

Phosphore

Fiche toxicologique n°100

Généralités

Le phosphore existe sous plusieurs formes allotropiques.

- Le phosphore blanc, la forme la plus répandue et la plus commercialisée.
- Le phosphore rouge, obtenu par transformation du phosphore blanc sous l'action de la chaleur ($T \sim 280^{\circ}\text{C}$).
- Le phosphore noir, obtenu par transformation du phosphore blanc sous l'action de la chaleur ($T > 200^{\circ}\text{C}$) et de fortes pressions ($P > 1200.10^6 \text{ Pa}$).

Edition _____ Août 2018

Formule :

 P_4

Substance(s)

Nom	Détails
Phosphore, phosphore rouge	Numéro CAS 7723-14-0
	Numéro CE 231-768-7
	Numéro index 015-002-00-7
Phosphore blanc	Numéro CAS 12185-10-3
	Numéro CE 231-768-7
	Numéro index 015-001-00-1

Etiquette



Phosphore blanc

Danger

- H250 - S'enflamme spontanément au contact de l'air
- H330 - Mortel par inhalation
- H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
- H300 - Mortel en cas d'ingestion
- 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.

231-768-7

Numéros Index – noms chimiques	Etiquetage selon le règlement CLP (CE n° 1272/2008)
N° 015-002-00-7 (Phosphore rouge)	



Danger, H228, H412

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour les mentions de danger H300 et H330, se reporter à la section "Réglementation".

Caractéristiques

Utilisations

- Fabrication de l'anhydride phosphorique, de l'acide phosphorique, de phosphates, de phosphures et de nombreux composés du phosphore.
- Préparation de rodenticides.
- Armement : produits fumigènes, traceurs, obus au phosphore.
- Fabrication des allumettes.
- Pyrotechnie.
- Thérapeutiques au 32P
- Électronique.
- Production d'alliages métalliques.

Propriétés physiques

[1 à 8]

Le **phosphore blanc** est un solide incolore ou blanc quand il est pur. Il se présente plus généralement sous l'aspect d'un solide jaune ambré de consistance cireuse, spontanément inflammable à l'air, d'odeur légèrement alliagée.

Il est pratiquement insoluble dans l'eau (0,0003 % à 20 °C), miscible par contre à de nombreux solvants organiques : sulfure de carbone, oxyde de diéthyle... ainsi que dans la soude et les huiles.

Le **phosphore rouge** se présente habituellement sous la forme d'une poudre ou de cristaux de couleur rouge-brun, inflammable à l'air à des températures voisines de 250 °C.

Il est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques, soluble dans l'éthanol (alcool absolu).

Le **phosphore noir** se présente sous la forme d'une poudre ou de cristaux noirs, qui s'enflamment à l'air à des températures voisines de 400 °C.

Il est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques.

Nom Substance	Détails	
Phosphore blanc	N° CAS	12185-10-3
	Etat Physique	Solide
	Masse molaire	123,89
	Point de fusion	44,1 °C
	Point d'ébullition	280,5 °C à la pression atmosphérique
	Densité	1,82
	Densité gaz / vapeur	4,42
	Pression de vapeur	0,0037 kPa à 21 °C 0,13 kPa à 76,6 °C
	Température d'auto-inflammation	30 °C (35 à 46 °C en air sec)
Phosphore rouge	N° CAS	7723-14-0
	Etat Physique	Solide
	Masse molaire	123,89
	Point de fusion	600 °C (sous haute pression)
	Point d'ébullition	-
	Densité	2,18
	Densité gaz / vapeur	4,77
	Pression de vapeur	
	Température d'auto-	260 °C

	inflammation	
Phosphore noir	N° CAS	-
	Etat Physique	Solide
	Masse molaire	123,89
	Point de fusion	-
	Point d'ébullition	-
	Densité	2,70
	Densité gaz / vapeur	-
	Pression de vapeur	-
	Température d'auto-inflammation	400 °C

Propriétés chimiques

[2 à 8]

Le **phosphore blanc** est un produit très réactif. Il s'enflamme spontanément au contact de l'air et brûle en donnant des oxydes de phosphore, irritants pour les muqueuses.

Il peut réagir vivement avec les halogènes (fluor, chlore, brome), avec production de flammes ou de détonations. L'iode agit aussi mais moins énergiquement.

De nombreux produits, en particulier les oxydants, donnent des réactions explosives avec le phosphore (blanc, rouge) en présence d'air ou d'humidité.

C'est notamment le cas du soufre, des bromates, chlorates, iodates, nitrates, permanganates, peroxydes... Il peut alors y avoir libération d'acide phosphorique et de phosphine, composé toxique et spontanément inflammable.

L'acide sulfurique est réduit à chaud par le phosphore à l'état d'acide sulfureux et même de sulfure d'hydrogène. L'acide nitrique oxyde le phosphore blanc, lentement s'il est dilué, violemment s'il est concentré.

Le **phosphore rouge** et surtout le **phosphore noir** sont moins réactifs que le phosphore blanc.

0.0.1. Récipients de stockage

En raison de son inflammabilité à l'air, le phosphore blanc doit toujours être stocké (dans des citernes ou des récipients métalliques) sous une couche d'eau protectrice, à pH neutre (et contrôlé) et à température inférieure à 65 °C.

Il peut être également stocké sous atmosphère inerte.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

Des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) dans l'air des lieux de travail ont été établies pour le phosphore.

Substance	Pays	VLEP 8h (ppm)	VLEP 8h (mg/m³)	VLEP CT (ppm)	VLEP CT (mg/m³)
Phosphore blanc (CAS = 12185-10-3)	France (VLEP indicative - 1983)	-	0,1	-	0,3
Phosphore blanc (CAS = 12185-10-3)	Etats-Unis (ACGIH)	-	0,1	-	-
Phosphore blanc (CAS = 12185-10-3) et rouge (CAS = 7723-14-0)	Allemagne (valeurs MAK - 2017)	-	0,01	-	-

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

- Prélèvement du phosphore sous forme vapeur par pompage de l'atmosphère sur un tube rempli de deux plages de support adsorbant TENAX GC. Désorption par le xylène. Analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par photométrie de flamme [14].
- Pour le phosphore sous forme particulaire, les méthodes classiques de prélèvement et d'analyse des éléments métalliques ou des métalloïdes en suspension dans l'air sont utilisables [15 à 17] :
 - prélèvement des particules sur filtre ;
 - mise en solution de l'aérosol et du filtre sur plaque chauffante par l'acide nitrique et l'acide perchlorique (éventuellement par digestion dans un four à micro-ondes dans un mélange d'acides minéraux) ;
 - dosage par spectrométrie d'émission atomique à plasma.

Incendie - Explosion

[6 à 8]

Le **phosphore blanc** s'enflamme spontanément à l'air à température ordinaire et réagit de manière explosive avec de nombreux composés (cf. § « Propriétés chimiques »).

Le **phosphore rouge** et le **phosphore noir** sont beaucoup moins inflammables.

En cas d'incendie, arroser largement à l'eau (pour éteindre les flammes) puis recouvrir de plusieurs couches de sable ou de terre mouillée.

Les intervenants, qualifiés, seront équipés de combinaisons de protection spéciales ignifugées (en fibre de verre aluminisée ou en Kevlar®) et d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants.

Refroidir à l'aide d'un brouillard d'eau les fûts exposés ou ayant été exposés au feu.

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

[9]

La toxicocinétique du phosphore est peu étudiée chez l'homme et compliquée par la présence de phosphore naturel. Chez l'animal, seule l'exposition par voie orale a été abordée : le phosphore blanc est absorbé avant ou après transformation au niveau de l'intestin, distribué largement, surtout dans le foie et les reins, et excrété rapidement dans l'urine et les fèces principalement sous forme de phosphates.

Chez l'animal

Absorption

Le phosphore blanc est liposoluble, il peut être absorbé par inhalation, ingestion ou passage cutané.

Cependant, sa forte réactivité en présence d'oxygène fait qu'une grande proportion est rapidement transformée en phosphate, peroxyde de phosphore ou orthophosphate, au niveau de la peau, des surfaces humides de la bouche et des poumons ou de l'intestin [4, 9].

Le phosphore alimentaire est absorbé de façon plus importante au niveau de l'intestin grêle supérieur ; cette absorption varie beaucoup en fonction de l'alimentation, en particulier elle est diminuée par de fortes quantités de calcium, magnésium ou fer, qui forment des phosphates insolubles dans l'intestin, ou par une déficience en vitamine D.

L'absorption de phosphore blanc radiomarké (ou d'un de ses produits de dégradation) est très rapide après exposition orale :

- après 15 min, les molécules radiomarkées sont détectées dans le sang et le foie (< 5 % de la dose) ;
- après 2-3 h, elles sont mesurées dans le foie (65-70 %), le sang (12 %), les reins (4 %), la rate (0,4 %), le pancréas (0,4 %) et le cerveau (0,4 %). L'absorption totale correspond alors à 82-87 % de la dose.

Distribution

La distribution du phosphore blanc est similaire chez le rat, la souris et le lapin. Il est surtout retenu dans le foie, les cortex rénal et surrénalien, le pancréas, la muqueuse intestinale et les follicules pileux ; viennent ensuite les ovaires, la rate, les zones médullaires du rein et des surrénales, l'endomètre, le myocarde, le thymus et les poumons.

Métabolisme

La formation des métabolites du phosphore est probablement limitée par la dissociation aqueuse inorganique.

Après dissociation (soit avant l'absorption, soit dans les fluides corporels), les atomes de phosphore sont probablement incorporés d'abord dans des phosphates puis dans une grande variété de molécules biochimiques.

Le phosphore blanc est la forme la plus réactive du phosphore élémentaire, s'oxydant spontanément en présence d'oxygène pour former P_4O_{10} et P_4O_6 qui, à leur tour, sont hydratés pour former des acides oxo-phosphoriques dont le plus important dans le sang est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 .

Dans le sérum humain, l'orthophosphate est sous deux formes : monobasique $H_2PO_4^-$ et dibasique HPO_4^{2-} en rapport 4 : 1. D'autres oxoacides existent comme les pyrophosphates et les polyphosphates ainsi que les phosphates et les polyphosphates cycliques ; ils sont formés dans des conditions de pH fortement alcalin (dans le jejunum par exemple).

Excrétion

Les études animales indiquent une excrétion rapide, urinaire et fécale, du phosphore blanc et de ses métabolites après administration orale. L'excrétion urinaire atteint son maximum après 4 heures, l'excrétion fécale augmente entre 4 heures et 5 jours. Après 5 jours, l'excrétion totale est d'environ 80 % de la dose administrée.

Le phosphore excrété (urine + fèces) existe sous deux formes : phosphate inorganique (> 96 %) et phosphate organique (phosphoprotéines, nucléoprotéines, nucléotides et phospholipides).

Toxicité expérimentale

Toxicité aiguë

[9]

Le phosphore blanc est très toxique par inhalation, ingestion ou après absorption à travers les surfaces cutanées, brûlées lors d'un contact. Il est irritant pour le tractus gastro-intestinal et les voies respiratoires, hépatotoxique, néphrotoxique et induit des modifications cardiovasculaires.

La DL50 du phosphore blanc par voie orale est de 3,03-3,76 mg/kg chez le rat, mâle et femelle respectivement, et 4,8 mg/kg chez la souris.

Par inhalation, les fumées de phosphore générées lors de la combustion du phosphore blanc, et composées de produits d'oxydation et d'hydrolyse du phosphore, sont létales à partir de 1794 mg/m³ pour le rat, 428 mg/m³ pour la souris et 264 mg/m³ pour le cobaye (valeurs exprimées en équivalents d'acide orthophosphorique).

Les principaux symptômes observés sont :

- une irritation du tractus gastro-intestinal, chez le rat ou le chien, après exposition orale à de fortes doses : vomissements, érosion et hémorragies de l'œsophage et de l'estomac ; aucune modification n'est observée chez le rat à faible dose (0,075 mg/kg) ;
- une irritation du tractus respiratoire du rat et de la souris après exposition à des fumées de phosphore blanc ou des aérosols de phosphore rouge : à forte concentration, congestion, œdème et hémorragies dans les poumons ; à plus faible concentration, inflammation du larynx et de la trachée ;
- des modifications hépatiques, quelle que soit la voie d'exposition : dilatation, augmentation de poids du foie, augmentation des taux d'aspartate et d'alanine transférases sériques et de triglycérides hépatiques, dégénérescence graisseuse et nécrose périportale. Ces effets apparaissent, par inhalation, chez le rat et la souris, à forte concentration (1615 mg/m³ et 649 mg/m³ respectivement pendant 1 h), par voie orale, dès la 3^e heure après exposition à des doses > 6 mg/kg chez le rat et > 5 mg/kg chez la souris, ou, par voie cutanée (brûlures), à partir de 29 mg/kg chez le rat ;
- des modifications rénales : dilatation, chez le rat et la souris, après inhalation de fortes concentrations, infiltration graisseuse dans le néphron et hémorragies sous-capsulaires chez le chien après exposition par voie orale, et modifications histologiques sévères après brûlure cutanée chez le rat (nécrose et dégénérescence vasculaire du tube proximal ainsi que des modifications ischémiques dans le glomérule), associées à une augmentation du taux d'urée sanguine, une diurèse excessive, une oligurie et une baisse de la clairance de la créatinine. Il n'y a pas d'effet chez le cobaye même à des concentrations létales ;
- des modifications cardiovasculaires chez le rat : modification de l'électrocardiogramme, lésions des parois vasculaires, augmentation de la perméabilité des parois capillaires et diminution de la microcirculation dans la bouche.

Le phosphore blanc est nécrosant pour la peau du rat à partir de 29 mg/kg. Il n'est pas irritant pour l'œil du rat après exposition par inhalation ou pour l'œil du lapin après instillation d'une solution très diluée à 0,1 % dans l'huile d'arachide.

Toxicité subchronique, chronique

[9]

Les symptômes observés après exposition répétée au phosphore blanc sont semblables à ceux d'une exposition aiguë.

On remarque :

- une létalité : chez le rat, 30-45 % à 0,075 mg/kg/j, 145-204 j et 35-60 % à 1742 mg/m³ en équivalents acide orthophosphorique, 15 min/j, 5 j/sem, 13 sem ;
- une irritation respiratoire : chez le rat, laryngite et trachéite légères (884 mg/m³ en équivalents acide orthophosphorique, 15 min/j, 5 j/sem pendant 6 à 13 semaines) ou respiration sifflante, dyspnée, laryngite et trachéite modérées à sévères, pneumonie interstitielle (> 1742 mg/m³ en équivalents acide orthophosphorique) ;
- une hépatotoxicité après exposition par voie orale : présence de granules éosinophiles (0,25 mg/kg/j cobaye et lapin), infiltration graisseuse (cobaye seul 0,75 mg/kg/j) et cirrhose (0,66 mg/kg/j cobaye et lapin) ;
- une calcification rénale après exposition orale chez le rat (femelle 0,6 % dans la nourriture pendant 28 jours, mâle 1,5 % dans la nourriture pendant 21 jours) : augmentation de poids des reins, excrétion urinaire d'albumine en corrélation avec la concentration rénale de calcium [10, 11] ;
- des signes d'atteinte neurologique après exposition orale à une dose létale : convulsions, salivation et faiblesse musculaire chez le chat, tremblements chez la rate gestante ;
- une atteinte osseuse des membres chez le rat exposé par inhalation (150-160 mg/m³ de phosphore élémentaire, 30 min/j, 60 j) ou par voie orale (0,2-1,6 mg/kg/j pendant 420 jours) : ossification retardée, élargissement de l'épiphyse et développement axial anormal.

Des rats exposés pendant 14 mois à l'atmosphère générée dans une chambre de combustion du phosphore blanc présentent une dégénérescence progressive de la langue et de la muqueuse orale, des modifications de l'épithélium, dès le premier mois d'exposition, entraînant un épaississement et une hyperkératose de la muqueuse qui augmentent avec le temps et aboutissent à des modifications histologiques du tissu conjonctif subépithélial.

Ces effets sont considérés comme des effets locaux, résultant d'un contact direct du phosphore blanc avec la cavité orale.

Mode d'action

L'exposition au phosphore blanc provoque, dans les hépatocytes, des lésions du réticulum endoplasmique et la désagrégation des polyribosomes avec, pour conséquence, une baisse de la synthèse protéique, en particulier d'une lipoprotéine de faible densité (VLDL : very low density lipoprotein) nécessaire au transport des triglycérides.

Le résultat de ces modifications ultrastructurelles est une accumulation de triglycérides dans le foie avec, pour conséquence, une stéatose et une fibrose hépatiques.

Les effets du phosphore blanc, administré par voie orale, sur la croissance des os longs ont été décrits chez l'animal jeune : il diminuerait l'adsorption de la matrice osseuse sur les ostéoclastes dans la région du cartilage de croissance.

L'administration de phosphore provoque sur les os des bandes de densité et d'épaisseur différentes, visibles macroscopiquement.

Effets ototoxiques

Effets génotoxiques

[12]

In vitro, le phosphore blanc solubilisé dans l'eau donne un résultat négatif dans le test d'Ames sur *S. typhimurium* TA98, TA100, TA1535, TA1537, TA1539, avec ou sans activation métabolique.

Effets sur la reproduction

[9]

Le phosphore blanc n'est pas toxique pour la fertilité ou le développement de l'animal ; seule une létalité augmentée des mères en fin de gestation et un effet sur la croissance pendant la lactation peuvent lui être attribués.

Aucun effet sur les organes reproducteurs ou la reproduction n'a pu être mis en évidence dans un test de létalité dominante, après accouplement de rats mâles exposés à des fumées de phosphore blanc (1742 mg en équivalents acide orthophosphorique/m³, 15 min/j, 5 j/sem, 10 sem), et de femelles, exposées ou non, à une concentration identique pendant 3 semaines.

Aucun effet n'est observé chez des animaux exposés par voie orale (0,075 mg/kg/j par gavage) pendant une génération.

Il n'y a pas d'augmentation du taux de malformations ou d'anomalies chez les fœtus de rates exposées par inhalation à des fumées de phosphore blanc (1742 mg en équivalents acide orthophosphorique/m³, 15 min/j, 5 j/sem, 3 semaines avant l'accouplement ; pendant l'accouplement et la gestation).

L'exposition de la mère et des petits pendant la lactation induit une baisse de la croissance, de la survie et de la viabilité des petits.

Par voie orale, 80 jours avant l'accouplement, pendant l'accouplement, la gestation et la lactation sur 2 portées, le phosphore blanc (0,075 mg/kg/j) induit une létalité due à une nécrose hépatique, chez les femelles uniquement, aux 20-22^e jours de gestation, et une baisse légère du nombre de fœtus viables ; le NOAEL est 0,015 mg/kg/j [13].

L'exposition par voie orale de jeunes lapins (0,3 mg/kg/j, 13 j à 107 j) ou de jeunes rats (1,25 mg/kg/j, 16 j) met en évidence, chez le lapin, une diminution de croissance de la diaphyse tibiale, une histologie anormale du cartilage de l'épiphyse et de la zone métaphysaire et, chez le rat, une diminution de la lyse des ostéocytes et du cartilage.

Toxicité sur l'Homme

Les effets toxiques du phosphore sont connus et décrits depuis longtemps. Ils sont particulièrement sévères lors d'intoxications aiguës qui peuvent être mortelles. Les intoxications chroniques sont caractérisées principalement par une atteinte osseuse et des anomalies hépatiques et rénales. Il existe toutefois des différences de toxicité selon le type de phosphore considéré.

[4]

Toxicité aiguë

La gravité des intoxications par le phosphore blanc a entraîné une sévère restriction de son emploi : c'est la raison pour laquelle ces accidents sont devenus rares. Bien que les intoxications aiguës n'aient été que très exceptionnellement observées en milieu industriel, il est utile de rappeler leur évolution dramatique.

Une demi-heure à deux heures après l'ingestion, apparaissent des signes d'irritation gastro-intestinale avec nausées, vomissements, douleurs abdominales. Les vomissements et les fèces peuvent avoir une odeur alliée et être phosphorescents dans l'obscurité.

Dans une seconde phase, ces signes régressent mais, une fois sur deux, cette rémission n'est que temporaire : en quelques heures, parfois au bout de deux à trois jours, les troubles réapparaissent et peuvent être accompagnés de signes d'insuffisance hépatique grave, de troubles nerveux pouvant aller de la céphalée au delirium ou au coma, de troubles cardiaques (au maximum, collapsus et choc, sinon tachycardie, troubles de la conduction ou de la repolarisation cardiaque, troubles du rythme), de troubles rénaux (hématurie, albuminurie, oligurie), de manifestations hémorragiques avec risque de survenue d'hématémèse massive.

Le décès peut survenir par collapsus. Le taux de mortalité dépend des symptômes, de la latence avant mise en route du traitement.

Ainsi, 25 % des sujets ayant présenté de façon précoce une nausée ou des vomissements décéderont, 50 % s'ils ont présenté une symptomatologie digestive et neurologique et près de 75 % d'entre eux s'ils ont commencé à présenter des signes d'agitation, d'irritabilité, de somnolence, de stupeur ou de coma.

La dose à partir de laquelle on commence à observer des effets secondaires est de 0,2 mg/kg (à 15 mg/kg, des intoxications sévères sont constatées).

En milieu industriel, il faut bien connaître les effets locaux du phosphore : exposé à l'air, il brûle librement et peut provoquer des brûlures graves jusqu'au troisième degré, caractérisées par des escarres très douloureuses cernées de phlyctènes.

Les atteintes oculaires sont particulièrement sévères.

Des décès pourraient survenir après un contact cutané avec du phosphore blanc.

Les fumées de phosphore blanc causent des irritations respiratoires (en particulier en cas d'exposition d'au moins 400 mg/m³ pendant 10 à 15 minutes), avec au maximum un œdème pulmonaire toxique et des irritations oculaires sévères du fait de leur causticité, et peuvent entraîner une opacité cornéenne et des épisodes inflammatoires récurrents sur plusieurs années.

Le traitement doit être rapide pour éviter l'extension en profondeur des lésions. Si la combustion du phosphore se produit en espace confiné, la consommation d'oxygène qu'elle entraîne peut être responsable d'anoxie.

Le phosphore rouge est non toxique en cas d'ingestion à moins qu'il ne soit contaminé par des traces de phosphore blanc.

Toxicité chronique

L'intoxication chronique par le phosphore blanc est la conséquence d'absorption de petites quantités de toxique par voies pulmonaire et gastro-intestinale.

Elle se manifeste par des signes généraux d'allure banale : anorexie, asthénie, douleurs gastro-intestinales, pâleur, toux rebelle, anémie, odeur alliée de l'haleine, et par des troubles du métabolisme osseux dont la manifestation la plus caractéristique est la nécrose du maxillaire inférieur.

Il est bien constaté également une atteinte hépatique ou rénale en cas d'atteinte osseuse ou en cas d'inhalation de phosphore blanc.

La nécrose du maxillaire inférieur débute, en général, après 4 ou 6 ans de travail, par des odontalgies très intenses avec salivation excessive puis tuméfaction, congestion et suppuration gingivales.

Le maximum des lésions se localisent aux dents cariées, aux plaies d'avulsion dentaire. La suppuration aboutit à la fistulisation aux téguments de la joue.

À ce stade, l'état général est très altéré avec fièvre, adénite et périadénite, contraction des mâchoires gênant la mastication et la parole.

La radiographie montre l'étendue des lésions osseuses associant ostéite raréfiante et condensation osseuse périphérique. Malgré le traitement chirurgical, le risque de déformation faciale est important.

On a signalé d'autres localisations osseuses se traduisant par une fragilité particulière avec fracture spontanée.

Des anomalies du ionogramme sanguin (potassium diminué, chlore augmenté) sont retrouvées ainsi que des anomalies de la NFS (leucopénie, anémie).

En général, le phosphore rouge est considéré comme moins toxique que le blanc. Les données chez l'homme sont inexistantes pour cette comparaison.

Effets cancérogènes

Il n'existe pas de donnée humaine de cancérogénicité.

Effets sur la reproduction

Le phosphore peut passer la barrière placentaire mais aucun cas d'atteinte fœtale n'a été rapporté.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 2007

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

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).

Cuves et réservoirs

- Article R. 4224-7 du Code du travail.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Circulaire du 1^{er} décembre 1983 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

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.

Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 5.

Surveillance médicale renforcée

- Article R. 4624-18 du Code du travail (modifié par les décrets n° 2012-135 du 30 janvier 2012 et n° 2014-798 du 11 juillet 2014).

Travaux interdits

- Salariés sous contrat de travail à durée déterminée et salariés temporaires : art. D 4154-1 à D. 4154-4, art. R.4154-5 et D.4154-6 du Code du travail.

Entreprises 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.
- Arrêté du 10 mai 1994 fixant dans les établissements agricoles visés à l'article L. 231-1 du Code du travail, la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention en application de l'article R. 237-8 dudit Code.

Classification et étiquetage

a) **substances** phosphore blanc et phosphore rouge

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. Les classifications et étiquetages du phosphore blanc et du phosphore rouge figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. Les classifications sont :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Phosphore blanc

- Matières solides pyrophoriques, catégorie 1 ; H250
- Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 2 (*) ; H300
- Corrosion, catégorie 1A ; H314
- Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2 (*) ; H330
- Dangers pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1 ; H410

(*) Cette classification est considérée comme une classification minimum ; la classification dans une catégorie plus sévère doit être appliquée si des données accessibles le justifient. Par ailleurs, il est possible d'affiner la classification minimum sur la base du tableau de conversion présenté en Annexe VII du règlement CLP quand l'état physique de la substance utilisée dans l'essai de toxicité aiguë par inhalation est connu. Dans ce cas, cette classification doit remplacer la classification minimum.

Phosphore rouge

- Matières solides inflammables, catégorie 1 ; H228
- Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégorie 3 ; H412

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

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

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 autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (<https://unece.org/fr/about-adr>). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

En raison de la toxicité et de la grande inflammabilité du phosphore blanc, des mesures extrêmement sévères de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation de ce produit.

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker le phosphore blanc dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri des rayons du soleil et de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles...), à l'écart des produits oxydants et combustibles, à l'abri de l'air, sous une couche d'eau protectrice ou en atmosphère inerte.
- L'eau ayant tendance à s'acidifier en raison de la très légère solubilité du phosphore (et ce d'autant plus que la température augmente), il est nécessaire de vérifier périodiquement cette acidité et de la neutraliser s'il y a lieu au moyen de chaux ou de carbonate de sodium.
- Le sol des locaux formera une cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au-dehors.
- Les locaux seront construits en matériaux non combustibles et séparés de toute autre construction ou installation.
- Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur. Prendre toutes dispositions pour éviter l'accumulation d'électricité statique.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Prévoir des moyens d'extinction et des appareils de protection respiratoire autonomes pour les interventions d'urgence.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le phosphore. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Manipuler le phosphore blanc sous eau, si possible à l'état fondu (T comprise entre 45 et 65 °C). Effectuer le transfert et les chargements ou déchargements du produit, à l'état fondu, également dans et à l'aide d'eau.
- N'entreposer dans les locaux que des quantités relativement faibles de produit et, de toute manière, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Éviter l'inhalation de vapeurs ou de brouillards. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête.
Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux.
Prévoir également des appareils de protection respiratoire autonomes et des combinaisons de protection spéciales, ignifugées (en fibre de verre aluminisée ou en Kevlar[®]) pour certains travaux de courte durée, à caractère exceptionnel ou pour des interventions d'urgence.
- Éviter tout contact du produit avec la peau et les yeux. Manipuler le phosphore solide uniquement avec des pinces, sous eau. Mettre à la disposition du personnel des combinaisons de protection en matériau ignifugé (fibre de verre aluminisée ou Kevlar[®]), des gants et des bottes fermées en caoutchouc, des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.
- Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.
- Observer une hygiène corporelle très stricte : lavage des mains et du visage avant les repas, séparation complète des vêtements de ville et des vêtements de travail, nettoyage fréquent de ces derniers, passage à la douche, lavage soigneux (y compris brossage des dents) et changement de vêtements après le travail.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du phosphore sans prendre les précautions d'usage [18].
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, recouvrir le produit de matériau absorbant (sable ou terre mouillés...). Laver ensuite à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, supprimer toute source potentielle d'ignition, aérer la zone, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés, munis d'un équipement de protection approprié. Contenir et enterrer le produit, le recouvrir d'eau ou de sable mouillé. Rabattre les vapeurs à l'aide d'un brouillard d'eau. Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le phosphore.
- Conserver les déchets, sous une couche d'eau, dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation et dans des installations de traitement des déchets spécialisées.

Au point de vue médical

Suivi médical

- **Eviter d'exposer** au phosphore les sujets atteints d'affections hépatiques, rénales ou du système osseux ou présentant des affections dentaires telles que gingivite, pyorrhée, caries, kystes.
- **Lors des visites initiales et périodiques :**
 - **Examen clinique :** Rechercher particulièrement des signes d'atteintes hépatiques, rénales ou osseuses ainsi que des affections dentaires .
 - **Examens complémentaires :** La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires (bilans hépatique et rénal, radiographie, calcémie, phosphorémie..) 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.

Conduite à tenir en cas d'urgence

- **En cas de contact cutané,** appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison afin d'évaluer la situation et d'organiser le transfert de la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes. Retirer les particules de phosphore de la plaie (sous l'eau en utilisant des pinces). Des compresses humides pourront être appliquées sur la zone contaminée pour empêcher l'inflammation des particules de phosphore lors du transfert de la victime vers le lieu de décontamination.
- **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.
- **En cas d'ingestion,** appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements. 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. Une oxygénothérapie à forte dose peut être utilisée. Penser à se protéger des vomissements du patient qui peuvent être à l'origine de brûlures.
- **En cas d'inhalation massive,** appeler immédiatement un SAMU, faire transférer la victime par ambulance médicalisée en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Une surveillance prolongée peut être justifiée. Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour les sauveteurs. 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). 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. Une oxygénothérapie à forte dose peut être utilisée.

Bibliographie

- 1 | The Merck Index, 13^e éd. Whitehouse Station, NJ : Merck and Co ; 2001 : 1317.
- 2 | Phosphorus, white. In : Base de données CHRIS. United States Coast Guard, CCHS ; 2002.
- 3 | Phosphorus, red. In : Base de données CHRIS. United States Coast Guard, CCHS ; 2002.
- 4 | Bingham E - Phosphorus, Selenium, Tellurium and Sulfur. In : Bingham E, Cohrsen B, Powell CH. Patty's Toxicology, 5^e ed. vol. 3, part E. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 862 pages.
- 5 | SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials, 10^e ed. New York : Van Nostrand Reinhold ; 2000 : 2952-2953.
- 6 | Phosphorus. In : Base de données HSDB. US National Library of Medicine. Canadian Center for Occupational Health and Safety ; 2002.
- 7 | Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology, 4^e éd. vol. 18. New York : John Wiley and sons ; 1996 : 719-736.
- 8 | Phosphorus (Elemental, white or yellow). Data Sheet 1-282 Rev 90. Chicago : National Safety Council ; 1990 : 6 p.
- 9 | Toxicological Profile for White Phosphorus. Agency for Toxic Substances and Disease Registry ; 1997 (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>).
- 10 | Van Camp I, Ritskes-Hoitinga J, Lemmens AG, Beynen AC - Diet-induced nephrocalcinosis and urinary excretion of albumin in female rats. *Laboratory Animalis* ; 1990, 24 : 137-141.
- 11 | Matsuzaki H et al. - High phosphorus diet rapidly induces nephrocalcinosis and proximal tubular injury in rats. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology* ; 1997, 43 : 627-641.
- 12 | White Phosphorus (CASRN 7723-14-0). Integrated Risk Information System. US, Environmental Protection Agency ; 1990 (<http://www.epa.gov/iris/subst/>).
- 13 | Robinson EC, Nair RS, Schardein JL - A one generation reproduction study with elemental phosphorus. *Toxicologist* ; 1991, 11:112.
- 14 | NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) ; 4th ed., Cincinnati, Ohio ; 1994. Méthode 7905-Phosphorus (<http://www.epa.gov/iris/subst/>).
- 15 | Métrologie des polluants. Fiche Métropol 003 (Métaux-Métalloïdes). Paris : INRS (www.inrs.fr)
- 16 | NF X 43-275. Dosage d'éléments présents dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique. Paris : AFNOR ; juin 2002.
- 17 | Normes NF ISO 15202-1 (X 43-265-1) septembre 2000 (indice de classement AFNOR X 43-265-1), NF ISO 15202-2 décembre 2001 (X 43-265-2) et NF ISO 15202-3 décembre 2005 (X 43-265-3). Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif. Partie 1 : Échantillonnage. Partie 2 : Préparations des échantillons. Partie 3 : Analyse.
- 18 | Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.

¹ <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>

Historique des révisions

Edition/modifications faisant l'objet de la nouvelle version	Date
1 ^{re} édition	1982
2 ^e édition (mise à jour complète)	2003
	2007

3 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Valeurs limites d'exposition professionnelle■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air■ Réglementation■ Bibliographie	
4 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Valeurs limites d'exposition professionnelle■ Recommandations médicales	Août 2018