

H

F

PRODUKTDOKUMENTATION

# FLUSSSÄURE

CAS Nr.

7664-39-3

ERSTVERSORGUNG VON AUGEN UND  
HAUT NACH KONTAMINATION MIT  
GEFAHRSTOFFEN

AUSGABE 2010



**PREVOR**

VORBEUGEN UND RETTEN

Forschungslabor Toxikologie & Umgang mit chemischen Risiken

[www.prevor.com](http://www.prevor.com)



# INHALT

## FLUSSSÄURE

### ERSTVERSORGUNG VON AUGEN UND HAUT NACH KONTAMINATION MIT GEFÄHRSTOFFEN

<b>1. GRUNDLAGEN</b>	<b>S. 3</b>
1.1. Geschichte	S. 3
1.2. Bezeichnungen	S. 3
1.3. Verwendung	S. 3
<b>2. KLASSIFIZIERUNG</b>	<b>S. 4</b>
2.1. Gefahreinstufung nach der Konzentration	S. 4
2.2. Andere Einstufungen	S. 5
<b>3. CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN</b>	<b>S. 5</b>
<b>4. SCHÄDLICHKEIT DER FLUSSSÄURE</b>	<b>S. 6</b>
4.1 Chemische Mechanismen	S. 6
4.2 Chemische Verletzungen durch Flusssäure	S. 7
4.2.1. Exposition der Haut	S. 7
4.2.2. Exposition der Augen	S. 9
<b>5. RISIKOMANAGEMENT</b>	<b>S. 10</b>
<b>6. NOTFALLBEHANDLUNG NACH KONTAKT MIT FLUSSSÄURE</b>	<b>S. 11</b>
6.1. Bewertung verschiedener Spülmethode	S. 11
6.2. Experimentelle Daten	S. 13
6.2.1. <i>In vitro</i> -Studien	S. 13
6.2.2. <i>Ex vivo</i> -Studien	S. 14
6.2.3. <i>In vivo</i> -Studien	S. 16
6.3. Erfahrungsdaten zur Verwendung von Hexafluorine®-Lösung	S. 18
<b>7. EMPFEHLUNGEN ZUR SPÜLUNG MIT HEXAFLUORINE®-LÖSUNG</b>	<b>S. 24</b>
<b>8. PUBLIKATIONEN</b>	<b>S. 27</b>



## 1. GRUNDLAGEN

### 1.1. Geschichte

Die Geschichte der Flusssäure ist mit derjenigen von Fluor verbunden, nachdem C. W. Scheele 1771 erstmals Fluorwasserstoff aus Fluorid und konzentrierter Säure synthetisierte, als er versuchte, das Fluor-Atom zu isolieren.

Industriell wird Flusssäure aus Calciumfluorid (chemische Formel  $\text{CaF}_2$ ) und konzentrierter Schwefelsäure bei 250 °C nach folgender Reaktion hergestellt:



### 1.2. Bezeichnungen

- Fluorwasserstoff (Gasform)
- Wasserfreie Flusssäure (andere Bezeichnung für die Gasform)
- Flusssäure (Bezeichnung für die wässrigen Lösungen)
- Fluorwasserstoffsäure
- Hydrofluorsäure
- Hydrogenfluorid
- HF (Verwendung der Summenformel zur Bezeichnung der Substanz)

FLUSSSÄURE	
Summenformel	HF
Molmasse	20,006 g.mol <sup>-1</sup>
CAS-Nr.	7664-39-3
EINECS <sup>(1)</sup> -Nummer	231-634-8
ICSC <sup>(2)</sup> -Nummer	0283

### 1.3. Verwendung

Flusssäure wird verwendet zur Herstellung von organischen oder anorganischen fluorierten Verbindungen, zur Behandlung von Metallen (Aluminium, Stahl), von Glas und Kristallglas (Gravur und Politur), in der Erdölindustrie (Raffinierung), in der Elektronikindustrie zur Oberflächenbehandlung von elektronischen Bauteilen oder auch zur Behandlung von Uran in der Atomindustrie, bei der industriellen Herstellung von Photovoltaikzellen oder in der chemischen Industrie (vor allem in Labors).

1 - European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances  
 2 - International Chemical Safety Cards



## 2. KLASSIFIZIERUNG

### 2.1. Gefahreinstufung nach der Konzentration

- **CE-Einstufung, in Kraft bis Ende Dezember 2010** für Substanzen (ab Juni 2015 für Gemische):

Produkt aufgenommen in die 19. ATP<sup>(3)</sup>.

FLUSSSÄURE	GEFAHRENSYMBOL	RISIKO-SÄTZE
Rein (Fluorwasserstoff)	T <sup>+</sup> C	R26/27/28/R35
Konzentration $\geq 7\%$	T <sup>+</sup> C	R26/27/28/R35
Konzentration 1 bis 7%	T <sup>+</sup> C	R23/24/25/R34
Konzentration 0,1 bis 0,99%	Xn	R20/21/22/R36/37/38
Konzentration 0 bis 0,09%	-	-

*Bedeutung der Risiko-Sätze: siehe Ende des Dokuments*

- **Neue Kennzeichnungs-Vorschriften nach der CLP4-Verordnung, obligatorisch ab Dezember 2010** für Substanzen (ab Ende Juni 2015 für Gemische):



**Gefahr!**

*H300 Lebensgefahr bei Verschlucken  
H310 Lebensgefahr bei Hautkontakt  
H330 Lebensgefahr bei Einatmen*



**Gefahr!**  
Kategorie 1A

*H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden*

3 - Anpassung an den technischen Fortschritt Anhang 1 der Richtlinie 67/548/CE – eingetragen in Tabelle 3.2 des Anhangs 6 der CLP-Verordnung

4 Classification Labelling Packaging – Verordnung 1272/2008/CE

FLUSSSÄURE	EINSTUFUNG	GEFAHRENHINWEISE
<b>Allgemein:</b> Der Hersteller überführt die akute Toxizität entsprechend der Konzentration in seiner Zubereitung	Acute tox. 2* Akute Toxizität Kategorie 2  Acute tox. 1 Akute Toxizität Kategorie 1  Acute tox. 2* Akute Toxizität Kategorie 2	<b>H300</b> Lebensgefahr bei Verschlucken <b>H310</b> Lebensgefahr bei Hautkontakt <b>H330</b> Lebensgefahr bei Einatmen
<b>Regelung bezüglich der Ätzwirkung:</b>		
Zubereitung $\geq 7\%$	Skin Corr 1A Ätzwirkung/Reizwirkung auf die Haut Kategorie 1A	<b>H314</b> Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
Zubereitung 1 bis 7 %	Skin Corr 1B Ätzwirkung/Reizwirkung auf die Haut Kategorie 1B	<b>H314</b> Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
Zubereitung 0,1 bis 7 %	Eye Irrit 2 Reizwirkung auf die Augen Kategorie 2	<b>H319</b> Verursacht schwere Augenreizung

\* Das Sternchen zeigt an, dass für den Eintrag spezifische Konzentrationsgrenzwerte für die akute Toxizität gemäß der Richtlinie 67/548/CEE gelten (vorhergehende Tabelle). Diese Konzentrationsgrenzwerte können nicht in Konzentrationsgrenzwerte im Sinne der CLP „umgewandelt“ werden, was insbesondere im Fall einer MindestEinstufung ausgeschlossen ist. Wenn das Zeichen (\*) angegeben wird, ist der Einstufung dieses Eintrags als akut toxisch dennoch besondere Bedeutung beizumessen.

## 2.2. Weitere Klassifizierungen

### US-amerikanische Klassifizierung

NFPA 704 :



- **Rot 0** – Brandgefahr: Produkt unbrennbar.
- **Blau 4** – Gesundheitsgefahr: Produkt kann nach einer Exposition von sehr kurzer Dauer zum Tod oder zu schwerwiegenden Folgen führen (Flüssigkeiten und Gase)
- **Gelb 1** – Reaktionsgefahr: Produkt stabil, kann jedoch bei höherer Temperatur und höherem Druck instabil werden

## 3. CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Flusssäure ist eine flüssige, farblose mineralische Säure mit stechendem Geruch, die in konzentrierter Form an der Luft dampft (in mehr als 40%iger Konzentration in wässriger Lösung bei Raumtemperatur).

Es handelt sich um eine Säure, die in Wasser wenig dissoziiert ( $pK_a = 3,2$ ) auf Grund der starken Elektronegativität von Fluor. In Lösung befinden sich somit die folgenden 3 Moleküle:



Man darf sich jedoch nicht auf die Messung des pH-Werts verlassen, der nur die Konzentration von freier Säure angibt und nicht das Säurepotenzial wie bei HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Säurewirkung der HF ist in Wirklichkeit höher.

Die Eigenschaft, konzentrierbar zu sein, verleiht der HF eine starke Säurewirkung in Form von monomerer HF und schließlich polymerer (HF)<sub>n</sub>.

Molmasse	20,006 g.mol <sup>-1</sup>
Siedetemperatur	112,2°C
Schmelztemperatur	-83,36°C
Dampfdruck	13,3 kPa bei -28,2°C 53,3 kPa bei 2,5°C 150 kPa bei 30°C
VME <sup>(5)</sup>	1,8 ppm (1.5 mg/m <sup>3</sup> )
PEL (TWA) <sup>(6)</sup>	3 ppm (2,5 mg/m <sup>3</sup> )
STEL (TWA) <sup>(7)</sup>	6 ppm (5 mg/m <sup>3</sup> )
Dichte bei 0°C	1,002

Quelle: FT n°6 – INRS, Edition 2006

## 4. SCHÄDLICHKEIT DER HF

### 4.1 - Chemische Mechanismen

Der Mechanismus der Verätzung durch HF hängt mit der doppelten, gleichzeitig ätzenden und toxischen Wirkung von HF zusammen.

#### 4.1.1 Ätzwirkung

Die Ätzwirkung von HF hängt in erster Linie mit der Fähigkeit zusammen, ein saures Proton (H<sup>+</sup>) freizusetzen, das die Fähigkeit besitzt, das Gewebe von Augen und Haut anzugreifen.

#### 4.1.2 Toxische Wirkung

Die toxische Wirkung von HF hängt mit dem Vorhandensein von Fluoridionen (F<sup>-</sup>) zusammen. Die durch die Säure hervorgerufenen oberflächlichen Läsionen ermöglichen den Fluoridionen, tief in das Gewebe einzudringen. Da die Fluoridionen mit dem Calcium und dem Magnesium der Zellen Chelate bilden können, kommt es zu einer erheblichen Schädigung des Gewebes (Zellnekrosen) und zu biochemischen Veränderungen. Das Risiko systemischer Symptome steigt mit der HF-Konzentration und/oder längerer Kontaktdauer. In Abbildung 1 ist die mit einem letalen Risiko verbundene minimale HF-Konzentration in Abhängigkeit von der Ausdehnung der betroffenen Körperoberfläche und der Art der Exposition aufgeführt.

ART DES KONTAKTS	KÖRPEROBERFLÄCHE	HF-KONZENTRATION
Haut	1 %	wasserfrei
	5 %	> 70 %
	7 %	50-70 %
	10 %	20-50 %
	20 %	< 20 %
Verschlucken		> 5 %
Einatmen		

Abbildung 1: Systemisches letales Risiko in Abhängigkeit von der HF-Konzentration und der betroffenen Körperoberfläche (Dünser 2004)

5 - Durchschnittliche Expositionsdauer

6 - Permissible Exposure Limit (zulässiger Grenzwert für die Exposition an einem Arbeitstag von 8 Stunden der Occupational Safety Health Administration – OSHA)

7 - Short-Term Exposure Limit (Grenzwert für eine Exposition mit einer Dauer von weniger als 15 Minuten der OSHA)

Die Gefahr des Eindringens in die Atemwege kann bei Exposition mit HF in Gasform oder beim Verdunsten von wässrigen Lösungen im Vordergrund stehen. Auf diese Situationen wird in der vorliegenden Broschüre nicht eingegangen.

Aufgrund der starken Reaktivität bei intensiver Exposition ist eine chronische Gefährdung durch HF unwahrscheinlich. Dagegen können Flusosalze wie NaF, SnF<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>FP<sub>3</sub> zu Knochen- oder Zahnfluorose führen.

## 4.2 - Chemische Verletzungen durch Flusssäure

### 4.2.1 Exposition der Haut

Der Kontakt der Haut mit konzentrierten Flusssäurelösungen (ab 49 %) verursacht unmittelbar schwere und schmerzhafte Verletzungen. Der betroffene Hautbereich ist zunächst gerötet und leicht ödematös und wird danach blass. Die Mitte des Areals verfärbt sich weißlich oder gräulich und ist von einem zarten blauroten Saum umgeben. Mit zunehmender Kontaktdauer wird die Haut rot, dann pupur-grau bis schwarz-violett, verbunden mit ausgeprägtem Ödem und Auftreten heftiger Schmerzen (siehe Foto unten). Die Exposition der Haut mit HF-Dämpfen kann zu ähnlichen Verletzungen führen.



Quelle: Dünser and Rieder, NEJM 356 (6): Ausgabe 5, Abbildung 1, 8. Februar, 2007

Im Vergleich zu den durch andere Mineralsäuren hervorgerufenen Hautverletzungen ist die Gewebeerstörung durch HF tieferreichend und schwerer ausgeprägt. Eine experimentelle *ex-vivo*-Studie an humanen Hautexplantaten erlaubte die histologische Beobachtung des Verlaufs der Hautverletzungen nach einer Exposition mit 70 %iger HF in Echtzeit (Burgher, 2009 – Abb. 2). Innerhalb von 5 Minuten wurde die tiefe Dermis erreicht.

DAUER DER EXPOSITION	MIKROSKOPISCHE LÄSIONEN
1 min	Beginn der Penetration in die obere Epidermis.
2 min	Befall der Basalschicht (unterste Schicht) der Epidermis.
3 min	Die gesamte Epidermis ist verändert. Auftreten von ersten Läsionen in der Papillenschicht der Dermis (obere Schicht der Dermis).
4 min	Die gesamte Epidermis ist verändert. Die Papillenschicht der Dermis ist deutlich befallen.
5 min	Die gesamte Epidermis ist verändert. Beginn des Befalls der Netschicht der Dermis (untere Schicht der Dermis).

Abbildung 2: Zeitlicher Ablauf des Auftretens der Läsionen der humanen Haut während einer Verätzung mit 70 %iger HF

Eine Exposition mit 70 %iger HF über 20 Sekunden ohne Abspülen am selben Hautmodelltyp zeigt, dass 5 Minuten für einen Befall sämtlicher Hautschichten ausreichen. Bei einer Expositionsdauer von mehr 10 Minuten bis 4 Stunden kommt es zu einer starken Veränderung von Dermis und Epidermis.

Nach 24 Stunden sind eine vollständige Nekrose der Epidermis und ausgeprägte Läsionen in der gesamten Dicke der Dermis zu beobachten. (Mathieu, 2008- Abb. 3).

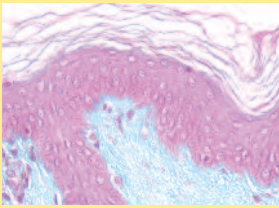
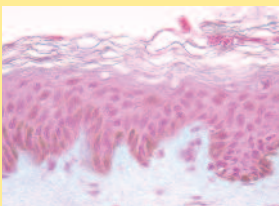
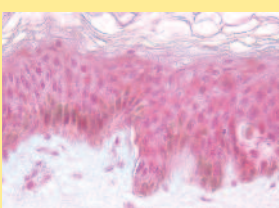
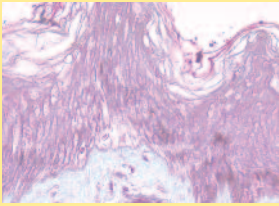
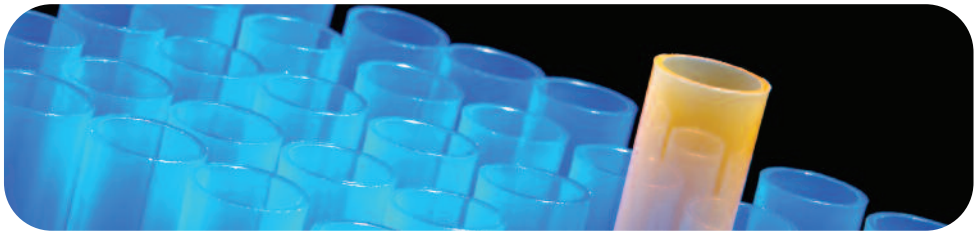
EXPOSITION DES EXPLANTATS	HISTOLOGISCHES BILD	ANMERKUNGEN
Nicht exponiert		Die Zellstrukturen aller oberflächlichen Hautschichten (Epidermis und Dermis) zeigen eine gute Morphologie.
Exposition 70 %ige HF von 20 Sek. Dauer nach 5 Minuten		Die Epidermis ist deutlich verändert. Gleichartige, deutliche Läsionen im oberen Anteil der Dermis. Beginnende Läsionen von mäßiger Ausprägung im unteren Anteil der Dermis.
Exposition 70 %ige HF von 20 Sek. Dauer nach 1 Stunde		Die Epidermis ist deutlich verändert. Die Läsionen der Dermis sind in der gesamten Dicke der Dermis vorhanden.
Exposition 70 %ige HF von 20 Sek. Dauer nach 24 Stunden		Die Epidermis ist nekrotisiert (graues Zytoplasma). Die Dermis ist in ihrer gesamten Dicke deutlich verändert.

Abbildung 3: Zeitlicher Verlauf einer Verätzung mit 70 %iger HF von 20 Sekunden Dauer ohne Behandlung (Modell = humane Hautexplantate)





Bei weniger hohen Konzentrationen kann das Auftreten der Läsion durch HF um 1 Stunde bis 24 Stunden oder länger verzögert sein. Die Haut wird rot, ödematös und dann weißlich und schwärzlich und es bilden sich flüssigkeitsgefüllte Blasen. Stets besteht jedoch ein letales Risiko in Abhängigkeit von der Ausdehnung der betroffenen Körperoberfläche.

Die Abteilung für Arbeitsmedizin des Nationalen Gesundheitsinstituts der USA hat eine Korrelation zwischen der HF-Konzentration, den Schmerzen und den beobachteten Symptomen nachgewiesen (Abb. 4).

KONZENTRATION	SCHMERZEN
Über 50 %	Unmittelbare Schmerzempfindung verbunden mit schnell sichtbarer Gewebeerstörung
20 bis 50 %	Mit zeitlicher Verzögerung von 1 bis 8 Stunden nach dem Kontakt (verbunden mit Erythem mit vergleichbarer Verzögerung)
Weniger als 20 %	Auftreten von Schmerzen und Erythem mit zeitlicher Verzögerung von mindestens 24 Stunden

Abbildung 4: Zeitlich verzögertes Auftreten von Schmerzen nach Kontakt mit HF je nach Höhe der Konzentration

#### 4.2.2 Exposition der Augen

Am Auge hat eine Exposition mit HF eine schwere Verätzung mit Trübung der Hornhaut zur Folge, die bis zu einer Nekrose der Strukturen der Vorderkammer des Auges führen kann.

In der unten stehenden Abbildung (Abb. 5) ist die Penetration einer 2,5 %igen HF-Lösung in die Hornhaut von ex vivo (EVEIT-Modell) dargestellt, deren Verlauf mittels HR-OCT (hochauflösende optische Kohärenztomographie) beobachtet wurde. Innerhalb von nur 240 Sekunden (d.h. innerhalb von 4 Minuten) durchdrang die Säure die gesamte Dicke der Hornhaut (Spöler, 2008).

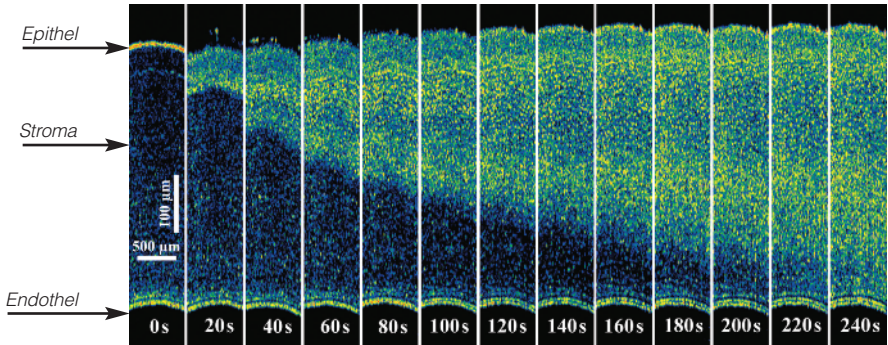
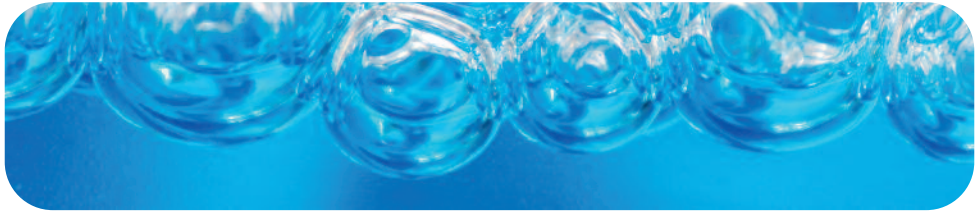


Abbildung 5: Penetration von 2,5 %iger HF in Hornhaut von Kaninchen ex vivo innerhalb von 240 sec

Makroskopisch zeigt sich eine Trübung der gesamten Hornhaut (Abb. 6).

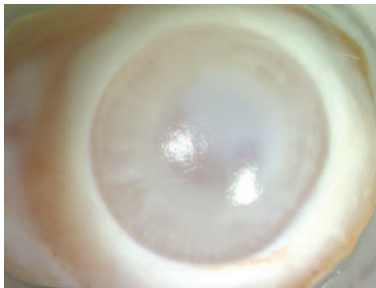


Abbildung 6: Hornhaut von Kaninchen nach 20 Sekunden langer Exposition mit 2,5 %iger HF, ohne Spülung, Beobachtung nach 75 min

## 5. RISIKOMANAGEMENT<sup>(8)</sup>

### Kollektive und individuelle Schutzmaßnahmen

<b>Kollektive Schutzmaßnahmen</b>	Arbeiten in abgeschlossener Umgebung Auffangen von Emissionen am Entstehungsort
<b>Individuelle Schutzmaßnahmen</b>	Dicht abschließende Brille, Gesichtsschutz, Labormantel oder Schürze, Neopren-Handschuhe. Zusätzlich Stulpen, lange Hose und geschlossene Schuhe oder Stiefel.

<sup>8</sup> - Siehe vollständige Auflistung im toxikologischen Blatt (Fiche Toxicologique) Nr. 6 des französischen Instituts für Forschung und Sicherheit (INRS – Institut National de Recherche et de Sécurité) und Guideline der OSHA (Occupational Safety and Health Administration)

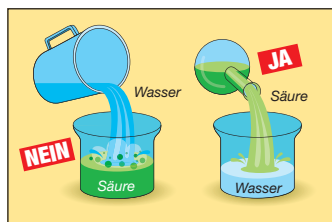


Tabelle zur Kompatibilität von Handschuhen:

	LATEX	NEOPREN	NITRIL	VINYL
Konzentrierte Flusssäure (30-70 %)	+ 1-4h	+ 1-4h	-	-
Verdünnte Flusssäure	++	++	++	++

### Spezielle Empfehlungen:

- Verfügbarkeit von Dekontaminationsmitteln an allen Arbeitsstationen.
- Wasserfreie Flusssäure reagiert heftig mit Wasser und ihre Verdünnung in Wasser geht mit der Bildung von weißen Dämpfen und einer großen Wärmeabgabe einher. Die Säure muss daher sehr langsam und unter Rühren des Gemischs eingegossen werden.



## 6. NOTFALLBEHANDLUNG NACH KONTAKT MIT HF

### 6.1. Bewertung verschiedener Spülmethoden

#### 6.1.1. Spülung mit Wasser mit anschließender Anwendung von Calciumgluconat

Angesichts der toxischen Wirkung von HF wurden zahlreiche Studien durchgeführt, um ein geeignetes Protokoll mit einem spezifischen Antidot hinsichtlich der Toxizität zu finden. Die „Spülung mit Wasser mit anschließender lokaler Anwendung oder Injektion von Calciumgluconat“ ist nach wie vor am weitesten verbreitet.

Die Spülung mit Wasser erlaubt, einen großen Teil des chemischen Produkts von der Oberfläche der Gewebe durch mechanische Mitnahmewirkung zu entfernen.

Calciumgluconat, das in Gelform auf die Haut aufgetragen wird, bildet mit den diffundierten Fluoridionen Chelate. Bei der Behandlung im Krankenhaus wird die Anwendung von Calciumgluconat in Abhängigkeit von den Schmerzen des Patienten wiederholt (lokale Anwendung oder subkutane, intravenöse oder intraarterielle Injektion – an den Fingern oder der Hand).

Beispiele für die Dekontaminierung nach dem Protokoll „Wasser und anschließend Calciumgluconat“, die in der Literatur beschrieben sind, zeigen dessen Wirksamkeit bei schwachen oder mittleren Konzentrationen (Barbier, 1987 – Beaudoin, 1989 – Henry, 1992 - Kono, 1992 – Lheureux, 1991). Mit der Verwendung von Calciumgluconat bei höheren Konzentrationen lassen sich schwere Verätzungen oder der Tod des Patienten dagegen nicht immer verhindern (Mayer, 1985 – Mullet, 1987 - Teppermann, 1980).

Die Vorteile und Grenzen der Methode „Wasser und anschließend Calciumgluconat“ lassen sich wie in der Aufstellung von Abbildung 7 zusammenfassen.

PROTOKOLL	VORTEILE	GRENZEN
<b>SPÜLUNG MIT WASSER</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Äußere Spülung (Mitnahmeeffekt)</li> <li>• Verdünnungswirkung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gefahr der Unterkühlung (Hypothermie) bei ausgedehnten Verletzungen</li> <li>• Die Spülung mit dem hypotonen Wasser begünstigt das Eindringen von Fluoridionen von außen in tiefere Bereiche der Gewebe</li> </ul>
<b>ANWENDUNG VON CALCIUMGLUCONAT</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chelatbildung durch Fluoridionen beim Eindringen in die tiefen Hautschichten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Begrenzte Wirkung auf den Säuregehalt (Azidität) (H<sup>+</sup>-Ion)</li> <li>• Notwendigkeit einer mehrfachen Anwendung</li> <li>• Die Anwendung muss nach den Schmerzen des Verletzten ausgerichtet werden</li> <li>• Umkehrbarkeit der Chelatbildung zwischen dem Calcium des Gluconats und dem in den Zellen befindlichen Calcium</li> </ul>

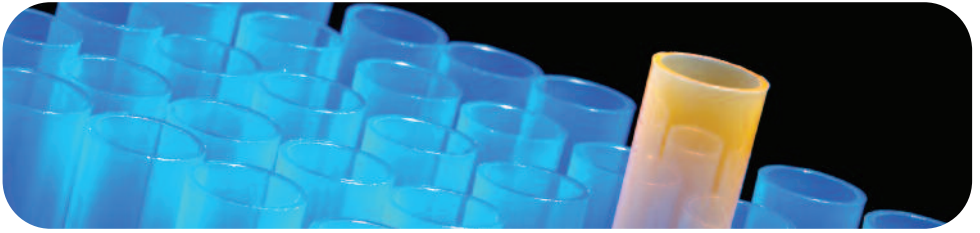
Abbildung 7: Vorteile und Grenzen einer Spülung mit Wasser, gefolgt von Calciumgluconat.

### 6.1.2. Spülung mit Hexafluorine®-Lösung

Durch eine aktive Spülung wird der Mitnahmeeffekt bei der Spülung mit Wasser aufrechterhalten, wodurch die Dekontaminierung optimiert wird.

Die Spülung mit Hexafluorine®-Lösung begegnet der doppelten, d.h. gleichzeitig ätzenden und toxischen Wirkung von HF.

- Die Wirkung von Hexafluorine®-Lösung auf das saure Proton kann den pH-Wert äußerst schnell wieder in einen physiologisch akzeptablen Bereich bringen.
- Hexafluorine®-Lösung besitzt zudem die Fähigkeit, mit Fluoridionen Chelate zu bilden und verhindert bzw. stoppt somit deren toxische Wirkung auf die Zellen.



- Die Hypertonizität von Hexafluorine®-Lösung stoppt das Eindringen der Säure in tiefe Gewebebereiche, indem es einen Rückfluss im Gewebe von innen nach außen erzeugt (Schrage, 2004).

Durch die kombinierte Wirkung auf Protonen ( $H^+$ ) und Fluoridionen ( $F^-$ ) bewirkt Hexafluorine®-Lösung eine vollständige Spülung und wirkt neutralisierend auf die reizende und ätzende Wirkung von HF an den Geweben des Auges oder der Haut.

## 6.2. Experimentelle Daten

Es liegen zahlreiche *in-vitro*, *ex-vivo* und *in-vivo*-Studien zur Behandlung von Flusssäurespritzern und zur Verwendung von Hexafluorine®-Lösung im Vergleich zu anderen Spülmethoden vor. Alle diese Daten sind in der Dokumentation zu Hexafluorine®-Lösung der Firma Prevor detailliert aufgeführt. In der vorliegenden Dokumentation werden die wichtigsten Faktoren zum besseren Verständnis der Rolle und der Bedeutung einer Spülung mit Hexafluorine®-Lösung behandelt.

### 6.2.1 *In-vitro*-Studien

In die Bewertung der Wirksamkeit von Hexafluorine®-Lösung im Vergleich zu anderen Spülmethoden, wie Wasser allein oder 10 %igem Calciumgluconat, wurde sowohl die die Ätzwirkung (pH-Messung – Abb.8) als auch die toxische Wirkung der Flusssäure einbezogen (pF-Messung – Abb. 9).

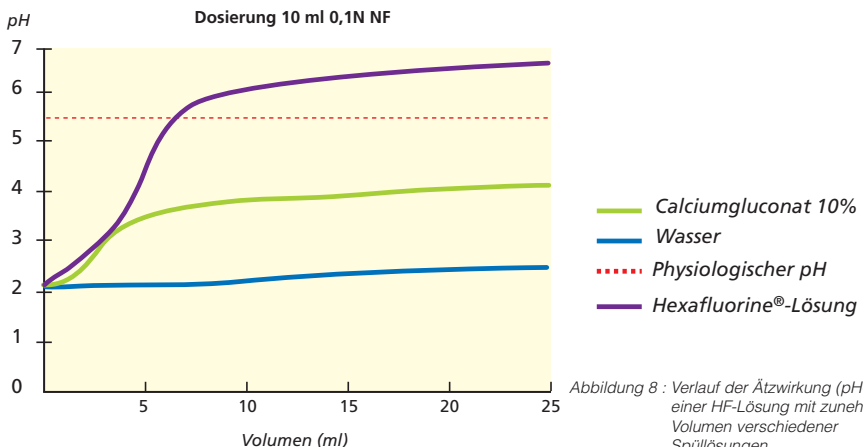
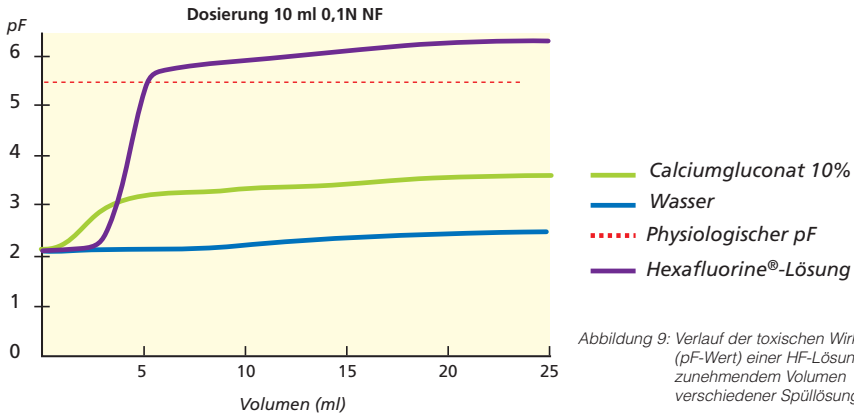
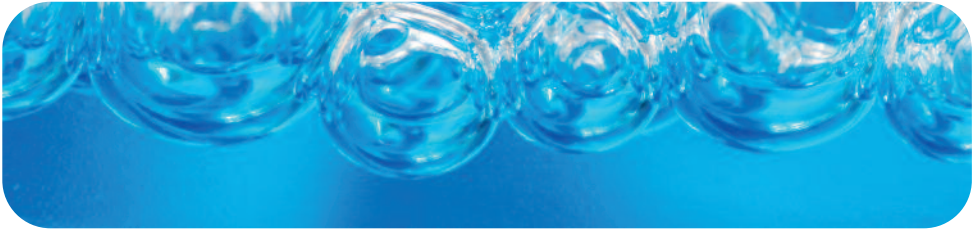


Abbildung 8 : Verlauf der Ätzwirkung (pH-Wert) einer HF-Lösung mit zunehmendem Volumen verschiedener Spüllösungen



Diese Experimente veranschaulichen die gleichzeitige Wirkung von Hexafluorine®-Lösung auf die sauren Protonen (der pH kehrt schnell in einen physiologisch akzeptablen Bereich zwischen 5,5 und 9 zurück) und die Fluoridionen (pF-Wert > 5, d.h. Konzentration der Fluoridionen  $[F^-] < 10^{-5}$  mol/l).

Dagegen lässt weder die Zugabe von Wasser noch die Zugabe von 10 %iger Calciumgluconat-Lösung den pH oder den pF in einen physiologisch akzeptablen Bereich zurückkehren.

### 6.2.2 Ex-vivo Studien

Für chemische Hautverletzungen wurde das Modell der humanen Hautexplantate gewählt, um die Schwierigkeiten bezüglich der Übertragbarkeit, die bei Tiermodellen bestehen, zu vermeiden. Die Hautexplantate wurden in einem BEM (Bio Ec Medium) konserviert, um die lebenden Gewebe zu erhalten. Mit diesem Modell lassen sich auch konzentrierte chemische Produkte prüfen und auf diese Weise annähernd reale Unfallbedingungen erreichen (Mathieu, 2008).

Die Explantate werden 20 Sekunden lang mit 70 %iger HF exponiert; darauf folgten unterschiedliche Behandlungen:

- Eine exponierte Gruppe erhielt keine Behandlung, um den Spontanverlauf der Verätzung mit der Zeit zu verfolgen.
- Eine Gruppe wurde 15 Minuten lang mit Wasser gespült; danach wurde 2,5 %iges Calciumgluconat-Gel auf die Oberfläche aufgetragen.
- Eine Gruppe wurde 10 Minuten lang mit Hexafluorine®-Lösung gespült.
- Eine vierte Gruppe, die nicht mit HF exponiert und nicht gespült wurde, wurde während des gesamten Versuchs beobachtet, um sicherzustellen, dass das gewählte Modell im Zeitverlauf stabil blieb.

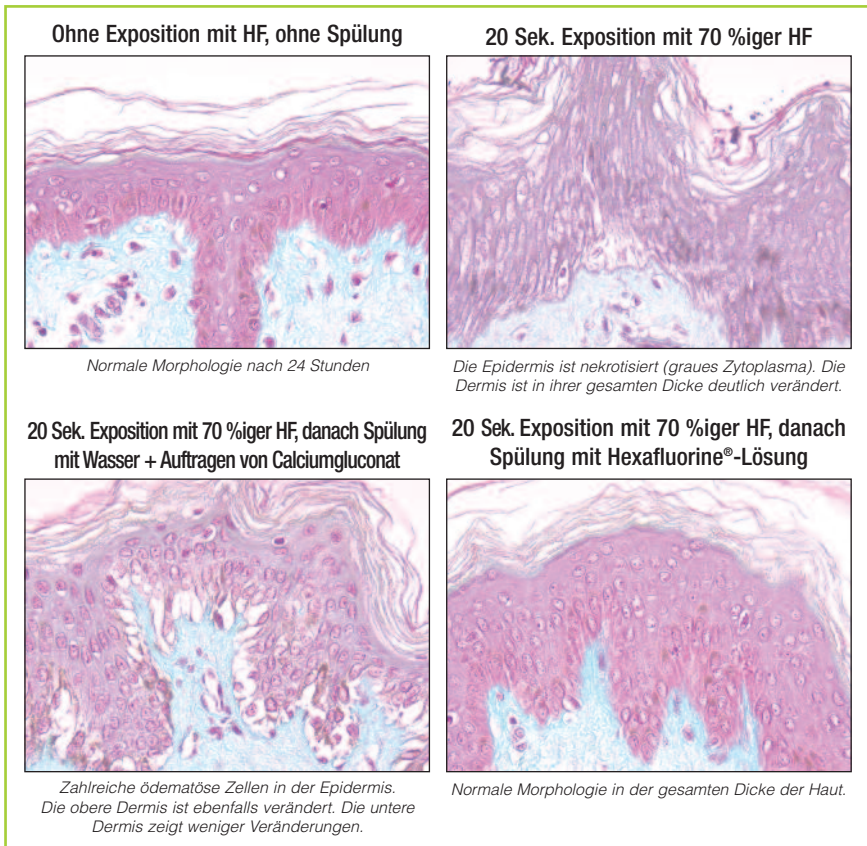


Abbildung 10: Histologische Schnitte von humanen Hautexplantaten nach 24 Stunden

Ergebnisse (Abb. 10): Unter diesen experimentellen Bedingungen zeigte der Vergleich der beiden Spülprotokolle (15 Minuten Spülung mit Leitungswasser mit anschließendem Auftragen von 2,5 %igem Calciumgluconat gegenüber 10 Minuten Spülung mit Hexafluorine®-Lösung), dass das erste Protokoll zwar die Gewebeerstörung verzögert, die alleinige Anwendung von Calciumgluconat jedoch nicht ausreicht und dennoch Läsionen entstehen. Dies bestätigt den Nutzen weit verbreiteter Protokolle, die eine mehrfache und gründliche Anwendung von Calciumgluconat empfehlen.

**Allein Hexafluorine®-Lösung besitzt die Fähigkeit, alle Veränderungen der Strukturen der Epidermis und der Dermis zu verhindern.**

Bei Augenverätzungen liefert das Modell „Acute-EVEIT“ (Spöler, 2007) an denukleierten Kaninchenaugen (Augäpfel konserviert bei 4°C in feuchter Atmosphäre) in Verbindung mit der Technik der hochauflösenden OCT (Optical Coherent Tomography) genaue und reproduzierbare Ergebnisse, die den Verlauf der Gewebeläsionen in der Hornhaut in Echtzeit sichtbar machen. Mit diesem Modell (Spöler, 2008) lässt sich auch die Wirksamkeit der Dekontaminierung von Augenspritzern untersuchen. Es wurde verwendet zum Vergleich der Wirksamkeit der folgenden Lösungen bei 15-minütiger Spülung nach Exposition der Hornhaut mit 2,5 %iger HF über 20 Sekunden:

- Spülung mit Wasser
- Spülung mit einer Calciumgluconat-Lösung 1 %
- Spülung mit Hexafluorine®-Lösung
- Keine Spülung

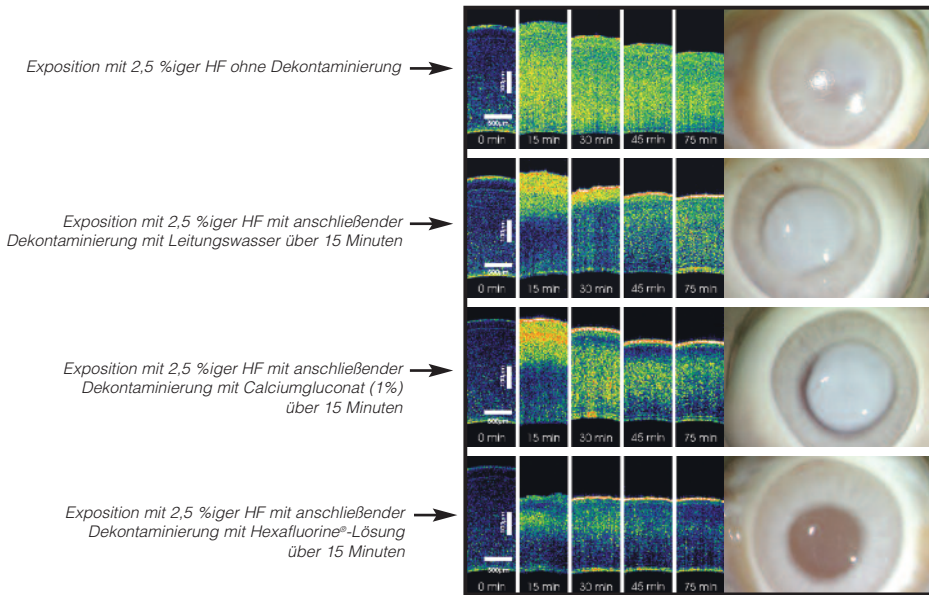


Abbildung 11: Vergleich der Spüllösungen nach Kontakt von 2,5 %iger HF mit Kaninchen-Hornhaut ex vivo

Der Vergleich der Spüllösungen (Abb. 11) zeigt, dass Wasser und Calciumgluconat das Eindringen der Säure zwar verzögern, aber nicht verhindern. Eine Stunde nach Beendigung der Spülung war die gesamte Hornhaut durchdrungen, wodurch das Medium seine Lichtdurchlässigkeit verlor und ein milchiges Aussehen annahm. Dies ist ein charakteristisches Merkmal von Verätzungen durch HF.

**Alein Hexafluorine®-Lösung kann bei einmaliger Anwendung die Lichtdurchlässigkeit der Hornhaut erhalten, ohne dass Läsionen auftreten, selbst eine Stunde nach Beendigung der Spülung.**

### 6.2.3 In-vivo-Studien

Die Wirksamkeit von Spüllösungen bei HF-Spritzern wurde ebenfalls am Tiermodell untersucht. Die Versuche erfolgten vor Durchführung der vorgestellten ex-vivo-Methoden. Als Modelle wurden in den unten beschriebenen Versuchen Kaninchen und Ratte gewählt.

Erstes Experiment zum Verlauf der Hautverätzung beim Kaninchen (Hall, 2000):

Nach einer Exposition mit 70 %iger HF über 20 Sekunden wurden verschiedene Spüllösungen verglichen:

- Spülung ausschließlich mit Wasser über 5 Minuten (10 l/min)
- Spülung mit Wasser über 3 Minuten und anschließend Einmassieren von Calciumgluconat 2,5 % über 5 Minuten
- Spülung mit Hexafluorine®-Lösung über 3 Minuten (0,2 l/min)

Die histologischen Auswirkungen wurden danach über 6 Tage untersucht (Abb. 12). Die Intensität der beobachteten Effekte wurde anhand einer modifizierten Draize-Skala ermittelt, die Werte von 0 bis 4 umfasst (0-1 bedeutet keine Anzeichen, 4 ausgeprägte Läsionen).



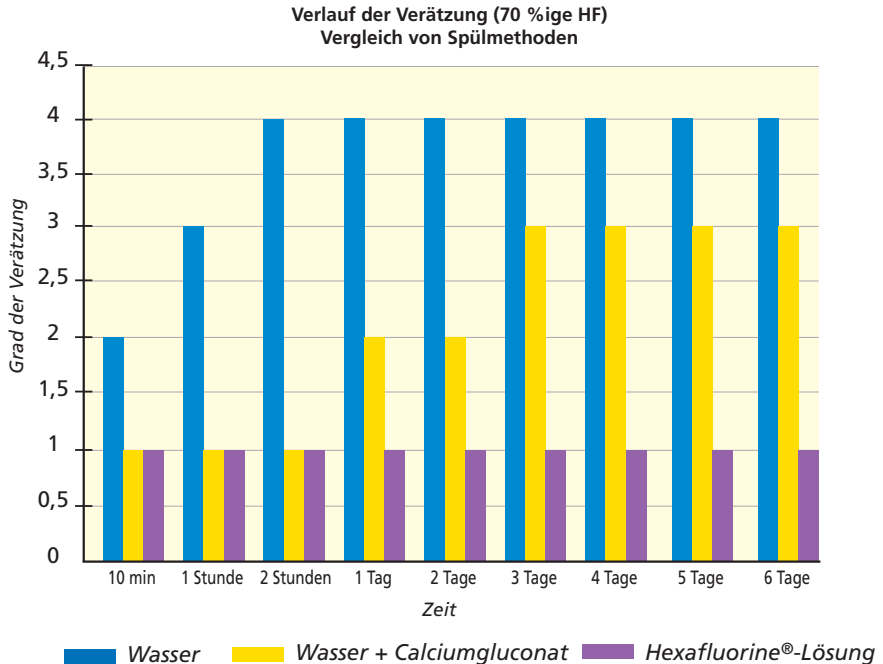


Abbildung 12: Vergleich von Spülmethoden hinsichtlich des Verlaufs einer Verätzung mit HF beim Kaninchen

### Ergebnisse:

- Die Spülung mit Wasser allein reicht nicht aus, um das Auftreten von Läsionen zu verhindern, die ab dem ersten Tag schwerwiegend werden.
- Das Hinzufügen von Calciumgluconat zur Spülung mit Wasser verzögert das Auftreten der Läsionen, zumindest in den ersten 24 Stunden. Eine einmalige Anwendung reicht jedoch nicht aus, um das Auftreten sichtbarer Läsionen zu verhindern, da weiterhin freie Fluoridionen vorhanden sind.
- Durch die sofortige Anwendung von Hexafluorine®-Lösung kann das Auftreten von Läsionen verhindert werden, und dies während der gesamten Versuchsdauer, d.h. 6 Tage lang. Hexafluorine®-Lösung wirkt direkt auf HF und verhindert auf diese Weise, dass eine Säureverletzung entsteht und verhindert gleichzeitig, dass sich die Fluoridionen an das Calcium der Gewebe binden.

### Zweites Experiment zum Verlauf des Kalziumgehalts im Blut bei der Ratte (Hall - 2000):

In diesem Experiment wird das gleiche Protokoll wie im vorhergehenden Versuch verwendet, es wird jedoch eine Gruppe mit einer Spülung hinzugefügt:

- Spülung mit Wasser über 3 Minuten (10 l/min) und anschließend Spülung mit CaCl<sub>2</sub> 10 % über 3 Minuten (0,2 l/min)

Der Verlauf des Blutkalziumspiegels wurde über 5 Tage kontrolliert. Danach wurde eine pathologisch-anatomische Untersuchung der Leber und der Nieren der einzelnen Tiere durchgeführt.

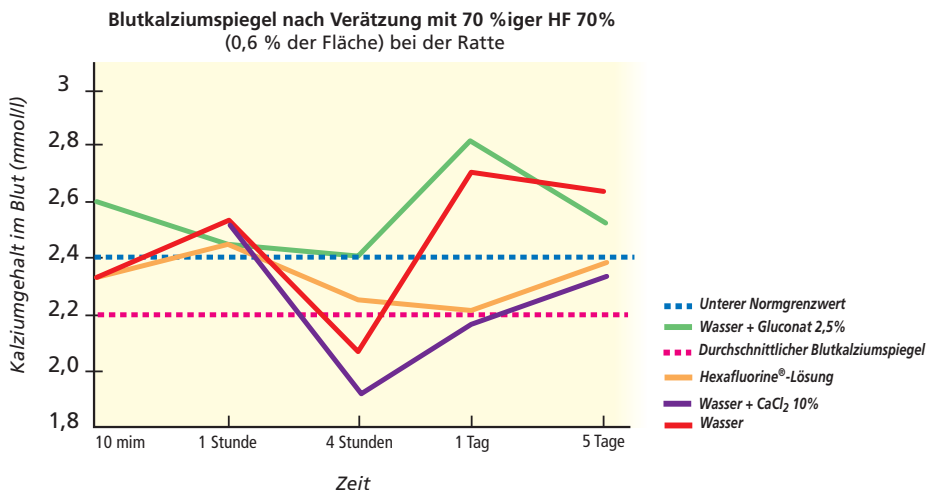


Abbildung 13: Verlauf des Blutkalziumspiegels während einer Hautverätzung mit 70 %iger HF bei der Ratte

## Ergebnisse:

- Die Analyse der Daten zeigt ähnliche Ergebnisse für alle Spülmethode nach einer Stunde. Nach 4 Stunden kommt es bei den Methoden Wasser oder Wasser + CaCl<sub>2</sub> zu einer deutlichen Senkung des Blutkalziumgehalts (Hypokalzämie) und zu einer Besserung nach 24 Stunden.
- Der Blutkalziumspiegel blieb nach Spülung mit Hexafluorine®-Lösung bei einem physiologisch akzeptablen Wert konstant.**
- Die histologische Untersuchung der Leber und der Nieren unter dem Lichtmikroskop zeigte keine signifikanten Läsionen.

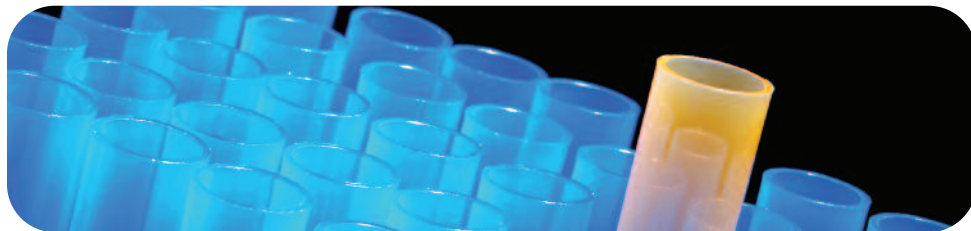
## 6.3. Erfahrungsdaten zur Verwendung von Hexafluorine®-Lösung

### 6.3.1 Einzelfälle mit rechtzeitiger Anwendung

(Sinochem, Woeste, Krupp, Alcan, Arques International)

#### > Ein Fall bei Sinochem Modern Environmental Protection Chemical Co. Ltd, Xi'an, China, 2008

Ein Mitarbeiter erhielt einen Spritzer reiner HF in flüssiger Phase auf den Handrücken. Es kam sofort zu einer Verletzung. Der Spritzer wurde mit einer TADF Hexafluorine®-Lösung innerhalb von einer Minute nach dem Hautkontakt 2 Minuten lang abgespült. Danach wurde einmalig Calciumgluconat-Gel aufgetragen. Der Arbeiter kehrte am nächsten Tag an seinen Arbeitsplatz ohne Krankenhausaufenthalt zurück.



Die folgenden Fälle wurden in einer Zusammenfassung publiziert. Sie sind auch auf der Homepage von PREVOR, [www.prevor.com](http://www.prevor.com), unter „Veröffentlichungen“ zugänglich. Die Fälle von Woeste, Krupp, Alcan und Cristalleries d'Arques, die im Folgenden detailliert aufgeführt sind, wurden kürzlich veröffentlicht.

#### > Ein Fall bei WOESTE, Velbert, Deutschland, 1997

Ein Mitarbeiter stürzte in ein Bad, das aus 1.505 Litern Wasser, 30 Litern 31/33 %iger Salzsäure und 233 Litern 59 %iger Flusssäure bestand. Er tauchte vollständig ein. Dank des sofortigen Handelns seiner Kollegen konnte er schnell am Körper mit Hexafluorine®-Lösung abgespült werden, für die Augen wurde eine Wasserdusche verwendet.



Abbildung 14: Automatische Fertigungsstraße zur Oberflächenbehandlung – Quelle: Web

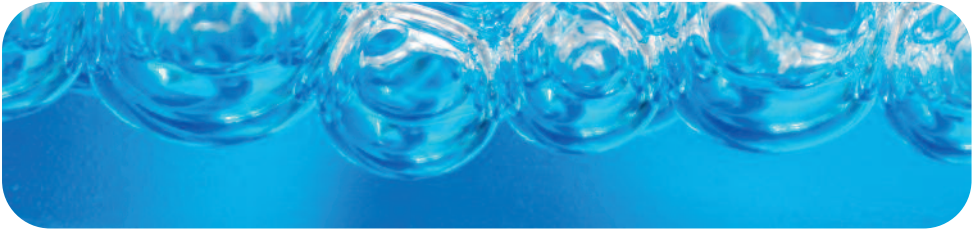
Insgesamt trug der Verletzte lediglich eine schwere Verätzung des linken Auges davon, vermutlich auf Grund einer unzureichenden Dekontaminierung; angesichts der extremen Aggressivität des Gemischs und des Befalls der Haut zu 100 % hätte dieser Fall jedoch auch einen tödlichen Ausgang nehmen können.

#### > Ein Fall bei Krupp, Werdohl, Deutschland, 1996

Während ein Arbeiter ein Bad mit Flusssäure und Salpetersäure zur Fabrikation von Edelstahl auffüllte, bekam er einen Spritzer 38 %iger Flusssäure ins Auge. Er spülte das Auge sofort mit Hexafluorine®-Lösung. Es kam zu keiner Verletzung und der Arbeiter nahm am nächsten Tag seine Arbeit wieder auf.

#### > Ein Fall bei Alcan, Göttingen, Deutschland, 1993

Zwei Arbeiter erhielten Spritzer mit 5%iger Flusssäure. Die zwei Männer konnten sich schnell mit Hexafluorine®-Lösung dekontaminieren. Die Arbeiter suchten am nächsten Tag das Krankenhaus zu einer Kontrolluntersuchung auf. Sie hatten keinerlei Arbeitsausfall.



**> Ein Fall eines Spritzers mit 70 %igem Flusssäuredampf im Gesicht, Cristalleries d'Arques, Arques, Frankreich, 1996**

1993 führten die medizinische Abteilung und die Sicherheitsabteilung anstelle von Wasser Hexafluorine®-Lösung zur Spülung aller Flusssäurekontakte ein, um die Versorgung der Unfallopfer nach Flusssäurekontakt zu verbessern. Die Benutzung von Calciumgluconat zur sekundären Versorgung wurde beibehalten.

Einem 35 Jahre alten Techniker mit 12-jähriger Berufserfahrung spritzte 70%iger HF-Dampf auf die rechte Wange, als er ein Ventil eines Flusssäurekreislaufs öffnete. Er verspürte sofort einen Schmerz an der rechten Wange im Bereich des Hautkontaktes. Obwohl er eine nicht dicht abschließende Schutzbrille trug, gelangten keine Spritzer in die Augen. Er benutzte sofort die an seinem Arbeitsplatz vorhandene autonome tragbare Körperdusche (TADF) mit Hexafluorine®-Lösung. Er verspürte eine kühlende Wirkung, die Schmerzen ließen sofort nach und verschwanden schließlich ganz. Gemäß dem Anwendungsprotokoll von Hexafluorine®-Lösung - der Mitarbeiter war entsprechend geschult worden – verbrauchte er den gesamten Inhalt der TADF, d.h. 5 Liter, was einer Spüldauer von 6 Minuten entspricht. Bei der medizinischen Untersuchung wurde außer einem leichten Erythem ohne Schmerzen kein auffälliger Befund erhoben. Der Techniker hatte keinen Arbeitsausfall. Am nächsten Tag war das Erythem fast völlig verschwunden und der Patient war schmerzfrei; zur Vorsicht wurde 3%iges Calciumgluconat-Gel aufgetragen. Bei der Kontrolluntersuchung in der darauf folgenden Woche war der Befund unauffällig. Auch 1 Monat nach dem Unfall war der Befund einer weiteren medizinischen Nachuntersuchung unauffällig.

**6.3.2 Fallserie von Hautspritzern in Industriebetrieben**

**> 11 Fälle bei Mannesmann, Remscheid, Deutschland (Söderberg - 2002)**

Augenspritzer	HF 40 %	HF 6 % + HNO <sub>3</sub> 15 %
Anzahl	1	1
Lokalisation	1 Auge	1 Auge
Erste Spülung	Hexafluorine®-Lösung	Hexafluorine®-Lösung
Zweite Spülung	Hexafluorine®-Lösung	Hexafluorine®-Lösung
Ärztliche Behandlung	0	0
Folgeschäden	0	0
Arbeitsausfall	0	0

Abbildung 15: Notfallspülung mit Hexafluorine®-Lösung nach Augenspritzer mit HF

HAUTSPRITZER	HF 40 %	HF 6 % + HNO <sub>3</sub> 15 %
Anzahl	5	5
% Körperoberfläche	0,2 % 1 % 4,5 % 4,5 % 16,5 % 0,2 %	0,2 % 4,5 % 4 % 4,5 % 10,5 %
Erste Spülung	Hexafluorine®-Lösung	Hexafluorine®-Lösung
Zweite Spülung	Hexafluorine®-Lösung	Hexafluorine®-Lösung
Ärztliche Behandlung	0	0
Folgeschäden	0	0
Arbeitsausfall	0	0

Abbildung 16: Abbildung 15: Notfallspülung mit Hexafluorine®-Lösung nach Hautspritzer mit HF

### > 16 Fälle bei Outokumpu (früher Avesta), Schweden

ANZAHL DER FÄLLE	ÄTZSTOFF	BETROFFENE OBERFLÄCHE	KONTAKTDAUER	ARBEITSAUSFALL (TAGE)
2	70 % HF	Linker Unterarm + Mundhöhle	< 1 min	0-1
1	HF (unbekannte Konzentrationen)	ein Auge	< 1 min	0
2	HF + HNO <sub>3</sub> pH=1	ein Auge	< 1 min	0-0
1	HF + HNO <sub>3</sub> pH=1*	ein Auge	3-5 min	3
1	HF + HNO <sub>3</sub> pH=1	zwei Augen	< 1 min	0
1	HF + HNO <sub>3</sub> pH=1	ein Oberschenkel	< 1 min	0
2	HF + HNO <sub>3</sub> pH=1	zwei Oberschenkel	1h - 1h30	2-2
1	HF + HNO <sub>3</sub> pH=1*	Gesicht	3-5 min	3
2	HF + HNO <sub>3</sub> pH=1	Gesicht + Mundhöhle + Stirn	< 1 min	1-1
3	HF + HNO <sub>3</sub> pH=1	Unterarm + Arm + Hände + Ellenbogen	< 1 min	0-0-1
1	HF + HNO <sub>3</sub> pH=1	Handgelenk	2 h	0

\* HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 1) betrifft gleichzeitig einen Augen- und Hautspritzer

Abbildung 17: Fallserie von Verätzungen durch HF bei Outokumpu (Avesta) Schweden

Es wurden insgesamt 32 Fälle von Augen- oder Hautspritzern mit Flusssäure publiziert, bei denen eine Spülung mit Hexafluorine®-Lösung durchgeführt wurde und die Flusssäure entweder allein oder in einem Gemisch und entweder in konzentrierter (70 %) oder verdünnter Form vorhanden war (Hall, 2000 – Mathieu, 2001 – Söderberg, 2002).

Nach der Spülung mit Hexafluorine®-Lösung traten keine schweren Verätzungen auf. Bei mehr als 75 % der behandelten Fälle war keine Folgebehandlung erforderlich, einschließlich der beiden Fälle mit einem Kontakt mit stark konzentrierter HF (70 %). Es traten keine Todesfälle auf, obwohl bei 5 der 32 Fälle das Zusammentreffen einer hohen Konzentration und einer großen prozentualen Ausdehnung der betroffenen Körperoberfläche nach den in Abbildung 1 aufgelisteten Kriterien das Risiko eines tödlichen Ausgangs bestand.

Die Arbeitsausfalldauer betrug im Durchschnitt weniger als einen Tag.

### > Einzelfall mit später Behandlung

In einer Firma in Sao Paulo in Brasilien (Yoshimura, 2009) erhielt ein Mitarbeiter einen Spritzer konzentrierter HF (70 %) auf einer Körperoberfläche, die auf 10 % geschätzt wurde (linke Wange, Außenseite des Armes und des linken Oberschenkels, Außen- und Vorderseite des gleichseitigen Unterschenkels).

Das Unfallopfer wurde sofort „mehrere Minuten“ mit Wasser geduscht und anschließend im Umkleideraum entkleidet und ein zweites Mal geduscht. Danach traten Blasen auf der Haut des Gesichts und des Unterschenkels sowie anhaltende Schmerzen auf als Hinweise für erste systemische Wirkungen.

Zur Linderung dieser systemischen Wirkungen wurden mit einer Magnesiumoxid-Lösung getränkte Kompressen aufgelegt (Abb. 18) und Analgetika intravenös injiziert.



Abbildung 18: Nach Spülung mit Wasser und Anwendung von Magnesiumoxid

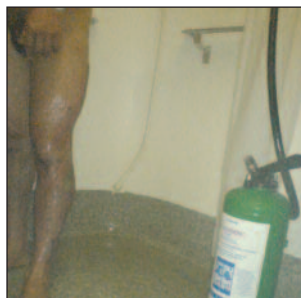
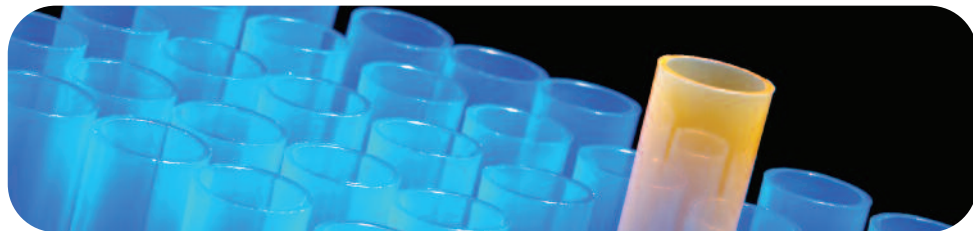


Abbildung 19: Zweite und späte Spülung mit Hexafluorine®-Lösung



In diesem Stadium war die Dekontaminierung mit Wasser nicht mehr ausreichend, nachdem es bereits zu einer Verätzung gekommen war und die Schmerzen anhielten.

Der Verletzte wurde danach in ein Krankenhaus eingeliefert, und es wurde eine zweite Dekontaminierung mit Hexafluorine®-Lösung genau 3 Stunden nach dem Unfall durchgeführt. Das Besprühen mittels der autonomen tragbaren Dusche mit 5 Litern Inhalt (Abb. 19) über 5 bis 6 Minuten führte zu einer Linderung der Schmerzen und einer kühlenden Wirkung im Bereich der Verätzungen, die je nach betroffenem Hautbereich als erst- bis drittgradig eingestuft wurden. Die Rötung der Hautbereiche, die zu Beginn lediglich gerötet waren, klang schnell wieder ab.

Neben der Dekontaminierung der Haut umfasste die Folgebehandlung eine subkutane Verabreichung von Calciumgluconat auf intravenösem, subkutanem (Abb. 20) und lokalem Weg (Abb. 21) sowie durch Inhalation.



Abbildung 20: Subkutane Calciumgluconat-Injektionen



Abbildung 21: Auftragen von Calciumgluconat-Gel

Nach 2-tägiger Intensivbehandlung war der Patient am 4. Tag schließlich schmerzfrei. Es waren Hauttransplantationen erforderlich und die Wundheilung war nach 90 Tagen abgeschlossen (Abb. 22).

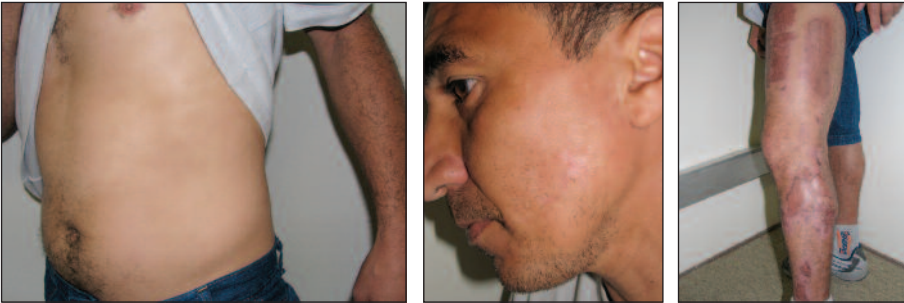


Abbildung 22: Endzustand des Unfallopfers nach Hauttransplantationen, 90 Tage nach dem Hautspritzer

Bei diesem Unfall war die Ätzensubstanz 70 %ige HF. Obwohl die Erstspülung mit Wasser sofort erfolgte und anschließend Magnesiumoxid aufgetragen wurde, konnten weder das Auftreten von Verletzungen noch die anhaltenden Schmerzen verhindert werden. Durch den Einsatz von Hexafluorine®-Lösung, die spät angewendet wurde, konnten die Schmerzen bei der Spülung gelindert werden und die weitere Zunahme der Verätzung durch HF gestoppt werden. Dies erleichterte die zweite Behandlung des Patienten. Durch die gleichzeitige Verwendung von Calciumgluconat konnte die Gefahr einer systemischen Ausbreitung abgewendet werden. Zusammengefasst war die Wundheilung nach Transplantation innerhalb von 90 Tagen abgeschlossen.

## 7. EMPFEHLUNGEN ZUR SPÜLUNG MIT HEXAFLUORINE®-LÖSUNG

HF ist eine Säure, die zu sehr schweren und früh auftretenden Verletzungen führen kann, wenn die Säure konzentriert ist. Das Auftreten von Symptomen kann bei weniger stark konzentrierten Lösungen verzögert sein, aber auch hier kann eine verzögerte Behandlung kritisch werden. Frühzeitig erfolgende und wirksame Spülung sind daher entscheidende Faktoren. Aus diesem Grund ist es wichtig, Spülgeräte, die am besten eine aktive Lösung wie Hexafluorine®-Lösung enthalten, in der Nähe von Risikobereichen aufzustellen, an denen Gefahrstoffe gehandhabt oder gelagert werden.

Durch die sofortige Anwendung von Hexafluorine®-Lösung können Spritzer von der Körperoberfläche abgespült und das Eindringen und die Wirkung von HF auf die Gewebe verhindert bzw. verringert und somit das Auftreten von Verletzungen eingeschränkt werden.





## **ALLGEMEINE ANWEISUNGEN FÜR DIE SPÜLUNG:**

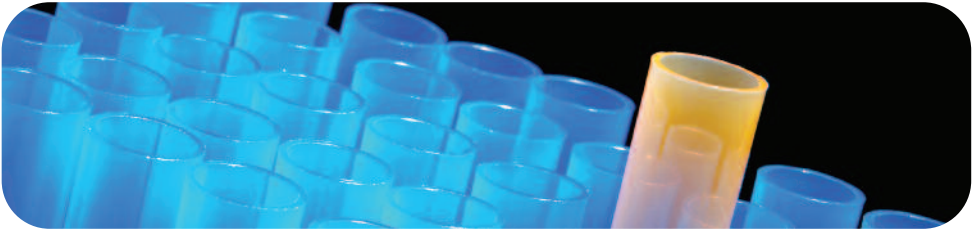
- Niemals Spülung verzögern
- Abspülen mit Hexafluorine®-Lösung als Erstmaßnahme innerhalb der ersten Minute, idealerweise innerhalb der ersten 20 Sekunden nach dem Spritzer.
- Sofern nicht vorhanden, mit Wasser spülen und anschließend Spülung mit Hexafluorine®-Lösung fortsetzen.
- Der Einsatz von Calciumgluconat kann, falls erforderlich, in Erwägung gezogen werden.

**Im Fall eines Augenkontaktes oder eines Hautkontaktes mit Flußsäure (HF) raten wir dringlich, eine frühzeitige und längere Spülung mit Hexafluorine®-Lösung durchzuführen.**

**Hexafluorine®-Lösung hemmt die Aggressivität dieser Substanz.**

**Bei einem Augenspritzer mit HF mit einer Kontaktdauer von weniger als 1 Minute eine Flasche mit 500 ml verwenden und die Spülung mit einer Flasche mit 200 ml Afterwash II® abschließen, um die möglichst schnelle Wiederherstellung eines physiologischen pH des Auges zu fördern.**

**Bei einem Hautkontakt mit einer Kontaktdauer von weniger als 1 Minute eine tragbare autonome Dusche mit 5 Litern einsetzen.**



**Bei Hautkontakt mit HF von mehr als einer Minute** kann die Verätzung in Abhängigkeit von der Konzentration bereits nach dieser Zeitspanne auftreten.

Wir empfehlen, die Erstspülung mit einer zweiten Spülung mit Hexafluorine®-Lösung fortzusetzen, die 3- bis 5-mal so lang dauern soll wie die Dauer des Kontakts mit der chemischen Substanz, um die Wirkung der Ätzsubstanz zu unterbrechen. Umso mehr ist im Fall einer verspäteten Spülung wegen der Gefahr einer systemischen Ausbreitung eine ärztliche Behandlung mit Einsatz eines geeigneten Antidots wie z.B. Calciumgluconat erforderlich.

**Im Fall einer Verletzung der Augen mit einer Kontaktdauer von mehr als einer Minute** empfehlen wir, die mit 500 ml Hexafluorine®-Lösung begonnene Erstspülung mit einer zweiten Spülung mit einer idealen Dauer von 5 Minuten fortzusetzen. Es ist nicht erforderlich, das Auge länger als 15 Minuten zu spülen.

**In allen diesen Fällen ist der Patient einem Spezialisten vorzustellen**, der abhängig von den zu Beginn festgestellten Verletzungen besser über das erforderliche Vorgehen entscheiden wird.

Es ist wichtig, zu wissen, dass das INRS (Französisches Institut für Forschung und Sicherheit) auf die Wichtigkeit einer länger dauernden Spülung hinweist. Das Aufhören der Schmerzen ist kein Hinweis dafür, die Spülung zu beenden. Daher muss systematisch die **ganze** Dosis der Spüllösung verwendet werden.

Die CNAMTS<sup>9</sup> empfiehlt ebenfalls nach einer Untersuchung durch die nationale technische Kommission der metallurgischen Industrie das Aufstellen von Spülsystemen für Augen und Haut mit Hexafluorine®-Lösung zur Versorgung von Spritzern aus Becken für Beiz- bzw. Ätzstoffe auf der Basis von Flusssäure, und das INRS verwendet Hexafluorine®-Lösung in seinen Forschungslabors.

<sup>9</sup> Caisse Régionale d'Assurance Maladie [Nationale Krankenversicherungsanstalt]



## 8. PUBLIKATIONEN

- Barbier F., Bonnet P., Julie R., Lambert J., Loriot J., Poinreau G, Brûlures cutanées par acide fluorhydrique. A propos de 32 cas, Archives de maladies professionnelles. 1987, 400-2.
- Beaudoin L., Le Trionnaire C., Nail JP, Accidents du travail dus à l'utilisation de l'acide fluorhydrique ou des fluorures alcalins en milieu acide. Archives de maladies professionnelles. 1989, 403-5.
- Burgher F, Mathieu L, Fosse C, Lati E, Hall AH, Maibach HI, Hydrofluoric acid (HF) burns: A new efficient model with ex vivo BIO-EC human skin explants, vorgestellt beim EAPCCT-Kongress im Mai 2009 in Stockholm, zur Publikation eingereicht.
- CNAMTS – Recommandation R442, Prévention du risque chimique - Activités de traitement de surface – November 2008
- Dunser MW, Ohlbauer M, Rieder J, Zimmermann I, Ruatti H, Schwabegger AH, Bodrogi F, Huemer GM, Friesenecker BE, Mayr AJ, Lirk P. Critical care management of major hydrofluoric acid burns: a case report, review of the literature, and recommendations for therapy, Burns 2004, 30, 391-398
- Dunser MW, Rieder J, Hydrofluoric Acid Burn, N Engl J Med 356:e5, February 8, 2007 Images in Clinical Medicine
- FT n° 6 – INRS – Fluorure d'hydrogène et solutions aqueuses – Ausgabe 2006
- Fiche internationale de sécurité chimique ICSC 0283
- Henry JA, Hla KK, Intravenous regional calcium gluconate perfusion for hydrofluoric acid burns, Clinical Toxicology. 1992, 30, 203-7.
- Hall AH, Blomet J, Gross M, Nehles J, Hexafluorine for emergent decontamination of hydrofluoric acid eye/skin splashes, Semiconductor and Saf. A. J., 2000, summer, 14, 30-33
- Honeywell - Hydrofluoric Acid – Recommended Medical Treatment for Hydrofluoric exposure – April 2006
- Kono K, Yoshida Y, Watanabe M, Tanioka Y, Dote T, Orita Y, Bessho Y, Yoshida J, Sumi Y, Umehayashi K, An experimental study on the treatment of hydrofluoric acid burns, Arch Environ Contam Toxicol. 1992, 22, 414-8.
- Lheureux P, Goldschmidt D, Hossey D, Berre J, Askenasi R, Brûlures digitales par l'acide fluorhydrique, Réan. Soins intens. Méd. Urg. 1991, 7, 4, 227-30.
- Mathieu L, Lati E, Burgher F, Gasser P, Hall AH, Peno-Mazzarino L, Maibach HI, Blomet J, Comparative experimental decontamination of concentrated hydrofluoric acid in an ex vivo skin model, ISBI, Montréal, Québec, Kanada, September 2008. Zur Publikation eingereicht, vorgestellt beim EAPCCT-Kongress im Mai 2009 in Stockholm.
- NIOSH, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances n°WS5600000
- OSHA guideline for Hydrogen Fluoride - <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/hydrogenfluoride/>, Zugriff am 9. Oktober 2009
- Peltier A, Utilisation de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires de chimie, ND 2122, 2000



## 8. PUBLIKATIONEN (FORTSETZUNG)

- Schrage NF, Rihawi R, Frentz M, Reim M, Akuttherapie von Augenverätzungen, Klin Monstbl Augenheilkd 2004, 221(4), 253-261
- Spöler F, Först M, Kurz H, Frentz M, Schrage N; Dynamic analysis of chemical eye burns using high-resolution optical coherence tomography; Journal of Biomedical Optics, Juli/August 2007,12 (4), 041203
- Spöler F, Frentz M, Först M, Kurz H, Schrage N, Analysis of hydrofluoric acid penetration and decontamination of the eye by means of time-resolved optical coherence tomography, Burns. 2008 Jun, 34(4), 549-55
- Söderberg K, Kuusinen P, Mathieu L, Hall AH, Hexafluorine®: an improved method for emergent decontamination of ocular and dermal hydrofluoric acid splashes, vet. HHum. Toxicol. 2002, 46, 4, 216-218
- Yoshimura CA., Mathieu L., Hall AH. 70% Hydrofluoric Acid (HF) Burns: Delayed Skin Decontamination with Hexafluorine® Plus Calcium Gluconate: Case Report. Zur Publikation eingereicht.

### Risiko-Sätze (CE-Einstufung):

R20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
R23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
R26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
R34	Verursacht Verätzungen
R35	Verursacht schwere Verätzungen
R36/37/38	Reizt die Augen, Atemwege und die Haut

### Gefahrenhinweise (CLP-Verordnung):

H300	Lebensgefahr bei Verschlucken
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
H315	Verursacht Hautreizungen
H319	Verursacht schwere Augenreizung
H330	Lebensgefahr bei Einatmen



**PREVOR**

**VORBEUGEN UND RETTEN**

Forschungslabor Toxikologie & Umgang mit chemischen Risiken