

## Gefahrstoffe

# Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride



M 005

DGUV Information 213-071

Stand: Dezember 2018 (Überarbeitung der Ausgabe 3/2012)

## Inhaltsverzeichnis dieses Ausdrucks

|  |    |
|--|----|
| Titel  | 4  |
| 1 Anwendungsbereich  | 5  |
| 2 Physikalische und chemische Eigenschaften                                  | 5  |
| 2.1 Fluorwasserstoff   | 5  |
| 2.2 Flusssäure   | 5  |
| 2.3 Anorganische Fluoride  | 6  |
| 2.4 Nachweis   | 6  |
| 3 Kenndaten und Kennzeichnung  | 6  |
| 3.1 Fluorwasserstoff, wasserfrei (engl.: hydrogen fluoride)                  | 7  |
| 3.2 Flusssäure (engl.: hydrofluoric acid)                                    | 8  |
| 3.3 Ausgewählte anorganische Fluoride  | 9  |
| 3.4 Kennzeichnung  | 10 |
| 4 Verwendung   | 10 |
| 4.1 Fluorwasserstoff   | 11 |
| 4.2 Flusssäure   | 11 |
| 4.3 Anorganische Fluoride  | 11 |
| 5 Gesundheitsgefahren  | 12 |
| 5.1 Allgemeines  | 12 |
| 5.2 Aufnahme und Wirkungsweise   | 12 |
| 5.3 Wirkungen auf Haut und Schleimhäute                                      | 12 |
| 5.4 Wirkungen bei Einatmung  | 12 |
| 5.5 Wirkungen nach Verschlucken  | 13 |
| 5.6 Berufskrankheiten  | 13 |
| 6 Gefährdungsbeurteilung   | 13 |
| 6.1 Allgemeine Anforderungen   | 13 |
| 6.2 Informationsermittlung   | 15 |
| 6.2.1 Erfassung der verwendeten Stoffe und Gemische – Gefahrstoffverzeichnis | 15 |
| 6.2.2 Inhalative Gefährdungen  | 15 |
| 6.2.3 Dermale Gefährdungen   | 16 |
| 6.3 Festlegung notwendiger Schutzmaßnahmen nach Gefahrstoffverordnung        | 16 |
| 6.4 Dokumentation und Wirksamkeitskontrolle                                  | 17 |
| 7 Expositionsermittlung  | 17 |
| 7.1 Arbeitsbereichsüberwachung   | 17 |
| 7.2 Arbeitsplatzmessungen  | 18 |
| 8 Substitution   | 18 |
| 9 Technische Schutzmaßnahmen   | 19 |
| 9.1 Anlagen, Verfahren   | 19 |
| 9.2 Werkstoffe   | 20 |
| 9.3 Laboratorien   | 21 |
| 9.4 Arbeits- und Lagerräume  | 21 |
| 9.4.1 Aufbewahren, Lagern  | 21 |
| 9.4.2 Genehmigungsbedürftige Lager   | 22 |
| 9.5 Transport  | 23 |
| 9.6 Umfüllen   | 23 |
| 9.7 Entsorgen von Abfällen und Rückständen                                   | 24 |
| 10 Organisatorische Schutzmaßnahmen  | 24 |
| 10.1 Betriebsanweisung   | 24 |
| 10.2 Unterweisung  | 24 |
| 10.3 Zugangsbeschränkungen   | 25 |
| 10.4 Beschäftigungsbeschränkungen und -verbote                               | 25 |
| 10.5 Instandhaltung  | 26 |
| 10.6 Arbeiten in Behältern, Silos und engen Räumen                           | 26 |
| 10.7 Hygiene   | 27 |
| 10.8 Arbeitsmedizinische Vorsorge  | 27 |
| 10.8.1 Arten der arbeitsmedizinischen Vorsorge                               | 27 |

|  |    |
|--|----|
| 10.8.1.1 Pflichtvorsorge   | 28 |
| 10.8.1.2 Angebotsvorsorge  | 28 |
| 10.8.1.3 Wunschvorsorge  | 28 |
| 10.8.2 Vorsorgeanlässe   | 28 |
| 10.8.2.1 Tätigkeiten mit Fluorwasserstoff, Flusssäure oder anorganischen Fluoriden | 28 |
| 10.8.2.2 Tragen von Atemschutzgeräten  | 29 |
| 10.8.2.3 Tragen flüssigkeitsdichter Handschuhe                                     | 29 |
| 10.8.3 Aufklärungspflicht des Arztes bzw. der Ärztin                               | 29 |
| 10.8.4 Dokumentation   | 29 |
| 10.9 Flusssäurepass und Unfalleitblatt   | 29 |
| 11 Personenbezogene Schutzmaßnahmen  | 30 |
| 11.1 Atemschutz  | 31 |
| 11.2 Augenschutz   | 32 |
| 11.3 Körperschutz  | 32 |
| 11.4 Hand- und Hautschutz  | 34 |
| 12 Notfallprävention   | 35 |
| 12.1 Planung von Notfallmaßnahmen  | 35 |
| 12.1.1 Vorgaben der Störfallverordnung   | 36 |
| 12.2 Maßnahmen für den Notfall   | 37 |
| 12.2.1 Erste-Hilfe-Einrichtungen   | 37 |
| 12.2.2 Löscheinrichtungen  | 37 |
| 12.2.3 Vorbereiten von Maßnahmen zum Eindämmen von Schäden                         | 37 |
| 12.2.4 Wasservorhänge  | 37 |
| 12.2.5 Fluchtwege  | 38 |
| 12.2.6 Flucht- und Rettungsplan  | 38 |
| 12.2.7 (Früh-)Warnsystem und Alarmierung   | 38 |
| 12.2.8 Ausrüstung für Notfälle   | 39 |
| 12.2.9 Notduschen  | 39 |
| 12.2.10 Verhalten bei Betriebsstörungen, Unfällen und Notfällen                    | 39 |
| 13 Erste Hilfe   | 40 |
| 13.1 Allgemeine Maßnahmen  | 41 |
| 13.2 Augen   | 41 |
| 13.3 Atmungsorgane   | 41 |
| 13.4 Haut  | 42 |
| 13.5 Verschlucken  | 42 |
| 14 Hinweise für die ärztliche Behandlung   | 43 |
| Anhang 1 - Unfalleitblatt  | 45 |
| Anhang 2 - Beispiele für Etiketten   | 46 |
| Anhang 3 - Flusssäurepass  | 47 |
| 1. Verhalten bei Exposition  | 48 |
| 1.1 Allgemeine Maßnahmen   | 48 |
| 1.2 Augen  | 48 |
| 1.3 Atmungsorgane  | 49 |
| 1.4 Haut   | 49 |
| 1.5 Verschlucken   | 50 |
| 2 Hinweise für die ärztliche Behandlung  | 50 |
| Literaturverzeichnis   | 51 |
| Bildnachweis   | 59 |
| Sonstiges  | 59 |

Die vorliegende Schrift konzentriert sich auf wesentliche Punkte einzelner Vorschriften und Regeln. Sie nennt deswegen nicht alle im Einzelfall erforderlichen Maßnahmen. Seit Erscheinen der Schrift können sich darüber hinaus der Stand der Technik und die Rechtsgrundlagen geändert haben.

Diese Schrift wurde sorgfältig erstellt. Dies befreit nicht von der Pflicht und Verantwortung, die Angaben auf Vollständigkeit, Aktualität und Richtigkeit selbst zu überprüfen.

Das Arbeitsschutzgesetz spricht vom Arbeitgeber, das Sozialgesetzbuch VII und die Unfallverhütungsvorschriften der Unfallversicherungsträger vom Unternehmer. Beide Begriffe sind nicht völlig identisch, weil Unternehmer/innen nicht notwendigerweise Beschäftigte haben. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Thematik ergeben sich daraus keine relevanten Unterschiede, sodass „die Unternehmerin/der Unternehmer“ verwendet wird.

## VISION ZERO.

NULL UNFÄLLE – GESUND ARBEITEN!



Die **VISION ZERO** ist die Vision einer Welt ohne Arbeitsunfälle und arbeitsbedingte Erkrankungen. Höchste Priorität hat dabei die Vermeidung tödlicher und schwerer Arbeitsunfälle sowie Berufskrankheiten. Eine umfassende Präventionskultur hat die VISION ZERO zum Ziel.

Nähere Informationen zur VISION ZERO-Präventionsstrategie finden Sie unter [www.bgrci.de/praevention/vision-zero](http://www.bgrci.de/praevention/vision-zero).

In diesem Merkblatt besonders angesprochener Erfolgsfaktor:

„Gefahr erkannt – Gefahr gebannt“

## 1 Anwendungsbereich

In erster Linie soll diese Schrift die Unternehmerin bzw. dem Unternehmer bei der

- Ermittlung und Beurteilung der Gefahren,
- Festlegung der zum Schutz der Menschen erforderlichen Maßnahmen und Verhaltensregeln,
- Festlegung des Verhaltens im Gefahrenfall,
- Festlegung der Erste-Hilfe-Maßnahmen,
- Festlegung der sachgerechten Entsorgung,
- Ausarbeitung der Betriebsanweisung und
- Durchführung der mündlichen Unterweisungen

unterstützen, wenn mit Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden oder deren Gemischen umgegangen wird oder wenn diese Stoffe z. B. bei chemischen Umsetzungen oder bei Be- und Verarbeitungsprozessen entstehen können. Das trifft auch für Tätigkeiten im Gefahrenbereich von Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden zu.

Als Ergänzung der Betriebsanweisung kann diese Schrift den Beschäftigten zur Information über Gefährdungsmöglichkeiten und Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden oder deren Gemische dienen.

## 2 Physikalische und chemische Eigenschaften (107) (115)

### 2.1 Fluorwasserstoff

Fluorwasserstoff (HF) liegt bei Zimmertemperatur als farbloses, stechend riechendes Gas vor, das leichter als Luft ist. In der wasserfreien Form liegt es unterhalb des Siedepunktes von 19,5 °C als rauchende Flüssigkeit vor. Fluorwasserstoff ist eine starke Säure, sehr hygroskopisch und dehydratisiert viele Stoffe. Er ist in jedem Verhältnis mit Wasser (heftige Reaktion!) und mit vielen organischen Flüssigkeiten mischbar.

Fluorwasserstoff ist ein gutes Lösemittel für viele Substanzen. Mit zahlreichen anorganischen Verbindungen bildet er Komplexe.

### 2.2 Flusssäure

Wässrige Lösungen von Fluorwasserstoff werden als Flusssäure oder Fluorwasserstoffsäure bezeichnet. Im Handel werden diese Lösungen häufig mit einer Konzentration von 48 % Fluorwasserstoff angeboten. Eine weitere Aufkonzentrierung ist möglich. Ab einer Konzentration von 70 % raucht Flusssäure an der Luft. Flusssäure reagiert sauer und kann zahlreiche Metalle unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Fluoriden lösen. Charakteristisch ist die Ätzwirkung von Glas. Daher kann Flusssäure ebenso wie Fluorwasserstoff nicht in

Glasgefäßen aufbewahrt werden (siehe Abschnitt 9.2). Kenndaten von Flusssäuren unterschiedlicher Konzentrationen sind in Abschnitt 3.2 zusammengestellt.

## 2.3 Anorganische Fluoride

Anorganische Fluoride sind die Salze des Fluorwasserstoffes. Diese sind in der Regel farblose oder weiße kristalline Verbindungen. Beispiele sind Alkalifluoride (KF, NaF), Flussspat ( $\text{CaF}_2$ ), Aluminiumfluorid ( $\text{AlF}_3$ ) bzw. die komplexen Fluoride Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), Kaliumtetrafluoroborat ( $\text{KBF}_4$ ) oder Natriumhexafluorosilikat ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ). Alkalifluoride reagieren beim Lösen in Wasser schwach alkalisch.

Anorganische Fluoride können auch in Verbindung mit einem oder mehreren Molekülen Fluorwasserstoff vorliegen, z. B. Ammonium- oder Kaliumhydrogendifluorid ( $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ). Diese Verbindungen werden Hydrogenfluoride genannt (früher: saure Fluoride) und reagieren in Wasser sauer.

Beim Erhitzen von Fluoriden oder bei der Einwirkung konzentrierter Säuren auf Fluoride wird Fluorwasserstoff abgespalten.

In Abhängigkeit von ihrer Ätzwirkung greifen Fluoride Metalle und Gläser an.

Eine Sonderstellung nimmt das gasförmige Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) ein. Es ist nahezu inert und praktisch ungiftig. Von daher wird es in dieser Schrift nicht weiter betrachtet.

## 2.4 Nachweis

Der qualitative Nachweis von Fluorwasserstoff und löslichen Fluoriden beruht auf der Entfärbung des rotvioletten Zirkon-Alizarin-Komplexes. Geeignetes Reagenzpapier wird hierzu mit verdünnter Salzsäure benetzt und der Probeluft ausgesetzt. Bei Anwesenheit von Fluorid schlägt die rotviolette Farbe rasch nach Gelb um.

Mit Elektroden ist ein qualitativer Schnelltest bei Flüssigkeiten möglich.

Herstellung von Reagenzpapier zum Nachweis von Fluorwasserstoff und löslichen Fluoriden in der Luft (nach I. M. Korenman, Z. anorg. allg. Chemie, 1933, Bd. 216, S. 33): Eine Lösung von  $0,25 + \text{gZr}(\text{NO}_3)_4$  in 60 ml Wasser wird mit einer Lösung von 0,15 g Natriumalizarinsulfonat in 40 ml Ethanol vermischt. Mit der so erhaltenen rotvioletten Lösung wird aschefreies Filterpapier getränkt und anschließend an fluoridfreier Luft getrocknet. Das Testpapier wird in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Halbquantitativ kann Fluorwasserstoff in der Luft mit Prüfröhrchen nachgewiesen werden.



Die quantitative Bestimmung erfolgt potentiometrisch mit Hilfe einer für Fluoridionen selektiven Elektrode (DIN 38405-4) nach Absorption der Fluoride aus einem geeigneten Luftvolumen in Wasser oder alkalischer Absorptionslösung (VDI 2452 Blatt 1). Die Abtrennung von Fluorid aus der Absorptionslösung mittels Wasserdampfdestillation kann vor der Messung erforderlich sein (DIN 38405-4). (99) (102)

Für kontinuierliche Messungen von gasförmigem Fluorwasserstoff, wie bei der Abgasüberwachung, bieten sich laserspektroskopische Methoden an. Diese können, je nach Geräteausführung, auch zur Leckageortung verwendet werden.

## 3 Kenndaten und Kennzeichnung


---

### 3.1 Fluorwasserstoff, wasserfrei (engl.: hydrogen fluoride)

|                   |  |  |
|-------------------|--|--|
|                   | Chemische Formel   | HF   |
| (1) (115)         | CAS-Nummer<br>EG-Nummer<br>INDEX-Nummer  | 7664-39-3<br>231-634-8<br>009-002-00-6   |
| (103) (104) (115) | UN-Nummer  | UN 1052  |
| (115)             | Molare Masse (Molekulargewicht)  | 20,00 g/mol  |
| (115)             | Schmelzpunkt<br>Siedepunkt bei 1 013 mbar<br>Dampfdruck bei 20 °C<br>Relative Gasdichte<br>(bezogen auf trockene Luft )<br>Dichte (gasförmig) bei 0 °C<br>Dichte (flüssig) am Siedepunkt<br>Kritische Temperatur<br>Kritischer Druck<br>Kritische Dichte | -83,37 °C<br>19,5 °C<br>1,031 bar<br>0,71<br>0,921 g/l<br>0,968 g/ml<br>188 °C<br>64,85 bar<br>0,29 g/cm <sup>3</sup>  |
| (26)              | AGW<br>Überschreitungsfaktor<br>Hautresorption   | 1 ml/m <sup>3</sup> (ppm) = 0,83 mg/m <sup>3</sup><br>2(l)<br>Ja   |
| (27)              | BGW<br>Fluorwasserstoff<br>und<br>Anorganische Fluorverbindungen (Fluoride)  | Parameter: Fluorid<br>BGW (Urin): 7 mg/g Kreatinin<br>Probenahme:<br>bei Expositionsende bzw. Schichtende  |
|                   |  | Parameter: Fluorid<br>BGW (Urin): 4 mg/g Kreatinin<br>Probenahme:<br>vor nachfolgender Schicht   |
| (38) (117)        | Wassergefährdungsklasse  | 2  |
| (1)               | <b>Kennzeichnung nach GHS</b><br><br>Piktogramme<br>Signalwort<br>H-Sätze  |  <br>GHS05      GHS06<br><br>Gefahr<br>H300 + H310 + H330, H314, EUH071 |

| Kennzeichnung nach Transportrecht           |   |                   |
|---|---|-------------------|
| Klasse<br>Verpackungsgruppe<br>Gefahrzettel | 8 (Ätzende Stoffe)<br>I (hohe Gefährlichkeit) 8 und 6.1 | (103) (104) (115) |











### 3.2 Flusssäure (engl.: hydrofluoric acid)

|   |  |                  |                   |
|---|--|------------------|-------------------|
| Konzentration (Gew.-%)                      | 40   | 70               |                   |
| Schmelzpunkt <sup>*)</sup> (°C)             | -40  | ca. -90          |                   |
| Siedepunkt bei 1013 mbar <sup>*)</sup> (°C) | 110  | ca. 60           |                   |
| Dampfdruck bei 20 °C <sup>*)</sup> (mbar)   | 21   | ca. 180          |                   |
| Dichte (flüssig) <sup>*)</sup> (g/ml)       | 1,14 (20 °C)   | ca. 1,23 (25 °C) |                   |
| CAS-Nummer<br>Index-Nummer                  | 7664-39-3<br>009-003-00-1  |                  | (1) (115)         |
| UN-Nummer                                   | UN 1790  | UN 1790          | (103) (104) (115) |
| Verpackungsgruppe                           | VG II  | VG I             |                   |
| AGW<br>BGW<br>Überschreitungsfaktor         | wie Abschnitt 3.1  |                  |                   |
| Kennzeichnung nach GHS                      |  |                  | (1)               |
| ab 7 %                                      | siehe Abschnitt 3.1  |                  |                   |
| ab 1 % bis unter 7 %                        |  <p>GHS05      GHS06</p> |                  |                   |
| ab 0,1 % bis unter 1 %                      | Gefahr<br>H301 + H331, H310, H314, EUH071<br>GHS06<br>Gefahr<br>H302 + H332, H311, H319, EUH071              |                  |                   |

\*) Angaben von Herstellern



### 3.3 Ausgewählte anorganische Fluoride (115)

|               |                                       | NaF   | AlF <sub>3</sub>   | Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>   | NH <sub>4</sub> F·HF  | KBF <sub>4</sub>  | Ma <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>   | MgF <sub>2</sub>  |
|---------------|---------------------------------------|---|--|--|---|---|--|---|
|               | Molekulargewicht                      | 41,99   | 83,98  | 209,94   | 57,04   | 125,91  | 188,06   | 62,31   |
|               | Schmelzpunkt (°C)                     | 993   | **)  | 1000   | 124,6   | 530***)   | > 800***)  | 1261  |
|               | Siedepunkt (°C)                       | 1704  | **)  | –  | > 230***)   | –   | –  | 2260 <sup>1)</sup>  |
|               | Dichte (g/ml)                         | 2,78  | 2,88–3,1   | 2,95   | 1,5   | 2,5   | 2,68   | 3,15  |
|               | Schüttgewicht (g/ml) <sup>1)</sup>    | ca. 0,8   | ca. 1,2  | 0,5–1,6  | 0,75  | 1,1   | 1,0–1,3  | 0,5–0,7   |
|               | Löslichkeit in Wasser bei 20 °C [g/l] | 42,2  | 5,59   | 0,41   | 630   | 4,4   | 7,62   | 0,076   |
| (26)<br>(115) | AGW                                   | 1 mg/m <sup>3</sup> E (einatembare Fraktion), als Fluor berechnet   |  |  |   |   |  |   |
|               | Überschreitungsfaktor                 | 4 (II)  |  |  |   |   |  |   |
|               | Hautresorption                        | Ja  |  |  |   |   |  |   |
| (115)         | Piktogramme, Signalwort und H-Sätze   | <br>GHS06<br>Gefahr<br>H301,<br>H315,<br>H319,<br>EUH032 | <br>GHS07 <sup>1)</sup><br>Achtung<br>H302,<br>H315,<br>H319,<br>H335 | <br>GHS07<br><br>GHS08<br><br>GHS09<br>Gefahr<br>H302,<br>H332,<br>H372<br>H411 | <br>GHS05<br><br>GHS06<br>Gefahr<br>H301, H314, | <br>GHS02<br>H315, H319,<br>H335 | <br>GHS06<br>Gefahr<br>H301+<br>H311+<br>H331 | <br>GHS07 <sup>1)</sup><br>Achtung<br>H315,<br>H319,<br>H335 |
| (38)<br>(117) | WGK                                   | 1   | 1  | 3  | 1   | 1   | 2  | 1   |

\*\*)

\*\*\*)

\*)

## 3.4 Kennzeichnung

Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride sowie deren Gemische sind so zu verpacken und zu kennzeichnen, dass bei bestimmungsgemäßer Verwendung Gefahren für Menschen und Umwelt vermieden werden. (11)

Werden Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride sowie deren Gemische in den Verkehr gebracht oder verwendet, so ist die Verpackung entsprechend der CLP-Verordnung (Verordnung (EG) Nr. 1272/2008) zu kennzeichnen. Diese Kennzeichnung umfasst die GHS-Piktogramme, ein Signalwort und die Gefahrenhinweise (H-Sätze) – siehe dazu auch die vorherigen Abschnitte. Ein Beispiel für ein Etikett gibt Anhang 2. (1) (11) (64)

Um- und abgefüllte Behälter, Rohrleitungen und Apparaturen müssen so gekennzeichnet sein, dass mindestens die enthaltenen Gefahrstoffe sowie die davon ausgehenden Gefahren eindeutig identifizierbar sind (Name des Stoffes und GHS-Piktogramme). (7) (12) (101)

Weitere Hinweise enthalten die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 201 „Einstufung und Kennzeichnung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“ und die DGUV Information 213-082 „Gefahrstoffe mit GHS-Kennzeichnung – Was ist zu tun?“ (Merkblatt M 060 der BG RCI). (13) (64)

Die Kennzeichnung beim Transport von Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden (Gefahrguttransport) ist in internationalen Regelwerken (ADR, RID) bestimmt (siehe Abschnitt 3.1). Für Informationsquellen siehe Abschnitt 9.5. (103) (104) (49)

## 4 Verwendung

### 4.1 Fluorwasserstoff

Reiner Fluorwasserstoff ist ein gängiges Fluorierungsmittel um organische und anorganische Fluorverbindungen herzustellen. Weitverbreitete organische Fluorverbindungen sind Fluorkunststoffe (z. B. Polytetrafluorethylen, Teflon), Perfluoride Tenside, fluorhaltige pharmazeutische Wirkstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe (FKW, FCKW).

Daneben wird Fluorwasserstoff zur Herstellung von elementarem Fluor (zusammen mit  $KF \cdot HF$ ) und als Alkylierungs- und Isomerisierungskatalysator eingesetzt, z. B. bei der Herstellung hochklopfester Motorentreibstoffe und Waschmittelrohstoffe.

### 4.2 Flusssäure

Konzentrierte Flusssäure wird bei der Oberflächenbehandlung von Siliciumwafern, Gläsern und Metallen eingesetzt. Ein weiterer wesentlicher Einsatzbereich ist die Herstellung anorganischer Fluoride.

Verdünnte Flusssäure ist Bestandteil verschiedener Reinigungsmittel für Industrie und Handwerk und wird als Hilfsstoff in der Elektronik- und Halbleiterindustrie eingesetzt. In der Implantologie wird 5%ige Flusssäure zum Anätzen der Zahnkeramik verwendet.

### 4.3 Anorganische Fluoride

Für die anorganischen Fluoride gibt es zahlreiche industrielle Verwendungsmöglichkeiten, z. B.

- bei der Herstellung von Aluminium:  $AlF_3$ ,  $Na_3AlF_6$ ,
- als Flussmittel bei der Metallherstellung:  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $NaF$ ,  $KF$ ,  $AlF_3$ ,
- beim Schmelzen von Nichtmetallen:  $KBF_4$ ,
- beim Raffinieren von Aluminium:  $KBF_4$ ,
- als Flussmittel beim Schweißen und Löten:  $AlF_3$ ,
- bei der Herstellung von Schweißelektroden:  $MgF_2$ ,
- zum chemischen Glänzen von Aluminium:  $KF \cdot HF$ ,  $NH_4F \cdot HF$ ,
- zum Glasätzen:  $KF \cdot HF$ ,  $NH_4F \cdot HF$ ,
- als Trübungsmittel für Email:  $MgF_2$ ,  $AlF_3$ ,
- als Füllstoff für Fluorpolymere:  $MgF_2$ ,
- als Konservierungsmittel:  $KF$ ,  $NaF$ ,  $KF \cdot HF$ ,  $NH_4F \cdot HF$ ,
- als Holzschutzmittel:  $MgSiF_6$ ,
- in der Mundhygiene:  $NaF$ ,  $NH_4F$ ,
- in der Fluorierung von Trinkwasser oder Speisesalz:  $NaF$ ,  $KF$ ,
- als Elektrolyte in Lithium-Akkumulatoren:  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ .

## 5 Gesundheitsgefahren

### 5.1 Allgemeines

Fluorwasserstoff, Flusssäure und saure Fluoride wirken lokal ätzend. Sie durchdringen rasch die Haut, zerstören tiefere Gewebeschichten und können auch resorptiv durch chemische Bindung an Calcium- und Magnesiumionen und Hemmung lebenswichtiger Enzyme zu akut bedrohlichen Stoffwechselstörungen oder Störungen der Leber-, Nieren-, Herz- und Lungenfunktion führen.

Die chronische Aufnahme stark überhöhter Fluormengen kann Schäden im Sinne einer Fluorose verursachen. Hierbei kommt es zu Knochenverdichtungen (Osteosklerose) vor allem im Bereich von Becken, Wirbelsäule und Rippen mit Schmerzen im unteren Wirbelsäulen- bzw. Kreuzbeinbereich.

### 5.2 Aufnahme und Wirkungsweise

Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride werden vor allem über die Haut, aber auch über den Atemtrakt in den Körper aufgenommen. Auch eine Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt ist möglich.

### 5.3 Wirkungen auf Haut und Schleimhäute

Die eingangs genannten Stoffe gefährden insbesondere Augen und Schleimhäute.

Die Einwirkung dieser Stoffe in geringen Konzentrationen (bereits bei Flusssäurekonzentrationen unter 5 %) verursacht deutliche Rötung und Brennschmerz der Haut. Nicht selten stellen sich Schmerzen erst Stunden nach der Einwirkung ein, ohne dass zunächst auffällige Veränderungen der Hautoberfläche wahrnehmbar sind.

Bei Einwirkung höherer Konzentrationen kommt es zu tiefgreifenden Verätzungen mit starker Gewebszerstörung.

Bei Einwirkungen über die Haut muss immer auch mit resorptiver Giftwirkung gerechnet werden. Dies gilt insbesondere bei verzögerter Behandlung von Verätzungen.

Massive Einwirkung auf die Haut oder verzögerte sachgerechte Therapie kann infolge resorptiver Giftwirkung zum Tode führen.

### 5.4 Wirkungen bei Einatmung

Gasförmiger Fluorwasserstoff, Flusssäureaerosole und Stäube von Hydrogenfluoriden wirken ätzend auf die Schleimhäute des Atemtraktes. In leichteren Fällen kommt es zu vermehrter Sekretion, Hustenreiz und Bronchialkatarrh. Bei Einatmung höherer Fluorwasserstoffkonzentrationen kommt es zu schweren Verätzungen der Lungen mit Lungenödem. Die massive Einatmung hoher Konzentrationen kann in kurzer Zeit den Tod herbeiführen.

## 5.5 Wirkungen nach Verschlucken

Orale Aufnahme von Flusssäure oder Hydrogenfluoriden führt zu Verätzungen in Mund, Rachen und Magen-Darm-Trakt sowie zu spezifischen Vergiftungserscheinungen durch Resorption.

## 5.6 Berufskrankheiten

Erkrankungen durch Fluor oder seine Verbindungen sind meldepflichtige Berufskrankheiten nach Listen-Nr. 1308 der Anlage 1 zur Berufskrankheiten-Verordnung. (42)

# 6 Gefährdungsbeurteilung

## 6.1 Allgemeine Anforderungen

Arbeitsschutzgesetz, Verordnungen zum Arbeitsschutz (z. B. Gefahrstoffverordnung, Betriebssicherheitsverordnung, Arbeitsstättenverordnung) und die Unfallverhütungsvorschrift „Grundsätze der Prävention“ (DGUV Vorschrift 1) verpflichten den Unternehmer bzw. die Unternehmerin, Gefährdungen und Belastungen der Beschäftigten am Arbeitsplatz zu ermitteln und zu beurteilen. Gefährdungen können beispielsweise auftreten durch (5) (12) (11) (6) (43)

- Gefahrstoffe (Toxizität, physikalisch-chemische Wirkung, Brand- und Explosionsgefahren),
- technische Mängel (z. B. undichte Anlageteile),
- organisatorische Mängel (z. B. fehlende Unterweisungen) oder
- mangelhafte Arbeitsplatzgestaltung (z. B. Stolperstellen).

Die BG RCI und andere Unfallversicherungsträger bieten ihren Mitgliedsbetrieben für die Durchführung der Gefährdungsbeurteilung nach Arbeitsschutzgesetz vielfältige Hilfsmittel an:

- Die Merkblätter A 016 „Gefährdungsbeurteilung – Sieben Schritte zum Ziel“ und A 017 „Gefährdungsbeurteilung – Gefährdungskatalog“ der BG RCI und der Ordner „Gefährdungsbeurteilung“. (51) (52)
- Die in diesen Merkblättern enthaltenen Arbeitsblätter sind Teil des Programms GefDok light im „Kompendium Arbeitsschutz“ und stehen im Internet unter [downloadcenter.bgrci.de](http://downloadcenter.bgrci.de) zur Verfügung. Die Excel-Vorlagen können ohne spezielle Excel-Kenntnisse direkt am PC ausgefüllt werden. (74)
- GefDok KMU, eine Software zur Dokumentation der Gefährdungsbeurteilung in kleinen und mittleren Betrieben, (75)
- Arbeitshilfen aus dem Praxishilfe-Ordner „Arbeitsschutz mit System“ (Word- und Excel-Dateien), (72)
- die Schriftenreihe „Sicheres Arbeiten“, z. B. „Sicheres Arbeiten in Laboratorien“ (DGUV Information 213-850), (45)
- das Portal [www.sicheres-arbeiten-im-labor.de](http://www.sicheres-arbeiten-im-labor.de), (110)
- das Informationssystem [sicheres-befahren.de](http://sicheres-befahren.de) zum Sicheren Befahren von Behältern, (111)
- das Fachwissen-Portal Prävention auf [fachwissen.bgrci.de](http://fachwissen.bgrci.de). (109)

### Die Gefährdungsbeurteilung (12)

- ist vor Aufnahme der Tätigkeiten durchzuführen,
- darf nur von fachkundigen Personen durchgeführt werden; gegebenenfalls hat sich die Unternehmerin bzw. der Unternehmer fachkundig beraten zu lassen, z. B. vom Betriebsarzt, von der Betriebsärztin oder der Fachkraft für Arbeitssicherheit (siehe dazu auch DGUV Grundsatz 313-003), (97)
- ist zu dokumentieren und auf aktuellem Stand zu halten.

Tätigkeiten mit Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden dürfen erst aufgenommen werden, nachdem die entsprechenden Schutzmaßnahmen festgelegt und getroffen wurden.

### Die Gefahrstoffverordnung fordert die **Durchführung der Gefährdungsbeurteilung nach folgenden Kriterien:** (12)

- Inhalative Gefährdungen (siehe Abschnitt 6.2.2),
- Dermale Gefährdungen (siehe Abschnitt 6.2.3),
- physikalisch-chemische Gefährdungen.

Dabei müssen über den normalen Betrieb hinaus auch Instandhaltungs- und Wartungsarbeiten sowie die Beseitigung von Störungen des Normalbetriebes betrachtet werden.

Bei der Zusammenarbeit verschiedener Firmen kann die Möglichkeit einer gegenseitigen Gefährdung bestehen (z. B. beim Einsatz von Fremdfirmen in feuergefährdeten Bereichen). Deshalb muss die **Fremdfirmenkoordination** ebenfalls Bestandteil der Gefährdungsbeurteilung sein. D. h. es erfolgt zunächst eine Information an die Fremdunternehmen über mögliche Gefahren und es wird mit ihnen die erforderlichen Schutzmaßnahmen vereinbart und im Einzelnen schriftlich festgelegt. Es wird darüber hinaus in Abstimmung mit den Fremdunternehmern und -unternehmerinnen schriftlich eine **Koordinatorin** oder ein **Koordinator** mit Weisungsbefugnis gegenüber allen beteiligten Arbeitsgruppen bestellt. (12) (43)

### Die Gefährdungsbeurteilung gliedert sich in folgende Schritte: (14)

1. Stoffe, Gemische und sonstige Gefährdungsfaktoren erfassen,
2. Informationsermittlung nach festgelegten Kriterien,
3. Bewertung der Gefährdungen (inhalativ, dermal, physikalisch-chemisch; jeweils unabhängig voneinander),
4. Prüfung auf Substitutionsmöglichkeiten,
5. Festlegung und Durchführung notwendiger Schutzmaßnahmen,
6. Dokumentation,
7. Wirksamkeitskontrolle.

Stoff- oder tätigkeitsbezogene TRGS sowie verfahrens- und stoffspezifische Kriterien (VSK), die in einer TRGS bekannt gemacht werden, kann die Unternehmerin bzw. der Unternehmer unter den Maßgaben der entsprechenden TRGS oder VSK unmittelbar anwenden, wenn die zu beurteilenden Tätigkeiten und Gefährdungen dort beschrieben sind. Wird von den Vorgaben einer TRGS abgewichen, so ist dies in der Gefährdungsbeurteilung zu begründen und zu dokumentieren. Die vorgenommenen Maßnahmen müssen in vergleichbarer Weise den Schutz und die Sicherheit der Beschäftigten gewährleisten. Treten neben den in einer TRGS oder einem VSK beschriebenen Gefährdungen noch weitere auf, ist die Gefährdungsbeurteilung zu ergänzen. (14) (17)

Liegt eine branchen- oder tätigkeitsspezifische Hilfestellung, ein Expositionsszenario nach REACH-Verordnung oder eine mitgelieferte Gefährdungsbeurteilung vom Hersteller oder Inverkehrbringer vor, die bei der Festlegung der Schutzmaßnahmen übernommen werden soll, muss deren Anwendbarkeit anhand der Fragen aus Anhang 2 der TRGS 400 geprüft werden. Gegebenenfalls müssen fehlende einzelne Angaben eigenständig ermittelt und bei der Festlegung berücksichtigt werden und die Gefährdungsbeurteilung um nicht beschriebene Betriebszustände ergänzt werden. (2) (14)

Nach dem Mutterschutzgesetz (MuSchG) ist vorbereitend eine Gefährdungsbeurteilung für schwangere und stillende Frauen durchzuführen, damit entsprechende Schutzmaßnahmen beim Bekanntwerden einer Schwangerschaft schnell umgesetzt werden können. (39) (55) (61)

## 6.2 Informationsermittlung

### 6.2.1 Erfassung der verwendeten Stoffe und Gemische – Gefahrstoffverzeichnis

Informationen über die gefährlichen Eigenschaften von Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden enthalten die aktuellen Sicherheitsdatenblätter, die spätestens bei der ersten Lieferung vom Hersteller/Lieferanten kostenlos zu übermitteln sind. Eigene Erfahrungen bei Tätigkeiten mit Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden sind bei der Gefährdungsbeurteilung zu berücksichtigen.

Die Unfallversicherungsträger und die Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV) unterstützen ihre Mitgliedsbetriebe durch Beratungen und durch Veröffentlichungen, z. B. von Merkblättern, toxikologischen Bewertungen und den Gefahrstoff-Portalen GisChem der BG RCI und BGHM und GESTIS der DGUV. (109) (108) (115)

Hinweise zum praktischen Umgang mit Sicherheitsdatenblättern stehen auf der Homepage der BAuA unter [www.baua.de](http://www.baua.de) → Gefahrstoffe → Sicherheitsdatenblatt. (116)

Die ermittelten Gefahrstoffe sind in einem Gefahrstoffverzeichnis aufzulisten. Das Verzeichnis ist auf aktuellem Stand zu halten und allen betroffenen Beschäftigten und deren Vertretung zugänglich zu machen (hierbei dürfen die Angaben zu den verwendeten Mengenbereichen geheim gehalten werden). (12)

An Angaben sollten darin mindestens enthalten sein: (14)

- Bezeichnung des Gefahrstoffes (z. B. Produkt- oder Handelsname aus dem Sicherheitsdatenblatt) und
- Einstufung des Gefahrstoffes oder Angaben zu den gefährlichen Eigenschaften,
- Bezeichnung der Arbeitsbereiche, in denen Beschäftigte dem Gefahrstoff ausgesetzt sein können und
- Angaben zu den im Betrieb verwendeten Mengen.

Die Sicherheitsdatenblätter müssen im Arbeitsbereich allen betroffenen Beschäftigten zur Verfügung stehen. (12)

### 6.2.2 Inhalative Gefährdungen

Die inhalative Gefährdung wird bestimmt durch

- die Eigenschaften (siehe Einstufung in Kapitel 3) von Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden,
- die verwendete Menge und
- durch das Freisetzungsvermögen (Dampfdruck).

Dämpfe von Fluorwasserstoff, Flusssäureaerosole sowie Stäube von Hydrogenfluoriden können über die Atemwege aufgenommen werden. Sie können je nach Konzentration und Menge zu schweren Verätzungen der Lunge bis hin zum Tode führen (siehe Abschnitt 5.4).

### 6.2.3 Dermale Gefährdungen

Je nach Stoff und Konzentration kann die Einwirkung von Fluorwasserstoff, Flusssäure und Hydrogenfluoriden auf die Haut zu Reizungen bis hin zum Tode infolge resorptiver Giftwirkung führen (siehe Abschnitt 5.3).

## 6.3 Festlegung notwendiger Schutzmaßnahmen nach Gefahrstoffverordnung (12) (19) (63)

Für die Festlegung der Schutzmaßnahmen sind die Ergebnisse der in den Abschnitten 6.1 und 6.2 beschriebenen Gefährdungsermittlung zu berücksichtigen.

Da Fluorwasserstoff, Flusssäure oder anorganische Fluoride durch Einatmen der Dämpfe, Aerosole oder Stäube und durch Hautkontakt aufgenommen werden, müssen zur Vermeidung von Gesundheitsgefahren die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) und die biologischen Grenzwerte (BGW) eingehalten und der Hautkontakt vermieden werden. (26) (27)

In den §§ 7–10 nennt die Gefahrstoffverordnung Maßnahmen für das sichere Arbeiten mit Gefahrstoffen und beschreibt gefährdungsbezogene technische, organisatorische, kollektive, hygienische, persönliche und verhaltensbezogene Schutzmaßnahmen, die grundsätzlich geeignet sind, die ermittelten Gefährdungen zu verhindern oder auf ein dem Risiko entsprechendes Mindestmaß zu verringern. (12)

Die Gefahrstoffverordnung sieht für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen ein gestaffeltes Maßnahmenkonzept vor: So müssen, falls die Grundpflichten nach § 7 und die Allgemeinen Schutzmaßnahmen nach § 8 den Schutz der Beschäftigten nicht ausreichend gewährleisten, auch Zusätzliche Schutzmaßnahmen nach § 9 der Gefahrstoffverordnung angewandt werden. Dies ist bei Tätigkeiten mit Fluorwasserstoff und Flusssäure zu erwarten. Lediglich im Bereich sehr verdünnter wässriger Lösungen von Fluorwasserstoff (< 1 %) kann es sein, dass bereits die Grundpflichten und Allgemeinen Maßnahmen ausreichen. (12)

Bei anorganischen Fluoriden sind die Angaben der Hersteller im Sicherheitsdatenblatt zu beachten.

#### **Grundpflichten:**

Grundmaßnahmen des Arbeitsschutzes wie z. B. Substitution, Minimierungsgebot, Anwendung geeigneter Verfahren nach dem Stand der Technik, kollektive technische Schutzmaßnahmen an der Gefahrenquelle, Überprüfung der Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW, BGW) oder Tragepflicht für persönliche Schutzausrüstungen bei Gefährdung.

#### **Allgemeine Schutzmaßnahmen:**

Allgemeine, bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen immer umzusetzende Schutzmaßnahmen, wie z. B. geeignete Gestaltung des Arbeitsplatzes und -organisation, Bereitstellung geeigneter Arbeitsmittel für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen und geeignete Wartungsverfahren, Begrenzung der Anzahl der Exponierten, Mengen am Arbeitsplatz sowie Expositionsdauer und -höhe, Identifikation und sichere Lagerung von Gefahrstoffen.

#### **Zusätzliche Schutzmaßnahmen:**

Verwendung von geschlossenen Systemen (falls Substitution technisch nicht möglich und Gefährdung durch Inhalation besteht), unverzügliche Bereitstellung von persönlichen Schutzausrüstungen (falls technische und organisatorische Möglichkeiten ausgeschöpft sind und der AGW überschritten wird oder eine Gefährdung durch Haut- und Augenkontakt besteht), getrennter Aufbewahrung von Arbeits- und Straßenkleidung, Reinigung der Arbeitskleidung durch Unternehmer bzw. Unternehmerin, Zugangsbeschränkung für Arbeitsbereiche und Sicherung von Alleinarbeit durch zusätzliche Schutzmaßnahmen oder Aufsicht.

Spezielle Schutzmaßnahmen enthalten die Kapitel 9 bis 11.



## 6.4 Dokumentation und Wirksamkeitskontrolle

Die Gefährdungsbeurteilung ist vor Aufnahme der Tätigkeiten zu dokumentieren und bei maßgeblichen Veränderungen oder neuen Erkenntnissen zu aktualisieren.

Sie umfasst

- die Art der Gefährdungen,
- die festgelegten Schutzmaßnahmen und
- die Wirksamkeitskontrolle.

Die Gefährdungsbeurteilung ist der zuständigen Behörde auf Verlangen vorzuweisen. Hinweise zu Arbeitshilfen für die Dokumentation der Gefährdungsbeurteilung siehe Abschnitt 6.1.

Die Wirksamkeit der zu treffenden oder bereits getroffenen Schutzmaßnahmen muss überprüft werden. Dazu gehören z. B. die

- Überprüfung der Konzentration von Fluorwasserstoff am Arbeitsplatz durch Messungen, (15) (16)
- regelmäßige Überprüfung von Funktion und Wirksamkeit technischer Schutzmaßnahmen,
- Überprüfung der Einhaltung organisatorischer und personenbezogenen Schutzmaßnahmen.

Die Ergebnisse von arbeitsmedizinischen Vorsorgen sind in die Wirksamkeitskontrollen einzubeziehen.

## 7 Expositionsermittlung

Ist das Auftreten von Fluorwasserstoff, Flusssäureaerosolen oder Fluoridstäuben in der Luft am Arbeitsplatz nicht sicher auszuschließen, so ist zu ermitteln, ob die jeweiligen Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) sowie die zulässigen Spitzenkonzentrationen eingehalten sind. Die Einzel- und die Gesamtwirkung verschiedener gefährlicher Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz ist zu beurteilen.

Grenzwerte sind dem aktuellen Sicherheitsdatenblatt zu entnehmen. Aktuell sind die Grenzwerte der TRGS 900 im Internet unter [www.baua.de](http://www.baua.de) → Suchbegriff „TRGS 900“ einsehbar. (26) (116)

### 7.1 Arbeitsbereichsüberwachung

Das Ausmaß der Exposition durch Fluorwasserstoff, Flusssäureaerosole oder Fluoridstäube am Arbeitsplatz kann z. B. anhand von Konzentrationsmessungen gemäß TRGS 402 oder gleichwertigen Nachweismethoden festgestellt werden. Dies können stationäre Messungen mit elektrochemischen Sensoren, insbesondere Messungen an der Emissionsquelle oder Messung der Menge des freigesetzten Gefahrstoffes unter Berücksichtigung der betrieblichen Verhältnisse sein. (16) (70)

Ferner können Rechenverfahren, Messkataster und Vergleiche mit ähnlichen Arbeitsplätzen herangezogen werden, wenn diese fachkundig und nachvollziehbar durchgeführt werden. Zur nicht-messtechnischen quantitativen Expositionsabschätzung kann beispielsweise das Online-Instrument GESTIS-Stoffenmanager kostenlos genutzt werden [www.dguv.de](http://www.dguv.de), Webcode: d117179. (16) (115)

Abbildung 1: Stationäre Arbeitsbereichsüberwachung



Die Ergebnisse der Arbeitsbereichsüberwachung sind zu dokumentieren.

## 7.2 Arbeitsplatzmessungen

Messungen zur Einhaltung des Arbeitsplatzgrenzwertes nach TRGS 402 werden in der Regel von anerkannten Messstellen durchgeführt. Diese wenden standardisierte Messverfahren an. Die empfohlene Probenahmedauer beträgt zwei Stunden. Wenn eine für Messungen von Gefahrstoffen an Arbeitsplätzen akkreditierte Messstelle beauftragt wird, kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass die von dieser Messstelle gewonnenen Erkenntnisse zutreffend sind. (16)

Akkreditierte Messstellen können über die Homepage der Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS) gesucht werden. Eine Liste steht auf den Internetseiten des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) zum Download bereit: [www.dguv.de](http://www.dguv.de), Webcode: d4706. (118) (114)

Orientierende Kurzzeitmessungen können mit direktanzeigenden Prüfröhrchen durchgeführt werden. Sie haben den Vorteil, dass sie kostengünstig direkt vor Ort ein Messergebnis liefern. Auf eventuelle Querempfindlichkeiten (Störung des Nachweises durch Fremdstoffen) ist zu achten.

Die Entscheidung über die Eignung des Prüfröhrchen-Messverfahrens liegt beim Unternehmer bzw. bei der Unternehmerin. Wer Messungen durchführt, muss über die notwendige Sachkunde und über die notwendigen Einrichtungen verfügen.

## 8 Substitution

Bei Tätigkeiten mit Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden hat die Unternehmerin bzw. der Unternehmer zu prüfen, ob durch den Austausch des Stoffs oder eine Änderung des Verwendungsverfahrens Gefährdungen der Beschäftigten vermieden oder zumindest vermindert werden können. Zum Beispiel sollte der Einsatz eines geschlossenen Systems geprüft werden. (12) (24)

Bei der vorgeschriebenen Substitutionsprüfung werden potentielle Ersatzprodukte oder -verfahren mit den im Betrieb verwendeten verglichen. Um diesen Vergleich strukturiert und objektiv durchzuführen kann das GHS-Spaltenmodell 2017 des IFA verwendet werden: [www.dguv.de](http://www.dguv.de), Webcode: d124774. (114)

Bei der Substitutionsprüfung sind alle von den Stoffen oder Gemischen ausgehenden Gefahren zu betrachten. So ist abzuwägen, ob z. B. beim Wechsel auf einen weniger toxischen Stoff, der dafür eine höhere Brand- und Explosionsgefahr bedeutet, diese in Kauf genommen werden kann.

Bei Tätigkeiten mit hoher Gefährdung muss die Substitution durchgeführt werden, wenn dies technisch möglich und verhältnismäßig ist.

Die Ergebnisse der Substitutionsprüfung sind in der Gefährdungsbeurteilung zu dokumentieren. Der Verzicht auf eine mögliche Substitution ist in der Dokumentation der Gefährdungsbeurteilung zu begründen. (12) (24)

## 9 Technische Schutzmaßnahmen

Um eine Gefährdung der Beschäftigten zu vermeiden, sind nach der Prüfung auf Substitution (siehe Kapitel 8) zunächst technische Schutzmaßnahmen zu treffen. Anlagen und Arbeitsverfahren sind innerhalb einer angemessenen Frist dem Stand der Technik anzupassen. Diese sollte sich an der Schadensschwere und der Eintrittswahrscheinlichkeit orientieren. (12)

Es gilt folgende Rangfolge für die technischen Maßnahmen:

- Geschlossene Apparaturen,
- Absaugung an Entstehungs- oder Austrittsstellen,
- Belüftung.

### 9.1 Anlagen, Verfahren

Sofern Anlagen, in denen Tätigkeiten mit Fluorwasserstoff, Flusssäure oder anorganischen Fluoriden unter den Anwendungsbereich einer oder mehrerer EU-Richtlinien, z. B. der Maschinenrichtlinie, Druckgeräterichtlinie, Explosionsschutzrichtlinie fallen, haben sie den dort aufgeführten Anforderungen zu genügen. Dies ist bei Konstruktion nach harmonisierten europäischen Normen gegeben und wird durch die CE-Kennzeichnung und die Konformitätserklärung bestätigt. (68)

Die Betriebsanleitungen der Anlagenhersteller sind zu beachten.

Beim Befüllen und Entleeren von Anlageteilen oder Apparaturen sind technische Maßnahmen zu treffen, die ein Austreten von Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden in die Arbeitsbereichsatmosphäre verhindern. Solche Maßnahmen sind z. B. Einsaugen mit Unterdruck und Gaspendingelung. Hilfsstoffe können z. B. über Schleusen eingebracht werden. (19)

Können Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride so eingeschlossen werden, dass durch Wärmeeinwirkung der zulässige Betriebsüberdruck eines Anlageteils überschritten werden kann, so sind geeignete Sicherheitseinrichtungen vorzusehen, z. B. Sicherheitsventile, Berstscheiben, Überströmventile, Ausdehnungsbehälter. Abluft aus Sicherheitseinrichtungen ist gefahrlos abzuleiten, sie darf nicht in Arbeitsbereiche geführt werden. (77)

Es ist dafür zu sorgen, dass vorhandene Schutz- und Sicherheitseinrichtungen funktionsfähig sind und nicht auf einfache Weise manipuliert oder umgangen werden.

Rohrleitungen für Fluorwasserstoff und Flusssäure, die in geschlossene Gebäude führen, müssen von ungefährdeter Stelle aus absperrbar sein.

Besondere Gefahrenstellen an Rohr- und Schlauchleitungen, deren Verbindungen, Armaturen und Dosiergefäße sind mit Schutzeinrichtungen gegen Gefährdung von Personen durch Verspritzen zu sichern, z. B. durch Umwickeln mit Kunststoffband oder durch andere Abschirmungen.

Pumpen, die nach dem Verdrängerprinzip arbeiten, z. B. Kolbenpumpen, müssen durch eine Sicherheitseinrichtung gegen unzulässige Drucküberschreitungen bei geschlossener Druckleitung, z. B. durch Sicherheitsschaltung, Überströmventil, geschützt sein.

Behälter und Rohrleitungen sind eindeutig, deutlich erkennbar und dauerhaft zu kennzeichnen, wenn durch Inhalt, Temperatur oder durch Verwechseln Gefahren entstehen können. (7) (12) (13) (64) (101)

Anlageteile, Apparaturen und Einrichtungen, in denen mit Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden umgegangen wird, sind so zu gestalten, dass sie leicht zu reinigen sind und möglichst selten von Hand gereinigt werden müssen. Für die Reinigung sind bevorzugt technische Maßnahmen zu treffen, z. B. Spülen, Auskochen, Flüssigkeitsstrahler, Verdrängen. Lösungen von Hydrogenfluoriden können mit Sodalösung oder aufgeschlämmtem Kalk neutralisiert werden.

Kann eine Gesundheitsgefährdung bei Reinigungsarbeiten durch technische Maßnahmen nicht ausgeschlossen werden, so müssen persönliche Schutzausrüstungen benutzt werden.

## 9.2 Werkstoffe

Behälter Leitungen, Armaturen und Ventile für Fluorwasserstoff, Flusssäure und bestimmte anorganische Fluoride müssen aus geeigneten Werkstoffen hergestellt sein.

Metalle werden von Fluorwasserstoff unter Wasserstoffbildung angegriffen. Bei Flusssäurekonzentrationen über 70 % bildet sich bei manchen Metallen (z. B. Eisen, Nickel, Kupfer) eine passivierende Fluoridschicht. Für reinen Fluorwasserstoff und Flusssäure-Konzentrationen > 70 % stehen geeignete Behälter oder Kesselwagen aus Stahl oder bestimmten Nickel-Legierungen (z. B. Kesselblech H II, Alloy 400) zur Verfügung.

Da Glas, Keramik, Porzellan und andere silikathaltige Materialien von Fluorwasserstoff angegriffen werden, sind sie als Werkstoffe für Fluorwasserstoff, Flusssäure und bestimmte anorganische Fluoride ungeeignet.

Bei der Auswahl von Werkstoffen für Flusssäure sind deren Konzentration und die eingesetzte Temperatur zu berücksichtigen. Bei einer Temperatur von 20 °C sind folgende Materialien gegenüber Flusssäure weitestgehend korrosionsbeständig: (106)

|                               |                             |
|-------------------------------|-----------------------------|
| Nickel-Legierungen:           | alle Konzentrationsbereiche |
| Stahl, Eisen, Nickel, Kupfer: | c > 70 % HF                 |
| PTFE, PE, PVDF:               | c < 70 % HF                 |
| PP:                           | c < 60 % HF                 |

Grundsätzlich ist das Korrosionsverhalten von Werkstoffen, über die noch keine ausreichenden Erfahrungen vorliegen, vor dem betrieblichen Einsatz in Testversuchen zu prüfen. Gleiches gilt für Mischungen von Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden mit anderen korrodierenden Substanzen, da sich je nach Zusammensetzung das Korrosionsverhalten gegenüber den Werkstoffen deutlich ändern kann.

## 9.3 Laboratorien

Arbeiten, bei denen fluoridhaltige Dämpfe oder Schwebstoffe auftreten können, dürfen grundsätzlich nur in Abzügen durchgeführt werden. Die Frontschieber sind bei solchen Arbeiten geschlossen zu halten. (45)

Außerhalb der Abzüge dürfen solche Arbeiten nur durchgeführt werden, wenn durch geeignete Maßnahmen oder durch die Art der Arbeit sichergestellt ist, dass Beschäftigte nicht gefährdet werden. Das ist möglich z. B. durch Verwenden von

- geschlossenen Apparaturen,
- Apparaturen, die über Kühlfallen oder geeignete Absorptionsmittel entlüftet sind,
- Apparaturen unter Unterdruck,
- Gloveboxen,
- wirksamen Objektabsaugungen.

Treten fluorhaltige Dämpfe oder Schwebstoffe unerwartet und in möglicherweise gefährlicher Konzentration oder Menge aus (oberhalb des AGW, siehe Kapitel 3), so sind der gefährdete Bereich zu räumen und die betroffene Umgebung zu warnen. Die Beseitigung des gefährlichen Zustandes darf nur unter geeigneten Schutzmaßnahmen erfolgen. Die Schutzmaßnahmen sind in der Betriebsanweisung festzulegen.

Einzelheiten enthält die DGUV Information 213-850 „Sicheres Arbeiten in Laboratorien“. (45)

## 9.4 Arbeits- und Lagerräume

Räume, in denen mit Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden umgegangen wird, müssen gut durchlüftet sein. Der jeweilige AGW darf nicht überschritten werden. Reicht natürliche Lüftung nicht aus, so ist eine technische Lüftung erforderlich (Abgesaugte Luft muss ersetzt werden!). Hinweise sind in der Arbeitsstättenverordnung, in der Arbeitsstätten-Richtlinie ASR A3.6 „Lüftung“ und in der DGUV Regel 109-002 „Arbeitsplatzlüftung – Lufttechnische Maßnahmen“ zu finden. Abluftführungen sind so zu gestalten, dass schadstoffhaltige Luft nicht durch den Atembereich der Beschäftigten geführt wird. (6) (10) (78) (93) (19)

Fußböden sollen gegen Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride beständig und, zur besseren Reinigung, dicht, fugenlos und nicht saugfähig sein.

Bei Bau und Ausrüstung von Lagerräumen sind die TRGS 509 und 510 zu berücksichtigen, u. a.: (20) (21)

- Für Lager mit einer Ausdehnung ab 800 m<sup>2</sup> sind zur Warnung von Personen, die sich im Lager oder in dessen unmittelbarer Nähe befinden können, Alarmierungseinrichtungen vorzusehen, z. B. eine Lautsprecheranlage.
- Lager in Gebäuden mit einer Lagermenge von mehr als 20 t toxischer Flüssigkeiten und Feststoffe pro Lagerabschnitt sind mit automatischen Brandmeldeanlagen auszurüsten (bei besonderen örtlichen oder betrieblichen Gegebenheiten ab 10 t).

### 9.4.1 Aufbewahren, Lagern

Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride sind so aufzubewahren und zu lagern, dass Mensch und Umwelt nicht gefährdet werden. Dabei sind auch Vorkehrungen zu treffen, um Missbrauch oder Fehlgebrauch nach Möglichkeit zu verhindern. (12) (20) (21)

Akut toxische Gefahrstoffe, wie Fluorwasserstoff, Flusssäure und verschiedene anorganische Fluoride sind unter Verschluss oder so aufzubewahren oder zu lagern, dass nur fachkundige Personen Zugang haben. Zum Beispiel

in einem geeigneten, abschließbarem Schrank, einem abschließbaren Gebäude oder abschließbarem Raum oder auf einem Betriebsgelände mit Werkszaun und Zugangskontrolle. Personen, denen für die Verladung der Versandstücke und die Beförderung Zugang gewährt wird, sind einzuweisen und zu beaufsichtigen (siehe auch Abschnitt 10.3). (12)

Behälter, durch deren Form oder Kennzeichnung der Inhalt mit Lebensmitteln verwechselt werden kann, dürfen nicht zur Aufbewahrung und Lagerung von Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden verwendet werden. (12)

Behälter müssen geeignet, dicht verschließbar und gekennzeichnet sein. Nach jeder Entnahme von Flusssäure sind die Behältnisse sofort sorgfältig zu verschließen und äußerlich von Flusssäureresten zu reinigen.

Unterhalb von Lagerbehältern für Flusssäure muss ein flüssigkeitsdichter, gegen Flusssäure beständiger Auffangraum vorhanden sein. Ausgetretene Säure muss gefahrlos entfernt werden können. Die Lagerbehälter müssen unmittelbar am Austritt eine Absperrvorrichtung besitzen. (20) (21) (35)

Anlagen zur Lagerung und Beförderung sind vor ihrer Inbetriebnahme oder Wiederinbetriebnahme nach wesentlichen Reparaturen oder Änderungen auf Dichtheit zu prüfen.

An Arbeitsplätzen dürfen Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride nur in Mengen vorhanden sein, die für den Fortgang der Arbeit erforderlich sind. (12)

Weitere Hinweise geben:

- Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV), (11)
- Störfall-Verordnung (12. BImSchV), (33)
- TRGS 509 „Lagern von flüssigen und festen Gefahrstoffen in ortsfesten Behältern sowie Füll- und Entleerstellen für ortsbewegliche Behälter“, (20)
- TRGS 510 „Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern“, (21)
- DGUV Information 213-085 „Lagerung von Gefahrstoffen – Antworten auf häufig gestellte Fragen“ (Merkblatt M 063 der BG RCI). (65)

Flusssäure gehört nach TRGS 510 zur Lagerklasse (LGK) 6.1B (nichtbrennbare akut toxische Stoffe).

## 9.4.2 Genehmigungsbedürftige Lager

Im genehmigungsbedürftigen Lager nach Nummer 9.3 des Anhangs der 4. BImSchV mit mehr als 50 t (bei Genehmigungsverfahren mit Öffentlichkeitsbeteiligung gemäß § 10 BImSchG) oder 5 t Fluorwasserstoff (vereinfachtes Verfahren gemäß § 19 BImSchG) ist eine besondere Sicherung bei der Lagerung vorzusehen, z. B. durch: (32) (31)

1. Ausführung des Lagerraums in fester Bauweise (z. B. Steine über 120 mm, Beton über 100 mm Wandstärke, geeignete Gefahrstoff-Container) mit fensterlosen Außenwänden oder vergitterten Fenstern sowie mit einbruchhemmenden Türen mit Sicherheitsschlössern,
2. Ausführung des Lagerraums wie vor, aber mit Fenstern und Türen, die durch Einbruchmeldeanlagen (EMA) oder durch Bewegungsmelder hinter den Öffnungen überwacht werden; die EMA müssen dann an eine ständig besetzte Alarmzentrale melden,
3. Ständige Überwachung durch einen Werkschutz oder eine Überwachungsgesellschaft oder Wachpersonal,
4. Einfriedung des Lagerbereiches mit einem Sicherheitszaun mit Übersteigschutz und einer Höhe von mindestens 2,5 m sowie ausreichender Beleuchtung der Anlage und ständiger Überwachung durch einen Werkschutz oder eine Überwachungsgesellschaft oder Wachpersonal,

5. Einfriedung des Lagerbereichs wie unter Ziffer 4, aber elektronische Überwachung mit Meldung zu einer ständig besetzten Alarmzentrale oder
6. Sicherung von Behältern durch Entnahmesicherung sowie Einfriedung des Behälter- bzw. Werkgeländes.

## 9.5 Transport

Den Transport von Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden auf öffentlichen Verkehrswegen regelt eine Reihe nationaler und internationaler verkehrsrechtlicher Vorschriften. Einzelheiten enthalten die DGUV Informationen 213-052 „Beförderung gefährlicher Güter“ (Merkblatt A 013 der BG RCI) und 213-012 „Gefahrgutbeförderung in Pkw und in Kleintransportern“ (Merkblatt A 014). (29) (103) (104) (49) (46) (50) (57)

Die Transportbehälter für Flusssäure sind gut verschlossen und gegen Wärmeeinwirkung geschützt spundgerecht zu lagern.

Es dürfen nur für den Transport zugelassene Behälter, kenntlich an der UN-Codierung, verwendet werden. Behälter aus Kunststoff dürfen zum Transport von Flusssäure in Konzentrationen von 60 bis 85 Gew.-% HF nur benutzt werden, wenn deren Herstellung noch nicht länger als zwei Jahre ab dem Produktionsdatum zurückliegt. Für Konzentrationen kleiner 60 Gew.-% HF sind auch PE-Container bis maximal 3 000 Liter (IBC) erlaubt.

Entleerte Mehrwegbehältnisse aus Normalstahl sind zur Wiederbefüllung ungespült und verschlossen an den Befüller zurückzugeben. Als leere, ungereinigte Verpackungen sind sie dabei wie volle Verpackungen zu kennzeichnen und zu behandeln. Bei der Beseitigung von Behältnissen ist besondere Vorsicht geboten. Das Kreislaufwirtschaftsgesetz ist zu beachten. (37)

## 9.6 Umfüllen (71)

Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride sind so umzufüllen, dass eine Gefährdung durch Dämpfe oder Schwebstoffe vermieden wird. (19)

Die beim Befüllen von Behältern anfallende Abluft kann z. B. nach dem Gaspindelverfahren zurückgeführt werden.

Kleine Mengen Flusssäure lassen sich beispielsweise mit geeigneten Dosiervorrichtungen sicher in millilitergenauer Menge abfüllen.

Abbildung 2: Dosiervorrichtungen für Flusssäure

