

Trihydrure d'antimoine

Fiche toxicologique n°202

Généralités

Edition _____ Mise à jour 2014

Formule :

H₃Sb

Substance(s)

Formule Chimique	Détails	
H ₃ Sb	Nom	Trihydrure d'antimoine
	Numéro CAS	7803-52-3
	Numéro CE	-
	Synonymes	Stibine, Hydrogène antimonié

Etiquette



TRIHYDRURE D'ANTIMOINE

Attention

- H332 - Nocif par inhalation
- H302 - Nocif en cas d'ingestion
- H411 - Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

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

-

Selon l'annexe VI du règlement CLP.

ATTENTION : pour les mentions de danger H 332 et H 302, se reporter à la section « Réglementation ».

Caractéristiques

Utilisations

Le trihydrure d'antimoine est utilisé en électronique comme précurseur d'antimoine pour les dépôts chimiques en phase gazeuse.

Il ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie mais peut se former comme sous-produit lors de certaines opérations mettant en œuvre l'antimoine ou ses composés.

Il est notamment susceptible de se dégager chaque fois qu'il y a formation d'hydrogène naissant en présence d'antimoine métal ou de ses composés, ou sous l'action d'un acide ou de vapeur d'eau sur un alliage contenant de l'antimoine (chargement des accumulateurs, traitement acide ou humide des scories en métallurgie...).

Propriétés physiques

[1 à 3]

Dans les conditions normales, le trihydrure d'antimoine est un gaz incolore, plus lourd que l'air et d'odeur très désagréable rappelant celle du sulfure d'hydrogène.

Nom Substance	Détails	
Trihydrure d'antimoine	N° CAS	7803-52-3
	Etat Physique	Gazeux
	Masse molaire	124,8
	Point de fusion	-88 °C
	Point d'ébullition	-17 °C
	Densité	2,2
	Densité gaz / vapeur	4,34

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 5,1 mg/m³.

Propriétés chimiques

[1 à 3]

Le trihydrure d'antimoine est un composé peu stable qui se décompose en hydrogène et antimoine, lentement à température ambiante, rapidement à partir de 200 °C. La décomposition est autocatalytique et peut devenir explosive dans certaines conditions.

L'humidité, la présence de substances comme l'ammoniac, le chlorure d'hydrogène, les halogènes augmentent la vitesse de décomposition.

Le trihydrure d'antimoine s'oxyde facilement et peut réagir violemment avec les agents oxydants. Il s'enflamme par chauffage dans l'air ou l'oxygène en donnant de l'eau et du trioxyde de diantimoine.

Un mélange de trihydrure d'antimoine et d'hydrogène peut exploser sous l'effet d'une étincelle électrique ; la dilution du trihydrure peut atteindre 40 % sans faire disparaître le phénomène.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

[15, 16]

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

Substance	Pays	VME (ppm)	VME (mg/m ³)
Trihydrure d'antimoine	France (VLEP indicative - 1983)	0,1	0,5
Trihydrure d'antimoine	Etats-Unis (ACGIH - 1948)	0,1	0,51

Méthodes de détection et de détermination dans l'air

[13, 14]

Prélèvement par pompage sur filtres en cassette : un filtre en fibre de quartz imprégné de Na₂CO₃ et de glycérol qui permet de retenir les composés particuliers d'antimoine éventuellement présents dans l'air, et deux filtres en fibre de quartz, imprégnés de nitrate d'argent, placés en aval, qui piègent par réaction chimique la stibine gazeuse.

Désorption des filtres imprégnés de nitrate d'argent, dans un mélange d'acide nitrique et d'eau ultra-pure, aux ultrasons à 60 °C pendant 1 heure.

Dosage de l'élément antimoine par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (four graphite) (permettant de doser les faibles concentrations) ou par spectrométrie d'émission à plasma (ICP/DCP) pour des concentrations plus fortes.

Incendie - Explosion

Le trihydrure d'antimoine est un gaz inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'air. D'autre part, le contact de ce gaz avec les produits oxydants peut être une source d'incendie ou d'explosion (cf. propriétés chimiques).

Pathologie - Toxicologie

Toxicocinétique - Métabolisme

Le dosage de l'antimoine dans les urines de fin de poste de travail peut être utile à la surveillance biologique des expositions.

Surveillance biologique de l'exposition

Le dosage de l'antimoine dans les urines en fin de poste et fin de semaine de travail peut être utile pour apprécier l'intensité de l'exposition professionnelle lors de l'exposition à l'antimoine et au trihydrure d'antimoine. Il serait bien corrélé à l'intensité de l'exposition.

Le dosage sanguin de l'antimoine a été proposé, mais il n'est pas d'usage courant.

Des valeurs biologiques de référence en population professionnellement exposée ont été établies pour l'antimoine urinaire (Voir Recommandations - Au point de vue médical).

Toxicité expérimentale

[3, 4, 7]

Le trihydrure d'antimoine est largement absorbé par voie respiratoire et éliminé par les urines. Il peut provoquer une hémolyse et une irritation respiratoire avec œdème pulmonaire.

Toxicité aiguë

La concentration létale par inhalation chez la souris est de 100 ppm pour une exposition de 20 minutes.

Chez des hamsters exposés à de faibles concentrations atmosphériques (65 ppm pendant 1 heure), on a constaté l'apparition rapide d'une hémolyse.

Des chats et des chiens exposés à des concentrations de 40 à 45 ppm pendant 1 heure ont développé un œdème pulmonaire, entraînant la mort de quelques-uns d'entre-eux en 24 heures

Toxicité sur l'Homme

L'intoxication aiguë provoque une hémolyse et une méthémoglobinémie qui entraîne des troubles digestifs, neurologiques, des troubles cardiaques ainsi que des complications hépatique et rénale. On ne dispose pas de donnée sur les effets chroniques de cette substance chez l'homme.

[3, 7, 12]

Toxicité aiguë

L'intoxication aiguë par le trihydrure d'antimoine seul est très rare en milieu industriel. Elle est souvent associée à une intoxication par le trihydrure d'arsenic.

Le trihydrure d'antimoine est un gaz très toxique; c'est un agent méthémoglobinisant et hémolytique puissant. Les premiers symptômes associent :

- céphalées, asthénie, vertiges ;
- nausées, vomissements ;
- douleurs abdominales et lombaires ;
- bradypnée et arythmie cardiaque, dans certains cas.

L'activité hémolytique se traduit d'abord par l'apparition d'une hémoglobinurie (urines rouge foncé), puis par l'installation quelques heures après d'une ictère et d'une insuffisance rénale anurique.

Des phénomènes d'irritation bronchopulmonaire sont également décrits.

Toxicité chronique

La toxicité chronique du trihydrure d'antimoine semble ne pas avoir été décrite chez l'homme.

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 3^e trimestre 2014

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

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

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

Aération et assainissement des locaux

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

Prévention des incendies et des explosions

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

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Circulaires du 21 mars 1983 et du 13 mai 1987 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 73.

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.

Entreprises extérieures

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

Classification et étiquetage

a) **substance** trihydrure d'antimoine :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage du trihydrure d'antimoine, harmonisés selon les deux systèmes (règlement CLP et directive 67/548/ CEE), figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008 modifié
 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4 (*) ; H 332
 - Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 (*) ; H 302
 - Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégorie 2 ; H 411

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

- selon la directive 67/548/CEE
 - Nocif ; R 20/22
 - Dangereux pour l'environnement ; R 51-53
- Cependant, certains fournisseurs proposent l'auto-classification suivante :
 - Gaz inflammables, catégorie 1 ; H220
 - Gaz sous pression : Gaz comprimé ou Gaz liquéfié ou Gaz dissous ; H280 (dépend de l'état physique dans lequel le gaz est emballé)
 - Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 1 ; H330

Pour plus d'informations, se reporter au site de l'ECHA (echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory-database¹)

¹ <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-%20inventory-database>

b) **mélanges** (préparations) contenant du trihydrure d'antimoine :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié

Les lots de mélanges classés, étiquetés et emballés selon la directive 1999/45/CE peuvent continuer à circuler sur le marché jusqu'au 1er juin 2017 sans réétiquetage ni réemballage conforme au CLP.

Protection de la population

- Article L. 1342-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 et articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
 - détention dans des conditions déterminées (art. R 5132-66) ;
 - étiquetage (cf. § Classif. & étiquetage) ;
 - cession réglementée (art. R 5132-58 et 5132-59).

Protection de l'environnement

Les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE. Pour savoir si une installation est concernée, se référer à la nomenclature ICPE en vigueur ; le ministère chargé de l'environnement édite une brochure téléchargeable et mise à jour à chaque modification (www.installationsclassées.developpement-durable.gouv.fr/La-nomenclature-des-installations.html). Pour plus d'information, consulter le ministère ou ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur au 1er janvier 2017 (www.unece.org/fr/trans/danger/publi/adr/adr2017/17contentsf.html). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

Au point de vue technique

Stockage

- Avertir le personnel des risques graves d'intoxication présentés par le trihydrure d'antimoine, des possibilités de formation de ce gaz, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Effectuer toute opération susceptible de dégager du trihydrure d'antimoine en appareil clos. Lorsque la chose est techniquement impossible, prévoir une aspiration aux postes de travail en tenant compte du fait que le gaz, plus lourd que l'air, se rassemble dans les parties basses.
- Le matériel électrique sera conforme à la réglementation en vigueur, notamment par rapport au risque d'explosion et aux atmosphères potentiellement explosives [19].

Manipulation

- Avertir le personnel des risques graves d'intoxication présentés par le trihydrure d'antimoine, des possibilités de formation de ce gaz, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Effectuer toute opération susceptible de dégager du trihydrure d'antimoine en appareil clos. Lorsque la chose est techniquement impossible, prévoir une aspiration aux postes de travail en tenant compte du fait que le gaz, plus lourd que l'air, se rassemble dans les parties basses.
- Procéder à de fréquents dosages d'atmosphère.
- Mettre à la disposition du personnel des appareils de protection respiratoire. Leur choix dépend des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type B. Il conviendra néanmoins de s'assurer auprès de son fournisseur de l'efficacité de ce filtre pour cette substance.
Pour les interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire isolant autonome est nécessaire.
- Ne jamais procéder à des travaux sur et dans les cuves et réservoirs susceptibles de contenir du trihydrure d'antimoine sans prendre les précautions d'usage [20].
- En cas de dégagement accidentel, seul le personnel muni d'un équipement de protection adapté sera autorisé à rester dans la zone polluée. Éliminer les sources d'ignition et ventiler le local.

Au point de vue médical

- Dans certains lieux à haut risque, il peut être nécessaire d'établir des consignes relatives aux gestes de premiers secours à appliquer en cas d'accident, accompagnées des coordonnées des organismes de secours d'urgence à contacter (pompiers, SAMU, centre antipoison régional).
- Surveillance biologique : le dosage de l'antimoine urinaire est le paramètre à privilégier pour la surveillance biologique de salariés exposés au trihydrure d'antimoine. Pour une exposition à l'antimoine et au trihydrure d'antimoine, la Commission allemande (DFG) propose une valeur BAT (Biologische Arbeitsstoff-Toleranzwerte) pour l'antimoine urinaire en fin de poste de travail après plusieurs postes, mais sans la chiffrer. Dans la population générale non professionnellement exposée, des taux d'antimoine urinaire non nuls sont retrouvés.
Pour les dosages de l'antimoine urinaire, on se méfiera d'une contamination du prélèvement.
 - Les travailleurs susceptibles d'être exposés au trihydrure d'antimoine doivent être avertis du danger que représente le produit, même à faibles concentrations. Ils doivent connaître les premiers signes d'intoxication, qui sont parfois insidieux (céphalées, asthénie, douleurs abdominales et lombaires, urines foncées), et savoir qu'il peut apparaître un ictère et une anurie seulement 12 à 48 heures après.
 - En cas d'accident, retirer la victime de la zone polluée après avoir pris les précautions d'usage de protection individuelle, et la placer au repos en position latérale de sécurité. Consulter d'urgence un médecin, ou transférer la victime immédiatement en milieu hospitalier.
 - Si l'intoxication est sévère, on peut être amené à pratiquer sur place une oxygénothérapie, en attendant le transfert ; en milieu hospitalier, il sera recherché une atteinte sanguine et rénale, et un traitement symptomatique sera mis en route si nécessaire (oxygénothérapie, exsanguino-transfusion...).

Bibliographie

- 1 | Pascal P - Nouveau traité de chimie minérale, tome XI. Paris. Masson et Cie, 1958, pp. 550 - 555
- 2 | Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology, 3rd ed., vol. 3. New York, John Wiley and sons. 1978, pp. 106-107.
- 3 | Occupational health guideline for stibine. Cincinnati, NIOSH/OSHA, 1978.
- 4 | Registry of toxic effects of chemical substances, éd. 1981-1982. Cincinnati. DHHS (NIOSH), vol. 3, p. 638.
- 5 | Sax NI - Dangerous properties of industrial materials. New York, Londres, Van Nostrano Reinhold Company. 1979, p 383.
- 6 | The Merck Index. Rahway (New Jersey), Merck and Co. 1983, 10th ed., p. 1260.
- 7 | Camarinos C - Pathologie professionnelle causée par l'antimoine et ses dérivés, à propos de la publication du tableau de réparation 73. Thèse pour le doctorat en médecine. Université Louis Pasteur, faculté de médecine de Strasbourg, 1983.
- 8 | Documentation of the threshold limit values, 4th ed. Cincinnati, ACGIH, 1980, p. 371.
- 9 | Clayton GD, Clayton FE - Patty's industrial hygiene and toxicology, 3rd ed., vol. 2 A. New York, John Wiley and Sons, 1981, pp. 1050-1517.
- 10 | Encyclopedia of occupational health and safety, 3rd ed., vol. 1. Genève, BIT, 1982, pp. 176-178.
- 11 | Fabre R, Truhaut R - Précis de toxicologie, tome 2. Paris, SEDES, 1965, pp. 590 - 596.
- 12 | NIOSH current intelligence bulletin 32 . Arsine (Arsenic hydride) poisoning in the workplace. Cincinnati, US Department of health, education and welfare, 1979.

- 13 | Arsenic-Arsine-Phosphine-Stibine. Fiche 023. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2003 (www.inrs.fr/metropol/).
- 14 | Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Dosage d'éléments présents dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique. Norme NF X43-275. La Plaine Saint Denis : AFNOR ; 2002 : 35 p.
- 15 | Hydrogène antimonié. Aide mémoire technique Les valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques. ED n° 984. INRS (www.inrs.fr).
- 16 | Antimony hydride. In : Guide to Occupational Exposure Values. ACGIH, 2014.
- 17 | Antimoine et composés inorganiques. In : BIOTOX. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. Inventaire des dosages biologiques disponibles pour la surveillance des sujets exposés à des produits chimiques. INRS, 2013 (www.inrs.fr/biotox).
- 18 | Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). List of MAK and BAT values 2013. Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. Report 48. Weinheim : Wiley-VCH ; 2013 : 292 p. (www.onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527666034).
- 19 | Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives (ATEX) - Guide méthodologique ED 945. INRS ; 2011 (www.inrs.fr).
- 20 | Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 435. Paris : INRS ; 2008.

Auteurs

Historique des révisions

HISTORIQUE DES RÉVISIONS DE LA FICHE TOXICOLOGIQUE	
1 ^{ère} édition	2002
2 ^e édition (mise à jour partielle) <ul style="list-style-type: none">■ Utilisations■ Propriétés physiques■ Valeurs limites d'exposition professionnelle■ Méthodes de détection et de détermination dans l'air■ Surveillance biologique■ Réglementation	2014