Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement

Environment Canada
Environmental Protection Service

collection
ENVIROGUIDE

LE PHOSPHORE

TP
245
.P5
P4614

Canada

avril 1985

COLLECTION «ENVIROGUIDE»

La collection «Enviroguide» est constituée de guides d'information technique à utiliser en cas de déversements de matières dangereuses. Chaque guide fournit une masse considérable d'information relative au produit chimique dont il traite. L'information ainsi présentée a pour but d'aider l'utilisateur à mettre sur pied un plan d'intervention en cas d'accident et à évaluer les incidences sur l'environnement que peut avoir tel ou tel polluant. Le contenu de chacun des guides a été vérifié par la Direction des services techniques du Service de la protection de l'environnement avant que ne soit autorisée sa publication. Il est à noter qu'une telle autorisation n'implique pas que le contenu des guides reflète les points de vue ou la politique du Service de la protection de l'environnement. De même, le fait de mentionner des marques déposées ou des noms de produits commerciaux ne doit pas être interprété comme une forme de recommandation.

(H2) 97281

2040347 B

collection
ENVIROGUIDE

LE PHOSPHORE

DIRECTION DES SERVICES TECHNIQUES

DIRECTION GÉNÉRALE DES PROGRAMMES
DE PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

SERVICE DE LA PROTECTION
DE L'ENVIRONNEMENT

OTTAWA
AVRIL 1985
ENVIRONNEMENT CANADA

TP
245
.P5
P4614

Publication
distribuée par le Service des publications
Service de la protection de l'environnement
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 1C8

Édition française de
Phosphorus
préparée par le Module d'édition française

English copy available at the above mentioned address

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1985
N° de cat. En 48-10/19-1985F
ISBN 0-662-93238-2
IMPRIMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

AVANT-PROPOS

La collection «Enviroguide» a été lancée officiellement en 1983. Elle est constituée de guides d'information technique sur les produits chimiques qui sont les plus souvent en cause dans les cas de déversements accidentels. Les guides, qui s'adressent à des spécialistes dans le domaine des déversements, sont conçus pour aider à planifier les interventions d'urgence et évaluer les incidences sur l'environnement.

Vu la grande quantité d'information présentée et le caractère très technique des guides, ces derniers ne s'adressent pas au personnel de première intervention, pour qui existent déjà des manuels plus appropriés.

L'information offerte a été glanée en majeure partie dans des publications déjà existantes. Les auteurs ont pris grand soin, aussi bien au stade de la compilation qu'à celui de la révision, de vérifier la justesse des éléments retenus. Néanmoins, il ne faut pas voir dans la publication de ces éléments d'information une forme de recommandation de la part du gouvernement du Canada ni de quelque autre groupe.

REMERCIEMENTS

La version définitive du présent guide est l'oeuvre du personnel du Service de la protection de l'environnement, qui a procédé à la refonte de nombreux passages du texte initial, ajouté maints renseignements et commentaires et préparé les schémas et les figures.

Le travail préliminaire avait été donné à contrat par Environnement Canada aux firmes M.M. Dillon Consulting Engineers and Planners, Concord Scientific Corporation et Waterloo Engineering Limited.

L'abondance de détails qu'on trouve dans le guide est le fruit de la collaboration de plusieurs personnes, organismes et institutions qui ont fourni des données et des conseils précieux, au stade de la compilation comme au stade de la rédaction. Sous ce rapport, l'Association canadienne des fabricants de produits chimiques mérite des remerciements particuliers.

TABLE DES MATIÈRES

	Avant-propos	III
	Remerciements	III
	Liste des figures	VII
	Liste des tableaux	VIII
	Abréviations et symboles	IX
	Définitions	XI
	Sigles	XII
1	**Résumé**	1
1.1	Phosphore blanc (P_4)	1
1.2	Phosphore rouge (P_x)	3
2	**Propriétés physiques et chimiques**	5
3	**Production, transport et commerce**	18
3.1	Qualité et teneurs des produits	18
3.2	Fabricant situé au Canada	18
3.3	Autres fournisseurs	18
3.4	Principaux itinéraires utilisés pour le transport	18
3.5	Volume de production	18
3.6	Fabrication industrielle	19
3.7	Principales utilisations au Canada	20
3.8	Principaux acheteurs au Canada	20
4	**Manutention du produit, et compatibilité**	21
4.1	Citernes et autres récipients d'expédition	21
4.1.1	Transport en vrac	21
4.1.1.1	Wagons-citernes	21
4.1.1.2	Véhicules-citernes routiers	22
4.1.2	Emballages	23
4.2	Déchargement	24
4.2.1	Matériel et procédés de déchargement des wagons-citernes	24
4.2.2	Matériel et procédés de déchargement des véhicules-citernes routiers	26
4.2.3	Matériaux de fabrication des organes de déchargement et spécifications	26
5	**Fuite et migration du produit**	28
5.1	Aperçu général	28
5.2	Nomogrammes relatifs aux fuites	29
5.3	Diffusion dans l'atmosphère	30
5.4	Comportement dans l'eau	31
5.5	Comportement dans la subsurface	31
6	**Protection de l'environnement**	32
6.1	Limites maximales admissibles	32
6.1.1	Qualité de l'eau	32
6.1.1.1	Information générale	32
6.1.2	Qualité de l'eau	33
6.1.2.1	Teneurs limites	33
6.2	Toxicité pour les espèces aquatiques	34
6.2.1	Évaluation de la toxicité aux États-Unis	34
6.2.2	Mesures de toxicité	36
6.2.2.1	Toxicité en eau douce (toxicité aiguë)	36
6.2.2.2	Toxicité pour les espèces euryhalines	39
6.2.2.3	Toxicité en eau salée	39
6.2.3	Toxicités mesurées	40
6.2.3.1	Bioconcentration en eau douce	41
6.2.3.2	Bioconcentration chez les espèces euryhalines	42

6.2.3.3 Bioconcentration en eau salée 42
6.2.4 Conclusions sur la toxicité 44
6.3 Toxicité pour la vie animale 45
6.3.1 Toxicité pour les mammifères 45
6.3.2 Toxicité pour les oiseaux 46
6.4 Devenir et effets à long terme 46
6.4.1 En eau douce 46
6.4.2 En milieu marin 47
6.4.3 Demande théorique en oxygène (DTO) 47
6.4.4 Bioconcentration 47
6.4.5 Dégradation des matériaux par le sol 48

7 Protection de la santé 49
7.1 Normes d'exposition recommandées 50
7.1.2 Indice de toxicité par inhalation 50
7.2 Données sur les propriétés irritantes 51
7.2.1 Contact avec la peau 51
7.2.2 Contact avec les yeux 52
7.3 Seuil de perception des caractères organoleptiques 52
7.3.1 Odeur 52
7.3.2 Goût 52
7.4 Études de toxicité à long terme 52
7.4.1 Inhalation 52
7.4.2 Ingestion 54
7.4.3 Absorption sous-cutanée 56
7.4.4 Exposition aux produits de la combustion 56
7.5 Symptômes d'intoxication 57
7.5.1 Inhalation 57
7.5.2 Ingestion 57
7.5.3 Contact avec la peau 58
7.5.4 Contact avec les yeux 58
7.5.5 Résumé des symptômes 58
7.6 Toxicité des produits de décomposition ou de combustion pour l'homme 59

8 Compatibilité chimique 61

9 Mesures d'intervention et de sécurité 70
9.1 Mesures recommandées 70
9.1.1 Risques d'incendie 70
9.1.2 Moyens d'extinction 70
9.1.3 Mesures d'intervention en cas de déversements 70
9.1.3.1 Information générale 70
9.1.3.2 Déversements sur le sol 71
9.1.3.3 Déversements dans l'eau 72
9.1.4 Nettoyage et traitement 72
9.1.4.1 Déversements dans l'eau 72
9.1.5 Élimination du polluant 72
9.1.6 Appareils et vêtements de protection 72
9.1.7 Précautions spéciales 73
9.1.7.1 Phosphore blanc 73
9.1.7.2 Phosphore rouge 74

10 Cas de déversement accidentel 75
10.1 Feu de phosphore blanc 75
10.1.1 Zone dangereuse d'un nuage de phosphine 78
10.1.2 Danger relatif à l'oxyde et(ou) à l'acide phosphorique 78
10.1.2.1 Atmosphère stable 79
10.1.2.2 Atmosphère en équilibre indifférent 79
10.1.2.3 Atmosphère instable 79
10.1.3 Zone dangereuse du panache d'acide phosphorique 79

11 Identification et dosage des polluants 82
11.1 Dosage du phosphore blanc, des oxydes de phosphore et de l'acide phosphorique présents dans l'air (analyses quantitatives) 82
11.1.1 Chromatographie en phase gazeuse du phosphore blanc 82
11.1.2 Méthode de la membrane filtrante pour l'acide phosphorique 83
11.2 Identification du phosphore blanc, des oxydes de phosphore et de l'acide phosphorique présents dans l'air (analyses qualitatives) 84
11.2.1 Phosphore blanc 84
11.2.2 Ion phosphate 84
11.3 Dosage du phosphore blanc présent dans l'eau (analyse quantitative) 85
11.4 Identification du phosphore blanc présent dans l'eau (analyse qualitative) 86
11.5 Dosage du phosphore blanc présent dans le sol (analyse quantitative) 86
11.6 Identification du phosphore blanc présent dans le sol (analyse qualitative) 86

12 Références et bibliographie 87
12.1 Références 87
12.2 Bibliographie 94

LISTE DES FIGURES

1 Conditions de préparation de diverses formes de phosphore 13
2 Pression critique d'oxydation 15
3 Limites d'oxydation dans l'air sec 15
4 Pression de vapeur 16
5 Viscosité du liquide 17
6 Diagramme de phase 17
7 Fût typique DOT-5A 25
8 Comparaison entre l'aération et l'ozonation pour l'oxydation du phosphore blanc dans l'eau 71

LISTE DES TABLEAUX

1 Nomogrammes de conversion 15
2 Spécifications CCT/DOT relatives aux wagons-citernes 21
3 Spécifications relatives aux wagons-citernes de classe 111A60W1 22
4 Spécification TC relative aux véhicules-citernes routiers 23
5 Fûts employés pour le phosphore et approuvés par Transport Canada 24
6 Données sur le risque d'un nuage de vapeur de phosphine 79
7 Teneurs en pentoxyde de phosphore en fonction de la distance sous le vent dans une atmosphère stable 80
8 Teneurs en pentoxyde de phosphore en fonction de la distance sous le vent dans une atmosphère en équilibre indifférent 80
9 Teneurs en pentoxyde de phosphore en fonction de la distance sous le vent dans une atmosphère instable 80

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

adf	Antidéflagrant
atm	Atmosphère
c.f.	Coupelle fermée
c.o.	Coupelle ouverte
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
d	Densité
d vap	Densité de vapeur
d.-v.	Demi-vie
D ext.	Diamètre extérieur
D int.	Diamètre intérieur
DAMM	Diamètre aérodynamique moyen en masse
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
D_e	Diamètre d'entrée
DIF	Détecteur d'ionisation à flamme
DMM	Diamètre moyen en masse
DMN	Diamètre moyen en nombre
DMV	Diamètre moyen en volume
DPI	Détecteur à photo-ionisation
D_s	Diamètre de sortie
DL min.	Dose létale minimale
DL 50	Dose létale moyenne
et coll.	et collaborateurs
eV	Électronvolt
f. n. éq.	Fumée normalisée équivalente
gal imp.	Gallon impérial
IDLH	*Immediately Dangerous to Life or Health*
IR	Infrarouge
j	jour
J	Joule
K	Coefficient de perméabilité
l	litre
L.I.E.	Limite inférieure d'explosibilité
L.I.I.	Limite inférieure d'inflammabilité
L.S.E.	Limite supérieure d'explosibilité
L.S.I.	Limite supérieure d'inflammabilité
m	Masse
MAK	Teneur maximale admissible (norme établie par la RFA)
MAK-K	Teneur maximale admissible (norme établie par la RDA)
MAK-D	Teneur maximale admissible – courte durée (norme établie par la RDA)
max.	Maximum
mé/l	Milliéquivalent par litre
MIK	Teneur maximale d'immission (norme établie par la RDA)
min.	Minimum
mn	Minute
M mol.	Masse molaire
M vol.	Masse volumique
mol	Mole
MPT	Moyenne pondérée en fonction du temps
N	Newton
Pa · s	Pascal seconde
pds éq.	Poids équivalent
ppb	Parties par milliard (10^{-9})
ppm	Parties par million (10^{-6})
ppt	Parties par mille (10^{-3})
psi	*Pounds per square inch*
P	Pression
P_c	Pression critique
PEL	*Permissible Exposure Limit*
Po	Poise
Pt cong.	Point de congélation
Pt déf.	Point de déflagration
Pt dét.	Point de détonation
Pt ébul.	Point d'ébullition
Pt écl.	Point d'éclair
Pt écoul.	Point d'écoulement
Pt fus.	Point de fusion
Pt liq.	Point de liquéfaction
PVC	Chlorure de polyvinyle
q	Débit
q_e	Débit d'entrée
q_f	Débit de fuite
q_m	Débit-masse
q_s	Débit de sortie
q_v	Débit-volume
std	Standard
SM	Spectroscopie de masse
St	Stokes
STEL	*Short Term Exposure Limit*
t	Tonne
t	Temps
temp.	Température
$temp._c$	Température critique
TE 50	Teneur efficace moyenne
tf	Tonne forte
TI 50	Teneur inhibitrice moyenne
TLm	Tolérance moyenne
TL min.	Teneur létale minimale
TL 50	Teneur létale moyenne
TLV®	*Threshold Limit Value*
TLV®-C	*Threshold Limit Value-Ceiling*
TPN	Température et pression normales

TT min.	Teneur toxique minimale
u	Vitesse du vent
μ	Viscosité
vap	Vapeur
vol.	Volume
V	Vitesse d'écoulement
V biod.	Vitesse de biodégradation
V évap.	Vitesse d'évaporation
^{o}Bé	Degré Baumé
^{o}C	Degré Celsius
ϕ	Diamètre
x	Distance sous le vent
₩	Ne pas utiliser d'eau comme moyen d'extinction

DÉFINITIONS

Les définitions figurant ci-dessous valent pour la collection «Enviroguide». Le lecteur notera qu'elles n'ont pas toujours une portée générale. Pour plus de détails, ou pour d'autres définitions, se reporter au manuel d'introduction de la collection.

Bio-accumulation. – Rétention sans cesse croissante d'une substance dans les tissus d'un organisme tout au long de son existence (le facteur de bioconcentration augmentant sans cesse).

Bio-amplification. – Rétention d'une substance dans les tissus à des teneurs de plus en plus élevées au fur et à mesure que l'on s'élève dans la hiérarchie des organismes de la chaîne alimentaire.

Bioconcentration. – Rétention d'une substance dans les tissus d'un organisme au point que la teneur des tissus en cette substance surpasse la teneur du milieu ambiant en cette substance, à un moment donné de la vie de cet organisme.

Concentration. – Comme ce mot a des sens multiples et parfois mal définis selon qu'il s'agit de chimie, de biologie ou d'écologie, on lui a préféré des termes jugés plus précis, tels titre, teneur et bioconcentration.

Contaminant. – Polluant qui figure sur une liste de produits dangereux, établie en vertu de la Loi sur les contaminants de l'environnement.

Dose létale minimale. – Dans le cas de la toxicité pour l'homme (la dose définie ici peut être extrapolée à l'homme), il s'agit de la plus faible dose (autre que la DL 50) d'une substance dont l'absorption, excluant l'inhalation, en une ou plusieurs prises, au bout d'un temps donné, a été signalée comme cause de la mort d'un animal ou d'une personne. Abrév. DL min.

Dose létale moyenne (1). – Dans le cas de la toxicité pour l'animal, il s'agit de la dose qui tue, au bout d'un temps donné, 50 p. 100 des animaux auxquels on a fait absorber une certaine quantité de substance. Abrév. DL 50.

Dose létale moyenne (2). – À des fins de comparaison ou d'extrapolation dans l'étude de la toxicité pour l'homme, il s'agit de la dose (calculée) d'une substance censée entraîner, au bout d'un temps donné, la mort de 50 p. 100 d'une population homogène d'animaux. Elle est déterminée par suite de l'absorption, excluant l'inhalation, d'une quantité de cette substance par un lot statistiquement significatif d'animaux provenant de cette population. Abrév. DL 50.

Dose toxique minimale. – La plus faible dose d'une substance, introduite par toute autre voie que l'inhalation, pendant quelque période de temps que ce soit, dont l'absorption a été signalée comme cause d'effet toxique chez des personnes ou d'effets carcinogènes, néoplastogènes ou tératogènes chez les animaux ou les personnes. Abrév. DT min.

Facteur de bioconcentration. – Rapport de la teneur en une substance des tissus d'un organisme exposé (moins la teneur des tissus d'un organisme témoin) à la teneur en cette substance du milieu ambiant.

IDLH *(Immediately Dangerous to Life or Health).* – Teneur plafond à laquelle, dans un délai maximal d'exposition de 30 minutes, il est possible à une personne de fuir les lieux exposés sans qu'il n'y ait manifestation de signes fonctionnels d'intoxication, perturbation irréversible de la santé ou décès. Il s'agit d'une valeur définie et déterminée par le NIOSH.

Immission. – Transfert d'un polluant de l'atmosphère vers un «récepteur» qui peut être une personne, un animal, une plante. La teneur maximale d'immission, mentionnée au chapitre 7, se rapporte au polluant retenu dans les poumons. Il s'agit d'un concept d'origine allemande, adopté par l'ISO.

Létal. – En toxicologie, synonyme de mortel.

MAK *(Maximale Arbeidsplatz Konzentration).* – Teneur limite moyenne admissible en milieu de travail, compte tenu de semaines de 45 heures et de journées de 8 heures. Il s'agit d'une norme établie par la RFA.

MAK-D. – Teneur limite moyenne admissible en milieu de travail, compte tenu de semaines de 45 heures et de journées de 8 heures. Il s'agit d'une norme établie par la RDA.

MAK-K. – Teneur limite admissible en milieu de travail pour une période très courte ne dépassant pas 30 minutes. Il s'agit d'une norme établie par la RDA.

PEL *(Permissible Exposure Limit).* – Teneur limite moyenne (pondérée en fonction du temps) à laquelle peuvent être exposés des travailleurs pendant une période de relève. Il s'agit d'une valeur définie et déterminée par le NIOSH.

Polluant. – Agent physique, chimique ou biologique qui provoque une dégradation dans un milieu donné.

STEL (TLV – *Short Term Exposure Limit*). –Teneur limite à laquelle les travailleurs peuvent être exposés de façon continue pour une courte période sans souffrir d'irritation, de dommage irréversible aux tissus ou d'une narcose suffisamment grave pour accroître la probabilité de blessure par accident, diminuer la capacité de fuir ou réduire physiquement l'efficacité au travail, en prenant pour acquis que la TLV quotidienne n'a pas été dépassée. Il s'agit d'une valeur définie et déterminée par l'ACGIH.

Teneur. – Quantité de matière solide, liquide ou gazeuse, rapportée à une masse ou à un volume d'autres matières dans lesquelles elle est en mélange, suspension ou dissolution.

Teneur efficace moyenne. – Dans le cas de la toxicité pour la micro-faune, il s'agit de la teneur à laquelle se produit, chez 50 p. 100 de la population, pour une durée d'exposition donnée, un effet tel que l'immobilisation, la perte de l'équilibre, une déficience de croissance ou même la mort. Abrév. TE 50.

Teneur inhibitrice moyenne. – Dans le cas de la toxicité pour la micro-flore ou la micro-faune, il s'agit de la toxicité qui inhibe à 50 p. 100 une activité biologique (par exemple, la croissance) en un temps déterminé. Abrév. TI 50.

Teneur létale minimale. – Dans le cas de la toxicité pour l'homme (la teneur définie ici peut être extrapolée à l'homme), il s'agit de la plus faible teneur (autre que la TL 50) de l'air en une substance dont l'inhalation a été signalée comme cause de la mort d'un animal ou d'une personne. Abrév. TL min.

Teneur létale moyenne (1). – Dans le cas de la toxicité pour l'animal, il s'agit de la teneur à laquelle meurent, au bout d'un temps donné, 50 p. 100 des animaux auxquels on a fait absorber une certaine quantité de substance. Abrév. TL 50.

Teneur létale moyenne (2). – À des fins de comparaison ou d'extrapolation dans l'étude de la toxicité pour l'homme, il s'agit de la teneur (calculée) de l'air en une substance dont l'inhalation est censée provoquer, au bout d'un temps donné, la mort de 50 p. 100 d'une population homogène d'animaux. Elle est déterminée par suite de l'exposition d'un lot statistiquement significatif d'animaux provenant de cette population. Abrév. TL 50.

Teneur plafond. – Teneur maximale admissible établie pour une durée d'exposition bien déterminée, dans le cas d'une substance très toxique. (L'IDLH et la TLV®-C sont des teneurs plafonds.)

Teneur toxique minimale. – La plus faible teneur de l'air en une substance à laquelle des personnes ou des animaux ont été exposés, pour quelque période de temps que ce soit, sans qu'il y ait eu d'effet toxique chez les personnes ou d'effets carcinogènes, néoplastogènes ou tératogènes chez les animaux ou les personnes. Abrév. TT min.

Titre (d'une solution, en chimie). – Rapport de la masse d'une substance dissoute à la masse totale ou du nombre de moles d'un constituant au nombre total de moles.

TLV® *(Threshold Limit Value).* – Teneur limite moyenne (pondérée en fonction du temps) à laquelle la majorité des travailleurs peuvent être exposés régulièrement à raison de 8 heures par jour, 5 jours par semaine, sans subir d'effet nocif. Il s'agit d'une valeur définie et déterminée par l'ACGIH.

TLV®-C *(Threshold Limit Value-Ceiling).* – Teneur limite admissible pour un moment donné. Il s'agit d'une valeur plafond définie et déterminée par l'ACGIH.

Tolérance moyenne. – Niveau de tolérance correspondant à la teneur à laquelle 50 p. 100 des sujets d'un test survivent au bout d'un temps donné. Abrév. TLm.

SIGLES

ACGIH	American Conference of Government Industrial Hygienists
ANSI	American National Standards Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWQC	Ambient Water Quality Criteria (USA)
AWWA	American Water Works Association
CBG	Chemical Buyers' Guide (USA)
CCD	Condensed Chemical Dictionary (USA)
CCPA	Canadian Chemical Producers Association
CCT	Commission canadienne des transports
CHRIS	Chemical Hazards Response Information System (USA)
EPA	Environmental Protection Agency (USA)
ITII	International Technical Information Institute (Japon)
MCA	Manufacturing Chemists Association (USA)
MDT	Ministère des Transports (du Canada)
NACE	National Association of Corrosion Engineers (USA)
NAS	National Academy of Sciences (USA)
NFPA	National Fire Protection Association (USA)
NIOSH	National Institute of Occupational Safety and Health
NRC	National Research Council (USA)
OSHA	Occupational Safety and Health Administration (USA)

1 RÉSUMÉ

1.1 Phosphore blanc (P_4)

Solide incolore ou blanc tirant sur le jaune pâle, d'aspect cireux.

Synonymes
Phosphore, phosphore officinal.

Numéros d'identification
UN 1381 (sec ou dans l'eau); UN 2447 (fondu); CAS 12185-10-3; OHM-TADS 7216854; STCC 4916140 (blanc); STCC 4916141 (dans l'eau).

Qualités et teneurs
Commerciale; 99,9 p. 100.

Dangers immédiats
Incendie. – Le phosphore blanc s'enflamme instantanément au contact de l'air. Des fumées blanches denses de P_4O_{10} très irritant sont libérées, ainsi que certains oxydes moins oxygénés du phosphore, avec une chaleur considérable.
Effet sur l'homme. – Très toxique par toutes les voies d'absorption.
Effets sur l'environnement. – Les effets graves et chroniques sur le biote aquatique sont observés à des teneurs bien inférieures à 10 μg/l. Les données disponibles indiquent qu'une teneur égale ou inférieure à 0,01 μg/l sous forme de P_4 serait sans danger pour l'environnement.

Données relatives aux propriétés physiques

État (15 °C, 1 atm)	Solide
Point d'ébullition	280,5 °C
Point de fusion	44,1 °C
Inflammabilité	S'enflamme spontanément au contact de l'air
Densité relative	1,82 (20 °C)
Solubilité (dans l'eau)	Peu soluble
Comportement (dans l'eau)	Descend au fond et se dissout légèrement
Comportement (dans l'air)	S'enflamme, formant un nuage de fumée composé principalement de P_4O_{10} tout en dégageant beaucoup de chaleur
Seuil olfactif	Inodore

Dangers pour l'environnement
À de très faibles teneurs, le phosphore blanc est toxique pour toutes les formes d'organismes aquatiques, et il peut se bioconcentrer. Le risque de contamination de la chaîne alimentaire comme dans le cas des pesticides n'a pas été démontré.

Dangers pour l'homme
Teneur maximale admissible établie par l'ACGIH (TLV®): 0,1 mg/m^3 (inhalation).
Effets en cas d'inhalation de produits de combustion. – Irritation des voies respiratoires, de la peau et des yeux.
Effets en cas d'inhalation de phosphore à l'état solide. – Photophobie accompagnée de myosis, de dilatation des pupilles, d'hémorragie de la rétine et de congestion des vaisseaux sanguins.

Effets en cas d'ingestion. – Vomissements, faiblesse, nécrose des maxillaires, anémie, perte d'appétit, pâleur.
Effets en cas de contact. – Brûlures graves de la peau et des yeux.

Dispositions immédiates à prendre

• En cas de déversement

Interdire l'accès aux lieux où s'est produit l'accident. Signaler: «Matières sujettes à inflammation spontanée, Poison». Appeler les pompiers et avertir le fabricant et la compagnie de transport. Évacuer tout le personnel non essentiel. Éviter tout contact avec le solide ou le liquide ainsi que l'inhalation des fumées de combustion. Se tenir face au vent, le produit répandu derrière soi. Minimiser les émissions de phosphore. Arrêter les fuites, si cela peut être fait sans danger, ou refroidir les récipients pour en solidifier le contenu. Recueillir l'eau polluée pour traitement ultérieur. Porter des vêtements de protection entièrement étanches et un appareil respiratoire autonome.

• En cas d'incendie

Porter des vêtements de protection entièrement étanches et un appareil respiratoire autonome. Utiliser de l'eau pulvérisée ou vaporisée pour éteindre le feu. La mousse est efficace, mais non la poudre chimique sèche. Étouffer les petits feux avec de l'eau, du sable humide ou de la terre. Refroidir avec de l'eau les récipients exposés au feu. Enlever les récipients de la zone d'incendie, si cela peut se faire sans danger.

Mesures d'intervention d'urgence

• Phosphate blanc répandu sur le sol

Construire des barrages de terre pour confiner la nappe, et couvrir avec de l'eau, du sable humide ou de la terre pour prévenir l'inflammation ou pour étouffer le feu. Enlever manuellement ou mécaniquement le produit déversé, en prenant soin de ne pas exposer le phosphore solide à l'air. Placer le produit dans des récipients, couvrir d'eau ou de sable humide et sceller avec un couvercle approprié.

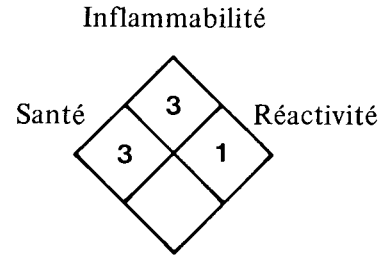
• Phosphate blanc déversé dans l'eau

Confiner le produit en créant des dépressions profondes au fond de l'eau ou en mettant en place des barrières de sacs de sable. Récupérer le produit confiné par des moyens mécaniques, comme des pelles, des dragues, etc.

Niveau de gravité du risque selon la NAS (étatsunienne)

(Catégorie)	(Niveau)
Incendie	3
Santé	
Irritation causée par des vapeurs	Sans objet
Irritation causée par le produit à l'état liquide ou solide	4
Intoxications	4
Pollution de l'eau	
Toxicité pour l'homme	3
Toxicité pour les espèces vivantes du milieu aquatique	4
Atteinte à l'esthétique de l'environnement	1
Réactivité	
Autres produits chimiques	4
Eau	0
Réaction spontanée	0

Évaluation du risque selon la NFPA (étatsunienne)



1.2 Phosphore rouge (P_X)

Le phosphore rouge se présente comme une poudre amorphe brun rougeâtre ou sous la forme de cristaux rouge à violet.

Synonymes
Phosphore amorphe

Numéros d'identification
UN 1338; CAS 7723-14-0; OHM-TADS 7216855; STCC 4916725 (rouge); STCC 4916142 (rouge et jaune).

Qualités et teneurs
Technique: 98 p. 100 au minimum.

Dangers immédiats
Incendie. – Le phosphore rouge peut être converti à chaud en phosphore blanc qui s'enflamme spontanément au contact de l'air. Le produit s'enflamme à 260 °C à 280 °C.
Effets sur l'homme. – La toxicité du phosphore rouge est censée être faible par toutes les voies d'absorption; cependant, il n'existe pas de documentation pour corroborer cette hypothèse.
Effets sur l'environnement. – La toxicité du produit est supposée être faible pour les organismes aquatiques et terrestres, bien qu'aucune étude importante n'ait vérifié cette hypothèse.

Données relatives aux propriétés physiques

État (15 °C, 1 atm)	Solide
Point d'ébullition	S'enflamme à 260 °C à 280 °C
Point de fusion	590 °C (4,4 x 10^3 kPa), sublimation à 416 °C
Inflammabilité	Solide combustible
Masse volumique	2340 kg/m^3 (cristal), 2160 kg/m^3 (amorphe)
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Comportement dans l'eau	Descend au fond et réagit très lentement
Seuil olfactif	Inodore

Dangers pour l'environnement
Le phosphore rouge n'est pas censé être toxique; on demeure dans l'incertitude parce qu'on ne dispose pas de renseignements détaillés à ce sujet. Il faut donc prendre des précautions appropriées pour protéger l'environnement.

Dangers pour l'homme
Il n'existe aucune donnée digne de confiance en ce qui a trait à la toxicité aiguë ou chronique du phosphore rouge. Les mesures de prévention habituelles doivent être observées lors de la manipulation du phosphore rouge afin de prévenir toute accumulation de poussière.

Dispositions immédiates à prendre
- En cas de déversement

Interdire l'accès aux lieux où s'est produit l'accident. Signaler: «Produit combustible». Appeler les pompiers et avertir le fabricant. Éliminer les causes possibles d'inflammation, dont les véhicules automobiles et appareils divers. Arrêter les fuites ou les pertes de poudre solide et circonscrire le déversement si cela ne présente aucun danger. Éviter tout contact avec le solide

et la fumée qu'il dégage (en cas d'incendie). Recouvrir d'une matière inerte (sable, argile, etc.) et humidifier. Tenir les produits déversés loin des produits chimiques combustibles ou réactifs. Empêcher toute eau polluée d'atteindre un égout ou un cours d'eau. Porter des vêtements de protection entièrement étanches ainsi qu'un appareil respiratoire autonome.

- En cas d'incendie

Porter des vêtements de pompier entièrement étanches ainsi qu'un appareil respiratoire autonome. Utiliser de l'eau pulvérisée ou vaporisée pour éteindre le feu. Refroidir avec de l'eau les récipients exposés au flammes. Étouffer les petits feux avec de l'eau ou de la poudre chimique sèche. Enlever les récipients de la zone d'incendie, si cela ne présente aucun danger. Ne pas ouvrir les récipients qui ont été chauffés.

Mesures d'intervention d'urgence

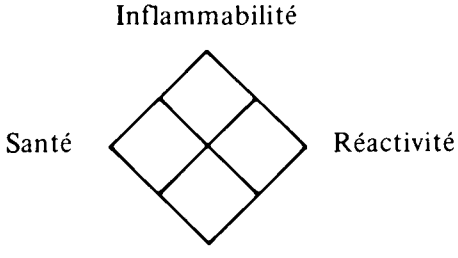
- Phosphore rouge répandu sur le sol

Construire des barrages pour confiner la nappe. Enlever le produit manuellement ou mécaniquement en évitant toute friction qui pourrait causer l'inflammation du produit. Recouvrir avec une matière inerte (sable, argile, etc.), humidifier et placer dans des récipients métalliques propres scellés hermétiquement.

- Phosphore rouge déversé dans l'eau

Confiner la nappe au moyen de déversoirs, d'un dispositif de dérivation ou de barrages en terre ou en gravier. Utiliser des dragues ou des pompes (dispositifs d'aspiration) pour récupérer le produit pollué.

Évaluation du risque selon la NFPA



2 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Propriétés physiques

	Phosphore blanc (P_4)	Phosphore rouge (P_x)
Aspect	Solide incolore ou blanc à jaune pâle, d'aspect cireux (Merck, 1983)	Poudre amorphe cristalline rouge à violet ou rouge à brun rougeâtre (CRC, 1983; Merck, 1983)
État habituel à l'expédition	À l'état solide, immergé dans l'eau	Solide
État physique (15 °C, 1 atm)	Solide	Solide
Point de fusion	44,1 °C (Kirk-Othmer, 1981)	590 °C, à 4,4 x 10^3 kPa (Kirk-Othmer, 1981)
Point d'ébullition	280,5 °C (Kirk-Othmer, 1981)	Sous forme cristalline: s'enflamme à 200 °C (CRC, 1982) À l'état amorphe: 260 °C à 280 °C (CRC, 1982; Merck, 1983)
Points de sublimation	20 °C (3,33 Pa), 25 °C (5,73 Pa), 30 °C (9,60 Pa), 35 °C (11,9 Pa), 40 °C (16,3 Pa)	416 °C (Merck, 1983)
Pression de vapeur	24,1 Pa, à 44 °C (Merck, 1983)	
Densités		
Densité relative	À l'état liquide: 1,745, à 44,5 °C (Hawley, 1977) sous la forme α: 1,8232 (Bailar, 1973); 1,82, à 20 °C (Hawley, 1977); (Erco, 1983)	
Masse volumique	Sous la forme α: 1 828 kg/m^3 (Bailar, 1973) À l'état liquide: 1 740 kg/m^3, à 50 °C (Bailar, 1973; Erco, 1983)	Sous forme cristalline: 2 340 kg/m^3 (Bailar, 1973) À l'état amorphe: 2 160 kg/m^3 en moyenne (Bailar, 1973)
Densité apparente		À l'état amorphe: 0,95 à 1,2 (Hooker MSDS, 1980)

Propriétés relatives à la combustion

	Phosphore blanc (P_4)	Phosphore rouge (P_x)
Inflammabilité	S'enflamme spontanément au contact de l'air à 30 °C ou plus (NFPA, 1978); généralement gardé sous l'eau	Solide combustible dont la température d'inflammation spontanée est de 260 °C. Le produit de qualité commerciale réagit lentement avec l'oxygène et la vapeur d'eau contenus dans l'air; combustion spontanée possible dans le phosphore emmagasiné en tas; épaisseur critique établie (Kirk-Othmer, 1981; PB 244046)

Température d'inflammation spontanée (dans l'air)	33,9 °C (Stauffer PSI), À l'air humide: environ 30 °C, À l'air sec: sup. à 30 °C (Merck, 1983)	260 °C (NFPA, 1978)
Caractéristiques de la combustion	Produit une grande quantité de fumée blanche de P_4O_{10} et dégage beaucoup de chaleur (Stauffer PSI; Merck, 1983)	Produit une grande quantité de fumée de P_4O_{10} et dégage beaucoup de chaleur (Hooker MSDS, 1980; Merck, 1983)
Explosibilité	Explosif au contact de certains oxydants ou lorsque mélangé avec ceux-ci (NFPA, 1978; Merck, 1983)	Explosif au contact de certains oxydants ou lorsque mélangé avec ceux-ci (NFPA, 1978; Merck, 1983)
Comportement dans un incendie	Le phosphore blanc exposé à l'air s'oxyde et chauffe jusqu'à sa température d'inflammation spontanée. En vase clos, il consume tout l'oxygène disponible. Voir les caractéristiques de la combustion (Stauffer PSI)	La chaleur peut le reconvertir en phosphore blanc (CHRIS, 1978; Hooker MSDS, 1980). Il s'enflamme à l'air lorsqu'il est chauffé à environ 260 °C (Merck, 1983)
Autres propriétés		
Masse molaire de la substance pure	123,90 (Bailar, 1973)	À l'état amorphe: 30,97 · X (Hooker MSDS, 1980; Hooker DS, 1980)
Composition caractéristique de la qualité commerciale	99,9 p. 100 de phosphore (Kirk-Othmer, 1983)	98 p. 100 de phosphore au minimum (Hooker DS, 1980)
Résistivité	$1 \times 10^9\ \Omega \cdot m$, à 11 °C (Bailar, 1973)	
Indice de réfraction	1,8244 à 29,2 °C (Bailar, 1973)	
	Phosphore blanc (P_4)	Phosphore rouge (P_x)
Viscosité	2,34 mPa · s (liquide en surfusion, à 21,5 °C) (CRC, 1982) 0,967 mPa · s (saturé de H_2O, à 50 °C) (Erco, 1983)	
Dureté (échelle de dureté MOH: 1 = talc, 15 = diamant)	0,5 (CRC, 1982)	
Chaleur latente de fusion	20,3 kJ/kg, à 44,1 °C (CRC, 1982; Bailar, 1973)	18,8 kJ/mol, 597 °C (JANAF, 1971)
Chaleur latente de sublimation	455,2 kJ/kg, à 25 °C (Bailar, 1973); $P_4\ (\alpha) \rightleftharpoons P_4\ (g)$	Sous forme cristalline: 284,4 kJ/kg, à 597 °C (Wicks, 1963)
Chaleur latente de vaporisation	544,3 kJ/kg, à 287 °C (CRC, 1957)	
Chaleur de formation	À l'état gazeux: 475,8 kJ/kg, à 25 °C; 534,9 kJ/kg, à 0 °C (CRC, 1982)	Sous la forme triclinique: 567,7 kJ/kg, à 25 °C; 511,0 kJ/kg, à 0 °C (CRC, 1982)
		À l'état amorphe: 243,3 kJ/kg, à 25 °C (CRC, 1982) (d'après une unité P = 30,97)

Potentiel d'ionisation	10,49 eV (sous forme de P) (CRC, 1982)	
Capacité thermique massique	Sous la forme α (P): 770,3 J/(kg · K),	Sous la forme triclinique: 685 J/(kg · K), à 25 °C (CRC, 1982)
• à pression constante ($P_{const.}$)	à 25 °C (CRC, 1982) Sous la forme α (P_4): 749,5 J/(kg · K), à 25 °C; 768,1 J/(kg · K), à 44,1 °C (Bailar, 1973) À l'état gazeux (P_4): 542,4 J/kg · K), à 25 °C (CRC, 1982; Bailar, 1973)	
• à volume constant ($vol._{const.}$)	20,3 J/mol · °C), à 25 °C (JANAF, 1971; Perry, 1973)	18,1 J/(mol · °C), à 25 °C (JANAF, 1971; Perry, 1973)
Conductivité thermique	À l'état solide, sous la forme α: à 0 °C; 0,00236 W/(cm · K), à 25 °C (CRC, 1982) À l'état liquide: 0,00181 W/(cm · K), à 100 °C (CRC, 1982)	
Dilatation thermique	3,5 p. 100 à 44,1 °C (Erco, 1983)	
Température critique	À l'état liquide: entre 675 °C et 695 °C (Kirk-Othmer, 1981; Bailar, 1973)	
Pression critique	8,12 MPa à 8,33 MPa (Kirk-Othmer, 1981; Bailar, 1973)	
Tension superficielle	À l'état liquide: 43,09 x 10^{-3} N/m, à 78,3 °C; 35,56 x 10^{-3} N/m, à 132,1 °C (Bailar, 1973)	
Électronégativité	Sous la forme α: 2,19 (Bailar, 1973)	

	Phosphore blanc (P_4)	Phosphore rouge (P_x)
Chaleur de combustion	23 999 ± 34 kJ/kg (Bailar, 1973)	À l'état amorphe: 23 762 ± 17 kJ/kg (Bailar, 1973) Sous forme cristalline: 23 577 ± 13,5 kJ/kg (Bailar, 1973)
Point triple		589,5 °C à 4,4 MPa (Merck, 1983)
Solubilité • dans l'eau	Très peu soluble (CRC, 1982) Sous forme α: 3 mg/l (0,00039/100 ml) (Sullivan, 1979)	Insoluble (CRC, 1982; Kirk-Othmer, 1981)

• dans d'autres produits d'usage courant	Disulfure de carbone, 1 250 g/l, à 15 °C; benzène, 28,6 g/l; chloroforme, 25 g/l; diéthyléther, 9,8 g/l; éthanol, 2,5 g/l (Sullivan, 1979) Disulfure de carbone, 1 132 g/l, à 10 °C; soluble dans PCl_3, $POCl_3$, SO_2(1), NH_3 (1). Légèrement soluble dans le xylène, l'iodure de méthyle, la glycérine et et l'acide acétique (Bailar, 1973); soluble dans les alcalis, le toluène (CRC, 1982)	Le phosphore rouge amorphe n'est soluble dans aucun des solvants avec lesquels il ne réagit pas (Kirk-Othmer, 1981)

Facteur de conversion pour les vapeurs

1 ppm = 5,155 mg/m^3, à 20 °C (d'après une unité P_4)
(Verschueren, 1977)

Formes allotropiques et analyse générale des propriétés

Le phosphore élémentaire n'existe pas à l'état libre dans la biosphère. Pour le produire, on traite les phosphates naturels au four électrique avec un mélange de coke et de silice. Les vapeurs de phosphore élémentaire sont condensées sous l'eau où le produit solide est recueilli sous forme de phosphore blanc commun. Le phosphore existe sous plusieurs formes allotropiques, notamment le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir. (Le phosphore élémentaire (P_4) utilisé dans le commerce est appelé quelquefois phosphore jaune, mais dans ce manuel, on le désigne sous le nom de phosphore blanc, ce qui est plus correct du point de vue scientifique.)

Les paragraphes suivants permettront au lecteur de se familiariser avec ces diverses formes de phosphore, dont les propriétés sont très différentes.

Le produit le plus connu et le plus important du point de vue commercial est le phosphore blanc (forme α), quelquefois appelé phosphore jaune. La légère teinte ambrée du phosphore commercial est probablement due à une impureté, c'est-à-dire du phosphore rouge à l'état de traces. En réalité, le phosphore est un solide transparent, incolore quand il est bien pur, flexible et mou; il fond à 44,1 °C pour donner un liquide limpide. Refroidie à moins de -76,9 °C, la forme α est reconvertie en forme β qui a le même aspect que son précurseur. La masse volumique de cette dernière (1,88 g/cm^3) est légèrement supérieure à celle de la première (1,82 g/cm^3), à cause de sa structure cristalline différente. La structure cristalline de la forme α est cubique, avec d'importantes unités cellulaires contenant 56 molécules tétramétriques P_4. Cette forme de phosphore est très réactive (et toxique), et cette réactivité est attribuée en grande partie à la rétention de cette structure tétrahédrique particulière à l'état solide, à l'état liquide et à l'état gazeux. Cette substance s'enflamme à environ 34 °C, et on la conserve généralement sous l'eau. Sous l'action de la lumière le phosphore devient blanc et opaque.

Le chauffage continu du phosphore blanc fondu à des températures supérieures à 800 °C entraîne une dissociation du produit pour donner le dimère P_2. Une certaine quantité de phosphore mono-atomique se forme à 1 500 °C et, lorsque la forme α est chauffée à des températures comprises entre 230 °C et 580 °C pendant une période qui varie selon la température exacte de chauffage, le phosphore blanc se convertit en phosphore rouge. En général, le phosphore rouge

destiné au commerce est obtenu en soumettant le phosphore blanc à une température d'environ 400 °C pendant plusieurs heures. La couleur du phosphore rouge, généralement rouge foncé, varie parfois du marron foncé au rouge orangé et même au violet rougeâtre. La couleur varie avec la température et possiblement avec la méthode utilisée pour sa préparation. Les gros cristaux foncés pâlissent lorsqu'ils sont réduits en poudre. De façon générale, la couleur renseigne plus sur la granulométrie que sur la différence de phase. À mesure que la granulométrie diminue ou que la température baisse, la couleur change, passant du violet au rouge, puis à l'orange. Les changements de couleur sont présentés dans le tableau qui suit.

Température (°C)	Durée (h)	Couleur	Profil des radiographies aux rayons X*	Masse volumique (g/cm^3)
–	–	Violet	I	2,1
400	17,5	Violet	I	
450	20	Rouge foncé	II ou III	
475	17		IV	2,30
510	4	Orange vif	IV	
555	48	Rouge	IV	2,33
560	17	Rouge	IV	2,30
570	715	Rouge	V	2,33
575	18		V	2,37
575	20,75		V	
595	20	Rouge	V	2,38

* Les chiffres dans cette colonne désignent des structures qui peuvent être facilement différenciées des autres (Stephenson, 1969)

Les propriétés physiques du phosphore rouge varient grandement. Cela est probablement dû à une variété de formes polymériques présentes dans une même préparation. Il existe probablement cinq ou six formes de phosphore rouge: deux formes cristallines bien définies, une forme cristalline à température élevée, et deux formes cristallines mal définies. Des études de diffraction des rayons X ne fournissent cependant aucune indication sur la cristallinité du phosphore rouge (amorphe) commercial. On a supposé que la structure du phosphore rouge résulte du clivage de l'un des liens tétraédriques P_4, suivi d'une polymérisation en une chaîne moléculaire de longueur variable avec probablement des groupes terminaux différents. Le phosphore blanc est très réactif, tandis que le phosphore rouge l'est beaucoup moins; sa toxicité est encore inconnue, et il est plus facile à manipuler. Il réagit cependant très lentement avec la vapeur d'eau et l'oxygène dans l'air à température et humidité normales. Certaines références indiquent que le phosphore rouge peut être reconverti en allotrope blanc par la chaleur à l'air.

L'allotrope final décrit dans ce rapport est le phosphore noir qui existe probablement sous deux ou quatre formes. En général, les formes les plus courantes sont une variété cristalline (orthorhombique) d'une masse volumique de 2,69 g/cm^3 à 2,70 g/cm^3 et d'un point de fusion d'environ 610 °C, et une variété amorphe dont la masse volumique est de 2,25 g/cm^3. On peut obtenir du phosphore noir en chauffant du phosphore blanc à des températures de plusieurs

centaines de degrés Celsius, à des pressions excédant 1,01 x 10^9 Pa (1,0 x 10^3 atm). La structure du phosphore noir cristallin consiste en une infinité de couches d'atomes de phosphore en forme de zigzag ou ondulées. Ce composé ressemble en surface au graphite, et il conduit l'électricité, tandis que le phosphore blanc est non conducteur. À des températures de plus de 550 °C, il se convertit en phosphore rouge. Les formes rouges et noires du phosphore sont presque insolubles dans tous les solvants avec lesquels ils ne réagissent pas. La forme orthorhombique noire est supposée être la forme la plus stable de phosphore élémentaire. Elle est tout à fait stable dans l'air et ne s'enflamme que difficilement. On signale l'existence de deux autres formes cristallines dont les masses volumiques sont de 3,56 g/cm^3 et 3,83 g/cm^3. Voici d'autres propriétés du phosphore noir: Δc_p (subl.) = 1 307,7 kJ/kg à 25 °C, où Δc_p (subl.) est la différence de chaleur massique à la sublimation (Bailar, 1973); point de sublimation = 490 °C (atmosphère de N_2); Δc_p (form.) = -1 207,8 kJ/kg, à 25 °C, où Δc_p (form.) est la différence de chaleur massique à la formation; conductivité thermique (polycristalline) = 0,132 W/(cm · K) à 0 °C et 0,121 W/(cm · K) à 25 °C (CRC, 1982); pression de vapeur = 0,133 kPa, à 290 °C; 1,33 kPa, à 338 °C; 5,33 kPa, à 371 °C; 13,3 kPa, à 393 °C; 53,3 kPa, à 432 °C; et 101,3 kPa, à 453 °C (état solide) (CRC, 1957). Certaines références ne mentionnaient pas la forme exacte de phosphore noir. Dans les cas où la conversion était faite en unités SI et que le terme «mole» était spécifié (et que P ou P_4 n'était pas indiqué), sa valeur a été convertie en grammes en divisant par 30,97.

Le même liquide peut être obtenu par la fusion du phosphore blanc, rouge ou noir, ou par la vapeur condensée. Le phosphore blanc s'obtient par solidification. Le liquide bout à 280,5 °C, et à 50 °C. La masse volumique est de 1,74 g/cm^3 et la viscosité de 1,69 mPa · s. La température critique du phosphore liquide est de 675 °C (720,8; Rav, 1975) et sa pression critique, de 8 106 kPa (10 396 kPa; Rav, 1975) (Sullivan, 1979; Bailar, 1973; Kirk-Othmer, 1981; Merck, 1983; Cotton, 1972). Les modifications complexes du phosphore sont résumées à la figure 1 (Ullmann, 1979).

Le phosphore blanc brûle dans l'air à l'état solide ou liquide, apparemment sans aucune quantité significative de vapeur non oxydée dans le nuage de la combustion. Les fumées provenant des allotropes rouges et blancs sont presque identiques; on suppose qu'il en va de même pour celles de l'allotrope noir. L'allotrope blanc dégage des vapeurs et s'enflamme spontanément lorsqu'il est exposé à l'air; les variétés rouge et noire sont plus stables. Un épais nuage d'oxydes se forme lorsque le produit s'enflamme. (Les sections 5.3.1, 7 et 7.6 donnent de plus amples descriptions.) Le nuage est principalement formé de pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}) avec d'autres oxydes [comme le trioxyde de phosphore (P_4O_6), le tétroxyde de phosphore (P_4O_8) et d'autres oxydes désignés par le sigle PO_x] sans doute présents en quantités variables. Le trioxyde de phosphore est formé à environ 50 p. 100 s'il y a un manque d'oxygène. D'autres matières qui ne contiennent pas de phosphore (O_3, H_2O_2) peuvent être formées lors de la combustion en présence d'humidité. De la phosphine (PH_3) peut être présente s'il y a de la soude caustique. En vase clos, la combustion épuise rapidement l'oxygène nécessaire pour assurer cette dernière. Les oxydes ont une forte affinité pour l'eau et extraient l'humidité contenue dans l'atmosphère. Le pentoxyde est considéré comme l'un des agents déshydratants les plus efficaces à des températures inférieures à 100 °C. Les oxacides, comme l'acide phosphorique (H_3PO_4), et leurs précurseurs d'hydrolyse sont également présents dans la fumée de combustion. La composition chimique complète des oxydes de phosphore et leurs réactions avec l'eau sont complexes et ne peuvent être expliquées brièvement. Pour plus de détails, le lecteur devrait consulter les auteurs suivants: Sullivan, 1979; Bailar, 1973; Kirk-Othmer, 1981; Merck, 1983; Cotton, 1972; Stephenson,

1969; Ullmann, 1979; Steubing, 1980. Il faut également remarquer que le phosphore, P_4, réagit avec l'eau à des températures supérieures à 280 °C pour donner de l'acide phosphoreux (H_3PO_3) et de la phosphine (PH_3) (Van Wazer, 1958).

L'une des plus importantes réactions du phosphore est celle de l'oxydation par l'oxygène. Ce procédé a fait l'objet d'une étude approfondie qui a permis de formuler la théorie des réactions à chaîne ramifiée. D'après cette théorie, il existe des pressions critiques supérieures et inférieures de l'oxygène pour une pression donnée du phosphore. La vapeur s'enflamme entre ces pressions critiques; en dehors de cette plage de pression l'oxydation est très lente. Pour une première approximation, la pression critique inférieure $P_{O_2}{}^L$ est inversement proportionnelle à la pression P_{P_4} de la vapeur de phosphore et au carré du diamètre du récipient. La pression critique inférieure est également réduite par l'ajout de gaz inertes, et elle ne dépend pas de la température. L'équation suivante indique ce rapport:

$$P_{O_2}{}^L P_{P_4} \left[1 + \frac{uP_x}{P_{O_2}{}^L + P_{P_4}} \right] d^2 = K_L$$

où K_L représente une constante, P_x désigne la pression du gaz inerte, et u est le facteur qui dépend du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le gaz inerte ajouté (u = 0,13 pour He et 0,84 pour CCl_4; aucune valeur n'a été donnée pour N_2). La pression critique supérieure $P_{O_2}{}^U$ de l'oxygène est proportionnelle à la tension de vapeur du phosphore selon l'équation suivante:

$$P_{O_2}{}^U/P_{P_4} = K_u C^{E_1/RT}$$

La valeur de E_1 est inférieure à 4 186,8 J. La $P_{O_2}{}^U$ diminue légèrement à mesure que la température augmente et n'est que légèrement influencée par la présence d'un gaz inerte. La figure 2 montre le rapport théorique existant entre les pressions critiques supérieures et inférieures de l'oxygène et la pression de vapeur du phosphore sans tenir compte de la pression d'un gaz inerte. Les valeurs expérimentales correspondent étroitement à la courbe théorique, sauf au voisinage de la valeur minimale, où les valeurs de log P_{P_4} de la courbe expérimentale (illustrée à la figure 2) vont jusqu'à -4 sous la courbe théorique (non illustrée).

Le but principal de cette explication est de souligner que de la vapeur de phosphore non oxydée peut exister pendant un temps limité dans l'air, ce qui présente un risque de toxicité non seulement pour le personnel d'intervention et de nettoyage, mais également pour ceux qui travaillent quotidiennement avec du phosphore blanc (Van Wazer, 1958).

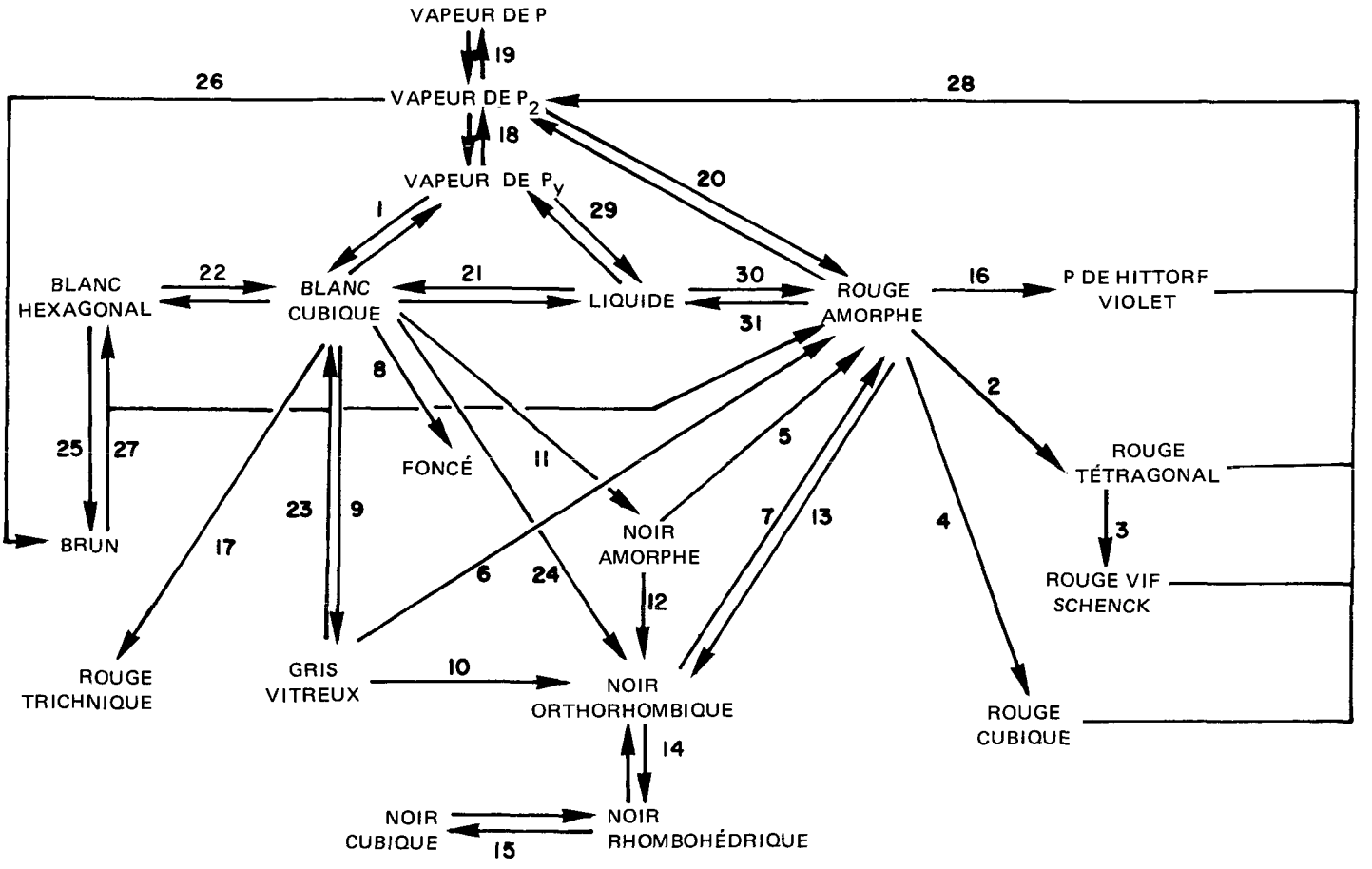
Il a été démontré qu'il existe des limites bien définies de pression atmosphérique maximale et minimale au-dessus ou au-dessous desquelles la réaction d'oxydation du phosphore blanc accompagnée d'une flamme ne peut se faire. Ces limites sont semblables aux pressions critiques décrites précédemment pour l'oxydation de la vapeur de phosphore. Les conditions qui favorisent l'inflammation ou la luminescence ou qui empêchent toute réaction sont illustrées à la figure 3.

L'oxydation à froid (zone de luminescence) du phosphore blanc a été étudiée à fond. Le spectre de la luminescence indique une continuité dans la région visible et une série de bandes et de raies allant de 3 418 Å à 2 371 Å. Le même spectre est produit lorsque le trioxyde de phosphore (P_4O_6) brûle dans de l'air humide. On peut donc conclure que les mêmes éléments excités doivent être présents dans les deux flammes tièdes. Le lecteur doit se rappeler que le phosphore

blanc s'oxyde généralement très rapidement et brûle en donnant une flamme d'un jaune vif qui peut s'éloigner considérablement de la surface du phosphore, le principal produit étant du pentoxyde de phosphore dans la plupart des conditions appropriées (Van Wazer, 1958). Il faut conclure d'après ce qui précède que dans des conditions appropriées, du phosphore blanc peut être répandu sans qu'il y ait inflammation. Il peut y avoir une réaction très lente, accompagnée d'une lueur et d'un peu de fumée, et même quelquefois aucune réaction.

Figure 1

PHOSPHORE — **CONDITIONS DE PRÉPARATION DE DIVERSES FORMES DE PHOSPHORE**

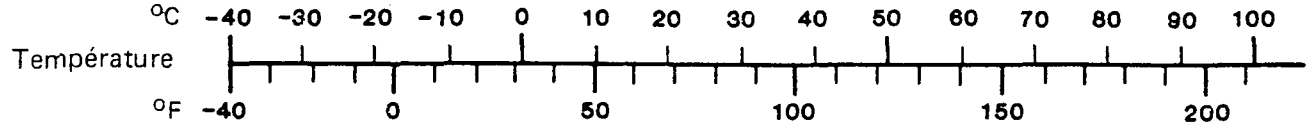


Pression de vapeur élevée à la température ambiante
Conversion à environ 540 °C
Environ 550 °C
Environ 600 °C
Environ 125 °C
Environ 400 °C
Environ 550 °C
Environ 300 °C et $8{,}0 \times 10^5$ kPa
Chauffé à 380 °C avec du mercure ou à plus de 250 °C à $1{,}2 \times 10^6$ kPa
Chauffé à 400 °C avec du mercure
Conversion à environ 200 °C à $1{,}2 \times 10^6$ kPa
Environ 200 °C et $1{,}5 \times 10^6$ kPa
Environ 200 °C et $1{,}2 \times 10^6$ kPa
Environ $5{,}0 \times 10^6$ à $1{,}0 \times 10^7$ kPa
Environ $1{,}10 \times 10^7$ kPa

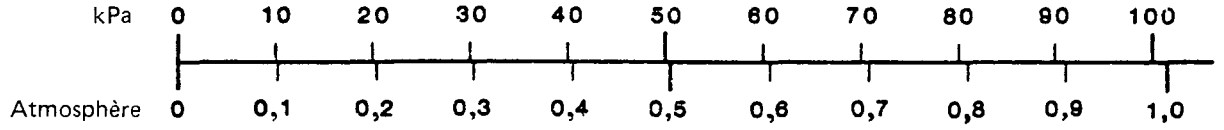
Recristallisé à partir de plomb fondu
Précipité d'une solution de PBr_3
Conversion à environ 900 °C
Environ 1 700 °C
À faible pression
À 44,1 °C (il peut y avoir surfusion)
À -77 °C ou à 64 °C et $1{,}2 \times 10^5$ kPa
Sublimation sous vide
Conversion à environ 220 °C et $1{,}2 \times 10^6$ kPa
Irradiation UV à -190 °C
Condensation de la vapeur de P_2 à -196 °C
Réchauffé à -100 °C
Chauffé à faible pression
Point d'ébullition à 280 °C
Chauffé à 300 °C ou influence de la lumière ou des rayons X
Point de fusion d'environ 600 °C

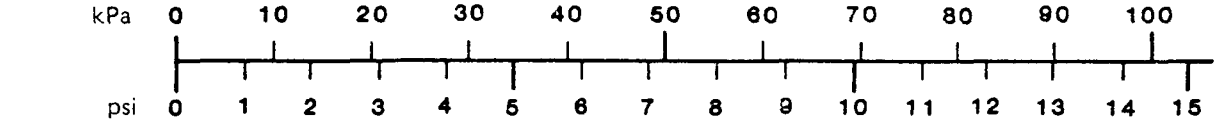
Tableau 1

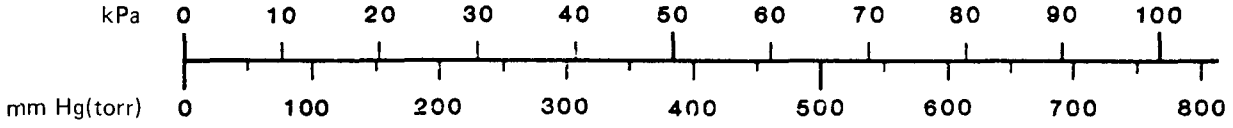
PHOSPHORE — NOMOGRAMMES DE CONVERSION



Pression 1 kPa = 1 000 Pa







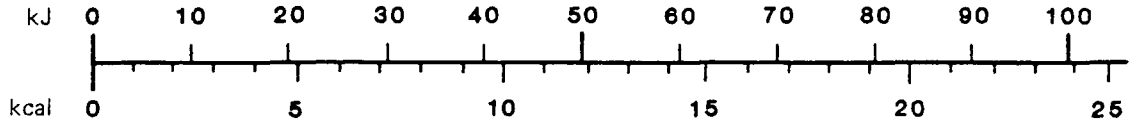
Viscosité

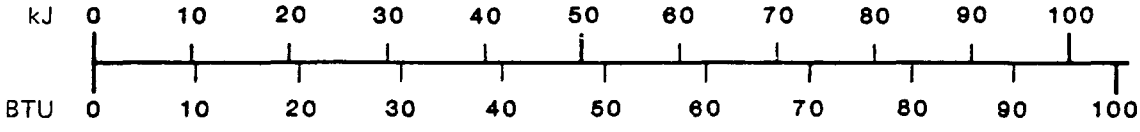
Dynamique 1 Pa·s = 1 000 centipoises (cPo)

Cinématique 1 m^2/s = 1 000 000 centistokes (cSt)

Teneur (de l'eau)
1 ppm ≅ 1 mg/l

Énergie (chaleur) 1 kJ = 1 000 J





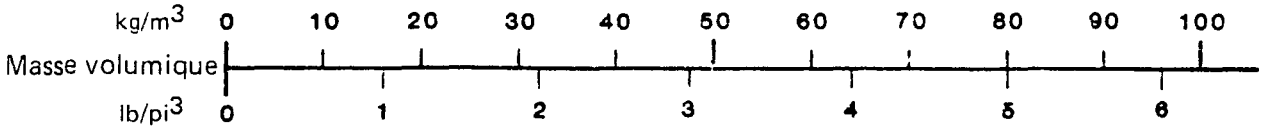


Figure 2

PHOSPHORE (blanc) — **PRESSIONS CRITIQUES D'OXYDATION**

Référence: Van Wazer, 1958

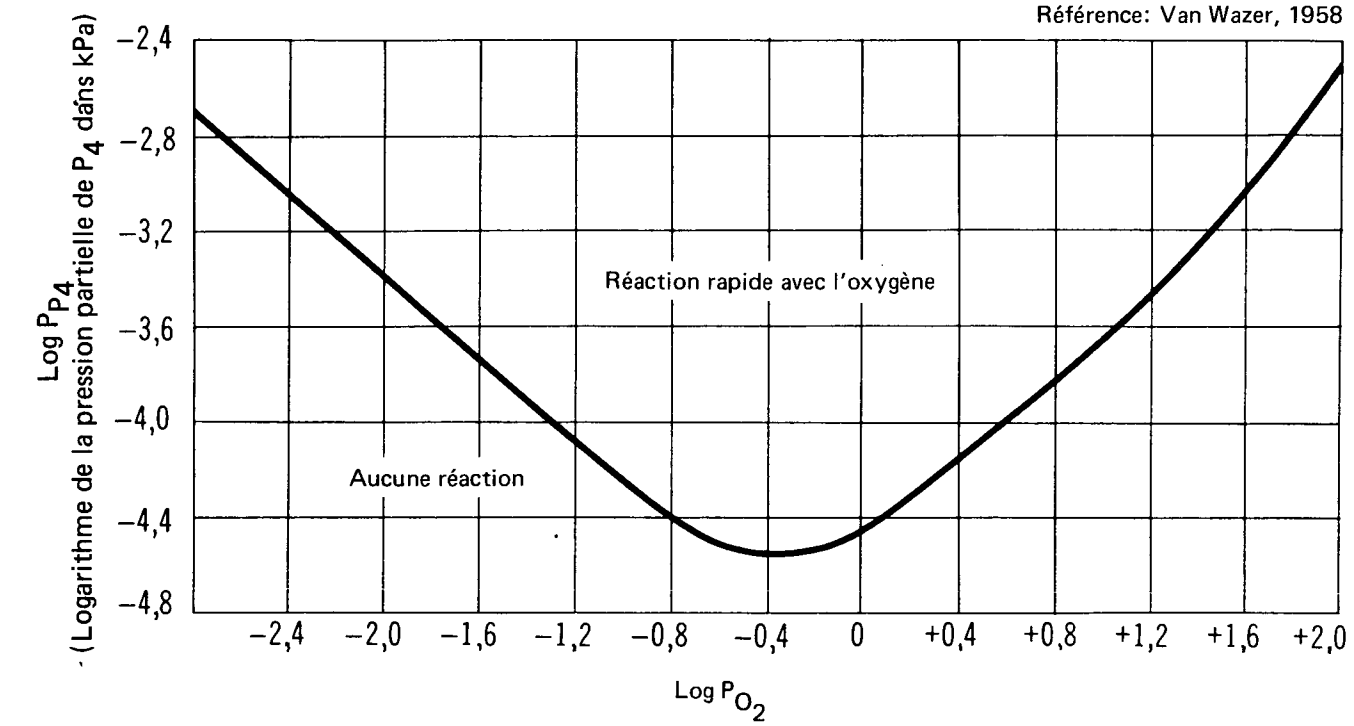


Figure 3

PHOSPHORE (blanc) — **LIMITES D'OXYDATION DANS L'AIR SEC**

Référence: Van Wazer, 1958

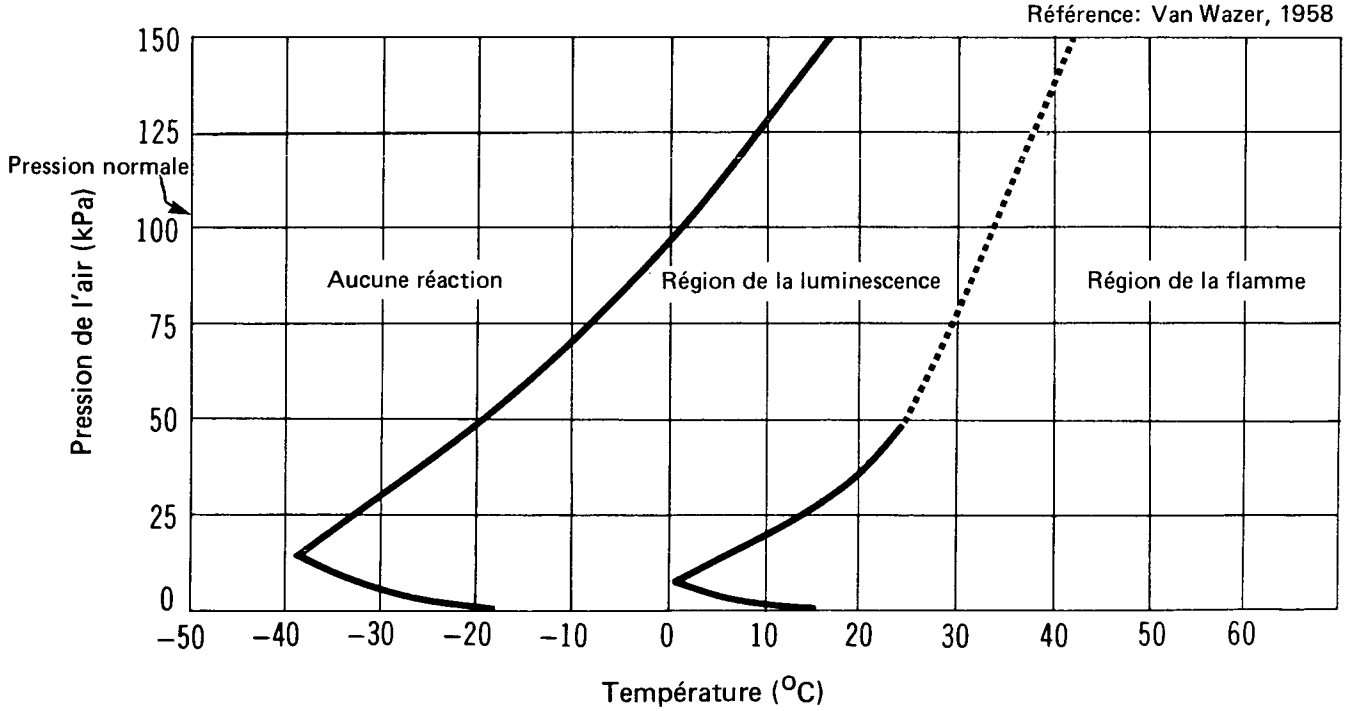


Figure 4

PHOSPHORE — **PRESSION DE VAPEUR**

Références: Kirk-Othmer, 1982; CRC, 1982; Van Wazer, 1958

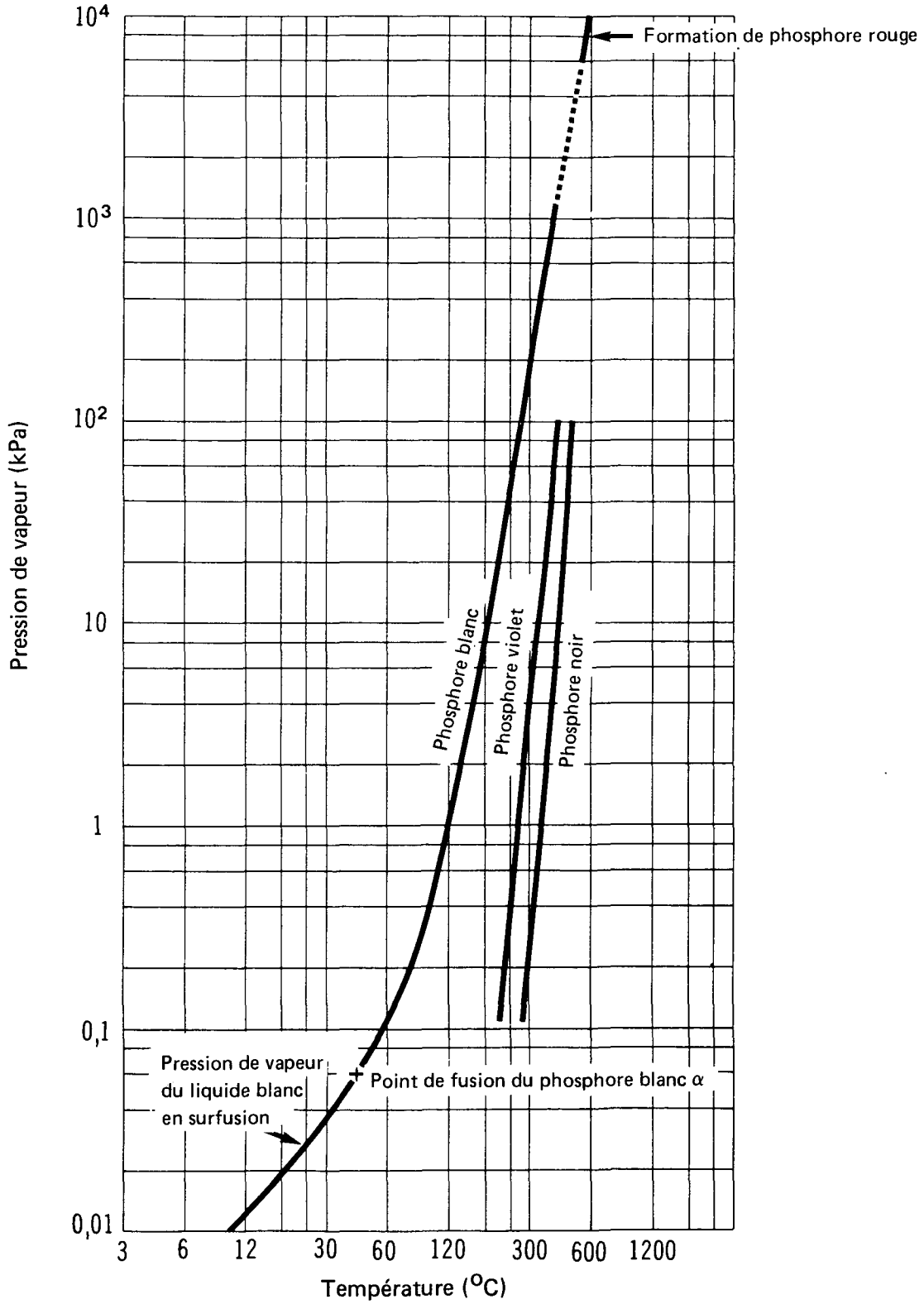


Figure 5

PHOSPHORE (blanc, liquide) — **VISCOSITÉ DU LIQUIDE**

Référence: CRC, 1982

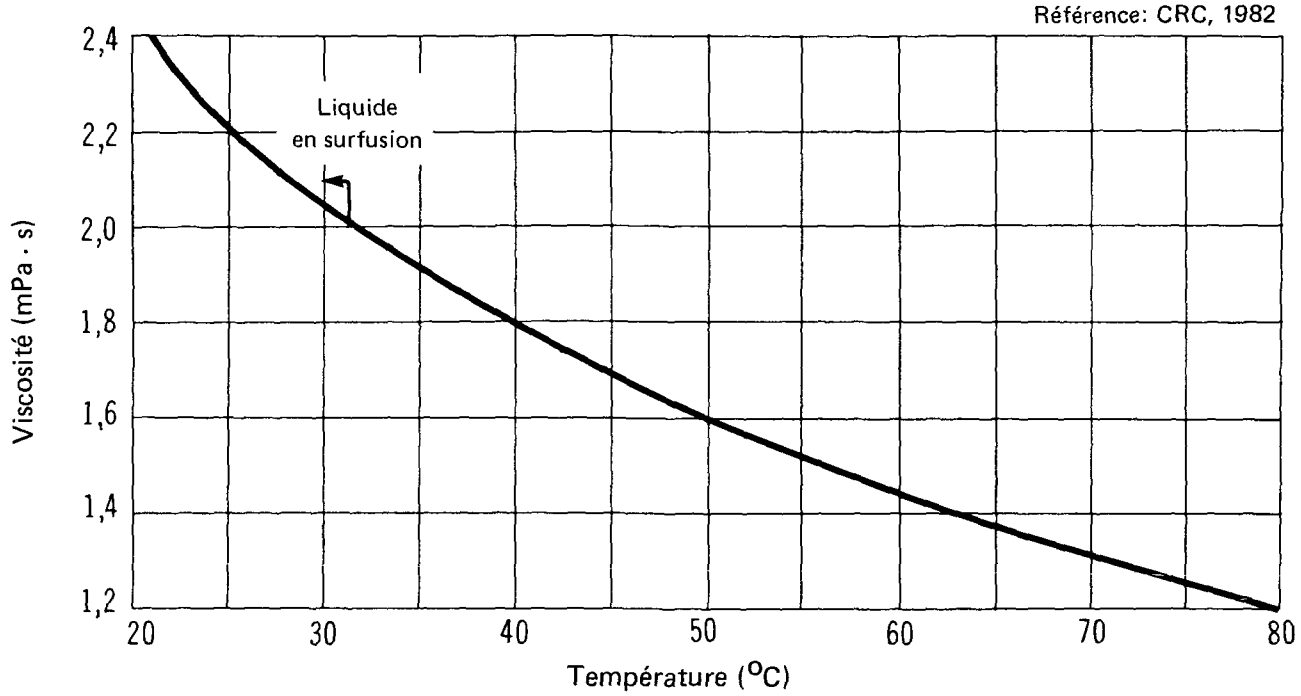
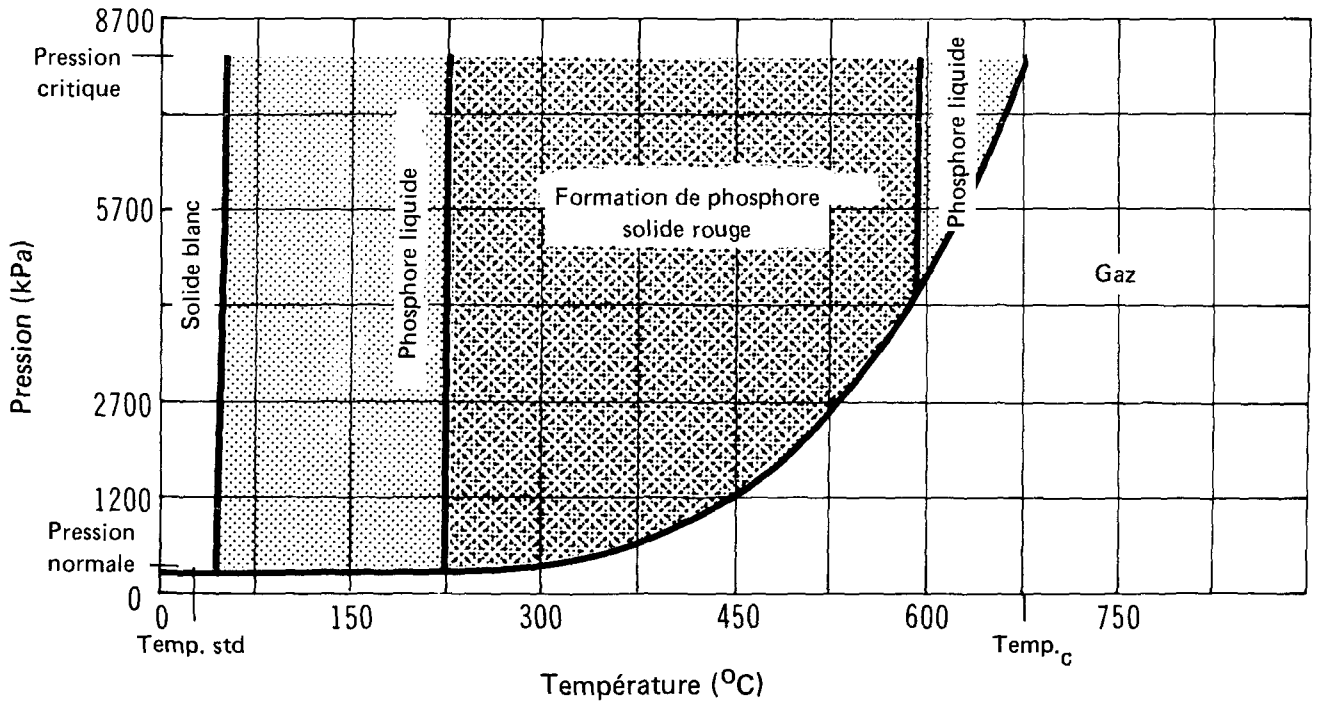


Figure 6

PHOSPHORE — **DIAGRAMME DE PHASE**



3 PRODUCTION, TRANSPORT ET COMMERCE

3.1 Qualité et teneurs des produits (Gillelan, 1983)

Les phosphores blanc et rouge (amorphe) sont tous deux fabriqués et vendus au Canada et à l'étranger. Le premier est chimiquement pur à 99,9 p. 100, et le dernier, à 98 p. 100 ou plus.

3.2 Fabricant situé au Canada (Corpus, 1982; CBG, 1980)

L'adresse qui suit est celle du siège social. À noter qu'elle n'est pas fournie dans le but qu'on s'en serve comme premier recours en cas de déversement.

Erco Industries Ltd., 2 Gibbs Road, Islington (Ontario), M9B 1R1, (416) 239-7111

3.3 Autres fournisseurs (CBG, 1980)

C-I-L Inc., 45 Sheppard Avenue East, Willowdale (Ontario), M2N 5S8, (416) 226-7532
Monsanto Canada Ltd., 2000 Argentia Road, Plaza Two, Third Floor, P.O. Box 787, Mississauga (Ontario), L5M 2G4, (416) 826-9222

3.4 Principaux itinéraires utilisés pour le transport (Corpus, 1982; CMI, 1980; Erco, 1983a)

Actuellement, tout le phosphore blanc produit au Canada provient de Long Harbour (Terre-Neuve) et de Varennes (Québec). Le phosphore produit dans l'usine de Long Harbour est principalement destiné à l'exportation, et celui produit dans l'usine de Varennes est envoyé à des usines situées à Buckingham (Québec) et Port Maitland (Ontario). Les expéditions se font par voie ferrée et par véhicules-citernes routiers. Le phosphore blanc exporté est principalement acheminé au Royaume-Uni par des bateaux équipés de réservoirs à chemise d'eau chaude dans lesquels le produit est immergé.

3.5 Volume de production (Corpus, 1982; CMI, 1980)

Société	Ville	Province	Capacité nominale en kilotonnes/an (1981)	Capacité réelle kilotonnes/an (1981)
Erco Industries	Long Harbour	Terre-Neuve	65	45-55
Erco Industries	Varennes	Québec	25	10
TOTAL			90	55-65
Production nationale (1981)			55	
Importations (1981)		1,5	1,5	
TOTAL			56,5	

3.6 **Fabrication industrielle** (Riegels, 1974; FKC, 1975)

Le phosphore blanc est produit à partir de minerai de phosphate mélangé à du coke qui le réduit et de la silice qui agit comme fondant pour le calcium du minerai. La réaction se fait dans un four électrique. Un procédé moderne de fabrication de phosphore blanc au four électrique comprend quatre opérations consécutives: (*a*) préparation du lit de fusion, (*b*) chargement et fonctionnement du four, (*c*) récupération des produits liquides, et (*d*) récupération des produits gazeux. En général, le lit de fusion doit être assez poreux pour permettre aux gaz de s'échapper de la zone de réaction près du fond du four. Le phosphate contenu dans la charge est donc aggloméré ou broyé jusqu'à une granulométrie nominale, généralement de 0,5 cm à 5 cm de diamètre, et mélangé à de la silice et du coke de même granulométrie. Le frittage est une méthode d'agglomération acceptée.

Certains fours consistent en une cuve faite de plaques d'acier soudées, refroidies à l'eau, dont le plancher est pavé de blocs de carbone et les murs parés de briques réfractaires ou de béton réfractaire. La plupart des plafonds de fours sont faits d'une structure coulée en une seule pièce. Les électrodes de carbone cuites entrent dans le four par le plafond. Un mécanisme de contrôle permet de lever ou de descendre les électrodes afin de maintenir le courant constant. La matière brute (charge du four) est répandue uniformément dans le four et chauffée électriquement jusqu'à ce qu'il y ait réaction; le phosphore élémentaire (P_4) est émis sous forme de vapeurs avec de l'oxyde de carbone (CO) et un peu de tétrafluorure de silicium (SiF_4). Voici l'équation approximative du processus global; le tétrafluorure de silicium, le cas échéant, est formé dans le laitier:

$$\underset{\text{Minerai de phosphate}}{4Ca_5F(PO_4)_3} + \underset{\text{silice}}{18SiO_2} + \underset{\text{coke}}{30C} \longrightarrow \underset{\text{laitier}}{18(CaO \cdot SiO_2 \cdot 1/9CaF_2)} + 30CO\uparrow + 3P_4\uparrow$$

Des dépoussiéreurs électrostatiques captent la poussière contenue dans les gaz chauds du four. La vapeur de phosphore est quelquefois condensée dans des tours équipées d'un système de vaporisation d'eau, laquelle est à nouveau purifiée et pompée dans les cuves de stockage. Les autres produits gazeux de réaction sont le monoxyde de carbone (CO) et une certaine quantité de tétrafluorure de silicium (SiF_4). Le premier produit peut être brûlé et utilisé comme source d'énergie pour le préchauffage du minerai de phosphate avant la réduction. Le deuxième est hydrolysé en acide silicique (H_2SiO_3) et en fluorure d'hydrogène (HF) dans la tour de refroidissement et finalement en un mélange de fluorosilicates. L'eau de la tour de refroidissement est réutilisée jusqu'à ce qu'elle soit saturée de ce dernier élément. Étant donné que l'eau contient une faible quantité de phosphore particulaire dissous (eau phosphoreuse), elle ne peut pas être évacuée dans l'environnement sans traitement adéquat.

Les autres sous-produits de la réduction sont le laitier à base de silicate de calcium et le ferrophosphore. Ce dernier est produit par la réduction des éléments à base de fer présents dans le minerai de phosphate, la silice et le coke. Cette matière contient de 20 p. 100 à 30 p. 100 en poids de phosphore et est utilisée dans la fabrication d'acier doux à haute résistance. Le silicate de calcium a déjà été utilisé comme amendement agricole ou comme remblais de chemin de fer, soufflé en laine de laitier, ou en d'autres sous-produits de laitier. De nos jours cependant, cette utilisation a beaucoup diminué en raison de la présence de petites quantités d'uranium et de produits de désintégration initialement présents dans le minerai de phosphate (Kirk-Othmer, 1981; CMI, 1980).

Le phosphore rouge est généralement produit par lots, bien que certaines méthodes de fabrication en continu aient été conçues. L'allotrope blanc est converti en phosphore rouge dans une cuve en acier ou en fonte d'une capacité d'environ 1 000 kg. Le phosphore liquide protégé

par une couche d'eau passe dans la cuve, qui est ensuite scellée. Celle-ci est chauffée graduellement pour éviter que le liquide surnageant ne bouille violemment, afin d'empêcher les soubresauts de la masse. La cuve est équipée d'un condenseur à reflux pour retenir le liquide.

La masse reste fluide jusqu'à ce qu'environ la moitié du liquide ait été convertie en allotrope rouge. La masse continue d'épaissir jusqu'à ce qu'il y ait solidification, alors que la teneur en phosphore rouge constitue environ 70 p. 100 du poids total. Le procédé de conversion est exothermique, l'apport de chaleur doit donc être attentivement contrôlé afin d'éviter une accélération de la réaction et l'éruption de la masse qui en résulterait. Les risques d'une telle éruption sont élevés lorsque la masse est à l'état semi-solide. Le chauffage final se fait à environ 400 ^{o}C pendant plusieurs heures.

On laisse ensuite la masse refroidir. Le phosphore rouge est séparé de la masse et récupéré tout en restant immergé dans l'eau. L'immersion est nécessaire, étant donné que des traces d'allotrope blanc non converti sont mélangées au rouge et qu'il peut y avoir inflammation au contact de l'air. Le produit est donc broyé à l'état humide, puis on le fait bouillir dans une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) qui élimine le phosphore blanc. Le produit est ensuite tamisé, lavé sur un filtre rotatif et séché sous vide. D'autres procédés comme les broyeurs à boulets chauffés et aussi un procédé faisant appel à une vis chauffée ont également été utilisés pour la conversion. Ces dernières méthodes éliminent la nécessité de séparer le phosphore rouge de la cuve à réaction. Le phosphore rouge ainsi produit peut être stabilisé en (*a*) le mettant en suspension dans une solution à 1 p. 100 en poids d'aluminate de sodium ($Na_2Al_2O_4$) et en aérant ensuite la boue qui en résulte pendant plusieurs heures, et (*b*) en précipitant de l'oxyde de magnésium (MgO) sur le phosphore rouge dans un rapport d'environ une partie pour cent parties de phosphore (Kirk-Othmer, 1981).

3.7 **Principales utilisations au Canada** (Corpus, 1982; CMI, 1980)

De toute la quantité de phosphore blanc fabriquée et importée en 1981 (56,5 kt), 34,5 p. 100 ont été utilisés au pays, et 65,5 p. 100 ont été exportés. La demande canadienne totale était de 19,5 kt en 1981, dont 95 p. 100 ont été utilisés pour produire de l'acide phosphorique de qualité technique et de qualité alimentaire (H_3PO_4), 3 p. 100 pour produire du phosphore rouge (P_x), 0,5 p. 100 pour produire du sesquisulfure de phosphore (P_4S_3), 1 p. 100 pour produire de la phosphine (PH_3) et 0,5 p. 100 pour divers produits.

3.8 **Principaux acheteurs au Canada** (Corpus, 1982)

Les principaux acheteurs de phosphore au Canada sont le Canada Metals à Toronto (Ontario), qui produit des bronzes de phosphore, et la Cyanamide Canada à Niagara Falls (Ontario) qui produit de la phosphine.

4 MANUTENTION DU PRODUIT ET COMPATIBILITÉ

4.1 Citernes et autres récipients d'expédition

4.1.1 Transport en vrac. – Le phosphore blanc est transporté à l'état liquide submergé dans l'eau dans des wagons-citernes et des véhicules-citernes routiers. Dans certains cas, il est transporté dans des fûts en acier de 0,114 m^3 (25 gal) par chemin de fer.

4.1.1.1 Wagons-citernes. – On emploie d'ordinaire pour le transport du phosphore blanc liquide les wagons-citernes 103W, 111A60F1 ou 111A60W1 (CTC/DOT) dont les spécifications sont données au tableau 2. Le modèle le plus couramment utilisé est le 111A60W1 (CTC, 1974; Erco, 1983).

Tableau 2
Spécifications CCT/DOT relatives aux wagons-citernes

Spécification	Description
111A60W1	Citerne en acier soudé par fusion, sans dôme. Isolée ou non isolée. Marge de remplissage minimale de 2 p. 100. Indicateur de niveau. Pression d'essai, 414 kPa (60 psi).
111A60F1	Citerne en acier soudé par fusion, sans dôme. Isolée ou non isolée. Marge de remplissage minimale de 2 p. 100. Indicateur de niveau. Pression d'essai, 414 kPa (60 psi).
103W	Citerne en acier soudé par fusion, avec dôme. Isolée ou non isolée. Usage général. Dôme 2 p. 100. Soupapes de sûreté réglées à 242 kPa (35 psi) ou évent de sûreté réglé à 414 kPa (60 psi). Organe de déchargement par le bas ou orifice de purge par le bas optionnels.

Remarque. – CCT: Commission canadienne des transports. DOT: Department of Transportation (U.S.A.)

La capacité d'un wagon-citerne 111A60W1 varie entre 75 700 l et 90 900 l. Le tableau 3 donne en détail les spécifications d'un wagon-citerne de classe 111A60W1 illustré à la figure 6. Les wagons-citernes sont munis de raccords de dôme, de serpentins de chauffage extérieurs et d'un calorifugeage d'une épaisseur minimale de 10 cm (4 po) (peut être réduit à 5 cm (2 po) sur les serpentins de chauffage extérieurs approuvés). Les wagons-citernes ne sont pas équipés d'un organe de déchargement par le bas, mais peuvent toutefois comporter un orifice de purge conforme. Le phosphore liquide doit être isolé avec une couverture de gaz inerte ou submergé dans l'eau, le niveau de l'eau montant jusque dans le dôme, mais ne dépassant pas plus de 50 p. 100 de la capacité du dôme. La température du phosphore au cours du chargement ne doit pas dépasser 60 °C (CTC, 1974).

Le phosphore liquide est chargé et déchargé par le haut du wagon-citerne à l'aide d'un système à circuit fermé. Le wagon-citerne est d'abord rempli d'eau. Avant le chargement, l'eau est chauffée à une température maximale de 60 °C et ensuite déplacée par le phosphore liquide. Pendant le déchargement, le procédé est inversé, c'est-à-dire que le phosphore liquide est déplacé par de l'eau chauffée. Dans tous les cas, que le wagon-citerne contienne du phosphore liquide et de l'eau ou seulement de l'eau, le niveau d'eau doit monter jusque dans le dôme sans dépasser 50 p. 100 de la capacité de ce dernier. Dans les deux cas, l'espace vide est rempli d'air. Un wagon-citerne rempli d'eau doit porter l'inscription «VIDE-EMPTY, SUJET À INFLAMMATION SPONTANÉE» avant de pouvoir faire le chemin du retour (Erco, 1983; CTC, 1974).

Tableau 3
Spécifications relatives aux wagons-citernes de classe 111A60W1
(TCM, 1979; CTC, 1974)

Description	Dimensions du wagon-citerne (gal imp.)		
	16 700	17 200	20 000
Structure			
Capacité nominale	75 700 l (16 700 gal)	78 000 l (17 200 gal)	90 900 l (20 000 gal)
Tare	33 900 kg (74 700 lb)	33 900 kg (74 700 lb)	38 900 kg (85 800 lb)
Masse brute	119 000 kg (263 000 lb)	83 500 kg (184 000 lb)	119 000 kg (263 000 lb)
Citerne			
Matériau	Acier	Acier	Acier
Épaisseur	11,1 mm (7/16 po)	11,1 mm (7/16 po)	11,1 mm (7/16 po)
Diamètre int.	2,60 m (102 po)	2,62 m (103 po)	2,74 m (108 po)
Pression d'essai	414 kPa (60 psi)	414 kPa (60 psi)	414 kPa (60 psi)
Pression de rupture	1 640 kPa (240 psi)	1 640 kPa (240 psi)	1 640 kPa (240 psi)
Dimensions approximatives			
Longueur avec organes d'attelage	17 m (57 pi)	17 m (57 pi)	18 m (60 pi)
Longueur avec pylônes de choc	16 m (53 pi)	16 m (53 pi)	17 m (57 pi)
Distance entre les pivots de bogie	13 m (42 pi)	13 m (42 pi)	14 m (45 pi)
Hauteur du plancher-caillebotis	4 m (12 pi)	4 m (12 pi)	4 m (12 pi)
Hauteur hors-tout	5 m (15 pi)	5 m (15 pi)	5 m (15 pi)
Largeur hors-tout (avec poignées)	3,2 m (127 po)	3,2 m (127 po)	3,2 m (127 po)
Longueur du caillebotis	2-3 m (8-10 pi)	2-3 m (8-10 pi)	2-3 m (8-10 pi)
Largeur du caillebotis	1,5-2 m (5-6 pi)	1,5-2 m (5-6 pi)	1,5-2 m (5-6 pi)
Déchargement par le haut			
Raccord de déchargement	51 mm (2 po)	51 mm (2 po)	51 mm (2 po)
Orifice de remplissage/ trou d'homme	203-356 mm (8-14 po)	203-356 mm (8-14 po)	203-356 mm (8-14 po)
Raccord d'arrivée d'air	25-51 mm (1-2 po)	25-51 mm (1-2 po)	25-51 mm (1-2 po)
Déchargement par le bas*			
Orifice de déchargement par le bas	102-152 mm (4-6 po)	102-152 mm (4-6 po)	102-152 mm (4-6 po)
Dispositifs de sécurité	Évent (disque brisable) ou soupape de sûreté		
Dôme	Dôme équipé pour le déchargement par le haut du phosphore		
Calorifugeage	Minimum de 51 mm (2 po) d'épaisseur sur les serpentins de chauffage extérieurs		

* Les wagons-citernes ne sont pas équipés d'organes de déchargement par le bas pour le phosphore; cependant, des dispositifs de purge peuvent être fixés, mais ces derniers doivent être d'abord approuvés.

4.1.1.2 **Véhicules-citernes routiers.** – Le transport du phosphore blanc liquide par véhicule-citerne routier ne fait actuellement pas l'objet d'une réglementation au Canada, mais la société Erco applique volontairement les règlements du transport ferroviaire lorsqu'ils sont

appropriés au transport routier et se base sur les spécifications MC 310, 311 ou 312 pour les véhicules-citernes routiers de TC/DOT, (voir tableau 4 pour de plus amples détails). Les procédés de chargement et de déchargement sont semblables à ceux des wagons-citernes (Erco, 1983).

Tableau 4
Spécification TC relative aux véhicules-citernes routiers

Spécification	Description
TC 312	Citerne en acier soudé bout à bout. Conception et construction conformes aux prescriptions du code ASME lorsque la pression de déchargement dépasse 103 kPa (15 psi). Jauge non requise. Dispositifs de déchargement par le haut ou par le bas. Au moins une soupape de décharge par compartiment. Un trou d'homme d'un diamètre minimal de 380 mm par compartiment. Orifice de purge par le bas optionnel.

Remarque. – TC: Transport Canada.

4.1.2 **Emballages.** – Le phosphore blanc, à sec ou submergé dans l'eau, est également transporté par wagons dans des récipients autorisés par la Commission canadienne des transports (CTC, 1974). Lorsque ces récipients sont entreposés sous l'eau, ils doivent être conformes aux spécifications 5A, 6A, 6B relatives aux fûts ou aux tonneaux en métal d'une capacité maximale de 0,114 m^3 (25 gal) ou aux spécifications 15A, 15B relatives au conditionnement dans des boîtes en bois contenant des récipients en métal scellés hermétiquement par soudage à l'intérieur d'autres récipients en métal également hermétiquement scellés par soudage. Il y a d'autres détails concernant ces deux dernières spécifications. Durant le chargement, le récipient est submergé dans de l'eau chauffée à une température maximale de 60 ^{o}C et est rempli de phosphore liquide jusqu'à un niveau donné. Une quantité suffisante d'eau doit être laissée au-dessus du liquide après que le phosphore se soit solidifié. Il se produit une certaine contraction accompagnée d'un rétrécissement à l'interface avec le métal lors du refroidissement.

Lorsqu'il est transporté à sec, le phosphore blanc doit être coulé, solidifié et transporté dans des récipients réglementaires 6A, 6B ou 6C [fûts ou tonneaux en métal d'une capacité maximale de 0,114 m^3 (25 gal)]. Le phosphore blanc transporté par service ferroviaire express doit être stocké sous l'eau dans des récipients réglementaires 15A ou 15B [boîtes de bois renfermant des récipients en métal scellés hermétiquement (soudés) dont la charge maximale est d'une livre chacun, et eux-mêmes enfermés dans des récipients de métal scellés hermétiquement avec couvercle vissé ou fermeture soudée]. Il existe d'autres détails concernant cette spécification.

Le phosphore rouge (amorphe) est transporté dans des tonneaux ou fûts réglementaires en métal 6A ou 6B (également 37A ou 37B), des récipients uniservice, pour un poids brut maximal de 72,57 kg (160 lb). Les boîtes de bois contenant des récipients en métal conformes aux spécifications 15A ou 15B peuvent également être utilisées. Ces récipients sont scellés hermétiquement et solidement fixés (CTC, 1974). Leur poids brut varie généralement de 72,57 kg à 217,7 kg (160 lb à 480 lb) (CTC, 1974) (spécification 6B). Le produit est emballé à sec (Gillelan, 1983). Les récipients approuvés pour le transport du phosphore sont énumérés au tableau 5. La masse nette transportée le plus fréquemment dans des fûts est de 45,4 kg et, dans ces cas, le poids du récipient est de 4,5 kg. Le phosphore élémentaire est généralement transporté dans des fûts d'une capacité de 114 l (masse nette de 182 kg) ou de 210 l (masse nette de 334 kg) (Stauffer MSDS, 1980).

Tableau 5
Fûts employés pour le phosphore et approuvés par Transport Canada*

Type de fût	Numéro de code	Description
• Phosphore rouge amorphe		
Fût en acier doux Martin	6A 6B	Fût avec dessus amovible et fermeture à vis ou à fixation solide
Boîtes en bois, clouées	15A 15B	Boîtes contenant des récipients métalliques bien fermés et solidement maintenus en place
Fût en feuilles d'acier doux Martin laminées à froid ou à chaud pour le corps et les fonds	37A 37B	Récipient uniservice, dessus amovible requis
• Phosphore blanc		
Fût en acier doux Martin	5A	Dessus amovible interdit; capacité maximale de 0,114 m^3 (25 gal); les joints du corps doivent être soudés, ceux des fonds et des rebords soudés ou assemblés par double agrafage, les brides de fermetures doivent être du type fileté ou maintenues par un dispositif fileté; des joints sont exigés pour éviter toute fuite. (Voir la figure 7)
	6A 6B 6C	Dessus amovible; capacité maximale de 0,114 m^3 (25 gal); les fermetures doivent être du type fileté ou maintenues à l'aide d'un dispositif extérieur de fermeture; des joints sont exigés pour éviter toute fuite
Boîtes en bois, clouées	15A 15B	Renferment des récipients métalliques hermétiquement scellés (soudés) introduits dans des récipients métalliques également scellés (soudés) hermétiquement

* Se référer aux spécifications de la Commission canadienne des transports en ce qui concerne le transport à sec du phosphore blanc notamment par chemin de fer.

4.2 Déchargement

4.2.1 Matériel et procédés de déchargement des wagons-citernes. – Étant donné que le phosphore est manipulé à l'état liquide durant le chargement et le déchargement, il est recommandé que les systèmes de manutention soient conçus de façon à maintenir sa température entre 50 et 60 °C.

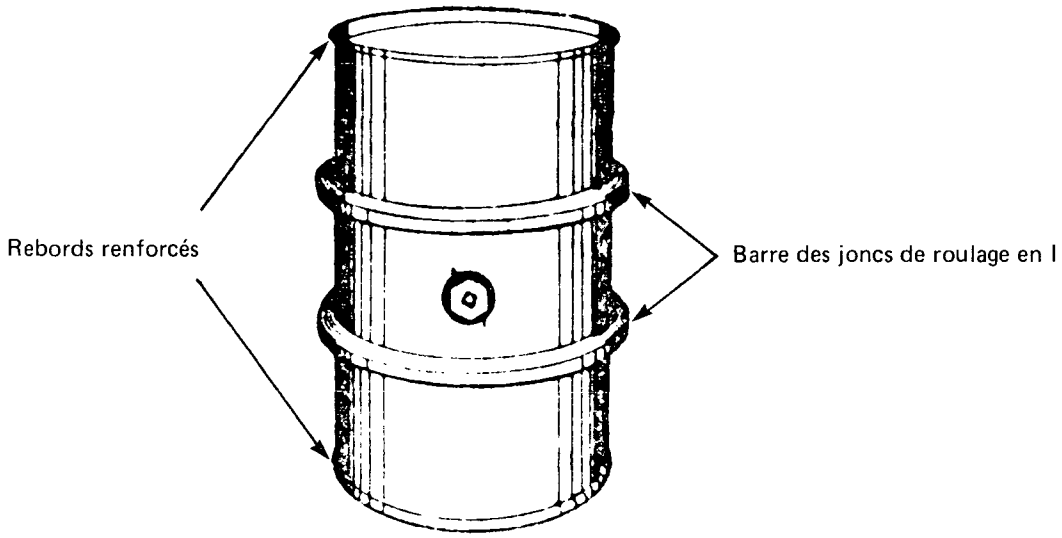
Avant de procéder au déchargement, il importe de prendre les précautions suivantes (Erco, 1983; MCA, 1976):

- le déchargement doit être effectué par du personnel compétent sous surveillance étroite (CTC, 1974);
- si le déchargement se fait la nuit, les dispositifs d'éclairage doivent être du type antidéflagrant;
- les postes de déchargement doivent être équipés de douches ou de bains d'urgence pour immerger le personnel en contact avec le phosphore blanc;
- le wagon-citerne doit être placé avec précision sur une voie de niveau;

Figure 7

PHOSPHORE — FÛT TYPIQUE DOT-5A

Fût en métal conçu pour le phosphore blanc



- les freins doivent être serrés et les roues calées, ou des brides de serrage installées (CTC, 1974);
- des dérailleurs doivent être placés sur la voie de déchargement, à environ une longueur de wagon du wagon-citerne à décharger, à moins que le wagon ne soit protégé par une aiguille fermée et verrouillée ou encore une barrière;
- le déchargement doit se faire dans des zones dont l'accès est limité au personnel, où il est affiché «Personnel autorisé seulement»;
- des affiches «ARRÊT – Wagon-citerne branché» ou «ARRÊT – Hommes au travail» doivent être placées sur la voie ou sur le wagon (CTC, 1974);
- l'équipement utilisé au cours du déchargement ne doit pas provoquer d'étincelles;
- le personnel travaillant au déchargement doit porter des vêtements de protection entièrement étanches et un appareil respiratoire autonome en cas d'urgence;
- il doit y avoir un quai de service offrant toutes les conditions de sécurité au point de déchargement.

Pour le déchargement, suivre les étapes suivantes:

- s'assurer que toute pression accumulée à l'intérieur de la citerne est relâchée et que le phosphore est entièrement fondu (brancher le système de chauffage externe au besoin);
- raccorder la conduite chauffée pour le déchargement au robinet de déchargement par le haut;

– raccorder la conduite de déchargement au système de déchargement en circuit fermé et commencer l'opération.

4.2.2 Matériel et procédés de déchargement des véhicules-citernes routiers. – En général, les procédés utilisés pour le déchargement du phosphore des wagons-citernes s'appliquent également au déchargement du phosphore des véhicules-citernes routiers.

– les roues doivent être entravées et un vérin de soutien doit être utilisé pour supporter la remorque lorsque le tracteur est retiré;
– le système de chauffage externe doit être mis en marche avant le déchargement afin de s'assurer que tout le phosphore est à l'état liquide.

4.2.3 Matériaux de fabrication des organes de déchargement et spécifications. – Les matériaux de fabrication des divers composants des organes de déchargement de même que les spécifications relatives à ces organes, dont il sera question dans la présente section, sont ceux généralement utilisés pour l'équipement de déchargement du phosphore blanc. Dans certains cas, d'autres matériaux peuvent être utilisés. Les éléments d'un système de déchargement typique sont notamment les conduites et les raccords, les raccords flexibles, les robinets et soupapes, les garnitures, les pompes et les citernes.

Les conduites et les raccords utilisés pour la manutention du phosphore liquide doivent être en acier inoxydable 316L. L'ensemble tubulaire doit être chauffé par de l'eau chaude circulant dans une chemise externe en acier au carbone. Il existe d'autres systèmes de chauffage externe des conduites comme par exemple les systèmes à l'électricité ou à la vapeur, mais ils doivent être conçus de façon à ne pas surchauffer le phosphore. Les conduites doivent s'auto-purger dans le réservoir d'accumulation, et il faut prévoir un lavage à l'eau chaude avant et après le déchargement du phosphore. Les organes de déchargement doivent être isolés, et le matériau isolant doit être recouvert d'une mince feuille de métal calibré pour réduire davantage les risques d'exposition aux fuites de phosphore (Erco, 1983).

Les joints des conduites doivent être soudés ou à brides. Les garnitures doivent être en amiante caoutchouté, en caoutchouc ou autres matériaux appropriés. Il est également recommandé que les joints à brides soient entourés d'une gaine de métal afin de protéger l'opérateur contre toute défectuosité du joint (Erco, 1983).

Seuls les robinets à boisseau sphérique à brides (de type «résistant aux incendies») en acier inoxydable 316 munies de coussinets en téflon sont recommandées (Erco, 1983).

Les pompes centrifuges et volumétriques sont toutes deux appropriées pour le transfert du phosphore liquide. La première doit être munie de joints mécaniques doubles lavés et pressurisés avec de l'eau chaude propre. La deuxième doit être munie de dispositifs appropriés à la pression limite (Erco, 1983).

Les réservoirs de stockage du phosphore blanc doivent être en béton ou en acier au carbone et reliés à l'air libre par des évents. Tous les ajutages doivent se trouver au-dessus du plus haut niveau atteint par le phosphore. Le phosphore est recouvert d'eau et le système doit être conçu de façon que le niveau de l'eau demeure constant. L'eau peut devenir acide, et il faut maintenir un pH minimal de 5,5. Les réservoirs en acier au carbone doivent être munis d'une bande en acier inoxydable à l'interface de l'eau et de l'air afin d'éviter la corrosion à cet endroit. Les réservoirs doivent être munis de serpentins de chauffage à l'eau chaude ou à la vapeur. Ils doivent être installés dans un bassin de retenue en béton ou en acier au carbone soudé; le bassin doit être suffisamment grand pour recevoir tout le contenu du ou des réservoirs en plus de l'eau de recouvrement et ne doit pas comporter d'orifices de décharge dans le fond ni sur les côtés. Un dispositif doit être prévu pour noyer le bassin en cas de fuite de phosphore (Erco, 1983).

Étant donné que seuls l'acier inoxydable 316, l'acier au carbone (80) et le béton sont recommandés avec le phosphore blanc liquide, le présent Enviroguide ne contient aucun tableau énumérant les matériaux de fabrication.

5 FUITE ET MIGRATION DU PRODUIT

5.1 Aperçu général

Le phosphore blanc est transporté à l'état liquide dans des wagons-citernes et des véhicules-citernes routiers, ainsi que dans des fûts en acier de 0,114 m^3 (25 gal) dans des wagons de marchandises. Les grosses citernes (wagons ou camions) sont remplies d'eau chaude déplacée par le phosphore liquide à l'aide d'un système à circuit fermé. La citerne est isolée et équipée de conduites de vapeur, mais elle n'est pas chauffée durant le transport. Étant donné que le phosphore blanc a une conductivité thermique relativement faible, il constitue un bon isolant qui demeure en grande partie liquide durant le transport. Une croûte peut se former aux interfaces du métal et de l'eau, particulièrement en hiver. Il a cependant été confirmé que durant le déchargement, le phosphore est déplacé par de l'eau chaude, avec en général, un chauffage d'appoint à la vapeur, lorsque le déchargement se fait en hiver. Cela indique que la solidification n'est généralement pas importante au cours du transport du phosphore blanc au Canada. Le phosphore blanc est recouvert d'eau, mais il reste de l'air dans le réservoir. De même, le phosphore blanc peut également être chargé sous de l'eau chaude dans des fûts en acier d'une capacité de 0,114 m^3. Le phosphore est recouvert d'eau, et il reste de l'air dans le fût. L'importance de la solidification dans le fût dépendra de la température extérieure et de la durée du transport; on s'attend généralement à ce que la solidification soit importante.

D'autre part, le phosphore rouge est transporté à sec dans des fûts en acier et quelquefois dans des petites boîtes de métal contenues dans une caisse de bois. Il est très peu probable qu'une grande quantité de phosphore rouge soit déversée lors d'un accident. Cependant, étant donné l'incertitude en ce qui a trait à sa toxicité pour l'homme et l'environnement, ce produit doit être toujours considéré comme présentant un risque pour la santé et l'environnement. Il peut s'enflammer, et sa combustion présente les mêmes problèmes que celle de l'allotrope blanc.

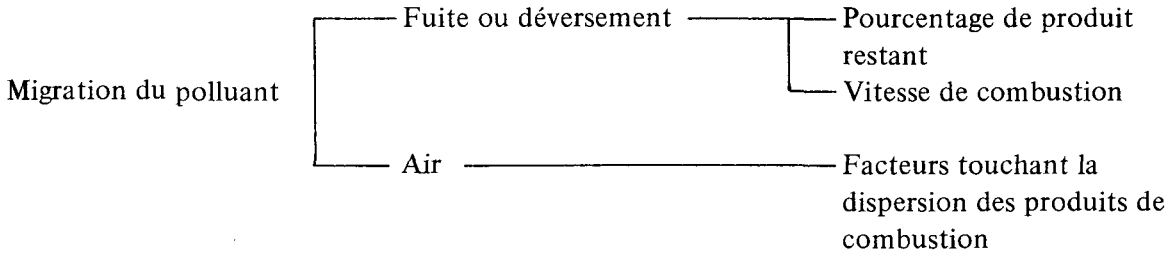
Lorsque du phosphore blanc liquide est déversé dans l'eau, il descend au fond et se solidifie. La partie du produit qui peut s'être enflammée entre le point de fuite et la surface de l'eau s'éteint d'elle-même. Lorsque le produit est déversé sur le sol ou sur de la glace, il ruisselle sur une certaine distance et se solidifie. Étant donné que l'allotrope blanc s'enflamme spontanément au contact de l'air, un déversement sur une surface solide sera accompagné d'un feu qui s'entretient, même au froid. Il se peut que la combustion d'une petite quantité déversée ne puisse s'entretenir elle-même dans des conditions de froid extrême et surtout lorsque le produit est déversé sur de la glace.

Bien que la toxicité de l'allotrope blanc puisse représenter un risque pour l'environnement, la migration du produit à l'état liquide vers la nappe phréatique est très peu probable. Il peut cependant migrer dans le sol en petites quantités dissoutes dans l'eau ou avec des produits chimiques dans lesquels il est soluble, qui peuvent être déversés au même endroit. L'eau polluée peut ainsi provenir des précipitations ou des mesures de lutte contre les incendies. Le risque de pollution des eaux souterraines est considéré comme étant très faible comparativement au risque de pollution des eaux de surface à la suite du ruissellement ou de l'introduction directe du phosphore dans un cours d'eau.

La dispersion de grandes quantités de phosphore blanc dans l'air est très peu probable dans des conditions normales parce qu'il s'enflamme spontanément au contact de l'air. Il peut cependant y avoir certains problèmes à la suite de la dispersion de ses produits d'oxydation, principalement le P_4O_{10} qui réagit rapidement avec l'humidité dans l'air, formant de l'acide phosphori-

que comme produit final. De son côté, le phosphore rouge peut être dispersé par le vent ou, lors d'un accident, par une déflagration d'une énergie insuffisante pour enflammer le produit. Une grande dispersion de petites quantités d'allotrope rouge ne présente pas de dangers importants pour l'environnement. Des déversements localisés de phosphore rouge peuvent facilement être récupérés par le personnel à l'aide de pelles ou autres moyens mécaniques.

Voici les facteurs pris en considération lors d'un déversement de phosphore blanc:



5.2 Nomogrammes relatifs aux fuites

Aucun nomogramme n'a été préparé dans le cas de fuite de phosphore blanc, étant donné qu'il n'aurait pas une grande utilité. Bien que le phosphore contenu dans un wagon-citerne soit principalement sous forme liquide, le débit de la fuite peut être modifié par un jet d'eau froide dirigé sur l'orifice. Cette façon de procéder fait non seulement éteindre le produit en feu mais favorise également la solidification du liquide, ce qui entraîne l'obturation de l'orifice. Cette méthode est moins efficace lorsque l'orifice est très grand, mais, dans ce cas, l'écoulement est tellement rapide qu'il serait vain de chercher à calculer le débit de fuite et le pourcentage de produit restant dans la citerne. Il serait également vain de chercher à estimer le diamètre équivalent de l'orifice par lequel le liquide s'écoule en raison de la visibilité réduite par la fumée dense provenant des produits de combustion et par les jets d'eau dirigés sur l'orifice, ainsi que sur le phosphore déversé. Il est donc recommandé d'appliquer de l'eau froide sur la fuite afin d'obturer l'orifice dans un wagon-citerne; il est également recommandé d'utiliser de l'eau pour éteindre le phosphore enflammé et disperser le nuage des produits de combustion.

Il est probablement possible de calculer la quantité de phosphore restant dans le wagon-citerne en inspectant le terrain où il y a eu déversement et en évaluant la quantité déversée. Un simple calcul arithmétique permettra de connaître la quantité approximative du produit qui reste dans le wagon-citerne endommagé. L'orifice peut être bouché temporairement en prenant toutes les précautions possibles pour que le feu ne reprenne pas à l'endroit de la fuite. Entre-temps, il faut avertir la compagnie de transport qui doit recommander les méthodes à suivre et qui entreprendra peut-être la récupération du phosphore qui reste dans le wagon-citerne. La quantité de phosphore liquide déversée dans l'eau ne peut pas être évaluée aussi simplement que sur le terrain. Si l'on a réussi à obturer l'orifice par solidification du phosphore, on peut présumer que le niveau du liquide restant dans la citerne se trouve quelque part entre le niveau initial (connu) et le haut de l'orifice. D'autres facteurs comme la durée de l'écoulement et un débit approximatif de fuite peuvent permettre de calculer avec une certaine précision le niveau réel du liquide. Quelle que soit la quantité exacte de phosphore blanc restant dans le wagon-citerne, il faut prendre toutes les précautions nécessaires.

5.3 Diffusion dans l'atmosphère

Il a déjà été établi que le phosphore élémentaire peut être émis dans l'air. Il est possible que la teneur en phosphore d'un espace clos atteigne un niveau de toxicité inquiétant, mais une diffusion sur une grande échelle à des teneurs importantes est très peu probable. Cependant, toutes les précautions doivent être prises lors de sa manipulation, et des analyseurs doivent être installés conformément aux directives normalisées. Dans des conditions normales, les mesures d'intervention doivent être principalement axées sur le confinement du produit déversé, l'extinction du produit enflammé, l'obturation de l'orifice, la surveillance du déplacement de la fumée des produits de combustion et le nettoyage.

Bien que le phosphore, blanc ou rouge, soit relativement non volatil, un déversement de phosphore blanc liquide ou solide pose un risque substantiel, étant donné qu'il s'enflamme spontanément au contact de l'air pour former un nuage de produits de combustion. Enflammé, le phosphore rouge forme les mêmes produits de combustion. Les paragraphes suivants portent donc seulement sur les produits de combustion.

Le principal produit de la combustion du phosphore blanc (ou rouge) est le pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}); le trioxyde de phosphore (P_4O_6) et probablement d'autres oxydes moins oxygénés peuvent être présents lorsqu'il y a peu d'air (oxygène). Les caractéristiques de certains oxydes moins oxygénés ont été établies plus ou moins complètement, tandis que les caractéristiques du trioxyde de phosphore, ainsi que sa structure, ses réactions chimiques et ses produits de décomposition, sont très bien connus. Il sera donc question ici du pentoxyde de phosphore qui est considéré comme étant le principal sinon le seul produit de combustion.

En raison de la nature de celui-ci, les modèles de diffusion atmosphérique des vapeurs décrits dans le *Manuel d'introduction Enviroguide* ne peuvent être employés tels quels pour délimiter la zone dangereuse ni du côté sous le vent, ni dans le sens transversal au vent. Le pentoxyde de phosphore qui se dégage du phosphore en combustion est une fumée blanche, composée de particules, et non une vapeur. La granulométrie des particules dans la fumée dégagée par le phosphore enflammé n'est pas connue. Ceci aggrave la situation car les oxydes présents, principalement le pentoxyde de phosphore, sont des agents desséchants très puissants qui réagissent avec l'humidité dans l'air pour former de l'acide phosphorique ou ses précurseurs. Cette réaction augmente donc la masse de fumée et la maintient opaque (Steubing, 1980). De plus, la fumée initiale a tendance à se déplacer à la verticale en raison de la chaleur intense qui se dégage du phosphore blanc en combustion.

Certaines des propriétés connues du trioxyde de phosphore doivent également être mentionnées, afin de familiariser le personnel d'intervention avec toutes les possibilités. Ce produit fond à 23,8 ^{o}C et bout à 175 ^{o}C. Il réagit violemment au contact de l'air (oxygène), par exemple lorsque du phosphore s'enflamme initialement dans un milieu pauvre en air et que le nuage de produits chauffés est ensuite exposé à une quantité illimitée d'air. Le produit de cette oxydation est très certainement du pentoxyde. Le trioxyde se décompose au-dessus de 210 ^{o}C en phosphore rouge et en P_4O_8. Cette réaction produit certainement du P_4O_{10} en présence d'oxygène. Dans l'eau froide, le trioxyde forme lentement de l'acide phosphoreux (H_3PO_3) qui n'est pas thermiquement stable. Sa décomposition produit de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et de la phosphine (PH_3). La réaction du trioxyde avec de l'eau chaude est violente et produit du phosphore rouge, de la phosphine et de l'acide phosphorique. Outre sa réactivité, le trioxyde est très toxique (Cotton, 1972; Merck, 1983; Sax, 1979).

Il est difficile de modéliser de façon précise la diffusion d'un nuage de produits de la combustion du phosphore, étant donné que la documentation ne contient aucune donnée précise sur les paramètres physiques et chimiques à ce sujet. Faute de données, il faut se servir d'hypothèses pour les paramètres suivants:

- Vitesse de diffusion (importance du déversement).
- Vitesse d'émission des produits de combustion.
- Poussée thermique du panache de particules émises.
- Vitesse de formation d'acide phosphorique et de ses précurseurs dans la fumée émise.
- Vitesse d'agglomération-sédimentation des composantes particulaires du panache.

Dans la plupart des cas, ces hypothèses ne sont que des estimations grossières et n'ont presque aucun rapport avec un déversement réel, c'est pourquoi aucun exemple de calcul n'est présenté.

5.4 Comportement dans l'eau

Déversé dans l'eau, le phosphore liquide coule et se solidifie. Une certaine quantité du produit se dissout. Au cours de ce processus, la masse liquide peut se défaire partiellement pour former de petits grumeaux et même une certaine quantité de phosphore blanc colloïdal. L'eau phosphorée qui contient à la fois du phosphore blanc dissous et colloïdal sera étudiée plus en détail dans la section 6.1.1. Étant donné la très faible solubilité du phosphore blanc dans l'eau, aucun nomogramme n'a été fait pour décrire son comportement dans l'eau.

5.5 Comportement dans la subsurface

Le phosphore blanc (solide ou liquide) et le phosphore rouge (solide) ne sont considérés ni l'un ni l'autre comme présentant un risque significatif de pollution des eaux souterraines. Déversé sur le sol à l'état liquide, le produit se solidifie, initialement à l'interface du sol et du phosphore liquide, avant que celui-ci n'ait vraiment le temps de migrer dans le sol. Dans la plupart des cas, on constate en même temps une oxydation à l'interface du phosphore et de l'air et la formation d'un épais nuage composé en grande partie de pentoxyde de phosphore. Une combustion semblable se produit toutes les fois que l'allotrope blanc est déversé. Le phosphore rouge, déversé sous forme de poudre, reste à l'état solide à moins d'être enflammé. Comme le phosphore rouge est insoluble dans l'eau, il ne présente aucun problème de migration dans le sol. D'autre part, comme l'allotrope blanc est très faiblement soluble dans l'eau, son déversement ne constitue pas un problème important lorsque des précautions appropriées sont prises. Il faut cependant remarquer que le phosphore liquide migre assez profondément lorsque la nature du sol s'y prête. Par exemple, le gravier, le ballast des chemins de fer ou tout autre matériau très poreux présentent des conditions particulièrement favorables à ce genre de pollution. On s'attend à ce que la zone de déversement, ainsi que le phosphore blanc intact et l'eau polluée, soient nettoyés en un court laps de temps. Il est donc très peu probable qu'il y ait une dissolution et un mouvement descendant importants suite à un déversement mettant en cause seulement du phosphore (blanc ou rouge) et de l'eau (provenant des équipements de lutte contre les incendies ou des précipitations). Il peut exister d'autres conditions qui modifient considérablement le scénario susmentionné, mais le présent Enviroguide n'étudie pas ces possibilités. Aucun nomogramme sur la migration dans le sol n'est présenté.

6 PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

6.1 Limites maximales admissibles

6.1.1 Qualité de l'eau

6.1.1.1 Information générale. – Comme nous l'avons déjà vu, le phosphore blanc est peu soluble dans l'eau, et le phosphore rouge est insoluble. Cependant, le comportement du premier en solution aqueuse est important, étant donné le grave impact qu'il peut avoir sur les systèmes aquatiques à des teneurs bien au-dessous de sa solubilité limite. Aucune donnée spécifique pour l'allotrope rouge n'a été trouvée. Le phosphore blanc entre dans le milieu aquatique sous forme d'eau phosphorée provenant de la fabrication et des récipients de stockage du phosphore sous l'eau ou d'un déversement dans l'eau ou sur le sol, ainsi que de l'eau utilisée pour éteindre l'incendie qui s'ensuit et pour recouvrir le phosphore résiduel. L'eau phosphorée contient du phosphore blanc dissous et colloïdal ainsi que de grosses particules en suspension. Les données provenant des usines de fabrication et de chargement des munitions indiquent que la majeure partie du phosphore blanc contenue dans l'eau phosphorée s'y trouve sous forme diffuse ou colloïdale plutôt que sous forme dissoute. Le mélange, qu'il soit dissous, diffus ou colloïdal, réagit avec l'oxygène dissout et l'hydroxyde pour former divers oxydes, des acides et de la phosphine. Lorsque ce mélange très concentré est en suspension dans l'eau, on n'y trouve que très peu, sinon aucun oxygène dissous. Les particules qui n'ont pas réagi se déposent au fond et peuvent ainsi être incorporées dans les sédiments aquatiques. Lorsqu'elles sont enfouies dans des sédiments anoxiques, ces particules restent stables pendant de longues périodes.

Les données sur la cinétique de la réaction et les produits de décomposition du phosphore blanc dans l'eau sont très vagues. La vitesse d'oxydation dans l'eau varie grandement et semble dépendre du pH, de la teneur en oxygène dissous, de la température, des ions métalliques et de l'importance de la diffusion des matières colloïdales ou en suspension lorsque le point de solubilité est dépassé. Les estimations de la demi-vie du phosphore blanc dans l'eau aérée varient de 51 mn à 30 ^{o}C pour une teneur initiale de 1 ppm dans l'eau distillée à 10 jours ou plus pour les suspensions aux teneurs plus fortes ou en présence de fer. En particulier, les demi-vies dans l'eau de mer et l'eau douce pour des teneurs initiales de 1 à 50 ppm à 0 ^{o}C ont été établies à respectivement 240 h et 150 h. Le principal facteur qui influe sur la vitesse de disparition du phosphore blanc semble être le fait qu'il soit en suspension ou dissous. À des teneurs inférieures à la limite de solubilité et dans le cas où la plus grande partie du produit est dissoute, il s'oxyde initialement dans l'eau aérée par un ordre de réaction à des teneurs inférieures à 0,01 ppm. Le produit continue à s'oxyder lentement pour atteindre des teneurs à l'équilibre de 0,04 à 0,10 ppb. D'autres résultats préliminaires indiquent cependant qu'à de faibles teneurs, le phosphore blanc s'oxyde rapidement jusqu'à une valeur inférieure à 0,01 ppb. La vitesse de disparition pour des suspensions plus concentrées est apparemment régie par les conditions de diffusion et par la protection du phosphore relativement à l'oxygène dissous. Il a été démontré que l'eau saline peut influer sur la vitesse de réaction. Les auteurs supposent que le sel coagule les particules colloïdales et les rend moins accessibles à l'oxygène.

Il semble que bien des facteurs influent sur la vitesse d'oxydation du phosphore blanc dans l'eau. Étant donné que cet Enviroguide n'a pas été conçu dans le but de présenter en détail les données sur ce sujet, le lecteur est prié de consulter l'ouvrage de référence principal pour obtenir quelques explications supplémentaires sur l'eau phosphorée (Sullivan, 1979).

Une explication sommaire des produits d'oxydation du phosphore blanc en milieu aqueux serait cependant utile à ce point. On suppose que le phosphore blanc présent en solution aqueuse peut s'oxyder en une seule étape ou réagir par étapes pour former plusieurs oxydes qui finissent par être convertis en phosphate sous forme d'acide phosphorique. Les composés intermédiaires possibles formés au cours de la conversion du P_4 en PO_4^{-3} sont:

Hypophosphite ($H_2PO_2^-$)
Hydrophosphite (HPO_3H^{-1})
Phosphite (HPO_3^{-2})
Pyrophosphate ($P_2O_7^{-4}$) (linéaire)
Tripolyphosphate ($P_3O_{10}^{-5}$) (linéaire)
Trimétaphosphate ($P_3O_9^{-3}$) (cyclique)
Tétramétaphosphate ($P_4O_{12}^{-4}$) (cyclique)
Hexamétaphosphate ($P_6O_{18}^{-6}$) (cyclique)
Phosphine (PH_3)

Une étude récente révèle que l'oxydation du phosphore blanc dans l'eau suit une série d'étapes et que le P_4O_{10} n'en est pas le produit primaire. Les principaux produits identifiés au cours de ces réactions étaient l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), l'acide phosphoreux (H_3PO_3) et l'acide orthophosphorique (H_3PO_4). Il semble qu'il y ait une réaction rapide pour former les oxydes moins oxydés du produit qui s'hydrolysent pour former des oxacides. Cependant, l'oxydation complète du produit en acide orthophosphorique est lente. De plus, le phosphore élémentaire peut réagir pour former de la phosphine (PH_3), particulièrement lorsque le pH est élevé. On suppose que ce dernier produit se perd dans l'atmosphère ou passe rapidement à un état d'oxydation supérieur, produisant une très faible quantité d'eau phosphorée. On peut donc tracer le diagramme suivant indiquant le comportement chimique du phosphore blanc dans l'eau:

$$P_4 \text{ en suspension (jusqu'à 100 ppm)} \xrightarrow{(a)} P_4 \text{ dissous (jusqu'à 3 ppm)}$$

$$2P_4 \xrightarrow{(b)} P_4O_2 \xrightarrow{6H_2O} 4H_3PO_2$$

$$+$$

$$2P_2O_3 \xrightarrow[(c)]{6H_2O} 4H_3PO_3$$

$$\xrightarrow[(d)]{6O_2} 8H_3PO_4$$

où a: mode de conversion contrôlé par la diffusion. La vitesse dépend de la granulométrie, de l'agitation et d'autres facteurs.
b: cinétique de premier ordre; k (log à base e) $\simeq$ 0,1 - 0,7 par heure pour la disparition du P_4 dans l'eau distillée.
c: hydrolyse très rapide pour former des oxacides.
d: oxydation lente pour former du phosphate (Sullivan, 1979).

6.1.2 Qualité de l'eau

6.1.2.1 Teneurs limites. – Les tests biologiques et les données sur le terrain indiquent des effets graves et chroniques sur le biote aquatique à des teneurs bien inférieures à 10 μg/l. Les règlements du gouvernement des États-Unis imposent une limite de 10 μg/l aux rejets de phosphore blanc dans la rivière Arkansas (de l'arsenal de Pine Bluff) (Sullivan, 1979). En ce qui a trait à l'eau de boisson, les limites recommandées sont de 0,1 ppm (OHM-TADS, 1981).

6.2 Toxicité pour les espèces aquatiques

6.2.1 Évaluation de la toxicité aux États-Unis. – La tolérance moyenne pour 96 heures (TLm 96) au phosphore blanc correspond à une teneur inférieure à 1 mg/l (RTECS, 1979). Aucune valeur n'a été déterminée pour le phosphore rouge.

Le résumé qui suit sur les mesures de toxicité a été tiré d'un ouvrage de Sullivan (1979). Étant donné que ce résumé ne contient pas toutes les données présentées dans l'ouvrage, le lecteur est prié de se référer à celui-ci ou aux travaux de recherche mêmes pour de plus amples renseignements. La documentation ne contenait que très peu de données, sinon aucune, pour le phosphore rouge.

Des études approfondies ont été réalisées en ce qui a trait aux effets toxiques du phosphore blanc sur la faune aquatique. Les poissons semblent être le groupe le plus sensible parmi les organismes aquatiques vivant en eau douce. Des tests biologiques de toxicité aiguë du phosphore blanc ont été effectués dans des conditions statiques et en continu avec des crapets arlequins et des barbues de rivière. Des tests en conditions statiques ont également été faits avec des truites arc-en-ciel, des têtes-de-boule et des gambusies. Des études sur les effets chroniques ont également été faites au cours d'essais avec des larves embryonnaires (oeufs et alevins) avec des barbues de rivière et des têtes-de-boule. Tous les tests biologiques de toxicité aiguë effectués en conditions statiques et en continu signalés par Bentley (1978) étaient basés sur des teneurs nominales en phosphore blanc, comme dans le cas de l'étude sur les oeufs et alevins de la tête-de-boule. Les tests biologiques sur les effets chroniques du phosphore blanc sur les têtes-de-boule ont été réalisés avec des teneurs mesurées, tout comme celles qui ont donné lieu aux résultats des tests biologiques de Pearson (1978). Le crapet arlequin qui a servi aux essais sur les effets des changements de température, de pH et de dureté de l'eau s'est avéré l'organisme le plus vulnérable aux effets de toxicité aiguë du phosphore blanc. Un faible pH (dureté élevée de l'eau) réduisait la vulnérabilité du crapet arlequin à ce produit. La durée d'exposition influait grandement sur la TL 50 pour les deux types de poissons qui ont subi des essais en conditions continues. Les valeurs liminaires de la TL 50 du crapet arlequin et de la barbue de rivière étaient respectivement de 5 à 17 fois inférieures à celles obtenues au cours des tests statiques basés sur la TL 50 pour 96 heures.

Les oeufs constituaient l'étape de vie la plus résistante dans des conditions d'essai statiques, mais leur vulnérabilité augmentait avec l'âge. Les alevins de 60 jours était le groupe d'âge le plus vulnérable avec des valeurs du test de TL 50 pour 96 heures semblables à celles des poissons adultes. Sullivan (1979) fournit de plus amples détails sur ces données.

Le phosphore blanc est très toxique pour les poissons euryhalins soumis à une plage de teneurs semblables à celles que subissent des formes d'eau douce. Les teneurs inopérantes pour les deux espèces testées étaient inférieures aux plus faibles teneurs d'essai. Les chercheurs ont donc conclu que les effets toxiques pour ces espèces dépendaient de la dose (en fonction du temps et de la teneur) plutôt que de la teneur seule (Sullivan, 1979). Plusieurs espèces marines ont également subi des tests. La morue s'est avérée à peu près aussi vulnérable que le crapet arlequin, l'espèce d'eau douce la plus vulnérable. Les teneurs inopérantes n'ont pas été définies pour ce poisson marin, étant donné que les plus faibles teneurs testées (1,89 μg/l) entraînaient des cas de mortalité (Sullivan, 1979).

Les espèces de poisson qui consomment du phosphore blanc lorsqu'ils se nourrissent de leurs proies présentaient des symptômes d'empoisonnement au phosphore sans contact direct avec les eaux polluées (NRCC, 1981).

La toxicité du phosphore blanc pour quatre espèces d'algues d'eau douce a également été étudiée. Les teneurs en chlorophylle *a* et le nombre de cellules ou de la densité optique par

rapport à des cultures témoins ont été utilisés pour mesurer la croissance dans des cultures exposées à des teneurs nominales de phosphore blanc variant de 7 à 670 μg/l. Le profil de croissance de chaque espèce est résumé dans la section 6.2.2.1. Les algues testées ne semblaient pas présenter de réactions constantes de croissance dues au phosphore blanc; les teneurs produisant des effets toxiques aigus (TE 50 et TL 50) ne sont donc pas indiquées. Les données recueillies suggèrent que les effets types de ce produit sur les procaryotes sont différents des effets sur les eucaryotes supérieurs. Les valeurs des réponses à une toxicité aiguë indiquent que les algues d'eau douce sont moins vulnérables au phosphore blanc que les poissons. La teneur inopérante sur *Navicula* se situait entre des teneurs nominales de 7 μg/l et 20 μg/l (Sullivan, 1979).

Des facteurs de bioconcentration de 22X et 23X ont été signalés pour les deux espèces marines *Fucus distichus* et *Fucus vesiculosus,* exposées à des teneurs mesurées en phosphore blanc de 15 + 9,0 μg/l pendant 48 heures en continu (Fletcher, 1971, dans Sullivan, 1979). Sept jours après leur transfert dans de l'eau de mer exempte de phosphore blanc, aucune teneur décelable en phosphore élémentaire (moins de 0,002 μg/l) n'a été décelée dans les tissus des organismes de ces deux espèces. Aucun effet toxique n'a été signalé chez ces algues pendant ou après l'exposition (Sullivan, 1979).

Les études de toxicité aiguë ont indiqué que le phosphore blanc est toxique pour les invertébrés d'eau douce. Des tests statiques de toxicité aiguë pour 48 heures ont été effectués avec trois espèces de macro-invertébrés et une espèce de zooplancton. De plus, des tests biologiques préliminaires en conditions statiques avec expositions de 48 et 96 heures au phosphore blanc ont été faits avec quatre autres macro-invertébrés. Tous ces organismes sont représentatifs du vaste éventail de formes d'invertébrés vivant dans des écosystèmes d'eau douce. En outre, des essais en conditions continues ont été faits afin de déterminer les valeurs liminaires de TE 50 chez les larves de *Daphnia* et de *Chironomus.* Ces données sont résumées dans la section 6.2.2.1. Les résultats globaux semblent indiquer que les invertébrés sont moins vulnérables que le poisson aux effets de toxicité aiguë du phosphore blanc. Des études sur les effets chroniques (Bentley, 1978, dans Sullivan, 1979) faites avec deux générations de *Daphnia magna* ont indiqué que le phosphore blanc n'avait aucun effet à des teneurs atteignant 6,9 μg/l. La teneur maximale admissible en substance toxique (TMAT*) pour cet organisme se situait entre 6,9 et 8,7 μg/l de phosphore élémentaire (Sullivan, 1979).

Certains résultats de tests biologiques faits avec deux espèces d'invertébrés marins figurent dans la section 6.2.2.3. Les teneurs létales liminaires chez l'espèce marine *Gammarus* étaient d'environ 1 000 fois supérieures à la teneur à laquelle a été exposée une forme d'eau douce de la même espèce. On a découvert que cet amphipode se remet très bien d'une exposition de courte durée à de fortes teneurs en phosphore blanc comme le montre le tableau suivant:

Teneur (μg/l)	Durée de l'exposition (h)	Pourcentage de récupération
8	3	100
17	1	90
40	1	20

* TMAT: teneur maximale admissible en substance toxique à laquelle est exposée une espèce sans qu'il y ait eu d'effet inhibiteur sur la survie, la croissance ou la reproduction. Cette teneur est basée sur les résultats d'un test de toxicité sur le cycle de vie. Les résultats d'un test de toxicité sur un cycle de vie total ou partiel ne peuvent pas donner une valeur unique mais plutôt des valeurs limites à l'intérieur desquelles doit se trouver la TMAT.

Dans le cas des homards, la toxicité semble cependant irréversible. La valeur liminaire de la TL 50 a été évaluée entre 20 et 40 µg/l. Cette dernière plage de valeurs provient d'une étude de la toxicité du phosphore blanc provenant de sédiments pollués. Des chercheurs ont signalé que la réaction des homards dépendait du produit, de la durée d'exposition et de la teneur. Il a également été démontré qu'une exposition sublétale du homard à ce produit chimique n'avait aucun effet sur la mue. En général, les invertébrés marins ne semblent pas aussi vulnérables à la toxicité du phosphore blanc que les poissons d'eau douce et les poissons marins (Sullivan, 1979).

6.2.2 Mesures de toxicité

6.2.2.1 Toxicité en eau douce (toxicité aiguë)

Teneur (mg/l)	Durée (h)	Espèce	Résultat	Caractéristiques du milieu d'essai	Source (dans Sullivan, 1979)
A. – Pour les poissons: essais en conditions statiques					
0,061	24	Truite arc-en-ciel	TL 50		Bentley, 1978
0,028	48	Truite arc-en-ciel	TL 50		Bentley, 1978
0,022	96	Truite arc-en-ciel	TL 50		Bentley, 1978
0,063	96	Gambusie	TL 50		Pearson, 1978
0,152	24	Barbue de rivière	TL 50		Bentley, 1978
0,087	48	Barbue de rivière	TL 50		Bentley, 1978
0,101	24	Tête-de-boule	TL 50		Bentley, 1978
0,036	48	Tête-de-boule	TL 50		Bentley, 1978
0,020	96	Tête-de-boule	TL 50		Bentley, 1978
> 0,560	24	Tête-de-boule (oeufs)	TL 50		Bentley, 1978
> 0,560	48	Tête-de-boule (oeufs)	TL 50		Bentley, 1978
> 0,560	96	Tête-de-boule (oeufs)	TL 50		Bentley, 1978
0,154	96	Tête-de-boule (alevins, une heure après l'éclosion)	TL 50		Bentley, 1978
0,074	96	Tête-de-boule (alevins, sept jours après l'éclosion)	TL 50		Bentley, 1978
0,021	96	Tête-de-boule (alevins, 30 jours après l'éclosion)	TL 50		Bentley, 1978
0,018	96	Tête-de-boule (alevins, 60 jours après l'éclosion)	TL 50		Bentley, 1978
0,027	24	Crapet arlequin	TL 50		Bentley, 1978
0,009	48	Crapet arlequin	TL 50		Bentley, 1978
0,029	96	Crapet arlequin	TL 50	Eau du robinet déchlorée, DT* = 50 - 60	Pearson, 1978
0,072	96	Crapet arlequin	TL 50	Eau du robinet déchlorée, DT = 50 - 60	Isom, 1960
0,006	96	Crapet arlequin	TL 50	Eau du robinet déchlorée, DT = 50 - 60	Bentley, 1978
0,025	163	Crapet arlequin	TL 50	Eau du robinet déchlorée, DT = 50 - 60	Bentley, 1978

Teneur (mg/l)	Durée (h)	Espèce	Résultat	Caractéristiques du milieu d'essai	Source (dans Sullivan, 1979)
0,005	96	Crapet arlequin	TL 50	T = 15 °C, pH = 7,0, DT = 35	Bentley, 1978
0,005	96	Crapet arlequin	TL 50	T = 20 °C, pH = 7,0, DT = 35	Bentley, 1978
0,002	96	Crapet arlequin	TL 50	T = 25 °C, pH = 7,0, DT = 35	Bentley, 1978
0,005	96	Crapet arlequin	TL 50	T = 20 °C, pH = 7,0, DT = 35	Bentley, 1978
0,004	96	Crapet arlequin	TL 50	T = 20 °C, pH = 7,0, DT = 100	Bentley, 1978
0,086	96	Crapet arlequin	TL 50	T = 20 °C, pH = 7,0, DT = 250	Bentley, 1978
0,069	96	Crapet arlequin	TL 50	T = 20 °C, pH = 6,0, DT = 35	Bentley, 1978
0,008	96	Crapet arlequin	TL 50	T = 20 °C, pH = 7,0, DT = 35	Bentley, 1978
0,004	96	Crapet arlequin	TL 50	T = 20 °C, pH = 8,0, DT = 35	Bentley, 1978
B. – Pour les poissons: essais en conditions continues					
> 0,003 2	24	Crapet arlequin	TL 50		Bentley, 1978
0,002 4	96	Crapet arlequin	TL 50		Bentley, 1978
0,002 4	96	Crapet arlequin	TL 50		Bentley, 1978
0,006	192	Crapet arlequin	TL 50	TL 50 liminaire	Bentley, 1978
> 0,019	24	Barbue de rivière	TL 50		Bentley, 1978
> 0,019	96	Barbue de rivière	TL 50		Bentley, 1978
0,004 2	624	Barbue de rivière	TL 50	TL 50 liminaire	Bentley, 1978
C. – Pour les invertébrés: essais en conditions statiques					
0,034	24	Cladocères *(Daphnia magna)*	TE 50		Bentley, 1978
0,030	48	Cladocères *(Daphnia magna)*	TE 50 TE 50		Bentley, 1978
0,038	48	Oligochètes	TE 50	Test préliminaire	Pearson, 1978
0,059 6	48	Crevettes (Mysidées)	TE 50		Pearson, 1978
0,032	96	Crevettes (Mysidées)	TE 50		Pearson, 1978
> 0,420 < 0,560	24	Amphipode	TE 50		Bentley, 1978
0,250	48	Amphipode	TE 50		Bentley, 1978

Teneur (mg/l)	Durée (h)	Espèce	Résultat	Caractéristiques du milieu d'essai	Source (dans Sullivan, 1979)
> 0,560	24	Isopode	TE 50		Bentley, 1978
> 0,560	48	Isopode	TE 50		Bentley, 1978
0,038	48	Moucheron	TE 50	Test préliminaire	Pearson, 1978
0,260	24	Moucheron *(Chironomus tentans)*	TE 50		Bentley, 1978
0,140	48	Moucheron *(Chironomus tentans)*	TE 50		Bentley, 1978
0,308	48	Moucheron *(Glyptotendipes sp.)*	TE 50	Test préliminaire	Pearson, 1978
D. – Pour les invertébrés: essais en conditions continues					
> 0,050	24	Cladocères *(Daphnia magna)*	TE 50		Bentley, 1978
> 0,050	48	Cladocères *(Daphnia magna)*	TE 50		Bentley, 1978
0,011	192	Cladocères *(Daphnia magna)*	TE 50	TE 50 liminaire	Bentley, 1978
> 0,240	24	Moucheron *(Chironomus tentans)*	TE 50		Bentley, 1978
0,111	48	Moucheron *(Chironomus tentans)*	TE 50		Bentley, 1978
0,020	120	Moucheron *(Chironomus tentans)*	TE 50		Bentley, 1978
E. – Pour les végétaux					
		Eucaryotes			
60 - 80 µg/l (réactions à des teneurs croissantes de P_4)**	24	*Navicula pelliculosa*	Inhibition	TE 50	Bentley, 1978
	48	*Navicula pelliculosa*	Inhibition	TE 50	Bentley, 1978
	96	*Navicula pelliculosa*	Inhibition	TE 50	Bentley, 1978
> 200 µg/l (réactions à des teneurs croissantes de P_4)**	24	*Selanostrum capricornutum*	Stimulation	TE 50	Bentley, 1978
	48	*Selanostrum capricornutum*	Inhibition	TE 50	Bentley, 1978
	96	*Selanostrum capricornutum*	Inhibition	TE 50	Bentley, 1978
		Procaryotes			
> 100 µg/l (réactions à des teneurs croissantes de P_4)**	24	*Microcystis aeruginosa*	Stimulation	TE 50	Bentley, 1978
	48	*Microcystis aeruginosa*	Stimulation	TE 50	Bentley, 1978
	96	*Microcystis aeruginosa*	Stimulation	TE 50	Bentley, 1978
> 100 µg/l (réactions à des teneurs croissantes de P_4)**	24	*Anabaena flos-aquae*	Stimulation	TE 50	Bentley, 1978
	48	*Anabaena flos-aquae*	Stimulation	TE 50	Bentley, 1978
	96	*Anabaena flos-aquae*	Stimulation	TE 50	Bentley, 1978

* DT: dureté totale, en milligrammes de $CaCO_3$ par litre.

** Mesurées par le nombre de cellules, par la densité optique ou par la teneur en chlorophylle *a* par rapport aux réactions d'organismes témoins dans un milieu sans P_4.

6.2.2.2 Toxicité pour les espèces euryhalines

P_4 blanc (mg/l)	Durée (h)	Espèce	Résultat	Caractéristiques du milieu d'essai	Source (dans Sullivan, 1979)
A. – Pour les poissons: essais de toxicité aiguë en conditions statiques					
0,018	Aucune donnée	Saumon de l'Atlantique	TL 50	Test biologique en eau de mer, TL 50 liminaire	Zitko, 1970
B. – Pour les poissons: essais de toxicité aiguë en conditions continues					
~ 0,002 6	96	Truite de ruisseau	TL 50	Test biologique en eau de mer	Fletcher, 1970
0,000 50	200	Truite de ruisseau	Temps de survie 50	Test biologique en eau de mer	Fletcher, 1970
~ 0,002 3	96	Saumon de l'Atlantique	TL 50	Test biologique en eau de mer	Fletcher et Hoyle, 1972
0,000 79	195	Saumon de l'Atlantique	Temps de survie 50	Test biologique en eau de mer	Fletcher et Hoyle, 1972
0,022 8	50,2	Saumon de l'Atlantique	Temps de survie 50	Test biologique en eau douce	Fletcher et Hoyle, 1972

6.2.2.3 Toxicité en eau salée

Teneur en P_4 blanc (mg/l)	Durée (h)	Espèce	Résultat	Caractéristiques du milieu d'essai	Source (dans Sullivan, 1979)
A. – Pour les poissons: essais de toxicité aiguë en conditions statiques					
~ 0,003 7	96	Hareng de l'Atlantique	TL 50		Zitko, 1970
B. – Pour les poissons: essais de toxicité aiguë en conditions continues					
0,014 4	48	Morue de l'Atlantique	TL 50	P_4 dissous	Maddock et Taylor, 1976
~ 0,002 5	96	Morue de l'Atlantique	TL 50		Fletcher et Hoyle, 1972
0,001 89	125	Morue de l'Atlantique	Temps de survie 50		Fletcher et Hoyle, 1972
0,100	3,6	Hareng de l'Atlantique	Temps de survie 50		Fletcher, 1972
0,090 0	85,2	Barbeau		Test biologique préliminaire	Fletcher, 1971
0,020 2	102	Barbeau	Temps de survie 50	Test biologique préliminaire	Fletcher, 1971
0,100 0	14	Achigan de mer	Temps de survie 50	Test biologique préliminaire	Fletcher, 1971
0,022 8	19	Achigan de mer	Temps de survie 50	Test biologique préliminaire	Fletcher, 1971
0,074 0	23	Achigan de mer	Temps de survie 50	Test biologique préliminaire	Fletcher, 1971
0,000 5	171	Achigan de mer	Temps de survie 50	Test biologique préliminaire	Fletcher, 1971
0,003 4	190	Achigan de mer	Temps de survie 50	Test biologique préliminaire	Fletcher, 1971

Teneur (mg/l)	Durée (h)	Espèce	Résultat	Caractéristiques du milieu d'essai	Source (dans Sullivan, 1979)
C. – Pour les invertébrés: essais de toxicité aiguë en conditions statiques					
> 3,000 < 4,000	24	Amphipode	TE 50	Test biologique préliminaire, TE 50 liminaire	Zitko, 1970
> 0,020 < 0,040	168	Homard d'Amérique	TE 50	TE 50 liminaire, P_4 libéré par des sédiments pollués	Zitko, 1970
D. – Pour les invertébrés: essais de toxicité aiguë en conditions continues					
0,023 0 ± 0,006 0	620	Homard d'Amérique	Temps de survie 50		Fletcher, 1971
~ 6,500	24	Amphipode	TE 50	TE 50 liminaire	Zitko, 1970

6.2.3 **Toxicités mesurées** (bioconcentration). – Le texte qui suit porte sur la bioconcentration du phosphore blanc et est tiré de Sullivan (1979). Le lecteur est donc prié de consulter cet ouvrage pour une analyse plus détaillée. D'autres références sont citées selon les besoins.

La teneur des tissus des organismes aquatiques en phosphore blanc a fait l'objet d'une importante documentation préparée par un grand nombre de chercheurs, principalement en ce qui a trait à la faune marine. Les doses létales dépendent grandement de la durée d'exposition. La mort différée mais inévitable des organismes exposés pendant de courtes périodes à de fortes teneurs ou encore pendant de longues périodes à de très faibles teneurs indique qu'il existe certains mécanismes de bioconcentration (Sullivan, 1979).

Il a été démontré que le foie des poissons (particulièrement l'huile de foie de morue) est l'organe qui accumule la plus grande quantité de phosphore. Les facteurs de bioconcentration dans cet organe varient de moins de 12 à 58 000. Cette dernière valeur peut cependant indiquer une exposition artificielle du poisson (morue) plutôt qu'un facteur réel de bioconcentration. La morue a néanmoins le facteur de bioconcentration par le foie le plus élevé. On suppose que ceci est dû à la teneur exceptionnellement élevée en lipides du foie de cette espèce de poisson. La bioconcentration dans les organes de différentes espèces de poissons semble reliée à leur teneur relative en lipides (Sullivan, 1979).

Il a été démontré que le phosphore blanc présent dans les tissus disparaît rapidement chez le poisson vivant après que celui-ci ait été retiré des eaux polluées. La demi-vie du phosphore blanc dans le saumon *(Salmo salar)* exposé à 1,6 mg/l pendant 40 minutes était évaluée à 54 mn à 1 h 1 mn 12 s pour le foie et 2 h 42 mn 36 s à 5 h 32 mn 24 s pour le contenu intestinal. Chez la morue *(Gadus morrhua),* la demi-vie a été évaluée à 4 h à 13 h dans le foie, à 4 h 42 mn dans les muscles et à 6 h 12 mn dans le sang. Les conditions d'exposition étaient les mêmes pour la morue et le saumon. Des teneurs en phosphore blanc semblaient atteindre un niveau relativement constant dans les tissus de la morue après 12 à 24 heures d'exposition à 8 μg/l (Sullivan, 1979).

Les macro-invertébrés marins ont survécu à une exposition au phosphore blanc dont la rétention dans les tissus correspondait à une teneur jusqu'à 42 fois supérieure à la teneur de l'eau (15 μg/l). Les données semblent indiquer un lien direct entre le facteur de bioconcentration et la teneur relative en lipides, étant donné que le bigorneau avait la plus forte teneur en lipides chez les mollusques. La répartition des teneurs en phosphore blanc des tissus dépend également

directement de la teneur en lipides des tissus chez les étoiles de mer et le homard. De plus, le phosphore blanc est excrété rapidement lorsque les organismes sont transférés dans de l'eau non polluée. La période d'élimination était de l'ordre de 7 jours chez les mollusques et crustacés et chez le homard (Sullivan, 1979).

En général, les teneurs en phosphore blanc des tissus des organismes aquatiques sont de 20 à 100 fois supérieures au niveau ambiant (plusieurs milliers de fois dans les tissus de foie de morue). Cette bioconcentration ne doit pas être considérée au même titre que celle qui entraîne la présence permanente des résidus de pesticides dans les tissus. Le phosphore blanc demeure cependant mobile, et par conséquent, sa teneur diminue rapidement lorsque l'organisme contaminé est transféré dans de l'eau propre (Sullivan, 1979).

6.2.3.1 Bioconcentration en eau douce

Teneur en P_4 blanc (mg/l)	Durée (jours)	Espèce	Facteur de bioconcentration dans les tissus			Remarques	Source (dans Sullivan, 1979)
			Muscle	Foie	Autres viscères		
A. – Chez les poissons: essais de bioconcentration							
0,046	0,67 (16 h)	Crapet arlequin	–	44	–	Analyse de tous les tissus de 16 poissons	Pearson, 1976
Aucune donnée	Aucune donnée	Malachigan d'eau douce	–	69	–	Échantillons prélevés sur le terrain, arsenal de Pine Bluff	Pearson, 1976
0,002 2 ± 0,000 31	1 - 7	Tête-de-boule	< 45 - 155	–	< 82 - 200 (y compris aussi les tissus du foie pour cette espèce)	–	Bentley, 1978
Aucune donnée	Aucune donnée	Barbue de rivière	–	44	–	Échantillons prélevés sur le terrain, arsenal de Pine Bluff	Pearson, 1976
0,001 8 ± 0,000 23	1 - 47	Barbue de rivière	(239) 50 - 106	< 12 - 67	44 - 106	La valeur unique de 239 provient des échantillons 78 et 394	Bentley, 1978
0,000 18 ± 0,00002	1 - 47	Barbue de rivière	31 - 94	Non décelé	< 27 - 100	Les teneurs dans les tissus étaient généralement à peine décelables	Bentley, 1978
B. – Chez les invertébrés: essais de bioconcentration							
Aucune donnée							
C. – Chez les végétaux: essais de bioconcentration							
Voir la section 6.2.2.1							

6.2.3.2 Bioconcentration chez les espèces euryhalines

Teneur en P_4 blanc (mg/l)	Durée	Espèce	Facteur de bioconcentration dans les tissus			Remarques	Source (dans Sullivan, 1979)
			Muscle	Foie	Autres viscères		
A. – Chez les poissons: essais de bioconcentration							
0,022 8 à 0,763	Jusqu'à la mort*, temps de survie 50 = 2 h à 50 h	Saumon de l'Atlantique *(Salmo Salar)*	24 - 48	26 - 91	257 - 658 (caecum pylorique)	Gardés en eau douce (15 poissons)	Fletcher, 1974
1,900	Jusqu'à la mort, temps de survie 50 = 2 h	Saumon de l'Atlantique *(Salmo Salar)*	12	27	29 (caecum pylorique) 56 (cervelle) 16** (sang)	Gardés en eau salée (95 poissons)	Fletcher, 1974
0,000 79 à 1,900	Jusqu'à la mort, temps de survie 50 = 2 h à 194 h	Saumon de l'Atlantique *(Salmo Salar)*	20	41	28***	Gardés en eau salée (95 poissons)	Fletcher, 1974
B. – Chez les invertébrés: essais de bioconcentration							
Aucun essai							
C. – Chez les végétaux: essais de bioconcentration							
Aucun essai							

* Aucune donnée individuelle. Temps de survie moyen signalé.

** Analyse du sang: facteur de bioconcentration de 40X chez les érythrocytes, de 5X dans le plasma.

*** Facteur moyen de bioconcentration dans les tissus du caecum pylorique, de l'oesophage, de l'intestin, des branchies et des reins.

6.2.3.3 Bioconcentration en eau salée

Teneur en P_4 blanc (mg/l)	Durée	Espèce	Facteur de bioconcentration dans les tissus			Remarques	Source (dans Sullivan, 1979)
			Muscle	Foie	Autres viscères		
A. – Chez les poissons: essais de bioconcentration							
0,001	0,67 j (16 h)	Morue de l'Atlantique *(Gadus morrhua)*	172 (rouge) 71	58 000 (huile) 20 000 (tout le foie)	– –	Source de P_4 trop diluée; les teneurs en P_4 dans les bassins témoins ne contenant aucun poisson ont atteint 20 à 30 µg/l.	Dyer, 1970

Teneur en P_4 blanc (mg/l)	Durée (jours)	Espèce	Facteur de bioconcentration dans les tissus			Remarques	Source (dans Sullivan, 1979)
			Muscle	Foie	Autres viscères		
0,021 à 0,083	0,67 j (16 h)	Morue de l'Atlantique *(Gadus morrhua)*	54 - 83 (rouge)	2 750-7 350 (huile)	–	La teneur en P_4 a été augmentée pour permettre une accumulation de P_4 dans les bassins d'essai.	Dyer, 1970
			9 - 26	883 - 2 000 (tout le foie)			
0,630	30 mn	Morue de l'Atlantique *(Gadus morrhua)*	1	68 (huile)	–	–	Dyer, 1970
			–	30 (tout le foie)	–		
0,001 89 à 5,780	Jusqu'à la mort*, temps de survie 50 = 1 h à 125 h	Morue de l'Atlantique *(Gadus morrhua)*	44	2 460	67**	Calculée d'après l'équation de régression de la teneur en P_4 des tissus avec une teneur de l'eau de r^2 = 0,794 à 0,956 pour les divers organes testés.	Fletcher, 1974
					103 (tout le poisson)		
0,004 4 à 0,029 (10,8)***	Jusqu'à la mort, temps de survie 50 = 17 h à 175 h	Morue de l'Atlantique *(Gadus morrhua)*	10 - 34****	115 - 281**** (2 314)***		P_4 dissous sans aucune matière colloïdale présente	Maddock et Taylor, 1976

* Aucune donnée individuelle. Temps de survie moyen signalé.

** Facteur moyen de bioconcentration pour les tissus du caecum pyrolique, la rate, les testicules, les ovaires, l'oesophage, les intestins et les bronches.

*** Une teneur de 10,8 µg/l a donné un facteur calculé de bioconcentration dans le foie de 2 314. Tous les autres facteurs de bioconcentration dans les tissus du foie variaient de 115 à 281 selon les études signalées.

**** Calculé à partir des données sur la teneur en P_4 des tissus.

Teneur moyenne en P_4 blanc (mg/l) (± écart type)	Durée (jour)	Espèce (nombre de spécimens testés)	Tissu	Facteur de bioconcentration testé
A. – Invertébrés: essais de bioconcentration (Fletcher, 1971, dans Sullivan, 1979)				
0,015 ± 0,009	2	Moule bleue (10) *(Mytilus edulis)*	Tout l'organisme (sans coquilles)	10

Teneur moyenne en P_4 blanc (mg/l) (± écart type)	Durée (jour)	Espèce (nombre de spécimens testés)	Tissu	Facteur de bioconcentration testé
0,015 ± 0,009	2	Mye (5) *(Mya arenaria)*	Tout l'organisme (sans coquilles)	23
0,015 ± 0,009	2	Bigorneau (10) *(Littorina littorea)*	Tout l'organisme (sans coquilles)	42
0,015 ± 0,009	2	Palourde (5) *(Arctica islandica)*	Tout l'organisme (sans coquilles)	17
0,015 ± 0,009	2	Étoile de mer (1) *(Asterias vulgaris)*	Tout l'organisme	27
			caecum pylorique	131
			Paroi du corps	12
			Fluide périoviscéral	< 1
0,015 + 0,009	2	Homard d'Amérique (5) *(Homarus americanus)*	Hépatopancréas	1 270
			Ovaire	267
			Muscle de la queue	34
			Muscle chélien	26
			Branchies	18
			Hémolymphes	5
0,023 + 0,007	Jusqu'à la mort (~ 25 j)	Homard d'Amérique *(Homarus americanus)*	Hépatopancréas	1 970
			Ovaire	412
			Muscle de la queue	31
			Muscle chélien	23
			Branchies	9
			Hémolymphes	4

6.2.4 Conclusions sur la toxicité. — Le phosphore blanc est l'une des substances inorganiques les plus toxiques connues. Une étude faite en 1978 attribuait l'effet biochimique toxique de ce produit à son fort pouvoir réducteur (Sullivan, 1979).

La grande vulnérabilité des eucaryotes par rapport aux procaryotes est probablement due à deux facteurs: (*a*) le phosphore blanc est soluble dans les lipides, et (*b*) le bon fonctionnement d'un eucaryote (dans la cellule d'un microorganisme comme une diatomée ou dans une cellule du foie d'un vertébré) dépend grandement de l'organisation spatiale et de la compartimentation des réactions biochimiques par les membranes de phospholipides du réticulum endoplasmique. Dans le premier cas, le phosphore blanc peut être localisé dans les systèmes de la membrane cytoplasmique ou dans les organelles de stockage des lipides. Lorsque le phosphore blanc est concentré dans le réticulum endoplasmique, il influe directement sur les réactions enzymatiques liées à la membrane. Étant donné que les procaryotes sont dotés d'une organisation intracellulaire beaucoup plus simple et qu'ils n'ont aucune membrane interne, on s'attendrait à ce qu'ils soient moins vulnérables aux effets perturbateurs de cette substance (Sullivan, 1979). D'autres travaux ont également indiqué qu'un empoisonnement aigu au phosphore blanc a des effets semblables à ceux des autres hépatotoxines, étant donné qu'il intervient au niveau de la synthèse des protéines sur le réticulum endoplasmique granulaire. D'autres données basées sur des études des effets du phosphore blanc sur des cellules de culture indiquent que cette substance influe fortement sur l'organisation intracellulaire et la synthèse des protéines liées à la membrane, mais seulement légèrement sur la respiration (Sullivan, 1979).

Chez les organismes aquatiques supérieurs, le phosphore blanc entre par les branchies (ou par le tractus intestinal), circule dans le sang et endommage tous les tissus avec lesquels il entre en contact. Les teneurs relatives des tissus, mesurées au cours d'études histologiques, dépendent probablement moins des effets du phosphore blanc que d'un mécanisme de protection des substances par absorption dans les lipides stockés. Les dommages causés à l'organisme semblent généralement reliés à la durée d'exposition multipliée par la teneur. Lorsque l'organisme est retiré du milieu d'exposition, l'oxydation rapide du phosphore blanc dans l'organisme est probablement la cause de sa disparition rapide. Cette oxydation entraîne d'autres dommages tissulaires, même lorsque l'organisme est retiré du milieu pollué (Sullivan, 1979).

Les effets bruts de l'intoxication aiguë et chronique par le phosphore blanc sont généralement reliés à l'hémolyse (intestins verts, jaunisse du foie et rougissement de la peau). L'effet primaire peut cependant être dû à d'autres facteurs. Les symptômes caractéristiques de l'intoxication par le phosphore blanc varient selon les diverses espèces de poissons (Sullivan, 1979).

6.3 Toxicité pour la vie animale

Dans les cas d'empoisonnement aigu des mammifères par le phosphore blanc, la mort rapide est due aux effets de choc et aux dommages causés au système cardiovasculaire. Lorsque la mort survient après quelques jours en raison de doses plus faibles, elle est généralement attribuée à des troubles du rein ou du foie et aux dommages causés à l'appareil digestif. Le phosphore blanc est supposé causer d'importants dommages au foie, aux reins, au système nerveux central et aux os longs. L'endommagement du foie se manifeste dans cet organe par une augmentation considérable du gras et une diminution du glycogène. Les dommages aux reins se manifestent par des changements dans le coefficient d'épuration de la créatinine exogène, du débit urinaire et des électrolytes du plasma. Les cellules des ganglions du système nerveux central présentent divers signes de changements pathologiques, notamment la désintégration granulaire des corps de Nissl, l'hyperchromatose et le rétrécissement nucléaire. Les cellules nerveuses des olives supérieures semblent être les plus vulnérables aux effets du phosphore blanc. Ce dernier semble agir principalement comme poison cellulaire, étant donné qu'il n'y a aucun indice de dommages causés à la gaine de myéline. Les os longs sont touchés par le phosphore blanc du fait de l'augmentation des trabéculés de la métaphyse, ce qui cause une zone de densité accrue visible aux rayons X. Il semble que la dose alimentaire seuil qui provoque une diminution ou un arrêt de la croissance chez le rat varie entre 0,003 et 0,07 mg de P_4/kg/d, soit 100 fois moins que la dose létale (7 mg/kg). L'homme semble être à peu près cinq fois plus vulnérable que le rat aux effets létaux du phosphore blanc (NRCC, 1981; Sullivan, 1979). Le phosphore rouge est généralement moins toxique que l'allotrope blanc. Il a cependant été démontré qu'il affecte le foie et les reins des animaux d'essai d'une façon semblable au phosphore blanc (Patty, 1981).

6.3.1 Toxicité pour les mammifères

Teneur en P_4 blanc (mg/kg)	Espèce	Effet	Source
160	Porc	DL min.; dose orale	RTECS, 1979
2	Chien	DL min.; dose sous-cutanée	RTECS, 1979
50	Chien	DL min.; dose orale	RTECS, 1979
10	Lapin	DL min.; dose sous-cutanée	RTECS, 1979

Teneur en P_4 blanc (mg/kg)	Espèce	Effet	Source
2	Chien	DL 100; dose sous-cutanée	OHM-TADS, 1981
2 - 12	Chien	Létal	NRCC, 1981
7	Lapin	DL min.; dose orale	OHM-TADS, 1981
12,5	Lapin	DL 100; dose sous-cutanée	OHM-TADS, 1981
4	Lapin	Létal	NRCC, 1981
0,5	Rat	DL 100; dose orale	OHM-TADS, 1981
7	Rat	Létal	NRCC, 1981
3,5	Souris	DL 100; dose orale	OHM-TADS, 1981
16	Souris	Létal	NRCC, 1981
200	Mammifère	DL min.; dose orale	RTECS, 1979
16	Humain	DT min.; dose orale	RTECS, 1979
1,4	Humain	DL min.; dose orale (létal)	RTECS, 1979 NRCC, 1981
2,6	Femme	DT min.; dose orale	RTECS, 1979

6.3.2 Toxicité pour les oiseaux. – Il y a très peu de données sur la toxicité pour les oiseaux. Les études faites sur les canards ont indiqué qu'il y avait certains effets sur les reins (nécrose) et le sang (dégénération des cellules rouges; un grand nombre de cellules juvéniles) lorsqu'une dose de 1 à 12 mg de phosphore blanc par kilogramme était placée dans le gosier (NRCC, 1981).

Teneur en P_4 blanc (mg/kg)	Durée (h)	Espèce	Résultat	Source
3	6 à 33	Canard	Létal; dose orale (résultat exprimé en DL 100 dans OHM-TADS, 1981)	Ducre, 1974

6.4 Devenir et effets à long terme

6.4.1 En eau douce. – Les conclusions tirées des études sur le terrain au sujet du devenir environnemental et des effets du phosphore blanc dans les écosystèmes d'eau douce proviennent d'un travail fait par l'Army Material Development and Readiness Command des États-Unis (Pine Bluff Arsenal, Arkansas) et Monsanto, Inc. (Columbia, Tennessee). Dans les eaux douces, le phosphore blanc semble être réparti entre les sédiments et la colonne d'eau. Le poisson réagit en quelques heures aux changements de teneur en phosphore blanc de l'eau; le produit augmente dans son foie par un facteur de 30 à 50. Le foie de poissons morts contenait du phosphore blanc à des teneurs variant de 2 000 à 8 000 μg/kg. Les poissons survivant à une forte teneur semblaient éliminer ce produit de leurs tissus pour atteindre un équilibre avec la teneur ambiante en phosphore blanc. Les plus fortes teneurs en phosphore blanc des nappes d'eau à l'étude étaient observées après les orages. Il semblerait donc que les orages entraînent une augmentation des teneurs en phosphore blanc, soit en augmentant l'apport d'autres sources voisines par déversement du trop-plein ou en remettant en suspension les sédiments riches en phosphore blanc, ou

les deux. Dans les sédiments aquatiques, la présence de 0,6 μg/kg en poids humide ne produisait pas d'effets observables dans une communauté benthique dominée par des larves de moucherons. Des teneurs des sédiments supérieures à 2 μg/kg (variant de 2 à 43,3 μg/kg) en poids humide modifiaient considérablement la structure de la communauté benthique (Sullivan, 1979).

6.4.2 En milieu marin. – Les conclusions relatives au milieu marin proviennent d'études faites par l'Office des recherches sur les pêcheries du Canada à Plancentia Bay (Terre-Neuve). Les données recueillies au cours de cette étude indiquent que des teneurs en phosphore blanc supérieures à 1 μg/l de l'eau ne persistent pas pendant des périodes appréciables. Les teneurs des sédiments sont cependant stables; ainsi, la remise en suspension du produit peut constituer une source permettant de maintenir la teneur des eaux surnageantes à 0,5 - 1 μg/l. Ces teneurs semblent toucher les populations de poisson et permettent une bioconcentration par un facteur de 10 à 40 dans la chair du hareng. Les teneurs des sédiments supérieures à 70 μg/kg et les teneurs de l'eau de l'ordre de 3 μg/l ont des répercussions sur la communauté des invertébrés qui se traduisent par une mortalité sélective. Aucune teneur et aucun rapport entre la dose et l'effet n'ont été établis pour les effets aigus du phosphore qui se sont traduits par la mort de poissons (1969) ou la disparition de *Littorina littorea* (bigorneau) à Long Harbour (Sullivan, 1979).

6.4.3 Demande théorique en oxygène (DTO). – La combustion totale du phosphore blanc dans l'air entraîne la formation de pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}). Les autres allotropes donnent ce même produit lorsqu'ils sont enflammés. Le phosphore blanc réagit également avec l'oxygène dissous dans l'eau jusqu'à ce que ses teneurs soient très faibles. Ensuite, ces faibles teneurs persistent longtemps. Les estimations de la demi-vie du phosphore blanc dans l'eau douce aérée varient de 51 mn à 30 °C pour une teneur initiale de 1 ppm dans l'eau distillée à 10 jours et plus pour les suspensions à plus fortes teneurs, et à 2 h à 10 °C pour une teneur de 2 μg/l dans l'eau de mer. Les particules enfouies dans des sédiments anoxiques sont stables pendant de longues périodes. Les eaux traitées d'une usine de phosphore contenant jusqu'à 1 p. 100 de phosphore blanc et évacuées directement à Long Harbour sont apparemment responsables des teneurs en oxygène dissous très faibles à nulles dans la couche d'eau, au-dessus des sédiments pollués (Sullivan, 1979; NRCC, 1981). La demande théorique en oxygène du phosphore blanc est de 1,29, selon l'équation suivante:

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

La section 6.1.1 donne une explication plus complète du processus d'oxydation en milieu aqueux.

Le phosphore rouge commercial est beaucoup plus stable que l'allotrope blanc; exposé à l'air, il réagit cependant lentement et de façon exothermique avec l'oxygène et la vapeur d'eau. Cette réaction entraîne quelquefois la combustion spontanée dans les grosses piles de stockage (Kirk-Othmer, 1981). Il n'y a aucune donnée sur son devenir à long terme dans l'eau.

6.4.4 Bioconcentration. – Il y a rétention de phosphore blanc dans le poisson vivant exposé à de l'eau contenant ce produit. De plus, les teneurs en phosphore blanc dans les tissus des poissons de laboratoire lors de leur mort semblaient varier directement avec la teneur en phosphore blanc de l'eau. Les teneurs en phosphore blanc dans les tissus des poissons diminuaient rapidement lorsque le poisson était retiré des eaux polluées, probablement en raison de l'oxydation

rapide du phosphore blanc dans l'organisme. La demi-vie globale du phosphore blanc dans les divers tissus des poissons a été établie comme suit:

État	Teneur en P_4	Température (°C)	Demi-vie approximative
Mort	1 à 5 mg/kg	Congelé	2 à 3 mois
Mort	< 700 µg/kg	Congelé	Stable
Vivant	1 à 100 mg/kg	5 - 10	1 à 6 heures

Il a également été démontré que les teneurs en phosphore blanc des divers tissus pouvaient être toxiques et même létales lorsque ces tissus sont mangés par des mammifères (y compris l'homme) ou d'autres poissons (NRCC, 1981; Sullivan, 1979). Ce transfert de phosphore blanc d'un organisme pollué à un autre ne peut être considéré comme une contamination de la chaîne alimentaire de la même façon que dans le cas des pesticides. Ce procédé de transfert ne sera certainement pas de longue durée dans la plupart des cas, étant donné la réactivité de cet élément. Le risque d'une contamination à long terme de la chaîne alimentaire par le phosphore blanc est considéré comme étant nul. Il n'existe aucune donnée au sujet du phosphore rouge.

6.4.5 Dégradation des matériaux par le sol. – Des expériences faites avec du phosphore blanc ont démontré que ce produit peut facilement s'échapper du sol sous forme de vapeurs non oxydées. Le pH du sol semble avoir très peu d'effet sur la quantité de phosphore blanc qui s'échappe ou sur l'abondance relative des oxydes par rapport à la forme élémentaire. La quantité du produit qui s'échappe semble dépendre plus de la profondeur de la source d'émission que du type de sol. Plus la source est profonde, moins il y a de vapeurs qui s'échappent du sol. Une plus grande quantité de vapeurs de phosphore élémentaire que d'oxydes sont mesurées dans l'atmosphère. De plus, la teneur en eau du sol a relativement peu d'effet sur la quantité de vapeurs libérées ou sur le rapport vapeur/oxydes. Il semble que la tendance des oxydes à s'échapper est considérablement moindre que celle de l'élément (Warwick, 1972). On peut donc raisonnablement conclure que toute pénétration importante de phosphore blanc liquide dans le sol à la suite d'un déversement entraîne une émission de vapeurs de phosphore blanc à partir du site du déversement à moins que le sol pollué soit complètement enlevé ou que le phosphore soit oxydé sur place. Une certaine oxydation dans le sol se fait naturellement, mais les expériences ont démontré que d'importantes quantités de phosphore non oxydé introduit dans le sol étaient libérées sous forme de vapeurs pendant plusieurs jours.

7 PROTECTION DE LA SANTÉ

Les effets toxiques de l'exposition au phosphore blanc des animaux de laboratoire et des êtres humains sont abondamment rapportés dans la documentation. Ce produit est l'une des substances inorganiques les plus nocives (Sullivan, 1979). Par contre, plusieurs auteurs reconnaissent que le phosphore rouge est relativement inoffensif, sauf s'il renferme du phosphore blanc sous forme d'impuretés. Aucun rapport, à notre connaissance, ne fait mention des effets nuisibles de l'allotrope rouge sur la santé, qu'ils soient de courte ou de longue durées (Patty, 1981; Wasti, 1978). Il n'existe aucune donnée épidémiologique sur le phosphore rouge (Wasti, 1978). Cependant, les données obtenues sur les animaux permettent de mieux comprendre la nature de la toxicité du phosphore rouge. La toxicité aiguë est caractérisée par une perte d'appétit et la mort. L'autopsie révèle une dégénérescence graisseuse importante du foie et des reins, une leucopénie, une diminution des cellules rouges, une hyperplasie de la rate et des organes génitaux et une dégénérescence des tissus nerveux. La toxicité chronique est caractérisée par une néphrite parenchymateuse ou interstitielle, l'induction d'alopécie et la desquamation. Les données de ces expériences donnent un certain aperçu des effets nocifs du phosphore rouge, mais ces informations sont incomplètes et ne permettent pas de faire une évaluation appropriée. Il n'existe aucune donnée sur l'absorption, la répartition, le métabolisme ou l'excrétion du phosphore rouge chez les êtres humains. Aucune étude n'a été signalée dans la documentation en ce qui a trait aux effets carcinogènes, mutagènes ou tératogènes possibles du phosphore rouge (Wasti, 1978).

Le phosphore blanc est un poison systémique puissant. Il est absorbé par la peau, par ingestion ou par les voies respiratoires. Une grave intoxication suit généralement l'ingestion orale d'un poison à cafard contenant 1 à 4 p. 100 de phosphore blanc. La dose létale (pour voie orale) chez les adultes de l'espèce humaine est d'environ 60 mg (1 mg par kilogramme du poids corporel), mais une dose de seulement 15 mg (0,2 mg par kilogramme du poids corporel) peut produire des symptômes d'intoxication. Les boissons alcooliques ont tendance à faciliter l'absorption de ce poison et rendent vraisemblablement fatale la fin de la phase toxique aiguë. Le contact cutané avec le phosphore blanc produit des brûlures graves et douloureuses, ainsi que la destruction des tissus sous-jacents. Il est probable que l'absorption soit favorisée par la zone brûlée. L'inhalation de vapeurs de phosphore blanc a produit des cas de trachéo-bronchite et une hypertrophie du foie. La principale caractéristique de la toxicité chronique du phosphore blanc est l'altération des os, principalement ceux de la mâchoire. Les os deviennent fragiles, il y a ossification des centres osseux en croissance et hypertrophie des épiphyses. Ce poison a également des effets sur le sang et l'urine. On n'a observé aucun effet sur le foie et le système nerveux central lors d'un empoisonnement chronique au phosphore blanc. Rien n'indique que des cancers peuvent être induits par le phosphore blanc chez les êtres humains, et aucune étude ne définit le potentiel mutagène ou tératogène de cette substance. Le phosphore blanc est métabolisé en phosphate dans le corps de l'homme ou de l'animal. Le ou les sites de ce phénomène d'oxydation n'ont pas encore été étudiés (Wasti, 1978).

D'autres sections du présent Enviroguide traitent de l'oxydation du phosphore (blanc et rouge). Les fumées produites lors de la combustion d'un de ces allotropes possèdent des caractéristiques presque identiques (Steubing, 1980; Wasti, 1978). Le principal produit de combustion est le pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}) et leurs produits d'hydrolyse. En général, une teneur de 1 000 mg/m^3 de l'air est intolérable pour l'homme, tandis que la teneur minimale provoquant une irritation est d'environ 700 mg/m^3. Les symptômes d'une exposition au phosphore sont des troubles respiratoires, des écoulements nasaux, la toux ainsi que des lésions et irritations de la gorge. La présente section décrit également les symptômes de toxicité observés au cours d'expériences.

Les données toxicologiques résumées dans cette section sont extraites de sources dignes de confiance. À moins d'indications contraires, elles portent sur des expositions au phosphore blanc. Il est à noter que certaines données valent pour des expositions de longue durée à de faibles teneurs en phosphore de sorte qu'elles ne s'appliquent pas nécessairement dans les cas de déversements. Lorsque jugé nécessaire, l'interprétation des données relatives à l'homme est étayée par les données sur des expositions de courte et de longue durées recueillies pour des espèces animales.

7.1 Normes d'exposition recommandées

Les normes d'exposition recommandées pour le phosphore blanc sont fondées sur ses effets toxiques aigus et non sur ses effets chroniques, car les conditions qui les entraînent ont été éliminées pour la plupart. Les directives des provinces au Canada sont généralement semblables à celles qui sont élaborées par l'ACGIH aux États-Unis, sauf indication contraire. La TLV® de 0,1 mg/m^3 est probablement suffisamment basse pour prévenir un empoisonnement aigu, mais cette teneur limite ne garantit pas une bonne marge de sûreté vis-à-vis les effets nuisibles (Doc. TLV, 1981). Aucune norme n'a été établie pour le phosphore rouge (Patty, 1981; Wasti, 1978).

Directive (temps)	Origine	Teneur admissible	Source
	Moyenne pondérée en fonction du temps		
TLV® (8 h)	ACGIH	0,1 mg/m^3	TLV, 1983
PEL (8 h)	OSHA	0,1 mg/m^3	NIOSH/OSHA, 1981
Aucune norme n'a été établie pour la poussière de phosphore rouge dans l'air			Patty, 1981; Wasti, 1978
	Limites d'exposition de courte durée		
STEL (15 mn)	ACGIH	0,3 mg/m^3	TLV, 1983
STEL (10 mn)	NIOSH	1,5 ppm	AAR, 1981
	Autres limites d'exposition pour l'homme		
IDLH	Aucune donnée		

7.1.2 Indice de toxicité par inhalation. – L'indice de toxicité par inhalation (I.T.I.) représente une mesure de la capacité d'une substance à produire un effet nocif à la suite d'une inhalation. On le calcule de la façon suivante:

I.T.I. = 1 315,12 x (tension de vapeur en mm de Hg/TLV®en ppm)

Pour le phosphore blanc, on obtient:

$$\text{I.T.I. à } 20\ ^{o}\text{C} = 1\,315{,}12 \times \frac{0{,}026 \text{ mm de Hg}}{0{,}019\,4 \text{ ppm}} = 1{,}76 \times 10^3$$

L'I.T.I. étant une mesure de la toxicité des vapeurs, il ne peut en aucun cas servir à calculer la toxicité des poussières, des matières solides et des aérosols. Il n'y a donc pas d'I.T.I. pour les fumées de combustion.

7.2 Données sur les propriétés irritantes

7.2.1 Contact avec la peau

Exposition (teneur et durée)	Effets	Source
• CHEZ L'HOMME		
Mâle de 25 ans; une grenade au phosphore blanc a explosé à ses pieds au Vietnam	Corps brûlé à 29 p. 100, urine foncée, sclérotique devenue ictérique, hématocrite et hémoglobine moins abondantes. L'urine ne contenait que quelques cellules rouges, et il n'y avait aucun cylindre hématique. Calcium sérique moins abondant, et teneur en bilirubine plus élevée. Teneur en azote de l'urée dans le sang plus élevée et albumine sérique plus faible. Le patient s'est rétabli	Wasti, 1978
Mâle de 46 ans; mode de contact avec le phosphore blanc non précisé	Corps brûlé à 12,5 p. 100; les effets sur le sang et les reins ont persisté malgré un parage d'urgence, le nettoyage des blessures et l'administration prompte de fluide intraveineux. On a pratiqué une hémodialyse. On a signalé une hyperphosphatémie. Le patient a été guéri	Wasti, 1978
Femme de 38 ans; elle a essayé d'éteindre un feu au cours de la Seconde guerre mondiale	Brûlures aux pieds et aux jambes. Les radiographies des pieds ont révélé une nécrose osseuse produite par le phosphore, particulièrement au niveau des métatarses et des phalanges et certaines traces observables de réaction périostique dans les deux jambes	Wasti, 1978
• CHEZ L'ANIMAL		
Lapin; solution de 0,1 p. 100 de phosphore blanc dans de l'huile d'arachide, volume appliqué et durée non précisés.	Aucune irritation cutanée primaire observée	Wasti, 1978
Lapin blanc de Nouvelle-Zélande; 130 animaux, poids d'environ 3,5 kg chacun. Dix grammes de phosphore blanc sur une zone de 7,5 cm du dos, durée 1 minute, résidus enlevés	Superficie de la brûlure: 10 à 20 p. 100 de toute la surface du corps. Groupe I: 40 lapins ont reçu un traitement sur toute la superficie touchée une heure après les brûlures; 90 lapins n'ont reçu aucun traitement. Quatre-vingt-quatre des 130 lapins sont morts, dont 75 dans les 3 jours suivant les brûlures. Il n'y a eu aucune différence de taux de mortalité entre les divers sous-groupes. Le calcium sérique était réduit. Le taux de phosphore était élevé chez les animaux qui sont morts. Groupe II: les animaux n'ont reçu aucun traitement après les brûlures. Dix-sept des 24 lapins sont morts. Des effets semblables pour ce qui est du calcium et du phosphore ont été observés	Wasti, 1978
Cobaye; phosphore blanc, injections sous-cutanées de 1 mg/kg du poids corporel à intervalles de 3 à 5 jours (total de 7-11 mg)	Augmentation du nombre des monocytes en circulation	Wasti, 1978
Non précisées	Les dommages causés au foie et au rein proviennent probablement d'une application dermique	Patty, 1981

7.2.2 Contact avec les yeux

Exposition (teneur et durée)	Effets	Source
• CHEZ L'HOMME		
Non précisées	Les fumées de phosphore blanc peuvent causer une grave irritation oculaire accompagnée de blépharospasme, de photophobie et de larmoiements. Les particules exercent un effet corrosif et causent de graves lésions. La cornée a été rendue opaque, mais une vascularisation interstitielle et une épisclérite se sont développées. L'inflammation a été récurrente pendant plusieurs années, mais le sujet a conservé une bonne vision	TDB (on-line), 1981
Mâle, âge inconnu, en contact avec du phosphore blanc déversé	Vingt minutes après l'accident, il y avait des points fumants sur la peau du visage et du cou. La fumée émanait des sacs conjonctivaux. Les particules de phosphore blanc étaient encastrées dans les conjonctives bulbaires et tarsiennes des yeux. Un faible blépharospasme s'est développé, mais il a disparu en moins de 30 minutes. Le patient a recouvré une vision de 20/20, 12 heures après l'accident.	Wasti, 1978

7.3 Seuil de perception des caractères organoleptiques

7.3.1 **Odeur.** – La documentation consultée ne fait aucune mention particulière des caractères organoleptiques du phosphore blanc. Les termes généralement utilisés (par exemple, doux, caractéristique phosphorée, semblable à l'ail) décrivent l'odeur des produits de combustion et possiblement celle de la phosphine. L'allotrope rouge est inodore.

7.3.2 **Goût.** – Aucune donnée n'a été trouvée.

7.4 Études de toxicité à long terme

7.4.1 **Inhalation.** – Il est à remarquer que le phosphore blanc s'enflamme généralement au contact de l'air et forme une fumée blanche dense composée principalement de pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}) et de produits de l'hydrolyse. Il y a danger d'asphyxie dans des endroits confinés où l'oxygène est consommé par la combustion (Sax, 1979). Il est rare qu'une intoxication aiguë due à l'inhalation de phosphore blanc soit signalée; cependant, un cas récent présentait les symptômes suivants: faiblesse, malaises, maux de tête, vertiges, trachéobronchite, hypertrophie et sensibilité du foie (Wasti, 1978).

Exposition (teneur et durée)	Effets	Source
A. Exposition de courte durée		
• CHEZ L'HOMME		
(5 hommes) 35 mg/m^3 de phosphore blanc et 220 mg/m^3 de P_4O_{10} pendant 2 à 6 heures	Faiblesse, malaises, maux de tête, vertiges, trachéobronchite, hypertrophie et sensibilité du foie	Wasti, 1978

Exposition (teneur et durée)	Effets	Source
Plus de 400 mg/m^3 de phosphore blanc ou de produits de combustion pendant 10 à 15 minutes	Signes d'irritation des voies respiratoires	Patty, 1981
Teneur et durée non précisées (probablement des produits de combustion)	Irritation des tissus pulmonaires avec oedème pulmonaire aigu résultant	USDHEW, 1977
Teneur et durée non précisées (probablement des vapeurs)	Peut causer une photophobie avec myosis, dilatation des pupilles, hémorragie rétinienne, congestion des vaisseaux sanguins et plus rarement, une névrite optique	
• ESPÈCE NON PRÉCISÉE		
Probablement humaine (vapeur ou fumées de phosphore blanc, contenant généralement du pentoxyde de phosphore, 0,035 mg/l)	Peut provoquer une irritation des voies respiratoires	Patty, 1981
• CHEZ LA SOURIS		
500 mg/m^3 pendant 10 minutes	TL min.	Wasti, 1978
• CHEZ LE LAPIN		
150-160 mg/m^3, 30 mn/j pendant 60 jours	Diminution de la numération de l'hémoglobine et des érythrocytes	Wasti, 1978
B. Exposition de longue durée		
• CHEZ L'HOMME		
Ouvrier allumettier de 35 ans; durée non précisée	Douleurs à la mâchoire, lésion ulcérée le long de la mâchoire, nécrose osseuse des maxillaires	Wasti, 1978
Homme de 35 ans qui a emballé du phosphore blanc pendant 13 ans; teneur non précisée	Nécrose des maxillaires	Wasti, 1978
Homme de 44 ans, préposé pendant 10 ans à des condenseurs de phosphore blanc; teneur non précisée	Nécrose des maxillaires inférieur et supérieur	Wasti, 1978
Homme de 45 ans qui a travaillé pendant 23 ans au même endroit que le précédent; teneur non précisée	Nécrose du maxillaire supérieur, côté droit	Wasti, 1978
Homme de 23 ans qui a ravaillé pendant 5 mois à souder des récipients contenant du phosphore blanc	Salivation abondante, aucune nécrose osseuse probablement en raison de la brièveté de l'exposition	Wasti, 1978

Remarque. – Il a été noté dans une étude qu'une salivation abondante, une stomatite ulcéreuse et la détérioration rapide des dents chez les travailleurs des usines de phosphore peuvent permettre de déceler une intoxication chronique au phosphore. D'autres symptômes pathognomoniques de la périostite et de la nécrose osseuse naissante des maxillaires sont caractérisés par des taches rouge sombre sur la muqueuse buccale (Wasti, 1978).

7.4.2 Ingestion

Exposition (teneur et durée)	Effets	Source
A. Exposition de courte durée		
• CHEZ L'HOMME		
16 mg/kg (par voie orale)	DT min.	RTECS, 1979
0,2 mg/kg du poids corporel (par voie orale)	Des effets toxiques peuvent apparaître	Wasti, 1978
2 600 µg/kg (par voie orale)	DT min. (chez la femme)	RTECS, 1979
1 400 µg/kg (par voie orale)	DL min.	RTECS, 1979
1 mg/kg du poids corporel (par voie orale)	Dose orale létale	Patty, 1981; Wasti, 1978
4 412 µg/kg (phosphore rouge)	DL min.	RTECS, 1979
Non précisées	Après quelques heures, des nausées, des vomissements et des douleurs abdominales peuvent se produire. Le malade peut surmonter ces premiers troubles après 24 à 36 heures mais, après un intervalle de rémission de quelques heures ou de quelques jours, les mêmes symptômes peuvent réapparaître, accompagnés d'une gastro-entérite et d'un jaunissement de la peau et il peut mourir	NIOSH/OSHA, 1981
Teneur non précisée (doses toxiques)	En deux étapes. La première étape peut comprendre des nausées, des vomissements et des éructations dans les 30 minutes suivant l'ingestion. Le malade peut mourir d'un collapsus cardio-vasculaire dans les 12 heures suivant l'ingestion. Une période de rémission donnant une impression de guérison peut suivre et durer 2 jours. La deuxième étape est caractérisée par des maux gastro-intestinaux, des troubles hépatiques, rénaux et cardio-vasculaires, une jaunisse, un oedème qui prend le godet, une oligurie, une fréquence du pouls élevée et une hypotension artérielle	Patty, 1981; Wasti, 1978
Une femme de 31 ans ayant ingéré 0,19 g phosphore blanc dans 8 g de poison à rat (2,7 mg/kg du poids corporel)	Graves douleurs épigastriques, nausées et vomissements. Le malade a refusé les traitements médicaux d'urgence. Les symptômes ont disparu le deuxième jour. L'état de la malade s'est aggravé à partir du quatrième jour avec des vomissements plus graves, une diarrhée mélénique, des douleurs abdominales généralisées, une oligurie, une hépatomégalie et des marques d'oedème sur les chevilles. Hémorragie gastro-intestinale. Mort. L'autopsie a révélé une stéatose du foie et des reins	Wasti, 1978
Une femme de 16 ans; 15,7 mg/kg du poids corporel	Pouls de 110 pulsations à la minute avec une pression systolique de 60 mm de Hg. La patiente était cyanotique et présentait un mauvais remplissage des capillaires. Fibrillation auriculaire accompagnée de large empâtement des complexes QRS, et hypertrophie diffuse du coeur. Morte d'arrêt cardiaque, 22 heures après l'ingestion. L'autopsie a démontré que la patiente avait un coeur pâle et dilaté	Wasti, 1978

Exposition (teneur et durée)	Effets	Source
• CHEZ LE LAPIN		
7 mg/kg	DL min.	AAR, 1981
• CHEZ LA SOURIS		
3,5 mg/kg	DL 100	AAR, 1981
• CHEZ LE RAT		
0,5 mg/kg	DL 100	AAR, 1981
• CHEZ LE PORC		
160 mg/kg	DL min.	RTECS, 1979
• CHEZ LE MAMMIFÈRE		
200 mg/kg	DL min.	RTECS, 1979
B. Exposition de longue durée		
• CHEZ LE LAPIN		
0,3 mg/kg du poids corporel par jour pendant 117 jours	Réduction du gain de poids et retard de la croissance longitudinale des os	Wasti, 1978
0,2-1 ml de 1 p. 100 de solution de phosphore blanc dans l'huile 2 à 3 fois par semaine (intraveineuse) pendant 15 semaines	Dégénérescence des nerfs dans le système nerveux central	Wasti, 1978
• CHEZ LE RAT		
0,002 7 mg/kg du poids corporel par jour pendant 25 semaines	Légère réduction du gain de poids	Wasti, 1978
0,003 2 mg/kg du poids corporel par jour pendant 22 semaines	Aucun effet néfaste jusqu'à la 15e semaine, après quoi il y a faible réduction du gain de poids	Wasti, 1978
0,018-0,07 mg/kg du poids corporel par jour pendant 22 semaines	Réduction du gain de poids	Wasti, 1978
0,01 p. 100 dans l'huile de foie de morue pendant 22-57 jours	Réduction du gain de poids et retard de la croissance longitudinale des os	Wasti, 1978
• CHEZ LE CHIEN		
0,2-0,8 mg/kg du poids corporel par jour pendant 37 jours	Changements dans les protéines du plasma	Wasti, 1978
50 mg/kg	DL min.	RTECS, 1979
• CHEZ LE COBAYE		
0,75 mg/kg du poids corporel, 4 jours par semaine pendant 35 semaines	Destruction du parenchyme hépatique	Wasti, 1978
• CHEZ LE COBAYE ET LE LAPIN		
0,6-1 mg/kg du poids corporel par jour pendant 4 mois	Cirrhose	Wasti, 1978

7.4.3 Absorption sous-cutanée

Exposition (teneur et durée)	Effets	Source
	Expositions de courtes et de longues durées	
• CHEZ LE CHIEN		
2 mg/kg	DL min.	RTECS, 1979
2 mg/kg	DL 100	AAR, 1981
0,1 mg/kg de poids corporel par jour pendant 56 jours	Dégénérescence rénale hydropique	Wasti, 1978
• CHEZ LE LAPIN		
12,5 mg/kg	DL 100	AAR, 1981
10 mg/kg	DL min.	RTECS, 1979

7.4.4 Exposition aux produits de la combustion (phosphore blanc seulement). – Les données sur la toxicité décrite dans cette section se rapportent à la fumée de combustion du phosphore blanc seulement; cependant, la toxicité de la fumée provenant de la combustion du phosphore rouge devrait être semblable, étant donné que les produits de combustion de ces deux allotropes sont presque essentiellement les mêmes. La documentation ne comporte aucune étude sur la fumée du phosphore rouge. Un essai de Mitscherlich effectué avec des carcasses hachées de souris tuées par de la fumée de phosphore blanc n'a révélé la présence d'aucun phosphore élémentaire (Wasti, 1978).

Exposition (teneur et durée)	Effets	Source
• CHEZ L'HOMME		
108 sujets masculins, 1 000 mg/m^3, durée non précisée	Irritation intolérable de la gorge et toux, teneur minimale gênante pour hommes au repos. Teneur insupportable pour la plupart des personnes au-dessus de 1 000 mg/m^3	Wasti, 1978
108 sujets masculins, 700 mg/m^3, durée non précisée	Teneur minimale gênante pour hommes au travail	Wasti, 1978
Nombre de sujets non précisé, supposément masculins, 592 mg/m^3 pendant 3,5 mn et 588 mg/m^3 pendant 2 mn	Troubles respiratoires, écoulements nasaux, toux, irritation et maux de gorge	Wasti, 1978
7 sujets masculins, 514 mg/m^3 pendant 16 mn	Irritation du nez et de la gorge, toux durant l'exposition; 3 sujets n'ont subi aucun effet au cours des 6 jours suivant l'exposition	Wasti, 1978
6 sujets masculins, 453 mg/m^3 pendant 10 mn	Cinq des 6 sujets présentaient des signes d'irritation de la gorge. Un de ces 5 sujets a eu des nausées et des écoulements nasaux pendant 3 jours après l'exposition	Wasti, 1978
6 sujets masculins, 425 mg/m^3 pendant 15 mn	Irritation du nez et de la gorge au cours de l'exposition mais aucun effet remarquable au cours des 3 jours suivant l'exposition	Wasti, 1978

Exposition (teneur et durée)	Effets	Source
5 sujets masculins, 408 mg/m^3 pendant 10 mn	Quatre des 5 sujets souffraient d'irritation de la gorge et toussaient. Un sujet a présenté une irritation de la gorge et des symptômes de rhume pendant les trois jours suivant l'exposition	Wasti, 1978 Wasti, 1978
7 sujets masculins, 188 mg/m^3 pendant 5 mn	Cinq des sept sujets souffraient d'une irritation de la gorge, de toux et de maux de tête pendant l'exposition. Vingt-quatre heures plus tard, 4 sujets souffraient d'une céphalalgie frontale, d'une congestion nasale, d'une irritation de la gorge et toussaient. Après 2 et 3 jours, seulement un sujet présentait des signes d'irritation des voies respiratoires.	Wasti, 1978

Remarque. – Il y a des données sur les animaux (souris, rats, chèvres) (Wasti, 1978), mais celles-ci ne sont pas incluses dans les tableaux, étant donné qu'elles ne semblent pas aider à la compréhension des données sur l'homme.

7.5 Symptômes d'intoxication

Aucune référence n'est donnée pour les symptômes de nature courante mentionnés dans la plupart des documents consultés. Seuls les symptômes ou troubles de nature particulière ou inhabituelle sont suivis de la référence appropriée.

7.5.1 Inhalation

1. Irritation des muqueuses du nez, de la gorge et des voies respiratoires.
2. Toux.
3. Dilatation des pupilles (Sax, 1968).
4. Photophobie accompagnée de myosis (Sax, 1968).
5. Congestion des vaisseaux sanguins (Sax, 1968).
6. Hémorragie rétinienne (Sax, 1968).
7. Nécrose des maxillaires due au phosphore.
8. Bronchite.
9. Pneumonie.
10. Oedème pulmonaire aigu (USDHEW, 1977).
11. Asphyxie (USDHEW, 1977).
12. Hypertrophie du foie (Wasti, 1978).
13. Faiblesses (Wasti, 1978).
14. Malaises (Wasti, 1978).
15. Maux de tête (Wasti, 1978).
16. Vertiges (Wasti, 1978).
17. Salivation abondante (chronique) (Wasti, 1978).
18. Stomatite hémorragique (chronique) (Wasti, 1978).
19. Dégénérescence rapide des dents (chronique) (Wasti, 1978).
20. Nécrose osseuse (mâchoire) (chronique) (Wasti, 1978).
21. Taches rouge sombre sur la muqueuse buccale (chronique) (Wasti, 1978).

7.5.2 **Ingestion.** – Les symptômes dus à l'ingestion de phosphore blanc peuvent se manifester après des périodes allant de quelques heures à 3 jours (CHRIS, 1978).

1. Haleine qui sent l'ail.
2. Nausées, vomissements.
3. Douleurs abdominales (CHRIS, 1978).
4. Dépression (CHRIS, 1978).
5. Jaunissement de la peau (NIOSH/OSHA, 1981).
6. Diarrhée (NIOSH/OSHA, 1981).
7. Délire (CHRIS, 1978).
8. Hypotension artérielle (CHRIS, 1978).
9. Hémorragie (Goodman, 1980).
10. Nécrose hépatique (Goodman, 1980).
11. Coma (CHRIS 1978).
12. Défaillance cardio-vasculaire (Goodman, 1980).

Remarque. – L'ingestion de phosphore blanc entraîne la mort dans certains cas (Goodman, 1980).

7.5.3 Contact avec la peau

1. Brûlures graves.
2. Vésication.
3. La peau tourne au blanc grisâtre.
4. Une infection peut s'ensuivre.
5. Hématocrite et hémoglobine diminuées (Wasti, 1978).
6. Calcium sérique diminué (Wasti, 1978).
7. Taux accru de bilirubine (Wasti, 1978).
8. Albumine sérique diminuée (Wasti, 1978).
9. Effets rénaux (Wasti, 1978).
10. Effets sanguins (Wasti, 1978).
11. Hyperphosphatémie observée (Wasti, 1978).
12. Nécrose osseuse.

7.5.4 Contact avec les yeux

1. Irritation des yeux.
2. Larmoiements.
3. Blépharospasme [DB (on-line), 1981; Wasti, 1978].
4. Photophobie.
5. Conjonctivite accompagnée d'une coloration jaune (Sax, 1968).
6. Brûlures graves.
7. Risques de lésions permanentes.

7.5.5 Résumé des symptômes. – Les symptômes d'un empoisonnement aigu se présentent généralement en trois étapes:

Première étape: Les symptômes dus à une irritation locale apparaissent quelques minutes ou quelques heures après l'exposition et durent de 8 heures à 3 jours. Les effets ne sont pas immédiats sauf dans le cas de brûlures thermiques à la surface du corps. Le contact du produit avec la peau provoque des brûlures du second et du troisième degré douloureuses, profondes, qui guérissent lentement. Le corps subit des dommages chimiques et thermiques. L'ingestion du produit provoque une sensation de chaleur ou une sensation de brûlure dans la gorge et l'abdomen accompagnée d'une soif intense. Des nausées, des vomissements, une diarrhée et des douleurs

intenses sont symptomatiques de l'ingestion. L'odeur d'ail de l'haleine et des excreta est une bonne indication qu'il y a eu ingestion de phosphore. Toutefois, des vomissements et des excréments luminescents permettent de poser un diagnostic sûr. Le malade peut être dans un tel état de choc qu'il peut mourir en 24 à 48 heures.

Deuxième étape: Au cours de cette période de 8 heures à plusieurs semaines, le malade peut ne présenter aucun symptôme ou presque et même paraître en voie de guérison.

Troisième étape: Cette étape est caractérisée par des symptômes d'intoxication générale causée par l'absorption d'un poison. Le malade peut avoir des nausées, des vomissements prolongés, des diarrhées et des hématémèses massives. Il peut également présenter d'autres symptômes, notamment une hypertrophie et une grande sensibilité du foie, la jaunisse et le prurit. Des hémorragies dont le siège est dans la peau, les muqueuses et les viscères peuvent survenir à la suite des lésions des parois vasculaires et de la mauvaise coagulation du sang. Les lésions du rein sont caractérisées par l'oligurie, l'hématurie, les cylindres, l'albuminurie et quelquefois l'anurie. Un collapsus cardio-vasculaire dû à l'action nocive directe du phosphore sur le muscle cardiaque et les vaisseaux sanguins se produit généralement au dernier stade de l'empoisonnement. Le système nerveux central peut être affecté, entraînant ainsi des convulsions, le délire et le coma. Si la victime survit, des symptômes cérébraux peuvent persister longtemps. Enfin, la mort survient généralement entre 4 et 8 jours après l'empoisonnement ou dans certains cas 3 semaines plus tard. Les causes prochaines de la mort sont un choc toxique irréversible, une défaillance hépatique, des lésions au système nerveux central, une hématémèse massive ou encore une insuffisance rénale.

L'intoxication chronique par ingestion ou inhalation est caractérisée par une cachexie, une anémie, une bronchite, une débilité générale et la nécrose des maxillaires. Tous ces symptômes sont associés à une résistance affaiblie à l'infection et à une mauvaise réparation des tissus (Gosselin, 1976).

7.6 Toxicité des produits de décomposition ou de combustion pour l'homme

Bien que la combustion du phosphore (blanc ou rouge) entraîne la formation d'un nuage de fumée plus complexe qu'on le suppose, deux des principaux produits sont le pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}) et le trioxyde de phosphore (P_4O_6). Ces deux molécules sont très irritantes pour la peau, les muqueuses et les yeux, et ont une grande affinité pour l'eau. La première absorbe facilement l'humidité présente dans l'air. Étant donné que ces deux molécules sont les anhydrides des acides phosphoriques (H_3PO_4) et phosphoreux (H_3PO_3), ces acides sont les produits finals des réactions avec l'eau; l'air pollué autour d'un feu de phosphore est donc acide. Il convient cependant de remarquer que la réaction des composants de ce nuage de fumée avec l'eau présente dans l'air et l'eau utilisée pour combattre le feu est également complexe et qu'il y a des produits intermédiaires. Le produit final de la réaction avec de l'eau excédentaire est de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4). Cette substance est également irritante pour la peau et les yeux. Dans certaines conditions, il peut se former de la phosphine (PH_3). Par exemple, le trioxyde de phosphore réagit violemment avec l'eau chaude pour produire de la phosphine; s'il y a de l'acide phosphoreux, il est également décomposé thermiquement et produit de la phosphine. Ces deux composés sont facilement convertis en pentoxyde et en acide phosphorique en présence de l'oxygène excédentaire de l'air. Le personnel d'intervention doit toujours porter des vêtements de protection entièrement étanches et être muni d'appareils respiratoires autonomes lorsqu'il combat un feu de phosphore (Merck, 1983; Sax, 1979; Meyer, 1977; Cotton, 1972; Hawley, 1977). La section

7.4.4 porte sur les données spécifiques de toxicité. Rien n'indique la présence de phosphore intact dans le nuage de fumée. Cette observation est basée sur des données obtenues avec les animaux (Wasti, 1978).

Le phosphore blanc s'enflamme spontanément au contact de l'air, produisant une fumée dense et irritante. Il libère des oxydes de phosphore très nocifs (Sax, 1968). Lorsque le phosphore blanc brûle à l'air libre, il se forme du pentoxyde de phosphore (Partington, 1958). Il y a danger d'asphyxie lorsque du phosphore brûle dans un endroit confiné, où l'oxygène est consommé par la combustion du produit.

Le pentoxyde et le trioxyde de phosphore ainsi que l'acide orthophosphorique sont très irritants pour la peau, les yeux et les muqueuses. L'inhalation des fumées de phosphore enflammé qui contiennent une quantité minimale des oxydes susmentionnés et les produits de l'hydrolyse initiale peut causer de graves lésions aux poumons (lorsque les oxydes se dissolvent dans le liquide des poumons et d'autres voies pour former divers oxacides phosphoreux). Certains de ces oxacides (p. ex. l'acide méta, pyro- et polyphosphorique) sont reconnus comme étant des produits irritants et modérément nocifs. Ces deux oxydes réagissent vigoureusement avec l'eau pour produire de la chaleur; dans certains cas, la réaction peut être violente avec formation de phosphine. Ce dernier produit a une odeur désagréable semblable à celle de l'ail et a une teneur limite moyenne pondérée en fonction du temps (TLV® de 0,4 mg/m^3 et une teneur limite pour une courte période de temps (STEL) de 1 mg/m^3. Les valeurs correspondantes de l'acide orthophosphorique sont respectivement de 1 mg/m^3 et 3 mg/m^3. Aucune valeur de TLV n'a été établie pour le pentoxyde et le trioxyde, ni pour les oxydes moins oxygénés (PO_x). La phosphine produit des douleurs dans la région du diaphragme et une sensation de froid. En général, les symptômes de l'exposition au phosphore peuvent être des faiblesses, le vertige, la dyspnée, la bronchite, des oedèmes, des lésions aux poumons, des convulsions, le coma et la mort (Merck, 1983; Sax, 1979; Meyer, 1977; Hawley, 1977).

8 COMPATIBILITÉ CHIMIQUE

Le type de phosphore impliqué dans une réaction chimique est spécifié lorsqu'il est clairement identifié dans les références; dans les autres cas, la nature de la réaction révèle souvent l'allotrope dont il s'agit.

Phénomène physique ou corps chimiques	Production de chaleur	Incendie	Explosion	Formation de gaz inflammables	Polymérisation brutale	Décomposition	Formation de vapeurs toxiques	Formation de substances d'une plus grande toxicité	Augmentation de la pression dans les récipients fermés	Solubilisation	Réaction violente	Réaction non dangereuse	Remarques	Sources
Phénomène physique														
Chaleur + (P_4 blanc, rouge)		•												Sax, 1979
Friction + (P_4 rouge)		•									•			Bretherick, 1979
Incendie + (P_4 blanc, rouge)		•												Sax, 1979
Corps chimiques														
Air + (P_4 blanc)		•	•				•						S'enflamme spontanément au contact de l'air	NFPA, 1978
Acide chlorosulfonique ($ClSO_2OH$) + (P_4 blanc)			•								•		Forte réaction à 25 °C à 30 °C	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Acide iodhydrique + (P_4 rouge)			•										Possibilité d'explosion si le mélange est utilisé comme réducteur	Bretherick, 1979
Acide nitrique		•											S'enflamme dans la vapeur de HNO_3 en produisant une lumière blanche intense	NFPA, 1978
Acide performique (CH_2O_3) + (P_4 rouge)											•		Oxydation violente	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Acide sulfurique (H_2SO_4) + (P_4 blanc)		•											S'enflamme au contact de H_2SO_4 concentré en ébullition	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Béryllium		•											Incandescent si chauffé	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Brome (gaz) + (P_4 blanc)		•											Au contact	Bretherick, 1979

Phénomène physique ou corps chimiques	Production de chaleur	Incendie	Explosion	Formation de gaz inflammables	Polymérisation brutale	Décomposition	Formation de vapeurs toxiques	Formation de substances d'une plus grande toxicité	Augmentation de la pression dans les récipients fermés	Solubilisation	Réaction violente	Réaction non dangereuse	Remarques	Sources
Brome (liquide) + (P_4 blanc)			●											Bretherick, 1979
Brome (liquide) + (P_4 rouge)		●												Bretherick, 1979
tri-Bromure d'azote			●								●		Au contact	NFPA, 1978
tri-Bromure d'azote hexa-ammoniacal			●										Explosion violente au contact	Bretherick, 1979
mono-Bromure d'iode											●		Avec du IBr fondu	NFPA, 1978
di-Bromure de di-Sulfure (S_2Br_2) + (P_4 rouge)											●		Réaction violente	Bretherick, 1979
di-Carbure de césium (comprenant du CsC_2)											●		Réaction supposée violente	Bretherick, 1979
mono-Carbure de césium (comprenant du $CsHC_2$)		●											Incandescent si chauffé au contact du phosphore	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
di-Carbure de lithium (Li_2C_2)		●											Brûle intensément dans la vapeur de phosphore	Bretherick, 1979
di-Carbure de potassium (K_2C_2)		●									●		Réaction supposée violente	Bretherick, 1979
Carbure de rubidium ($RbHC_2$)		●											Devient incandescent au contact du phosphore	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
di-Carbure de rubidium (Rb_2C_2)											●		Réaction supposée violente	Bretherick, 1979
Carbure de sodium (Na_2C_2)		●											Brûle intensément dans la vapeur de phosphore	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Cérium											●		À 400 °C - 500 °C	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Césium		●									●		Forte réaction à moins de 250 °C	NFPA, 1978
Charbon		●											S'enflamme à 15 °C à l'air si aspergé de charbon animal	NFPA, 1978
Chlore + (P_4 blanc, rouge)		●											Au contact	Bretherick, 1979

Phénomène physique ou corps chimiques	Production de chaleur	Incendie	Explosion	Formation de gaz inflammables	Polymérisation brutale	Décomposition	Formation de vapeurs toxiques	Formation de substances d'une plus grande toxicité	Augmentation de la pression dans les récipients fermés	Solubilisation	Réaction violente	Réaction non dangereuse	Remarques	Sources
tri-Fluorure de brome		●											Incandescence au contact	Bretherick, 1979
tri-Fluorure de chlore		●											Forte réaction	NFPA, 1978
penta-Fluorure d'iode + (P_4 rouge)		●											Inflammation spontanée avec incandescence	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Fluorure de nitrosyle		●											Avec incandescence	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Fluorure de nitryle (FNO_2) + (P_4 rouge)	●												Réagit à température ambiante	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
di-Fluorure d'oxygène (F_2O) + (P_4 rouge)		●											S'enflamme au contact s'il est chauffé	Bretherick, 1979
tétra-Fluorure de sélénium											●			NFPA, 1978; Bretherick, 1979
di-Fluorure de tri-oxygène (F_2O_3) + (P_4 rouge)		●	●										Inflammation et(ou) faible explosion avec quelques gouttes de F_2O_3 à -183 °C	Bretherick, 1979
Hexoxyde de chlore (Cl_2O_6) + (P_4 blanc)			●											NFPA, 1978
Hydroxyde de calcium (chaud)		●											Au contact, produit du PH_3 qui s'enflamme généralement	Bretherick, 1979
Hydroxyde de potassium		●											Dans une solution aqueuse de KOH en ébullition, produit du PH_3 (avec du P_2H_4 spontanément inflammable; le PH_3 ne l'est pas)	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Hydroxyde de sodium		●											Voir hydroxyde de potassium	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Hypochlorite de sodium (NaOCl) + (P_4 rouge)	●										●		La réaction peut comporter une étape soudaine presque explosive - *en suspension aqueuse*	NFPA, 1978; Bretherick 1979

Phénomène physique ou corps chimiques	Production de chaleur	Incendie	Explosion	Formation de gaz inflammables	Polymérisation brutale	Décomposition	Formation de vapeurs toxiques	Formation de substances d'une plus grande toxicité	Augmentation de la pression dans les récipients fermés	Solubilisation	Réaction violente	Réaction non dangereuse	Remarques	Sources
Iodate de potassium + (P_4 blanc, rouge)			●								●		Avec addition d'un peu d'eau au mélange	Bretherick, 1979
Iode + (P_4 blanc)		●											Au contact, température ambiante	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
tri-Iodure de bore + (P_4 blanc, rouge)		●											Avec incandescence	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Iodure de cyanogène (ICN)		●											Incandescent avec du phosphore fondu	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Lanthane											●		À 400 °C - 500 °C	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Lithium											●		Avec du phosphore très chaud	NFPA, 1978
Manganèse		●											Lors du chauffage	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Monoxyde de chlore (Cl_2O)			●								●		Au contact	NFPA, 1978
Néodyme											●		À plus de 400 °C	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Nickel		●											Le mélange peut devenir incandescent lorsque chauffé	NFPA, 1978
Nitrate d'ammonium + (P_4 blanc)		●											S'enflamme dans le sel fondu avec déflagration	Bretherick, 1979; NFPA, 1978
Nitrate d'argent + (P_4 blanc)			●										À l'impact	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Nitrate de mercure + (P_4 blanc)			●										À l'impact	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Nitrate de potassium + (P_4 rouge)											●		S'oxyde vigoureusement lorsque chauffé avec du KNO_3	Bretherick, 1979
Nitrure de césium	●												Facilement attaqué par le phosphore	NFPA, 1978

Phénomène physique ou corps chimiques	Production de chaleur	Incendie	Explosion	Formation de gaz inflammables	Polymérisation brutale	Décomposition	Formation de vapeurs toxiques	Formation de substances d'une plus grande toxicité	Augmentation de la pression dans les récipients fermés	Solubilisation	Réaction violente	Réaction non dangereuse	Remarques	Sources
Chlore (liquide) + (P_4 blanc)			●										Au contact	Bretherick, 1979
tri-Chlorure d'azote			●										Au contact	NFPA, 1978
Chlorure de chromyle (CrO_2Cl_2)			●										Explose avec du phosphore humide	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
mono-Chlorure d'iode										●			Avec du ICl fondu	NFPA, 1978
tri-Chlorure d'iode		●											Au contact	Bretherick, 1979
mono-Chlorure de sélénium (Se_2Cl_2)			●										Si mélangés	NFPA, 1978
Chlorure de di-sulfuryle + (P_4 rouge)										●			Forte réaction si chauffés	Bretherick, 1979
Chlorure de sulfuryle (SO_2Cl_2) + (P_4 rouge)										●			Forte réaction si chauffés	Bretherick, 1979
Chlorure de thionyle ($SOCl_2$) + (P_4 rouge)			●										Forte réaction à 25 °C - 30 °C, s'achevant par une explosion; température initiale élevée de la réaction	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Cuivre		●											Lorsque le mélange est chauffé	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Fer		●											Devient incandescent, si chauffé	NFPA, 1978
Fluor + (P_4 blanc, rouge)		●											Au contact	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
penta-Fluorure d'antimoine		●											Au contact	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
penta-Fluorure de brome + (P_4 rouge)		●											Réaction violente au contact à la température ambiante ou à une température légèrement supérieure; il y a souvent inflammation	Bretherick, 1979

Phénomène physique ou corps chimiques	Production de chaleur	Incendie	Explosion	Formation de gaz inflammables	Polymérisation brutale	Décomposition	Formation de vapeurs toxiques	Formation de substances d'une plus grande toxicité	Augmentation de la pression dans les récipients fermés	Solubilisation	Réaction violente	Réaction non dangereuse	Remarques	Sources
Nitrure de potassium		●											Produit un mélange très inflammable qui donne du NH_3 et du PH_3 avec de l'eau	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Osmium		●											Devient incandescent dans de la vapeur de phosphore	Bretherick, 1979
Oxychlorure de sélénium ($SeOCl_2$) + (P_4 blanc)			●										Devient incandescent	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Oxychlorure de sélénium + (P_4 rouge)		●											Au broyage ou chauffé	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Oxyde d'argent (AgO) + (P_4 rouge, amorphe)		●											Chaud ou fondu	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Oxyde d'azote (NO ou NO_2) + (P_4 blanc)		●												Bretherick, 1979
di-Oxyde d'azote (NO_2) + (P_4 blanc)		●											Chaud ou fondu	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
di-Oxyde de chlore (ClO_2)		●	●										Inflammation spontanée, peut exploser	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
tri-Oxyde de chrome			●										Avec de l'oxyde fondu à 200 °C	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Oxyde de cuivre (I ou II) + (P_4 rouge)										●			Forte réaction lorsqu'on le chauffe	Bretherick, 1979
di-Oxyde de manganèse + (P_4 rouge)										●			Forte réaction lorsqu'on le chauffe	Bretherick, 1979
Oxyde de mercure (I ou II) + (P_4 rouge)		●											Inflammation possible lors du broyage ou du chauffage	Bretherick, 1979
Oxyde mercurique			●										Lorsque le mélange est frappé avec un marteau et qu'il bout avec de l'eau et du phosphore	NFPA, 1978
Oxyde de plomb (PbO) + (P_4 rouge)		●											Si broyé ou chauffé	Bretherick, 1979

Phénomène physique ou corps chimiques	Production de chaleur	Incendie	Explosion	Formation de gaz inflammables	Polymérisation brutale	Décomposition	Formation de vapeurs toxiques	Formation de substances d'une plus grande toxicité	Augmentation de la pression dans les récipients fermés	Solubilisation	Réaction violente	Réaction non dangereuse	Remarques	Sources
di-Oxyde de plomb (PbO_2) + (P_4 blanc)			•										Au contact	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
di-Oxyde de plomb (PbO_2) + (P_4 rouge)		•											Au contact	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
tri-Oxyde de soufre (SO_3) (gaz) + (P_4 blanc)		•											S'enflamme après exposition à la vapeur de SO_3; retardé par le contact du SO_3*	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
tri-Oxyde de soufre (SO_3) (liquide) + (P_4 blanc)		•											Les gros morceaux provoquent l'inflammation	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Oxyfluorure de sélénium		•											S'enflamme spontanément	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Oxygène + (P_4 blanc)		•											S'enflamme spontanément	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Oxytrichlorure de vanadium			•										Le mélange explose à moins de 100 °C, dès que l'on dépasse de petites quantités	NFPA, 1978;
Pentoxyde d'azote (N_2O_5) + (P_4 blanc)		•											Chaud ou fondu	Bretherick, 1979
Perchlorate de magnésium			•										Lors du mélange, peut-être à cause de la présence d'acide perchlorique anhydre	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Permanganate de potassium			•										Si le mélange est broyé; réaction encore plus violente si le mélange est chauffé	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Peroxyde d'hydrogène + (P_4 blanc, rouge)		•									•		Lorsque le phosphore n'est pas complètement immergé, le chauffage à l'interface solution-air peut enflammer le produit; teneur en H_2O_2 supérieure à 30 p. 100	Bretherick, 1979

Phénomène physique ou corps chimiques	Production de chaleur	Incendie	Explosion	Formation de gaz inflammables	Polymérisation brutale	Décomposition	Formation de vapeurs toxiques	Formation de substances d'une plus grande toxicité	Augmentation de la pression dans les récipients fermés	Solubilisation	Réaction violente	Réaction non dangereuse	Remarques	Sources
Peroxyde de potassium (K_2O_2) + (P_4 blanc)			●										Au contact	Bretherick, 1979
Peroxyde de potassium + (P_4 rouge)			●										Au contact	Bretherick, 1979
Peroxyde de sodium (Na_2O_2) + (P_4 blanc)			●										Au contact	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Peroxyde de sodium + (P_4 rouge)		●											Au contact	NFPA, 1979; Bretherick, 1979
Platine		●											Brûle vivement avant d'être chauffé au rouge	Bretherick, 1979; NFPA, 1978
Potassium										●			Réaction vigoureuse à moins de 250 °C	NFPA, 1978
Praséodyme										●			À plus de 400 °C	Bretherick, 1979
Rubidium										●			Forte réaction à moins de 250 °C	NFPA, 1978
Sélénium		●											Devient incandescent	Bretherick, 1979
Siliciure de lithium (Li_6Si_2)		●											Avec incandescence	NFPA, 1978
di-Siliciure d'hexalithium		●											Incandescent	Bretherick, 1979
Sodium										●			Forte réaction à moins de 250 °C	NFPA, 1978
Soufre (S_8) + (P_4 blanc)		●	●										Brûle et explose lorsqu'on le chauffe	NFPA, 1978
Thorium		●											Incandescent lorsque chauffé	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Zirconium		●											Incandescent lorsque chauffé sous vide	NFPA, 1978; Bretherick, 1979
Groupes de corps chimiques														
Alcalis (hydroxydes)		●											Au contact d'alcalis caustiques, P_4 libère un mélange de phosphines qui s'enflamme généralement au contact de l'air	NFPA, 1978; Bretherick, 1979

Phénomène physique ou corps chimiques	Production de chaleur	Incendie	Explosion	Formation de gaz inflammables	Polymérisation brutale	Décomposition	Formation de vapeurs toxiques	Formation de substances d'une plus grande toxicité	Augmentation de la pression dans les récipients fermés	Solubilisation	Réaction violente	Réaction non dangereuse	Remarques	Sources
Azides d'halogènes + (P_4 blanc)			•										Explosent violemment au contact avec XN_3, où X = Br, Cl, I	Bretherick, 1979
Halogénates des métaux + (P_4 blanc, rouge)			•										Ba, Ca, Mg, K, Na, Zn explosent après friction, heurt ou chauffage avec du phosphore sec finement granulé	Bretherick, 1979
Oxydants + (P_4 blanc, rouge)			•							•				EPA 600/2 - 80 - 076

9 MESURES D'INTERVENTION ET DE SÉCURITÉ

9.1 Mesures recommandées

Les exposés qui suivent sont extraits de diverses publications. Leur formulation originale a, dans certains cas, été respectée pour éviter toute déformation de sens. Dans les autres cas, elle a été modifiée pour l'adapter à l'ensemble du texte. La mention d'une mesure ne constitue d'aucune façon une recommandation de la part d'Environnement Canada. À moins qu'on ne l'ait jugé nécessaire, aucune référence n'a été donnée dans le texte qui suit.

9.1.1 Risques d'incendie. – Le phosphore blanc se présente comme un solide qui s'enflamme spontanément au contact de l'air. L'allotrope rouge est un solide inflammable, notamment s'il y a friction ou des étincelles. De plus, lorsque de grandes quantités de ce produit sont stockées au même endroit il peut y avoir combustion spontanée à la suite d'une réaction exothermique très lente avec la vapeur d'eau et l'oxygène présents dans l'air. Cette réaction s'accélère au fur et à mesure que la température s'élève. Le phosphore blanc à l'état solide, liquide ou gazeux s'enflamme spontanément au contact de l'air. La chaleur dégagée lors de la combustion d'une masse solide fait fondre et s'écouler le produit brûlant. La combustion de l'allotrope blanc ou rouge entraîne la formation d'un nuage volumineux composé d'oxydes particulaires et de produits de l'hydrolyse. Bien que les fumées de l'un et l'autre produits soient presque identiques, celles de l'allotrope blanc semblent être plus denses (Wasti, 1978). La combustion du phosphore en vase clos épuise rapidement tout l'oxygène disponible. Au contact des alcalis caustiques, le produit libère des phosphines, lesquelles sont extrêmement toxiques et inflammables. Ces phosphines ne s'enflamment pas spontanément à moins d'être mélangées avec des impuretés de biphosphine (P_2H_4) (voir la section 8 à ce sujet). Il est essentiel de se munir d'un appareil respiratoire autonome et de revêtir une combinaison entièrement étanche aux agents chimiques dans les situations où le phosphore est en cause.

9.1.2 Moyens d'extinction. – Utiliser de l'eau, du sable ou d'autres agents d'étouffement appropriés pour combattre un feu de phosphore (blanc ou rouge). Le but principal de l'intervention est de solidifier le phosphore fondu, puis de maintenir une couche d'eau sur le produit solidifié. L'eau utilisée pour ce faire doit être maintenue à basse pression. Des jets d'eau à forte pression dirigés directement sur le phosphore fondu peuvent répandre le produit et accroître l'aire de l'incendie. Lorsqu'une grande quantité de produit a été déversée, il peut s'avérer nécessaire de confiner la nappe ou de circonscrire l'aire de l'incendie en aménageant des barrages en terre ou à l'aide de sacs de sable; la matière en combustion peut alors être submergée sous l'eau. Dans le cas de petits feux, de l'eau, du sable, de la terre humide ou encore de la mousse peuvent être tout aussi efficaces, mais la poudre sèche ne l'est pas. Utiliser de l'eau pulvérisée pour éteindre les grands feux. Refroidir les récipients exposés au feu avec de l'eau et les éloigner du lieu de l'incendie si cela peut être fait sans courir de risque.

9.1.3 Mesures d'intervention en cas de déversements

9.1.3.1 Information générale. – Arrêter ou ralentir l'écoulement si cela ne présente aucun risque. Éviter tout contact avec la peau et éviter d'inhaler. Il faut revêtir une combinaison pour la lutte contre les incendies et se munir d'un appareil respiratoire autonome. Pour contrôler une fuite dans un petit récipient ou une citerne, la meilleure méthode consiste à diriger un jet d'eau

constant sur la paroi, à l'endroit de la fuite. L'eau refroidit le phosphore liquide qui en se solidifiant colmate l'orifice par lequel fuyait le produit.

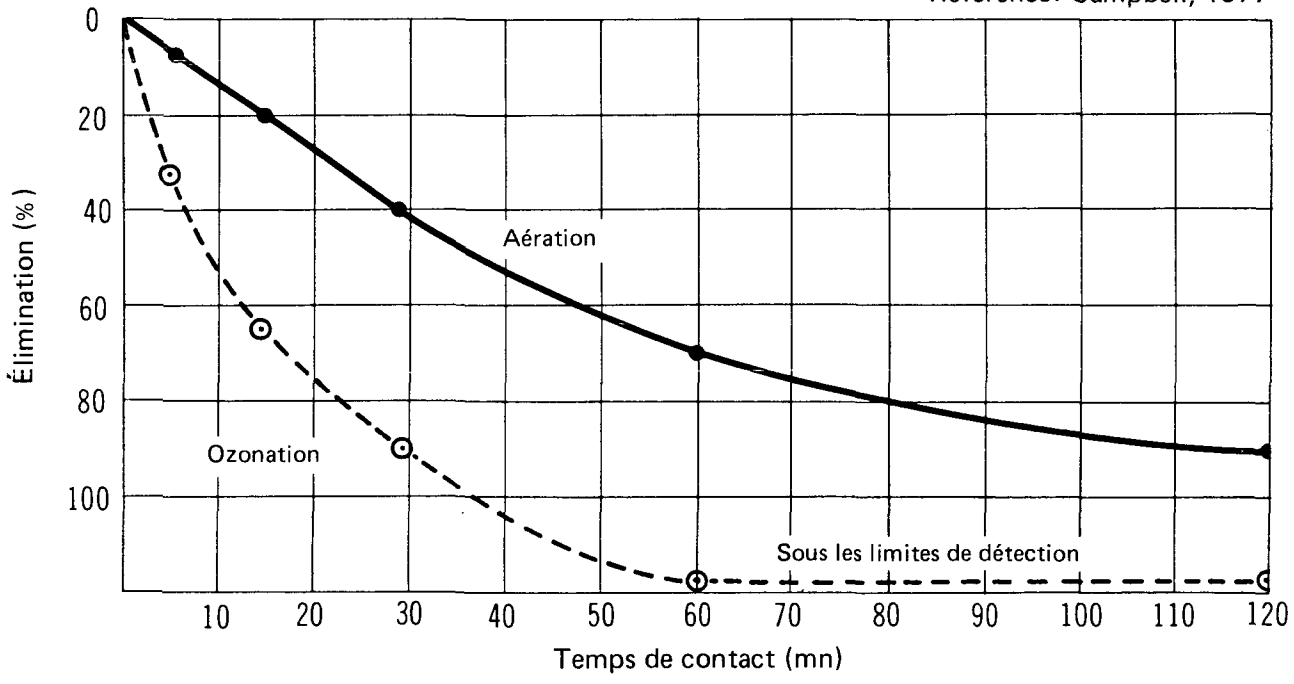
9.1.3.2 **Déversements sur le sol.** – Le phosphore blanc solide ou fondu déversé sur le sol s'enflamme généralement. Cependant, à la pression atmosphérique et à une température près de 0 °C ou moins, il peut ne pas y avoir d'inflammation. Qu'il y ait eu inflammation ou non, il faut dans la mesure du possible confiner la nappe en aménageant une barrière de sable, de terre ou de sacs de sable pour empêcher la matière fondue ou le feu de s'étendre. Couvrir le produit déversé et la zone qui l'entoure avec du sable humide ou de l'eau puis ramasser à la pelle les matières imbibées, disposer et couvrir d'eau dans des récipients munis d'un couvercle hermétique avant de les éliminer ou de les récupérer. Il est recommandé de garder le sable humide en l'aspergeant d'eau. L'eau résiduaire provenant des précipitations et de la lutte contre l'incendie doit être contenue puis, traitée sur les lieux du déversement ou transportée dans une installation de traitement. Comme le montre la figure 8, l'ozonation est une méthode plus rapide et efficace que l'aération pour effectuer l'oxydation du phosphore blanc dans l'eau (eau phosphorée) (Campbell, 1977).

Figure 8

PHOSPHORE

COMPARAISON ENTRE L'AÉRATION ET L'OZONATION POUR L'OXYDATION DU PHOSPHORE BLANC DANS L'EAU

Référence: Campbell, 1977



Ozonation:	élimination (%)	35	65	90	98	98
	temps (mn)	5	15	29,5	60	120
Aération:	élimination (%)	9	20	40	70	90
	temps (mn)	5	15	29,5	60	120

9.1.3.3 Déversements dans l'eau. – Dans la mesure du possible, confiner le produit en creusant des fossés au fond de l'eau ou en aménageant des barrières de sacs de sable pour empêcher la matière de se répandre au fond. Si cette matière est encore à l'état liquide, la récupérer à l'aide de dispositifs d'aspiration, la mettre dans des récipients appropriés et la couvrir d'eau. Récupérer la matière solide en utilisant avec de grandes précautions des moyens mécaniques, puis la disposer dans des récipients semblables. Il faut s'efforcer de récupérer la masse non dissoute. Si le produit qui a coulé au fond ne peut être récupéré immédiatement, on peut effectuer l'oxydation du phosphore sur les lieux du déversement en le couvrant d'un matériau recommandé comme le soufre, les pyrites et des agents oxydants solides (CG-D-56-78). Si l'eau située dans la zone de déversement a été polluée par le phosphore, il faut la traiter de façon appropriée (voir la section 9.1.3.2).

9.1.4 Nettoyage et traitement

9.1.4.1 Déversements dans l'eau. – Comme nous l'avons déjà mentionné à la section 9.1.3.3, la masse déversée, qu'elle soit solide ou liquide, doit être confinée d'une façon ou d'une autre et récupérée mécaniquement ou aspirée si elle est fondue. Le produit récupéré doit être couvert d'une couche d'eau, une fois qu'il a été disposé dans un site temporaire sur terre ou dans des récipients. Il est obligatoire de transférer le produit dans des récipients et de le couvrir d'une couche d'eau en vue de son transport vers une décharge ou une installation de récupération. La nappe d'eau polluée et l'eau utilisée pour couvrir le produit stocké temporairement sur terre ou dans des récipients doivent également être traitées (voir la section 9.1.3.2).

9.1.5 Élimination du polluant. – Ne *jamais* rejeter le phosphore (blanc ou rouge) ou l'eau polluée (eau phosphorée) dans les égouts ou dans des eaux de surface. Incinérer le phosphore sous surveillance avec un équipement spécialement conçu pour manipuler les oxydes dégagés par les produits de combustion. L'eau phosphorée peut être traitée par ozonation (figure 8) (Campbell, 1977). Éliminer dans une décharge contrôlée la boue résultant du traitement effectué sur les lieux du déversement ou dans une installation.

9.1.6 Appareils et vêtements de protection. – Avant d'entrer dans une zone où ni la matière déversée, ni ses propriétés ne sont connues, il faut revêtir une combinaison entièrement étanche aux agents chimiques et se munir d'un appareil respiratoire autonome.

Si le produit déversé est du phosphore:

– L'équipe d'intervention doit porter des vêtements étanches, des gants, des visières (de 20 cm au minimum) et tout autre pièce de vêtement requise pour prévenir tout risque de contact du phosphore blanc solide ou liquide avec la peau (NIOSH/OSHA, 1981). Des lunettes anti-éclaboussures ou anti-poussières sont aussi recommandées (NIOSH/OSHA, 1981).

– Le néoprène et le caoutchouc sont considérés comme d'excellents matériaux pour la fabrication de combinaisons, de bottes et de gants de protection contre le phosphore (Mobil MSDB, 1979).

– Un vêtement non imperméable qui est touché par le phosphore blanc doit être enlevé immédiatement et ne peut être porté à nouveau aussi longtemps que le phosphore blanc n'en a pas été retiré (NIOSH/OSHA, 1981).

– On doit trouver sur les lieux de l'intervention des bains oculaires automatiques et des douches à fort débit, d'accès facile (GE, 1977).

– Un appareil de protection respiratoire autonome doit être utilisé ou disponible dans les endroits où du phosphore est manipulé ou utilisé. Cet appareil de protection respiratoire doit être porté dans tous les cas d'urgence.

Le lecteur trouvera dans le tableau qui suit une liste des éléments minimaux de protection des voies respiratoires que requiert une intervention sur les lieux d'un déversement de phosphore blanc (NIOSH/OSHA, 1981):

Situation	Équipement requis au-delà de 0,1 mg/m^3*
Teneur atmosphérique en particules de phosphore blanc de 5 mg/m^3 ou moins	Respirateur à cartouches filtrantes anti-particules muni d'un masque couvre-visage. Tout respirateur alimenté en air muni d'un masque couvre-visage, d'un casque protecteur ou d'un casque-cagoule. Tout appareil respiratoire autonome muni d'un masque couvre-visage.
200 mg/m^3 ou moins	Un ensemble respiratoire qui comprend un respirateur alimenté en air sous pression de type C, muni d'un masque couvre-visage à pulmo-commande, commande par pression ou à débit constant, et un respirateur couvre-visage à débit constant, un casque et une cagoule.
Plus de 200 mg/m^3 ou pénétration dans une zone à teneur inconnue ou évacuation	Appareil respiratoire autonome, muni d'un masque couvre-visage alimenté en air sous pression par pulmo-commande ou par commande par pression. Un ensemble respiratoire qui comprend un respirateur alimenté en air sous pression de type C, muni d'un masque couvre-visage, à pulmo-commande, commande par pression ou à débit constant, et un respirateur auxiliaire autonome à pulmo-commande ou autre commande par pression.
Lutte contre un incendie	Appareil respiratoire autonome, muni d'un masque couvre-visage à pulmo-commande ou commande par pression.

* Seul l'équipement approuvé par le NIOSH ou l'OSHA doit être utilisé.

9.1.7 Précautions spéciales

9.1.7.1 Phosphore blanc. – Le phosphore blanc s'enflamme spontanément au contact de l'air et doit donc être stocké sous l'eau. Étant donné qu'il réagit avec l'oxygène dissous pour former de l'acide phosphorique, le matériau normalement recommandé pour la construction des fûts est l'acier inoxydable 316. Le produit doit être couvert d'une couche d'eau assez épaisse pour éviter tout risque de contact avec l'air. Le froid contracte le produit qui en se solidifiant s'écarte de la paroi du récipient, ce qui entraîne une baisse du niveau d'eau. Tous les récipients doivent être transportés et stockés en position debout. Il doit y avoir un espace libre entre les récipients pour éviter qu'ils s'entrechoquent et s'endommagent. Si le produit est expédié en vrac, il faut le charger à l'état liquide; le calorifugeage du récipient de transport et la propriété isolante du phosphore permettent au phosphore de se maintenir en grande partie à l'état liquide. Les petits récipients reçoivent du phosphore liquide qui se solidifie en peu de temps. Le bris d'un petit récipient (fût) entraîne une perte d'eau, l'exposition à l'air et, habituellement, l'inflammation du phosphore. Les fûts et les récipients de plus petites dimensions contenant du phosphore blanc doivent être entreposés dans un endroit frais, sec et bien aéré. Ils doivent être gardés loin des sources de chaleur ou d'inflammation et des agents oxydants (voir section 8). Les récipients doivent être fréquemment vérifiés pour déceler toute trace de corrosion ou de fuite. Une quantité d'eau suffisante doit être facile d'accès dans la zone de manipulation et de stockage des récipients

de phosphore blanc. Il faut communiquer avec les fabricants et les transporteurs de phosphore blanc en vrac pour leur demander conseil dans des cas particuliers, bien que les précautions spéciales décrites dans ce paragraphe s'appliquent en général (Wasti, 1978).

9.1.7.2 **Phosphore rouge.** – Le phosphore rouge est stocké à sec dans des récipients en acier scellés. Toutes les précautions relatives aux conditions de transport et de stockage du phosphore blanc doivent être prises dans le cas du phosphore rouge. Il faut surtout éviter que les récipients subissent des dommages physiques; la friction, les étincelles et l'impact peuvent provoquer l'inflammation du produit. Il faut garantir la compatibilité entre le phosphore rouge et d'autres produits chimiques. Une quantité d'eau suffisante doit être facile d'accès en cas d'incendie.

10 CAS DE DÉVERSEMENT ACCIDENTEL

Le cas à l'étude est tiré d'une expérience vécue et a été inclus parce qu'il peut aider le lecteur à comprendre les mesures d'intervention prises en cas de déversement accidentel. Seuls les cas qui présentent un intérêt pour le lecteur sont exposés ci-après; le nombre de cas décrits ne traduit ni l'importance du problème ni la fréquence des déversements réels. Toute nouvelle information pertinente sera incluse dans les rééditions du manuel au fur et à mesure des progrès réalisés dans le domaine des techniques d'intervention.

10.1 **Feu de phosphore blanc** (Lafornara, 1980)

Au début de 1979, une semi-remorque transportant 89 ou 90 fûts de phosphore blanc a été impliquée dans un accident survenu à Gettysburg en Pennsylvanie. Les joints ou les garnitures de tous les fûts ont été brisés, et le contenu de plusieurs d'entre eux a pris feu. L'incendie a duré plusieurs heures. Cet accident mérite d'être décrit dans le présent Enviroguide, étant donné que la séquence des événements a été rapportée en détail. Des données ont été recueillies non seulement au moment initial de l'accident et sur le nettoyage mais également sur les problèmes de la chaleur dégagée par l'incendie. Les détails ne sont pas présentés dans l'ordre dans lequel ils apparaissent dans le document de référence; lorsqu'ils l'ont jugé nécessaire, les auteurs ont pris la liberté d'introduire d'autres données ou commentaires personnels, lesquels seront accompagnés d'une référence ou mis entre parenthèses.

Le 22 mars 1979 au matin, à 2 h 15, une semi-remorque en provenance de Fort Pierce, Floride, à destination de West Chester, Pennsylvanie, contenant 89 (ou 90) fûts de 30 gallons de phosphore blanc a pris feu à Gettysburg, Pennsylvanie. Après plusieurs heures de lutte, les pompiers de la localité ont réussi à éteindre le feu en recouvrant entièrement la semi-remorque de sable humide. Entre-temps, des explosions se sont produites, et un épais nuage de fumée irritante s'est élevé dans l'atmosphère. Les policiers et les pompiers locaux ont donc dû faire évacuer 100 personnes des lieux du sinistre. Plus de 100 personnes, y compris 9 civils et de nombreux pompiers, ont été hospitalisés après avoir inhalé ces fumées. (Les mesures de protection standard sont décrites dans la section 9.1.6. Il faut que le personnel d'intervention engagé dans la lutte contre un incendie soit muni d'un appareil respiratoire autonome afin d'éviter tout risque de lésions consécutives à l'inhalation de fumées nocives ou irritantes.)

Le nettoyage a consisté à retirer chaque fût du sable qui le recouvrait et à le placer dans un fût plus grand (55 gal) qui a ensuite été rempli d'eau. Cette opération a été effectuée par une équipe d'experts fournie par le fabricant du phosphore. Les 86 fûts de 55 gallons contenant 33 000 livres de phosphore blanc ont ensuite été chargés sur deux remorques et entreposés temporairement au terminus de camions de Hagerstown, Maryland. Les résidus de sable et les débris solides qui n'étaient que légèrement pollués ont été transportés par camion dans une décharge contrôlée.

Comme nous l'avons déjà mentionné, tous les fûts de 30 gallons du chargement initial ont été exposés à une très forte chaleur dégagée par l'incendie de la remorque. Lorsque le feu a été éteint, 11 fûts étaient complètement vides et les autres, endommagés à divers degrés. Sous la force de l'explosion des couvercles se sont ouverts, tandis que certains fûts avaient bombé et tous les joints de néoprène avaient brûlé ou fondu. C'est à ce moment que le personnel d'intervention dépêché sur les lieux par le fabricant a recommandé que les fûts de 30 gallons soient placés dans des fûts de 55 gallons remplis d'eau. Ce travail a été accompli à l'aide d'un chargeur frontal et d'une élingue. Des couvercles ont été posés sur les fûts de 55 gallons, et une fois scellés, ils ont

été chargés sur deux remorques pour être transportés (probablement à Mulberry en Floride où le phosphore avait été fabriqué). Une fois le travail terminé, les deux remorques ont été ramenées au terminus des camions avec leur chargement. Par la suite, on a signalé au personnel de l'EPA et de l'État du Maryland que, pendant le conditionnement des petits récipients, on a entendu dans un grand nombre de fûts de petites explosions internes et qu'un des fûts a explosé, causant des blessures (dont la nature exacte n'est pas mentionnée) à 6 personnes. Outre ce dernier rapport, plusieurs membres du personnel qui étaient sur place à Gettysburg ont signalé qu'ils avaient décelé une odeur d'air généralement associée à la phosphine. Il faut également se rappeler que le phosphore blanc a été transporté dans des fûts d'acier dans lesquels il est demeuré même après l'accident, fûts qui sont entreposés dans d'autres fûts d'acier et que l'eau originale, s'il en restait après le feu, était encore à l'intérieur.

Les éclatements internes et l'explosion ne peuvent être expliqués par la simple présence de phosphore blanc dans les fûts. La solution résiderait dans la formation de gaz explosifs suite aux réactions d'une certaine quantité du phosphore, sinon la totalité. Ce phénomène a pu réellement se produire si les événements et les réactions chimiques se sont déroulés dans l'ordre suivant:

1. Les joints ont fondu ou ont éclaté pendant le feu. La chaleur a provoqué l'évaporation d'une certaine quantité d'eau, permettant ainsi à l'air d'entrer dans les fûts au cours du refroidissement.
2. De l'air est entré en contact avec le phosphore blanc et a réagi en formant des produits de combustion, généralement du pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}). (Dans ce cas, cependant, l'oxygène peut avoir manqué, et des oxydes moins oxydés peuvent également avoir été formés.)
3. Le pentoxyde de phosphore et les autres oxydes se sont dissous dans l'eau qui restait dans les fûts pour former de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et peut-être d'autres oxacides, par exemple de l'acide phosphoreux (H_3PO_3), qui n'est pas thermiquement stable et qui se décompose en acide phosphorique et en phosphine (Cotton, 1972).
4. L'acide a réagi avec le fût en acier et formé des sels métalliques et de l'hydrogène (un gaz explosif).

Une autre réaction possible aurait pu être l'interaction directe du phosphore blanc et de l'eau chaude produisant de la phosphine et de l'hydrogène. L'hydrogène est un réducteur puissant qui peut réagir avec l'acide phosphorique ou le phosphore blanc pour produire de la phosphine. Étant donné que l'odeur caractéristique de la phosphine a été décelée sur les lieux de l'accident, il semble très probable qu'elle ait été produite par un des mécanismes que l'on vient de décrire. Il est également possible que cette séquence de réactions continue même aussi longtemps que le phosphore et l'eau originale restent dans les fûts en acier.

Dans le présent Enviroguide, il a été question des propriétés chimiques du phosphore et de ses oxacides. À ce stade-ci, il est utile de décrire plus amplement l'aspect chimique de ce produit. L'acide orthophosphorique (H_3PO_4) et l'acide phosphoreux (H_3PO_3) sont considérés comme modérément forts avec des pH respectifs pour leur premier hydrogène de 2,15 et 1,8. La chimie de leurs solutions diluées est très semblable à celle des autres acides puissants; notamment, elles sont neutralisées par des bases, elles attaquent la plupart des métaux de façon à former des orthophosphates ou des phosphites avec dégagement d'hydrogène gazeux (Lafornara, 1980). Comme nous l'avons déjà mentionné, l'acide phosphoreux se décompose en acide phosphorique et en phosphine. Cette dernière substance peut également être produite par la réaction des acides avec des réducteurs énergiques comme l'hydrogène.

En l'absence de catalyseur, des températures supérieures à 280 °C sont nécessaires pour l'oxydation du phosphore blanc par l'eau. Dans ces conditions, la réaction est rapide:

$$P_4 + 6\,H_2O \rightarrow 2\,HPO(OH)_2 + 2\,PH_3$$

Des catalyseurs, par exemple les sels de métaux en transition comme le fer provenant de l'acier oxydé et même l'acide phosphorique, accélèrent cette réaction d'oxydation. Ce dernier acide semble agir comme catalyseur, étant donné que le taux d'oxydation du phosphore blanc s'accélère proportionnellement à la formation de ce produit. Voici la séquence des réactions partielles qui accompagnent cette réaction:

$$HPO(OH)_2 + H_2O \rightarrow OP(OH)_3 + H_2\uparrow$$

et

$$PH_3 + 4\,H_2O \rightarrow OP(OH)_3 + 4\,H_2\uparrow$$

Lorsque cette séquence de réactions est presque terminée, il n'y a plus seulement que l'acide phosphorique et l'hydrogène. Une quantité insuffisante d'eau entraîne la formation d'acides phosphoriques condensés au lieu de la forme ortho.

Habituellement, la vapeur de phosphore blanc ne réagit pas avec l'hydrogène; cependant, il a été démontré qu'elle pouvait réagir sous pression à 360 °C pour former de la phosphine (Van Wazer, 1958). Pendant l'incendie, les conditions à l'intérieur des fûts devaient être idéales pour favoriser les réactions susmentionnées. Il y a probablement eu des indices de la présence de phosphine et même d'hydrogène.

L'arrivée et l'entreposage des fûts au terminus ont donné lieu à une série d'événements aboutissant à l'élimination finale des fûts par dynamitage dans un endroit isolé. L'opération a été menée par l'U.S. Army Explosive Ordnance Disposal Team (EOD). Le fabricant a abandonné sa marchandise à cause de la présence de gaz explosif et nocif dans les fûts. Les représentants du fabricant et les agents environnementaux de l'État et du gouvernement fédéral ont trouvé que le risque était élevé pour la population vivant dans le voisinage de l'aire de stockage temporaire. Le National Response Team a décidé de se débarrasser des fûts dans un lieu éloigné à Fort A.P. Hill, en Virginie, où les camions transportant les fûts se sont rendus en formant un convoi de 22 véhicules de camions de pompiers, de camions-citernes remplis d'eau, de bennes, portant au total 200 tonnes de sable, de remorques basses transportant des bulldozers et des véhicules de l'équipe d'intervention de l'EPA, du ministère des Ressources naturelles du Maryland, de l'équipe EOD et de O.H. Materials Inc. La destruction des 86 fûts par dynamitage a pris 12 jours.

L'évaluation du risque s'est faite en tenant compte de la situation et des dangers que représentaient 1° l'émission possible de phosphine, un gaz extrêmement nocif, 2° l'explosion possible du mélange hydrogène-phosphine dans les fûts et 3° l'émission d'un nuage de fumée des produits de combustion. Le déversement possible d'eau phosphorée des fûts constituait un risque moins apparent. On a conclu que les parois internes des fûts subissaient un processus de corrosion et que des fuites d'eau polluée pourraient se produire en tout temps. L'évaluation des risques et l'état apparent des fûts dictaient qu'ils soient enfouis dans un site approuvé ou détruits par dynamitage dans un site éloigné et de façon contrôlée. C'est la dernière solution qui a été retenue. Le fabricant a également recommandé que les remorques transportant les fûts soient déplacées le moins souvent possible de façon à ne pas ébranler les fûts et à prévenir toute étincelle qui pourrait provoquer une explosion. Le déplacement jusqu'au site éloigné s'est effectué sans problème.

Il a fallu examiner certaines hypothèses pour évaluer le risque de pollution par des émissions de phosphine dans le voisinage de l'aire d'entreposage temporaire. On a supposé que les fûts fuiraient tour à tour à cause de la corrosion de la paroi interne et qu'une émission de 136 kg de gaz dans l'atmosphère résulterait de chaque fuite. Cette hypothèse devait être vérifiée par le

système informatique de Hazard Assessment Computer System (HACS), mais, comme la phosphine ne figurait pas dans le répertoire des produits chimiques CHRIS, le HACS ne pouvait évaluer le risque. On a ensuite établi que le sulfure d'hydrogène constituerait un bon élément de remplacement étant donné que son poids moléculaire (34) et la densité relative de sa vapeur (1,2) sont presque les mêmes que ceux de la phosphine. Les paramètres ou hypothèses du HACS étaient les suivants:

1. Le modèle C du HACS est le modèle approprié pour cette évaluation.
2. L'émission des gaz est instantanée.
3. La masse totale des gaz émis est de 136 kg.
4. Le gaz est émis à partir d'une source circulaire de 10 pieds de diamètre (3,048 m) située au niveau du sol.
5. La température de l'air est de 50 °F (10 °C).
6. La vitesse du vent est de 5 noeuds (2,57 m/s).
7. La limite inférieure de toxicité (aiguë) du gaz est de 0,3 ppm.
8. «L'endroit critique» utilisé comme point de référence pour mesurer le niveau de toxicité par rapport au temps et à la distance du site se trouve à 1 mille (1 609 m) directement sous le vent du point d'émission et à 6 pieds (1,83 m) au-dessus du sol.

D'après ces données, on a obtenu l'évaluation suivante du risque:

1. La distance maximale sous le vent sur laquelle la teneur en PH_3 demeurera au-dessus de 0,3 ppm est de 2,7 milles (4 345 m).
2. La vapeur aura tendance à demeurer près du sol, étant donné que sa densité relative est supérieure à 1.
3. À 1 mille sous le vent, la teneur en PH_3 atteindra 0,3 ppm 8 minutes après l'émission.
4. À 1 mille sous le vent, la teneur atteindra une valeur maximale 10 minutes après l'émission et commencera ensuite à diminuer.
5. À 1 mille sous le vent, la teneur en PH_3 sera inférieure à 0,3 ppm 13 minutes après l'émission.
6. Au cours de la période de 5 minutes au cours de laquelle la teneur de la vapeur est toxique, le nuage dangereux a franchi 1 mille sous le vent à partir du point source instantané, et sa demi-largeur est d'environ 0,2 mille (322 m).

Le tableau 6 indique le temps que prendra la teneur en PH_3 pour atteindre 0,3 ppm à diverses distances sous le vent, la durée au cours de laquelle la teneur sera supérieure à 0,3 ppm et la demi-largeur du nuage dangereux.

10.1.1 Zone dangereuse d'un nuage de phosphine. – D'après les données susmentionnées, on a calculé que la distance dangereuse maximale sous le vent à partir du point source instantané (émission de phosphine d'un fût) est de 2,7 milles (4 345 m) et que sa demi-largeur maximale est de 0,4 mille (644 m) Comme le vent peut changer rapidement de direction, on a supposé que la population demeurant dans un rayon de 2,7 milles (4 345 m) du terminus de Ryder était menacée par toute émission de phosphine.

10.1.2 Danger relatif à l'oxyde et(ou) à l'acide phosphorique. – Il a également fallu évaluer la zone dangereuse qui serait touchée à la suite de l'explosion d'un fût et les événements qui s'ensuivraient. Il se produirait d'abord une oxydation rapide du phosphore formant du pentoxyde de phosphore dont l'hydratation subséquente entraînerait la formation d'acide phosphorique micro-particulaire de type poussière. La méthode dite du «point source instantané» a été tirée

Tableau 6
Données sur le risque d'un nuage de vapeur de phosphine

Distance sous le vent		Temps d'arrivée	Demi-largeur maximale		Durée
(m)	(pi)	(mn)	(m)	(pi)	(mn)
10,76	35,3	0,0	28,63	93,92	0,3710
94,88	311,3	0,1681	68,95	226,2	0,8935
179,0	587,3	0,4996	101,9	334,3	1,321
263,1	863,2	0,8557	130,8	429,0	1,695
344,4	1130,0	1,235	156,7	514,2	2,031
431,3	1415,0	1,626	180,4	591,9	2,338
515,4	1691,0	2,030	202,2	663,4	2,621
599,5	1967,0	2,444	222,4	729,6	2,882
683,7	2243,0	2,868	241,2	791,2	3,125
767,8	2519,0	3,300	258,6	848,5	3,352
851,9	2795,0	3,739	274,9	902,0	3,352
936,0	3071,0	4,185	290,1	951,9	3,760
1020,0	3347,0	4,635	304,8	1000,0	3,951
1104,0	3623,0	5,095	318,2	1044,0	4,122
1188,0	3899,0	5,560	330,4	1084,0	4,282
1273,0	4175,0	6,031	341,7	1121,0	4,430
1357,0	4451,0	6,508	352,3	1156,0	4,567
1441,0	4727,0	6,989	362,1	1188,0	4,694
1525,0	5003,0	7,476	371,2	1218,0	4,810
1609,0	5279,0	7,968	379,5	1245,0	4,916

intégralement de la publication n° AP26 (mars 1972) de l'US EPA Office of Air Programs, *Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates,* pour produire des approximations d'un panache d'acide phosphorique dans des conditions atmosphériques stables, instables et en équilibre indifférent.

10.1.2.1 **Atmosphère stable.** – Un ciel clair et très peu de vent la nuit ou un ciel nuageux avec peu de vent le jour caractérisent une atmosphère stable. Le tableau 7 présente des valeurs en fonction de ces conditions atmosphériques.

10.1.2.2 **Atmosphère en équilibre indifférent.** – Un ciel couvert avec des vents modérés caractérisent une atmosphère en équilibre indifférent. Le tableau 8 présente des valeurs en fonction de ces conditions atmosphériques.

10.1.2.3 **Atmosphère instable.** – Une atmosphère est instable lorsqu'il y a des grands vents accompagnés d'une forte turbulence qui favorisent généralement un mélange rapide dans un ciel clair ou partiellement nuageux. Le tableau 9 présente des valeurs en fonction de ces conditions atmosphériques.

10.1.3 **Zone dangereuse du panache d'acide phosphorique.** – Pour déterminer la zone dangereuse d'un panache de pentoxyde de phosphore, il faut supposer une situation correspondant au pire cas possible. Dans ce cas, l'explosion d'un fût provoque l'explosion de tout le contenu d'une remorque dans une atmosphère stable. Si une remorque contient 32 fûts (12 800 li-

Tableau 7
Teneurs en pentoxyde de phosphore en fonction de la distance sous le vent dans une atmosphère stable

Distance sous le vent à partir du point source	Teneur pour une masse de 100 lb (45,35 kg) (ppm)	Teneur pour une masse de 10 000 lb (4 536 kg) (ppm)	Teneur pour une masse de 20 000 lb (9 072 kg) (ppm)	Teneur pour une masse de 35 000 lb (15 876 kg) (ppm)
100 m	16 571	Très élevée	Très élevée	Très élevée
400 m	391	39 100	78 200	136 850
1 km	39	3 900	7 800	136 500
4 km	1,3	130	260	455
10 km	0,15	15	30	52,5
40 km	0,012	1,2	2,4	4,2

Tableau 8
Teneurs en pentoxyde de phosphore en fonction de la distance sous le vent dans une atmosphère en équilibre indifférent

Distance sous le vent à partir du point source	Teneur pour une masse de 100 lb (45,36 kg) (ppm)	Teneur pour une masse de 10 000 lb (4 536 kg) (ppm)	Teneur pour une masse de 20 000 lb (9 072 kg) (ppm)	Teneur pour une masse 35 000 lb (15 876 kg) (ppm)
100 m	6 985	698 000	Très élevée	Très élevée
500 m	94,6	9 460	18 930	33 110
1 km	13,0	1 300	2 600	4 500
5 km	0,26	260	520	910
10 km	0,05	5	10	17,5
50 km	0,0012	0,12	0,24	0,42

Tableau 9
Teneurs en pentoxyde de phosphore en fonction de la distance sous le vent dans une atmosphère instable

Distance sous le vent à partir du point source	Teneur pour une masse de 100 lb (45,36 kg) (ppm)	Teneur pour une masse de 10 000 lb (4 536 kg) (ppm)	Teneur pour une masse de 20 000 lb (9 072 kg) (ppm)	Teneur pour une masse de 35 000 lb (15 876 kg) (ppm)
100 m	1 643	164 300	328 600	575 050
50 m	40	4 000	8 000	14 000
1 km	3,4	340	680	1 190
4 km	0,07	7	14	24,5
10 km	0,006	0,6	1,2	2,1
40 km	0,00015	0,015	0,03	0,525

vres ou 5 806 kg) le risque dans la zone dangereuse est évalué dans le tableau 7 à l'aide des teneurs relatives à une masse de 10 000 lb (4 536 kg). S'il s'agit d'une remorque portant 55 fûts (22 000 lb ou 9 979 kg) il faut utiliser les teneurs pour une masse de 20 000 lb (9 072 kg). D'après les calculs, le panache dangereux franchirait à partir du point source une distance sous le vent d'environ 24 milles (38 624 m) à des teneurs supérieures à la TLV® , soit 1 ppm. Étant donné que le pentoxyde de phosphore n'est pas considéré comme un poison violent et étant donné que la TLV® est une norme d'exposition de longue durée sur les lieux de travail, une teneur dangereuse limite, égale à 10 x TLV® (10 ppm), a été choisie. À cette teneur la zone dangereuse atteindrait une distance sous le vent d'environ 8 à 10 milles (12 875 à 16 093 m). Comme la population risque de ne pas être évacuée à temps, si le vent changeait rapidement de direction, on a décidé d'établir la zone d'évacuation à un rayon de 10 milles (16 093 m).

Comme il en a été souvent question dans le présent Enviroguide, le nuage de fumée formé par la combustion du phosphore blanc est un mélange complexe d'oxydes et de produits d'hydrolyse ainsi que de leurs précurseurs. Cependant, les auteurs jugent acceptables les hypothèses qui ont été émises au sujet d'un nuage simple composé uniquement de pentoxyde de phosphore ou d'acide phosphorique. Il serait en effet impossible de prévoir la proportion exacte des composants dans un nuage aussi complexe. De plus, étant donné que les composants du nuage absorberaient de l'eau de l'atmosphère et augmenteraient ainsi leur masse, l'évaluation d'un nuage d'acide phosphorique représenterait donc le pire cas possible en ce qui a trait à la masse.

Tout accident, comme le montre celui qui a été décrit, peut avoir des répercussions beaucoup plus compliquées que la récupération des produits chimiques déversés (le phosphore blanc dans le cas qui nous intéresse) et le nettoyage ultérieur de la zone touchée. L'article dont cette description a été extraite mettait l'accent sur la méthode finale d'élimination des fûts de phosphore blanc endommagés (notamment, le dynamitage contrôlé par une équipe militaire sur un terrain militaire isolé). Il s'agit d'un choix judicieux dans les circonstances à condition que le terrain éloigné soit raisonnablement facile d'accès. L'article a cependant été refondu pour cet Enviroguide de façon à souligner les événements qui se sont déroulés avant l'élimination même. Le lecteur est prié de consulter l'ouvrage de référence pour plus de précisions sur l'élimination. Il faut souligner que les propriétés chimiques du phosphore sont complexes et doivent être étudiées attentivement dans cet Enviroguide par toute personne appelée à collaborer de quelque façon à des mesures d'intervention. L'étude de cet accident a été suffisamment révélatrice pour que l'on puisse se dispenser de le récapituler.

11 IDENTIFICATION ET DOSAGE DES POLLUANTS

Les méthodes d'analyse utilisées pour l'identification et le dosage des polluants chimiques d'intérêt prioritaire sont expliquées dans les lignes qui suivent.

Les méthodes décrites et les références signalées ont été choisies en fonction d'analyses d'échantillons d'air, d'eau et de sol devant être faites dans un laboratoire de chimie doté d'un équipement standard, éloigné du lieu d'où proviennent les prélèvements. Les auteurs ont consulté les sources habituelles exposant les méthodes normalisées ou recommandées, et décrit sommairement celles qui s'appliquent à chaque produit chimique. Parmi ces sources, on compte des publications du National Institute for Occupational Safety and Health des États-Unis (NIOSH), de l'Environmental Protection Agency des États-Unis (EPA), de l'American Water Works Association, de l'American Society for Testing and Materials et de l'American National Standards Institute.

Lorsque les méthodes normalisées ou recommandées ont été jugées fiables et suffisamment spécifiques pour l'analyse des échantillons provenant des matières déversées et du milieu touché et lorsqu'elles ne nécessitaient pas un équipement de laboratoire, hautement spécialisé, nous n'avons pas cherché plus loin. Enfin, lorsque nous avons découvert des tests simples et fiables, couramment utilisés dans l'industrie, nous les avons signalés.

11.1 Dosage du phosphore blanc, des oxydes de phosphore et de l'acide phosphorique présents dans l'air (analyses quantitatives)

Étant donné que le phosphore blanc s'enflamme spontanément dans l'air, on suppose généralement que tout le phosphore en suspension dans l'air sera sous forme de particules d'oxydes, principalement du pentoxyde de phosphore. De plus, comme ces oxydes ont une grande affinité avec l'eau, ils se combinent avec l'humidité atmosphérique pour former divers oxacides et leurs intermédiaires. La documentation indique cependant qu'il existe une plage de teneurs au-dessus et au-dessous desquelles la réaction d'oxydation entre la vapeur de phosphore et l'oxygène est très lente (Van Wazer, 1958; Rushing, 1962; Bullock, 1969 dans Jangaard, 1972). D'autres chercheurs ont découvert que lorsque le phosphore blanc est enfoui dans le sol (deux types de sols ont été utilisés pour les expériences), il y a des émissions de phosphore à la surface sous forme de vapeur de phosphore intact mélangée à des oxydes pendant plusieurs jours après l'enfouissement (Warnock, 1972). Lors d'un accident, une grande quantité de phosphore blanc prendrait feu et le nuage de fumée serait composé principalement de produits de combustion. Dans ces conditions, il semble donc approprié de disposer de méthodes d'analyse quantitative du phosphore blanc (vérification du site après nettoyage) et de l'acide phosphorique (nuage de fumée).

11.1.1 Chromatographie en phase gazeuse du phosphore blanc (Bohl, 1973). – Au cours d'essais types, on peut déceler jusqu'à 10^{-11} g (0,0004 mg P_4/m^3 d'air) de phosphore élémentaire. À long terme, il a été possible de reproduire ces résultats avec une marge ± 0,003 mg/m^3.

Des échantillons ont été prélevés en aspirant 0,42 m^3 à 0,85 m^3 d'air à raison de 4,7 x 10^{-4} m^3/s dans deux barboteurs Smith-Greenburg disposés en série et contenant chacun 100 ml de xylène. Une pompe Gelman à vide à deux cylindres et un compteur à gaz sec ont été utilisés. Il peut y avoir eu évaporation dans le premier récipient, et les calculs doivent en tenir compte. Les volumes des échantillons doivent être corrigés en fonction des conditions normalisées.

Deux échantillons doivent être prélevés à chaque endroit étudié afin d'établir la différence entre le phosphore gazeux et les particules portant du phosphore. Un échantillon ne doit pas être filtré, et l'autre doit être filtré sur un filtre Millipore® à mailles de 0,8 μm. Les échantillons sont maintenant prêts à être analysés.

Le chromatographe gazeux utilisé pour cette méthode était un Tracor modèle MT-220. Voici les conditions de cet essai:

Colonne:	Tube en verre en forme de U de 6 pi sur 1/4 po rempli de caoutchouc de silicone SE-30 à 3,8 % sur un Chromosorb W de 80 à 100 mailles au pouce.
Température de la colonne:	80 °C
Température de l'injecteur:	235 °C
Température du détecteur:	185 °C
Gaz vecteur:	Azote (32 lb/po^2, rotamètre 9,5)
Volume de l'échantillon:	6 μl

Le détecteur photométrique à flamme consiste essentiellement en une flamme hydrogène-air riche en hydrogène, un filtre à interférence à bande passante étroite et un tube photomultiplicateur. Après séparation dans une colonne chromatographique, les composants de l'échantillon passent sur la flamme. Les composés phosphorés émettent à 526 nm de la lumière mesurée et mise en rapport avec la teneur des composés élués. Le détecteur réagit à tous les composés phosphorés volatils. Les hydrocarbures et les composés contenant des halogènes, de l'azote et de l'oxygène sont essentiellement non décelables.

Une série de solutions étalons de phosphore dans le xylène doivent être préparées de la façon suivante. Rincer un petit morceau de phosphore blanc propre avec de l'acétone et le sécher dans un courant d'azote. Le peser dans une fiole tarée pleine d'eau. Sécher encore une fois et dissoudre dans un volume mesuré de xylène.

À partir de cette solution, on peut préparer des solutions étalons contenant de 0,046 à 1,84 mg/l ou toute autre teneur désirée. Ces solutions peuvent être stockées pendant au moins 8 mois à la noirceur sans changement apparent dans les teneurs en phosphore. Il n'est pas nécessaire de les recouvrir d'un gaz inerte.

Étant donné que le volume énorme de solvant nécessaire pour une petite quantité de phosphore peut éteindre la flamme du détecteur, un système d'évacuation du solvant doit probablement être incorporé avant que le solvant n'atteigne le détecteur.

La phosphine est éluée environ 10 fois plus vite que le phosphore blanc dans ces conditions.

11.1.2 **Méthode de la membrane filtrante pour l'acide phosphorique** (NIOSH, 1977). – Il est possible de déceler 0,2 à 4 mg/m^3 d'acide phosphorique dans un échantillon d'air de 50 l par spectrophotométrie, grâce à la méthode du bleu de molybdène après échantillonnage à travers une membrane filtrante. En résumé, la matière particulaire contenant de l'acide phosphorique est recueillie sur une membrane filtrante. Le filtre est ensuite lavé à l'eau, et l'ion phosphate dissous est dosé spectrophotométriquement.

L'air est échantillonné à travers un filtre pendant environ 1 heure à raison de 1,5 l/mn à 2 l/mn. Le temps d'échantillonnage dépend de la teneur prévue en acide phosphorique. La membrane filtrante d'ester cellulosique à mailles de 0,8 μm doit avoir un diamètre de 37 mm et

être du type Millipore AA ou l'équivalent. Le support de filtre en plastique de 37 mm est un Millipore MAWP 037 AO ou l'équivalent. Une pompe d'échantillonnage calibrée de type courant est utilisée pour cet essai.

Le filtre est retiré de son support et placé dans un bécher Phillips de 125 ml. Cinq millilitres d'eau distillée chauffée à 40 °C à 60 °C sont versés dans le bécher, agités et décantés dans un ballon jaugé de 50 ml. Cette opération est répétée 5 fois. Ensuite, 5 ml d'une solution de molybdate et 2 ml d'une solution de sulfate d'hydrogène sont versés dans le ballon. Le volume total du ballon est porté à 50 ml avec de l'eau distillée. Ce mélange est brassé vigoureusement. Le ballon jaugé est ensuite immergé dans un bain d'eau bouillante pendant 10 minutes, puis refroidi rapidement. L'absorbance est mesurée à 830 nm dans une cuve de 1 cm. Un blanc de réactif est utilisé dans la cuve de référence.

Les réactifs utilisés pour cette opération doivent être de qualité analytique; l'eau doit être doublement distillée. La *solution étalon de phosphate* est préparée en dissolvant 0,138 9 g de phosphate d'hydrogène de potassium (KH_2PO_4) dans de l'eau et diluée à 1 litre. Cette solution contient 100 µg/ml de H_3PO_4. La *solution de molybdate* est préparée en dissolvant 25 g de molybdate de sodium ($Na_2MoO_4 . 2H_2O$) dans de l'acide sulfurique 10 *N* et en diluant à 1 litre avec de l'acide sulfurique 10 *N*. La *solution de sulfate d'hydrazine* est préparée en dissolvant 1,5 g de sulfate d'hydrazine ($H_3NNH_3SO_4$) dans l'eau et en la diluant à 1 litre.

La quantité d'acide phosphorique (exprimée en µg) de l'échantillon est lue sur une courbe d'étalonnage déjà préparée.

11.2 Identification du phosphore blanc, des oxydes de phosphore et de l'acide phosphorique présents dans l'air (analyses qualitatives)

11.2.1 Phosphore blanc. – L'air est échantillonné de la façon décrite dans la section 11.1.1, mais sans filtre. Le xylène est lavé plusieurs fois avec de l'eau ne contenant aucun oxydant dans une ampoule à décantation. Cette opération permet d'éliminer les oxydes emprisonnés dans la solution du conimètre à impact. La solution de xylène est ensuite brassée avec une solution aqueuse de nitrate d'argent à 1 p. 100. Le précipité noir de phosphore d'argent* est traité par une solution aqueuse de bromure de sodium à 5 % saturée de brome. De l'acide nitrique concentré est ajouté, et la solution du produit d'oxydation est portée à ébullition. Cette étape est suivie par l'addition de quelques gouttes d'une solution chaude de molybdate d'ammonium de 0,1 *M*. La solution peut être chauffée (ne pas porter à ébullition). Un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium [$(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3 . 3H_2O$] indique la présence d'ions phosphate (phosphore blanc oxydé) (méthode modifiée de Warnock, 1972; Welcher, 1955; Hogness, 1954).

11.2.2 Ion phosphate. – Plusieurs essais qualitatifs pour déceler la présence de l'ion phosphate (PO_4^{-3}) ont été examinés dans un manuel standard d'analyse qualitative (Hogness, 1954). L'essai choisi pour le présent manuel comprend une série d'étapes initiales en vue de faire en sorte que l'essai ne soit pas gêné par la présence d'ions arsenate (ASO_4^{-3}), même si leur présence est improbable.

---

* Probablement du AgP_3 ou du AgP_2. Van Wazer (1958) indique que Ag_3P existe, mais il est formé par le mélange de la phosphine (PH_3) avec du nitrate d'argent aqueux. Van Wazer dit également que le phosphore blanc est oxydé par des solutions aqueuses de sels métalliques comme Ag, qui ont un faible potentiel d'oxydo-réduction.

L'air est échantillonné de la façon décrite dans la section 11.1.1. Le filtre est traité de la façon décrite dans cette section, sauf que le contenu du bécher peut être décanté dans un autre bécher, et cette opération, répétée au besoin. Un volume de 1 ml de l'échantillon est introduit dans une éprouvette de 25 ml, et ensuite, 4 ml d'acide hydrochlorique 6 *M* sont ajoutés. Une goutte d'iodure d'ammonium 1 *M* (NH_4I) est ajoutée, la solution est chauffée jusqu'à ébullition et saturée par du sulfure d'hydrogène gazeux. La solution est centrifugée, et le surnageant est placé dans une capsule dans laquelle le liquide est évaporé presque jusqu'à siccité. Cette opération doit être exécutée sous hotte. Ajouter au résidu de la capsule 5 gouttes d'acide nitrique 15 *M* (HNO_3) et 5 gouttes d'eau. Ensuite, ajouter 10 gouttes d'une solution chaude de molybdate d'ammonium 0,1 *M*. La solution peut être chauffée (ne pas porter à ébullition). Un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium [$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 3H_2O$] indique la présence de l'ion phosphate (Welcher, 1955; Hogness, 1954).

11.3 Dosage du phosphore blanc présent dans l'eau (analyse quantitative)

Le phosphore blanc est extrait des échantillons d'eau par une agitation vigoureuse avec du benzène de qualité pesticide ou avec de l'iso-octane. Le rapport volumétrique eau/solvant organique utilisé est de 2:1. L'opération doit être exécutée sous une atmosphère inerte d'azote ou d'argon. Les échantillons pouvant contenir de grandes quantités de phosphore blanc doivent être extraits une autre fois avec du solvant pur.

La chromatographie pour la mise au point de cette technique a été effectuée par un MicroTek 220 équipé d'un détecteur photométrique à flamme Melpar à filtre de 526 nm. Les signaux ont été enregistrés par des enregistreurs graphiques Honeywell Electronik 1-mV munis d'intégrateurs à disque. Voici quelles étaient les conditions de la chromatographie:

Instruments:	MicroTek
Colonne:	Tube de verre en U de 2 m sur 3 mm
Garniture:	3 % OVI sur Chromosorb W
Température de la colonne:	100 °C
Température de l'injecteur:	200 °C
Température du détecteur:	200 °C
Débit du gaz vecteur:	He, 80 ml/mn

Les débits d'hydrogène, d'oxygène et d'air sont spécifiés dans les instructions fournies par le fabricant du photomètre. Toutes les injections doivent être faites avec des seringues Hamilton n° 701. Dans ces conditions, le phosphore élué formera un pic, environ 2 minutes après l'injection.

La réponse du détecteur peut varier légèrement d'une journée à l'autre, probablement à cause de faibles variations des caractéristiques de la flamme. Une courbe d'étalonnage doit donc être tracée immédiatement avant chaque série d'analyses. Les solutions types doivent être préparées en pesant un morceau propre de phosphore blanc sous l'eau, dans une fiole tarée. Il est ensuite séché avec de l'acétone (immersion de 10 secondes) et dissous dans le benzène. Les solutions types doivent être stockées à la noirceur, à 0 °C, dans une atmosphère d'argon. Les solutions sont stables pendant plusieurs semaines lorsqu'elles sont utilisées quotidiennement, et même plus, lorsqu'elles ne sont utilisées qu'à l'occasion pour préparer des solutions diluées fraîches.

Au mieux, le photomètre à flamme permettra de déceler environ 10^{-12} g de phosphore blanc mais avec une précision de ± 100 p. 100 seulement. La sensibilité de la méthode, peut être augmentée à l'aide de teneurs d'extraits organiques en évaporant soigneusement le solvant par un courant léger de gaz inerte et en arrêtant avant la siccité totale.

11.4 Identification du phosphore blanc présent dans l'eau (analyse qualitative)

Suivre le procédé décrit dans la section 11.2.1.

11.5 Dosage du phosphore blanc présent dans le sol (analyse quantitative)

Extraire du phosphore blanc du sol ou des sédiments par un solvant organique comme le xylène, le benzène ou l'iso-octane sous une atmosphère inerte. Filtrer ensuite le solvant de façon à éliminer toute matière solide. L'extraction doit se faire avec plusieurs portions relativement petites de solvant. La méthode de détection utilisée peut être celle décrite dans les sections 11.1.1 ou 11.3.1.

11.6 Identification du phosphore blanc présent dans le sol (analyse qualitative)

Après extraction du phosphore blanc dans le sol de la façon décrite dans la section 11.5, on peut utiliser la méthode décrite dans la section 11.2.1.

12 RÉFÉRENCES ET BIBLIOGRAPHIE (reproduites de l'anglais)

12.1 Références

AAR 1981: BDM Corporation, The AAR Hazardous Materials Data Base, Prepared for the Association of American Railroads, Parts I and II, McLean, VA. (May, 1981).

AOAC 1925: Association of Official Agricultural Chemists, Methods of Analysis, AOAC, Washington, DC., p. 31. (1925).

ASTM 1979: American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Part 31, Water, Philadelphia, PA, D1192, D3370, D515, (Method C). (1979).

Bailar 1973: Bailar J.C., et al. (ed.), Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Oxford. (1973).

Bentley 1978: Bentley, R.E., Buxton, K.S., Sleight, B.H., Acute Toxicity of Five Munitions Compounds to Aquatic Organisms, Interim Report to U.S. Army Medical Research and Development Command, Washington, DC, No. DAMO-17-74-R-4755. (1978).

Bohl 1973: Bohl, C.D., Kaelble, E.F., "Determination of Elemental Phosphorus in Air by Gas Chromatography", American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 34, No. 7, pp. 306-309. (July, 1973).

Bretherick 1979: Bretherick, L., Handbook of Reactive Chemical Hazards, Second Edition, Butterworths, London, England. (1979).

Brutsaert 1981: Brutsaert, W.F., Hedstrom, W.E., McNeice, T.G., "Effect of Soil Moisture Content Upon Adsorption and Movement of Phosphorus from Leachates of Domestic Waste Disposal Systems", Gov't. Reports Announcements and Index, (GRA & I), No. 21. (1981).

Campbell 1977: Campbell, D.L., Oxidation of Phossy Water by Ozone, Chemical Systems Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD, AD 044753. (September, 1977).

CBG 1980: Southam Business Publications Ltd., "1981 Chemical Buyers' Guide", Canadian Chemical Processing, Vol. 64, No. 9, Don Mills, Ontario. (December, 1980).

CCP 1981: "Plant Revamp for Phosphorus", Canadian Chemical Processing, Vol. 65, No. 7, p. 14. (October 30, 1981).

CDS 1967: National Association of Corrosion Engineers, Corrosion Data Survey, Houston, TX. (1967).

CG-D-56-78: Hand, T.D., et al., A Feasibility Study of Response Techniques for Discharges of Hazardous Chemicals that Sink, U.S. Coast Guard, Washington, DC, CG-D-56-78. (June, 1978).

CHRIS 1978: U.S. Department of Transportation, Coast Guard, Chemical Hazards Response Information System (CHRIS), Washington, DC. (1978).

CMI 1980: Barry, G.S., "Phosphate", Canadian Mineral Industry. (1980).

Corpus 1982: Corpus Information Services Ltd., "Phosphorus", Chemical Product Profiles, Don Mills, Ontario, revised. (October, 1982).

Cote 1971: Cote, R.P., Laboratory Studies on the Effects of Elemental Phosphorus on Selected Marine Organisms, M.Sc. Thesis, Department of Biology, Memorial University of Newfoundland, St. John's, Newfoundland. (1971).

Cotton 1972: Cotton, F.A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New York, NY. (1972).

CRC 1957: Weast, R.C. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, OH. (1957).

CRC 1980: Weast, R.C. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th Edition, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, OH. (1980).

CRC 1982: Weast, R.C. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, OH. (1982).

CRC 1983: Weast, R.C. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, OH. (1983).

* CTC 1974: Canadian Transport Commission, Regulations for the Transportation of Dangerous Commodities by Rail, Department of Supply & Services, Ottawa. (July 31, 1974).

DCRG 1978: Dow Chemical Company, Dow Chemical Resistance Guide for Dow Plastic Lined Piping Products, Midland, MI. (1978).

Doc. TLV 1981: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), Documentation of Threshold Limit Values, Fourth Edition, Cincinnati, OH. (1981).

DPPED 1967: DOM-X, DOM-X Plastic Pipe Engineering Data, Toronto, Ontario. (1967).

Ducre 1974: Ducre, J.C., Rosenblatt, D.H., Mammalian Toxicology and Toxicity to Aquatic Organisms of Four Important Types of Waterborne Munitions Pollutants, NTIS AD-778-725. (March, 1974).

EPA 600/2-80-076: Hatayama, H.K., Chen, J.J., deVera, E.R., Stephens, R.D., Storm, D.L., A Method for Determining the Compatibility of Hazardous Wastes, Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. (April, 1980).

EPA 600/8-80-042E: Environmental Protection Agency, Treatability Manual, Volume V, Summary, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC, EPA 600/8-80-042E. (July, 1980).

EPA 670/2-75-042: Pilie, R.J., et al., Methods to Treat, Control and Monitor Spilled Hazardous Materials, U.S. Environmental Protection Agency, National Environmental Research Center, Cincinnati, OH, EPA 670/2-75-042. (June, 1975).

---

* Disponible en français.

Erco ERF: Erco Industries Ltd. Emergency Response Forum on Yellow Phosphorus in Water, Islington, Ontario. Not dated.

Erco PDS: Erco Industries Ltd., Product Data Sheet, Islington, Ontario. Not dated.

Erco 1983: Erco Industries Ltd., Properties and Essential Information for the Safe Handling of Phosphorus (White or Yellow), Islington, Ontario. (30 June 1983).

Erco 1983a: Personal Communication, Erco Industries Ltd., Islington, Ontario. (December, 1983).

ERG 1980: U.S. Department of Transportation, Hazardous Materials, 1980 Emergency Response Guidebook, U.S. Department of Transportation, Research and Special Programs Administration, Materials Transportation Bureau, Washington, DC. (1980).

FKC 1975: Lowenheim, F.A., Moran, M.K., Faith, Keye's and Clark's Industrial Chemicals, Wiley-Interscience, New York, NY. (1975).

Fletcher 1971: Fletcher, G.L., Hoyle, R.J., Horne, D.A., "The Relative Toxicities of Yellow Phosphorus Production Wastes to Seawater-Maintained Fish", Fisheries Research Board Canada Tech. Bull., No. 255. (1971).

GE 1977: General Electric Company, Material Safety Data Sheets, Material Safety Information Services, Schenectady, NY. (September/October, 1977).

Gillelan 1983: Gillelan, D., Corporate Traffic Manager, Erco Industries Ltd., Personal Communication, Telcon. (December 14, 1983).

Goodman 1980: Goodman, L.S., et al. (ed.), The Pharmacological Basis of Therapeutic, Sixth Edition, MacMillan Publishing Co. Inc., New York, NY. (1980).

Gosselin 1976: Gosselin, R.E., et al., Chemical Toxicology of Commercial Products, The Williams & Wilkinson Co., Baltimore, MD. (1976).

Hawley 1977: Hawley, G.G., The Condensed Chemical Dictionary, 9th Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY. (1977).

Hill 1981: Hill, D.E., Sawhney, B.L., "Removal of Phosphorus from Waste Water by Soil Under Aerobic and Anaerobic Conditions", J. Environ. Qual., Vol. 10, No. 3, pp. 401-405. (1981).

HMN 1980: Hazardous Materials Newsletter, "White Phosphorus Fire", Barre, VT, p. 9. (1 October 1980).

Hogness 1954: Hogness, T.R., Johnson, W.C., Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium, 4th Edition, Holt, Rinebart and Winston, Inc., New York. (1954).

Hooker DS 1979: Hooker Chemicals and Plastics Corporation, Data Sheet No. 732, Electrochemical Division, Taft, LA. (December, 1979).

Hooker DS 1980: Hooker Chemicals and Plastics Corporation, Hooker Chemical Data Sheet No. 796-B, "Amorphous Phosphorus Red", Process Chemical Division, Niagara Falls, NY. (April, 1980).

Hooker MSDS 1980: Hooker Chemicals and Plastics Corporation, Material Safety Data Sheet, "Red Phosphorus", Niagara Falls, NY. (April, 1980).

ITII 1981: International Technical Information Institute, Toxic and Hazardous Industrial Chemicals Safety Manual for Handling and Disposal with Toxicity and Hazard Data, Japan. (1981).

JANAF 1971: Stull, D.R., Prophet, H., JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, Office of Standard Reference Data, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC. (June, 1971).

Jangaard 1972: Jangaard, P.M., Effects of Elemental Phosphorus on Marine Life, Fisheries Research Board of Canada, Circular No. 2, Halifax, N.S. (November, 1972).

Jorgensen 1979: Jorgensen, S.E. (ed.), Handbook of Environmental Data and Ecological Parameters, International Society for Ecological Modelling, Pergamon Press, Oxford, England, p. 470. (1979).

Kirk-Othmer 1981: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, John Wiley & Sons, New York. (1981).

Kirk-Othmer 1982: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 19, John Wiley & Sons, New York, NY. (1982).

Kurita 1981: Kurita Water Industries Ltd., "Phosphorus Removal From Waste Waters", Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Patent No. 81-65693. (March, 1981).

Lafornara 1980: Lafornara, J.P., Massey, I.T., The Disposal of Fire Damaged White Phosphorus Drums, Proceedings of the 1980 National Conference on Control of Hazardous Material Spills, Louisville, KY. (May 13-15, 1980).

Lakhnova 1975: Lakhnova, Va., Sarat, T.R., "Effects of Elemental Phosphorus on *Daphnia Magna* (straus)", OTD Gosniovkh., Vol. 13, pp. 206-207. (1975).

Lyon 1980: Lyon, H.W., Woo, C.S., "Accelerated Uptake Response of Green Alga, *Chlorella vulgaris*, to High Levels of Phosphorus in Mississippi River Water", Sci. Total Environ., Vol. 14, No. 3, pp. 279-285. (1980).

MCA 1947: Manufacturing Chemists Association, Chemical Safety Data Sheet, "Elemental Phosphorus", Washington, DC. (1947).

MCA 1976: Manufacturing Chemists Association, "Phosphorus, Elemental", Washington, DC. (1976).

Merck 1976: Windholz, M., Budavari, S., Stroumtsos, L.Y., Fertig, M.N. (ed.), The Merck Index, Ninth Edition, Merck & Co. Inc., Rahway, NJ. (1976).

Merck 1983: Windholz, M., Budavari, S., Blumetti, R.F., Otterbein, E.S. (ed.), The Merck Index, 10th Edition, Merck & Co., Inc., Rahway, NJ. (1983).

Meyer 1977: Meyer, E., Chemistry of Hazardous Materials, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ. (1977).

Mobil MSDB 1979: Mobil Chemical Company, Material Safety Data Bulletin, "Elemental Phosphorus", Richmond, VA. (February 27, 1979).

MWPP 1978: Rehau, Mechan-O-Joint Water Pressure Pipe and Fittings, Montreal, Quebec. (1978).

NFPA 1978: National Fire Protection Association, Fire Protection Guide on Hazardous Materials, Seventh Edition, Boston, MA. (1978).

NIOSH 1977: National Institute for Occupational Safety and Health, Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 1, Part 1, Cincinnati, OH, P&CAM 216. (April, 1977).

NIOSH 1978: National Institute for Occupational Safety and Health, Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 4, Cincinnati, OH, Method No. 5334. (August, 1978).

NIOSH/OSHA 1981: U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards, NIOSH Publication No. 81-123. (1981).

NRCC 1981: National Research Council of Canada, Effects of Yellow Phosphorus in the Canadian Environment, NRCC No. 17587, Ottawa, Canada. (1981).

OHM-TADS 1981: Oil and Hazardous Materials Technical Assistance Data System, U.S. Environmental Protection Agency, Oil and Special Materials Control Division, Office of Water Program Operations, Washington, DC. (1981).

O.I. 1970: Oceanology International. (October, 1970).

Partington 1958: Partington, J.R., General and Inorganic Chemistry, Third Edition, MacMillan and Co., London. (1958).

Patty 1981: Clayton, G.D., Clayton, F.E. (ed.), Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Vols. 2A, 2B, Third Revised Edition, John Wiley and Sons Canada Limited, Toronto, Ontario. (1981).

PB 244046: Koyser, E.G., et al., Spontaneously Combustible Solids - A Literature Survey, Report Number TES-20-75-1, Naval Surface Weapons Center, White Oak, Silver Springs. MD. (May, 1975).

Pearson 1978: Pearson, J.G., Robinson, P.E., Bender, E.S., The Toxicity of Phossy Water to Selected Fresh Water Organisms, U.S. NTIS No. AS-A054374. (1978).

Percy 1983: Percy, R., Marine Environment Branch, EPS, Atlantic Region, Private Communication, File No. 4482-9. (March 3, 1983).

Perry 1973: Perry, R.H., Chilton, C.H. (ed.), Chemical Engineer's Handbook, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, NY. (1973).

Personal Communication with CDF 1982: Personal Communication, California Department of Forestry (CDF), Paris, CA. (June, 1982).

Rav 1975: Rav, H., "Thermodynamics of Dense Phosphorus Vapours", J. Chem. Thermodynamics, Vol. 1, pp. 903-912. (1975).

Riegels 1974: Kent, J.A., Riegels Handbook of Industrial Chemistry, Seventh Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. (1974).

RTECS 1979: Lewis, R.J., Tatken, R.L., Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 1979, Vols. 1 and 2, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, OH. (September, 1980).

Rushing 1962: Rushing, D.E., "A Tentative Method for the Determination of Elemental Phosphorus in Air", American Industrial Hygiene Assoc. J., Vol. 23, pp. 383-387. (September-October, 1962).

Sax 1968: Sax, N.I., Dangerous Properties of Industrial Materials Report, Third Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. (1968).

Sax 1979: Sax, N.I., Dangerous Properties of Industrial Materials, Fifth Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. (1979).

Stauffer MSDS 1980: Stauffer Chemical Company, Material Safety Data Sheet, Westport, CT. (1980).

Stauffer PSI: Stauffer Chemical Company, Product Safety Information, "Yellow Phosphorus", Westport, CT. Not dated.

Stephenson 1969: Stephenson, C.C., Potter, R.L., Maple, T.G., Morrow, J.C., J, Abein Thermodynamics, Vol. 7, pp. 59-76. (1969).

Steubing 1980: Steubing, E.W., Fricksel, R.H., Reubel, G.O., Recent Research on Phosphorus Smoke, Army Armourment and Development Command, Aberdeen Proving Ground, MD, ADA 090442. (June, 1980).

Streeter 1971: Streeter, V.L., Fluid Mechanics, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, NY. (1971).

Sullivan 1979: Sullivan, J.H. Jr., Putnam, H.D., Keirn, M.A., Pruitt, B.C. Jr., Nichols, J.C., McClave, J.T., "A Summary and Evaluation of Aquatic Environmental Data in Relation to Establishing Water Quality Criteria for Munitions-Unique Compounds. Part 3. White Phosphorus", Final Report, Water and Air Research, Inc., Gainesville, FL. (April, 1979).

TCM 1979: General American Transportation Corporation, Tank Car Manual, Chicago, IL. (May, 1979).

TDB (on-line) 1981: Toxicity Data Base, Toxicology Information On-Line, Available from National Library of Medicine, Washington, DC. (1981).

TDGC 1980: Transport Canada, Transportation of Dangerous Goods Code, Vol. 1 (Lists), Vol. 2, Ottawa, Canada. (June, 1980).

Thibodeaux 1979: Thibodeaux, L.J., Chemodynamics - Environmental Movement of Chemicals in Air, Water and Soil, John Wiley & Sons Inc., New York, NY. (1979).

TLV 1983: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, TLV®s Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Workroom Environment with Intended Changes for 1983/84, Cincinnati, OH. (1983).

Ullmann 1979: Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim. (1979).

USDHEW 1977: U.S. Department of Health, Education and Welfare, Occupational Diseases. A Guide to Their Recognition, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) No. 77-181. (1977).

Van Wazer 1958: Van Wazer, J.R., Phosphorus and its Compounds, Vol. I, Interscience Publishers, Inc., New York. (1958).

Verschueren 1977: Verschueren, K., Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. (1977).

Warwick 1972: Warwick, R.E., "Escape of Elemental Phosphorus from Soil when Applied as White Phosphorus or the Phosphorus-Sulphur Eutectic Solution", J. Environmental Quality, Vol. 1, pp. 311-314. (July-September, 1972).

Wasti 1978: Wasti, K., Abaidoo, K.J.R., Villaume, J.E., A Literature Review - Problem Definition Studies on Selected Toxic Chemicals. Occupational Health and Safety Aspects of Phosphorus Smoke Compounds, Vol. 2, U.S. Army Medical R & D Command, Frederick, MD, AD A056019. (April, 1978).

Water Management Goals 1978: Ontario Ministry of the Environment, Water Management Goals, Policies, Objectives and Implementation Procedures for the Ministry of the Environment, Toronto, Ontario, p. 34. (November, 1978).

Welcher 1955: Welcher, F.J., Hahn, R.B., Semimicro Qualitative Analysis, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, NJ, p. 458. (1955).

Wicks 1963: Wicks, C.E., et al., Thermodynamic Properties of 65 Elements - Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides, PB 196654, Bureau of Mines, Washington, DC. (1963).

WQC 1972: National Academy of Sciences, Water Quality Criteria 1972; A Report of the Committee on Water Quality Criteria, Environmental Studies Board, National Academy of Sciences, Washington, DC, pp. 253-254. (1972).

WQCDB-2 1971: Environmental Protection Agency, Water Quality Criteria Data Book: Inorganic Chemical Pollution of Freshwater, U.S. Environmental Protection Agency, Water Quality Office, Washington, DC, Vol. 2, p. 239. (1971).

WQCDB-3 1971: Environmental Protection Agency, Water Quality Criteria Data Book: Effects of Chemicals on Aquatic Life, U.S. Environmental Protection Agency, Water Quality Office, Washington, DC, Vol. 3, p. 315. (May, 1971).

WQCDB-5 1973: Environmental Protection Agency, Water Quality Criteria Data Book: Effects of Chemicals on Aquatic Life, U.S. Environmental Protection Agency, Water Quality Office, Washington, DC, Vol. 5. (September, 1973).

* WQS 1979: McNeily, R.N., Neimans, V.P., Dwyer, L., Water Quality Sourcebook: A Guide to Water Quality Parameters, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Environment Canada, Ottawa, Canada, pp. 46, 77, 86. (1979).

Zitko 1970: Zitko, V., Aiken, D.E., Tibbo, S.W., et al., "Toxicity of Yellow Phosphorus to Herring (*Clupea Harengus*), Atlantic Salmon (*Salmo Salar*), Lobster (*Homarus Americanus*) and Beach Flea (*Gammarus Oceanicus*)", Journal of Fisheries Research Board of Canada, Vol. 27, pp. 21-29. (1970).

* Disponible en français.

12.2 Bibliographie

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), Documentation of Threshold Limit Values, Fourth Edition, Cincinnati, OH. (1981).

American Conference of Governmental Industrial Hygienists, TLV®s Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Workroom Environment with Intended Changes for 1983/84, Cincinnati, OH. (1983).

American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Part 31, Water, Philadelphia, PA, D1192, D3370, D515, (Method C). (1979).

Association of Official Agricultural Chemists, Methods of Analysis, AOAC, Washington, DC., p. 31. (1925).

Bailar, J.C., et al. (ed.), Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Oxford. (1973).

* Barry, G.S., "Phosphate", Canadian Mineral Industry. (1980).

BDM Corporation, The AAR Hazardous Materials Data Base, Prepared for the Association of American Railroads, Parts I and II, McLean, VA. (May, 1981).

Bentley, R.E., Buxton, K.S., Sleight, B.H., Acute Toxicity of Five Munitions Compounds to Aquatic Organisms, Interim Report to U.S. Army Medical Research and Development Command, Washington, DC., No. DAMO-17-74-R-4755. (1975).

Bohl, C.D., Kaelble, E.F., "Determination of Elemental Phosphorus in Air by Gas Chromatography", American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 34, No. 7, pp. 306-309. (July, 1973).

Bretherick, L., Handbook of Reactive Chemical Hazards, Second Edition, Butterworths, London, England. (1979).

Brutsaert, W.F., Hedstrom, W.E., McNeice, T.G., "Effect of Soil Moisture Content Upon Adsorption and Movement of Phosphorus from Leachates of Domestic Waste Disposal Systems", Gov't. Reports Announcements and Index, (GRA & I), No. 21. (1981).

California Department of Forestry (CDF), Paris, CA, Personal Communication. (June, 1982).

Campbell, D.L., Oxidation of Phossy Water by Ozone, Chemical Systems Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD, AD 044753. (September, 1977).

* Canadian Transport Commission, Regulations for the Transportation of Dangerous Commodities by Rail, Dept. of Supply & Services, Ottawa. (July 31, 1974).

Clayton, G.D., Clayton, F.E. (ed.), Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Vols. 2A, 2B, Third Revised Edition, John Wiley and Sons Canada Limited, Toronto, Ontario. (1981).

Corpus Information Services Ltd., "Phosphorus", Chemical Product Profiles, Don Mills, Ontario, revised. (October, 1982).

* Disponible en français.

Cote, R.P., Laboratory Studies on the Effects of Elemental Phosphorus on Selected Marine Organisms, M.Sc. Thesis, Department of Biology, Memorial University of Newfoundland, St. John's, Newfoundland. (1971).

Cotton, F.A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New York, NY. (1972).

DOM-X, DOM-X Plastic Pipe Engineering Data, Toronto, Ontario. (1967).

Dow Chemical Company, Dow Chemical Resistance Guide for Dow Plastic Lined Piping Products, Midland, MI. (1978).

Ducre, J.C., Rosenblatt, D.H., Mammalian Toxicology and Toxicity to Aquatic Organisms of Four Important Types of Waterborne Munitions Pollutants, NTIS AD-778-725. (March, 1974).

Environmental Protection Agency, Treatability Manual, Volume V, Summary, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC, EPA 600/8-80-042E. (July, 1980).

Environmental Protection Agency, Water Quality Criteria Data Book: Inorganic Chemical Pollution of Freshwater, U.S. Environmental Protection Agency, Water Quality Office, Washington, DC, Vol. 2, p. 239. (1971).

Environmental Protection Agency, Water Quality Criteria Data Book: Effects of Chemicals on Aquatic Life, U.S. Environmental Protection Agency, Water Quality Office, Washington, DC, Vol. 3, p. 315. (May, 1971).

Environmental Protection Agency, Water Quality Criteria Data Book: Effects of Chemicals on Aquatic Life, U.S. Environmental Protection Agency, Water Quality Office, Washington, DC, Vol. 5. (September, 1973).

Erco Industries Ltd., Emergency Response Forum on Yellow Phosphorus in Water, Islington, Ontario. Not dated.

Erco Industries Ltd., Product Data Sheet, Islington, Ontario. Not dated.

Erco Industries Ltd., Properties and Essential Information for the Safe Handling of Phosphorus (White or Yellow), Islington, Ontario. (June 30, 1983).

Fletcher, G.L., Hoyle, R.J., Horne, D.A., "The Relative Toxicities of Yellow Phosphorus Production Wastes to Seawater-Maintained Fish", Fisheries Research Board Canada Tech. Bull., No. 255. (1971).

General American Transportation Corporation, Tank Car Manual, Chicago, IL. (May, 1979).

General Electric Company, Material Safety Data Sheets, Material Safety Information Services, Schenectady, NY. (September/October, 1977).

Gillelan, D., Corporate Traffic Manager, Erco Industries Ltd., Personal Communication, Telcon. (December 14, 1983).

Goodman, L.S., et al. (ed.), The Pharmacological Basis of Therapeutic, Sixth Edition, MacMillan Publishing Co. Inc., New York, NY. (1980).

Gosselin, R.E., et al., Clinical Toxicology of Commercial Products, The Williams & Wilkinson Co., Baltimore, MD. (1976).

Hand, T.D., et al., A Feasibility Study of Response Techniques of Discharges of Hazardous Chemicals that Sink, U.S. Coast Guard, Washington, DC, CG-D-56-78. (June, 1978).

Hatayama, H.K., Chen, J.J., deVera, E.R., Stephens, R.D., Storm, D.L., A Method for Determining the Compatibility of Hazardous Wastes, Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. (April, 1980).

Hawley, G.G., The Condensed Chemical Dictionary, 9th Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY. (1977).

Hazardous Materials Newsletter, "White Phosphorus Fire", Barre, VT, p. 9. (1 October 1980).

Hill, D.E., Sawhney, B.L., "Removal of Phosphorus from Waste Water by Soil Under Aerobic and Anaerobic Conditions", J. Environ. Qual., Vol. 10, No. 3, pp. 401-405. (1981).

Hogness, T.R., Johnson, W.C., Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium, 4th Edition, Holt, Rinebart and Winston, Inc., New York. (1954).

Hooker Chemicals and Plastics Corporation, Hooker Chemical Data Sheet No. 796-B, "Amorphous Phosphorus Red", Process Chemical Division, Niagara Falls, NY. (April, 1980).

Hooker Chemicals and Plastics Corporation, Material Safety Data Sheet, "Red Phosphorus", Niagara Falls, NY. (April, 1980).

Hooker Chemicals and Plastics Corporation, Data Sheet No. 732, Electrochemical Division, Taft, LA. (December, 1979).

International Technical Information Institute, Toxic and Hazardous Industrial Chemicals Safety Manual for Handling and Disposal with Toxicity and Hazard Data, Japan. (1981).

Jangaard, P.M., Effects of Elemental Phosphorus on Marine Life, Fisheries Research Board of Canada, Circular No. 2, Halifax, N.S. (November, 1972).

Jorgensen, S.E. (ed.)., Handbook of Environmental Data and Ecological Parameters, International Society for Ecological Modelling, Pergamon Press, Oxford, England, p. 470. (1979).

Kent, J.A., Riegels Handbook of Industrial Chemistry, Seventh Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. (1974).

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, John Wiley & Sons, New York. (1981).

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 19, John Wiley & Sons, New York, NY. (1982).

Koyser, E.G., et al., Spontaneously Combustible Solids - A Literature Survey, Report Number TES-20-75-1, Naval Service Weapons Center, White Oaks, Silver Springs, MD. (May, 1975).

Kurita Water Industries Ltd., "Phosphorus Removal From Waste Waters", Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Patent No. 81-65693. (March, 1981).

Lafornara, J.P., Massey, I.T., The Disposal of Fire Damaged White Phosphorus Drums, Proceedings of the 1980 National Conference on Control of Hazardous Material Spills, Louisville, KY. (May 13-15, 1980).

Lakhnova, Va., Sarat, T.R., "Effects of Elemental Phosphorus on *Daphnia Magna* (straus)", OTD Gosniovkh., Vol. 13, pp. 206-207. (1975).

Lewis, R.J., Tatken, R.L., Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 1979, Vols. 1 and 2, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, OH. (September, 1980).

Lowenheim, F.A., Moran, M.K., Faith, Keye's and Clark's Industrial Chemicals, Wiley-Interscience, New York, NY. (1975).

Lyon, H.W., Woo, C.S., "Accelerated Uptake Response of Green Alga, *Chlorella Vulgaris*, to High Levels of Phosphorus in Mississippi River Water", Sci. Total Environ., Vol. 14, No. 3, pp. 279-285. (1980).

Manufacturing Chemists Association, "Phosphorus, Elemental", Washington, DC. (1976).

Manufacturing Chemists Association, Chemical Safety Data Sheet, "Elemental Phosphorus", Washington, DC. (1947).

* McNeily, R.N., Neimans, V.P., Dwyer, L., Water Quality Sourcebook: A Guide to Water Quality Parameters, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Environment Canada, Ottawa, Canada, pp. 46, 77, 86. (1979).

Meyer, E., Chemistry of Hazardous Materials, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ. (1977).

Mobil Chemical Company, Material Safety Data Bulletin, "Elemental Phosphorus", Richmond, VA. (February 27, 1979).

National Academy of Sciences, Water Quality Criteria 1972, A Report of the Committee on Water Quality Criteria, Environmental Studies Board, National Academy of Sciences, Washington, DC, pp. 253-254. (1972).

National Association of Corrosion Engineers, Corrosion Data Survey, Houston, TX. (1967).

National Fire Protection Association, Fire Protection Guide on Hazardous Materials, Seventh Edition, Boston, MA. (1978).

National Institute for Occupational Safety and Health, Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol. 4, Cincinnati, OH, Method No. 5334 (August, 1978).

National Institute for Occupational Safety and Health, Manual of Analytical Methods, Second Edition, Vol.1, Part 1, Cincinnati, OH, P&CAM 216. (April, 1977).

* Disponible en français.

National Research Council of Canada, Effects of Yellow Phosphorus in the Canadian Environment, NRCC No. 17587, Ottawa, Canada. (1981).

Oceanology International. (October, 1970).

Oil and Hazardous Materials Technical Assistance Data System, U.S. Environmental Protection Agency, Oil and Special Materials Control Division, Office of Water Program Operations, Washington, DC. (1981).

Ontario Ministry of the Environment, Water Management Goals, Policies, Objectives and Implementation Procedures for the Ministry of the Environment, Toronto, Ontario, p. 34. (November, 1978).

Partington, J.R., General and Inorganic Chemistry, Third Edition, MacMillan and Co., London. (1958).

Pearson, J.G., Robinson, P.E., Bender, E.S., The Toxicity of Phossy Water to Selected Fresh Water Organisms, U.S. NTIS No. AS-A054374. (1978).

Percy, R., Marine Environment Branch, EPS, Atlantic Region, Personal Communication, File No. 4482-9. (March 3, 1983).

Perry, R.H., Chilton, C.H. (ed.), Chemical Engineer's Handbook, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, NY. (1973).

Personal Communication, Erco Industries Ltd., Islington, Ontario. (December, 1983).

Pilie, R.J., et al., Methods to Treat, Control and Monitor Spilled Hazardous Materials, U.S. Environmental Protection Agency, National Environmental Research Center, Cincinnati, OH, EPA 670/2-75-042. (June, 1975).

"Plant Revamp for Phosphorus", Canadian Chemical Processing, Vol. 65, No. 7, p. 14. (October 30, 1981).

Rav, H., "Thermodynamics of Dense Phosphorus Vapours", J. Chem. Thermodynamics, Vol. 1, pp. 903-912. (1975).

Rehau, Mechan-O-Joint Water Pressure Pipe and Fittings, Montreal, Quebec. (1978).

Rushing, D.E., "A Tentative Method for the Determination of Elemental Phosphorus in Air", American Industrial Hygiene Assoc. J., Vol. 23, pp. 383-387. (September-October, 1962).

Sax, N.I., Dangerous Properties of Industrial Materials Report, Third Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. (1968).

Sax, N.I., Dangerous Properties of Industrial Materials, Fifth Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. (1979).

Southam Business Publications Ltd., "1981 Chemical Buyers' Guide", Canadian Chemical Processing, Vol. 64, No. 9, Don Mills, Ontario. (December, 1980).

Stauffer Chemical Company, Product Safety Information, "Yellow Phosphorus", Westport, CT. Not dated.

Stauffer Chemical Company, Material Safety Data Sheet, Westport, CT. (1980).

Stephenson, C.C., Potter, R.L., Maple, T.G., Morrow, J.C., J. Abien, Thermodynamics, Vol. 7, pp. 59-76. (1969).

Steubing, E.W., Fricksel, R.H., Reubel, G.O., Recent Research on Phosphorus Smoke, Army Armourment Research and Development Command, Aberdeen Proving Ground, MD, ADA 090442. (June, 1980).

Streeter, V.L., Fluid Mechanics, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, NY. (1971).

Stull, D.R., Prophet, H., JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, Office of Standard Reference Data, U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC. (June, 1971).

Sullivan, J.H. Jr., Putnam, H.D., Keirn, M.A., Pruitt, B.C. Jr., Nichols, J.C., McClave, J.T., "A Summary and Evaluation of Aquatic Environmental Data in Relation to Establishing Water Quality Criteria for Munitions-Unique Compounds. Part 3. White Phosphorus", Final Report, Water and Air Research Inc., Gainesville, FL. (April, 1979).

Thibodeaux, L.J., Chemodynamics - Environmental Movement of Chemicals in Air, Water and Soil, John Wiley & Sons Inc., New York, NY. (1979).

Toxicity Data Base, Toxicology Information On-Line, Available from National Library of Medicine, Washington, DC. (1981).

Transport Canada, Transportation of Dangerous Goods Code, Vol. 1 (Lists), Vol. 2, Ottawa, Canada. (June, 1980).

Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim. (1975).

U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards, NIOSH Publication No. 81-123. (1981).

U.S. Department of Health, Education and Welfare, Occupational Diseases. A Guide to Their Recognition, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) No. 77-181. (1977).

U.S. Department of Transportation, Hazardous Materials, 1980 Emergency Response Guidebook, U.S. Department of Transportation, Research and Special Programs Administration, Materials Transportation Bureau, Washington, DC. (1980).

U.S. Department of Transportation, Coast Guard, Chemical Hazards Response Information System (CHRIS), Washington, DC, (1978).

Van Wazer, J.R., Phosphorus and its Compounds, Vol. I, Interscience Publishers Inc., New York. (1958).

Verschueren, K., Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. (1977).

Warwick, R.E., "Escape of Elemental Phosphorus from Soil When Applied as White Phosphorus or the Phosphorus-Sulphur Eutectic Solution", J. Environmental Quality, Vol. 1, pp. 311-314. (July-September, 1972).

Wasti, K., Abaidoo, K.J.R., Villaume, J.E., A Literature Review - Problem Definition Studies on Selected Toxic Chemicals. Occupational Health and Safety Aspects of Phosphorus Smoke Compounds, Vol. 2, U.S. Army Medical R & D Command, Frederick, MD, AD A056019. (April, 1978).

Weast, R.C. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th Edition, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, OH. (1980).

Weast, R.C. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, OH. (1957).

Weast, R.C. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, OH. (1982).

Weast, R.C. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, OH. (1983).

Welcher, F.J., Hahn, R.B., Semimicro Qualitative Analysis, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, NJ, p. 458. (1955).

Wicks, C.E., et al., Thermodynamic Properties of 65 Elements - Their Oxides, Halides Carbides and Nitrides, PB 196654, Bureau of Mines, Washington, DC. (1963).

Windholz, M., Budavari, S., Stroumtsos, L.Y., Fertig, M.N. (ed.), The Merck Index, Ninth Edition, Merck & Co. Inc., Rahway, NJ. (1976).

Windholz, M., Budavari, S., Blumetti, R.F., Otterbein, E.S. (ed.), The Merck Index, 10th Edition, Merck & Co. Inc., Rahway, NJ. (1983).

Zitko, V., Aiken, D.E., Tibbo, S.W., et al., "Toxicity of Yellow Phosphorus to Herring (*Clupea Harengus*), Atlantic Salmon (*Salmo Salar*), Lobster (*Homarus Americanus*) and Beach Flea (*Gammarus Oceanicus*)", Journal of Fisheries Research Board of Canada, Vol. 27, pp. 21-29. (1970).