* - Inhalation toxicity of phosphine in the rat : acute, subchronic and developmental. *Inhal Toxicol.* 1993 ; 5(2) : 223-239.
- 23 | Newton PE, Hilaski RJ, Banas DA, Wilson NH *et al.* - A 2-year inhalation study of phosphine in rats. *Inhal Toxicol.* 1999 ; 11 : 693-708.
- 24 | Kligerman AD, Bishop JB, Erexson GL, Price HC *et al.* - Cytogenetic and germ cell effects of phosphine inhalation by rodents : II. Subacute exposures to rats and mice. *Environ Mol Mutagen.* 1994 ; 24(4) : 301-306.
- 25 | Phosphine. In : IRIS Database. US EPA, 2003 (<https://www.epa.gov/iris>).
- 26 | Phosphine. 2001. In : Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices for chemical substances and physical agents. Cincinnati : ACGIH ; 2008.
- 27 | Baur, X., Budnik, L.T., Zhao, Z. *et al.* Health risks in international container and bulk cargo transport due to volatile toxic compounds. *J Occup Med Toxicol* **10**, 19 (2015).
- 28 | Petra Van de Sijpe, Maria Luisa Canals, Olaf Jensen & David Lucas (2022) Acute occupational phosphine intoxications in the maritime shipping sector : a scoping review, *Archives of Environmental & Occupational Health*, 77 :8, 636-652, DOI : 10.1080/19338244.2021.1990829.
- 29 | Preisser AM, Budnik LT, Baur X. Health effects due to fumigated freight containers and goods : how to detect, how to act. *Int Marit Health.* 2012 ;63(3) :133-9. PMID : 23129094.
- 30 | David Lucas, Gilles Mauguén, Philippe Lesné, Aurore Postel, Isabelle Despres, Dominique Jegaden - Le risque phosphine dans le transport maritime. La lettre de médecine maritime - 2018 Newsletter n°20. 10-15.
- 31 | 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.
- 32 | Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives (ATEX) – Guide méthodologique. Brochure ED 945. INRS (<https://www.inrs.fr/>).

- 33 | Principes généraux de ventilation. Guide pratique de ventilation ED 695. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 34 | Phénomènes électrostatiques. Brochure ED 6354. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 35 | Le permis de feu. Brochure ED 6030. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 36 | Signalisation de santé et de sécurité au travail - Réglementation. Brochure ED 6293. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 37 | Cuves et réservoirs. Interventions à l'extérieur ou à l'intérieur des équipements fixes utilisés pour contenir ou véhiculer des produits gazeux, liquides ou solides. Recommandation CNAM R 435. Assurance Maladie, 2008 (https://www.ameli.fr/val-de-marne/entreprise/tableau_recommandations).
- 38 | Dépoter un conteneur. Les 4 étapes pour intervenir en sécurité. Dépliant ED 6194. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 39 | Ouvrir et dépoter un conteneur en sécurité. Brochure ED 6249. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 40 | Vêtements de travail et équipements de protection individuelle – Propriétés antistatiques et critère d'acceptabilité en zone ATEX. Note documentaire ND 2358. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 41 | EPI et vêtements de travail : mieux comprendre leurs caractéristiques antistatiques pour prévenir les risques d'explosion. Notes techniques NT33. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 42 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°1 : Décontamination sous la douche. Dépliant ED 6165. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 43 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer sa tenue de protection en toute sécurité. Cas n°3 : Sans décontamination de la tenue. Dépliant ED 6167. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 44 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants à usage unique. Dépliant ED 6168. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 45 | Risques chimiques ou biologiques. Retirer ses gants en toute sécurité. Gants réutilisables. Dépliant ED 6169. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 46 | Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation. Brochure ED 6106. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 47 | Des gants contre le risque chimique. Fiche pratique de sécurité ED 112. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 48 | Forsberg K, Den Borre AV, Henry III N, Zeigler JP – Quick selection guide to chemical protective clothing. 7th ed. Hoboken : John Wiley & Sons ; 293 p.
- 49 | Quels vêtements de protection contre les risques chimiques. Fiche pratique de sécurité ED 127. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 50 | Les équipements de protection individuelle des yeux et du visage - Choix et utilisation. Brochure ED 798. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 51 | Les bouteilles de gaz : identification, prévention lors du stockage et de l'utilisation. Brochure ED 6369. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- 52 | Equipements de premiers secours en entreprise : douches de sécurité et lave-œil. Fiche pratique de sécurité ED 151. INRS (<https://www.inrs.fr>).

Historique des révisions

1 ^{re} édition	1983
2 ^e édition	2008
3 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Seul le chapitre "Toxicité sur l'Homme" n'a pas été mis à jour	Août 2023
4 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Toxicité sur l'Homme	Février 2024