



Forschungsbericht

Chemikalienschutzhandschuhe

Entwicklung, Erprobung und Dokumentation
eines praxismgerechten und kostengünstigen Verfahrens
zur Ermittlung der Durchlässigkeit (Permeation)
von Schutzhandschuhen für gefährliche Zubereitungen.

Auftraggeber: Hauptverband der
gewerblichen Berufsgenossenschaften
53754 St. Augustin

Projekt-Nummer 617.0-FF 106

Laufzeit: Oktober 1996 bis Mai 1999

Bericht Nummer: 90239 (Endfassung)

Bericht erstellt am: 30.07.99 / 12.10.99 (Endfassung)

durch: MILJÖ-CHEMIE
Umwelt-Institut für Deutschland
Reeseberg 62
D - 21079 Hamburg

Projektleiter: Dipl.-Chem. Reinhard Oppl

Leiter des Lenkungskreises: Dr. Reinhold Rühl
Bau-Berufsgenossenschaft Frankfurt/M
An der Festenburg 27 - 29
D - 60389 Frankfurt/M

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abbildungen.....	3
Verzeichnis der Tabellen.....	4
Zusammenfassung	5
Summary.....	6
Résumé	7
Resumen.....	8
Danksagung.....	9
1. Einleitung	10
1.1 Chemische Belastungen der Hände.....	10
1.2 Forschungsvorhaben: Chemikalienschutzhandschuhe	11
2. Barrierewirkung von Schutzhandschuhen	12
2.1 Anforderungen an Schutzhandschuhe.....	12
2.2 Kontamination der Innenseite	12
2.3 Penetration.....	13
2.4 Degradation	13
2.5 Permeation.....	14
3. Bewertung der Schutzdauer	15
3.1 Baumusterprüfung und CE-Zeichen.....	15
3.2 Permeationsprüfungen gemäß DIN EN 374 Teil 3.....	16
3.3 Kritische Anmerkungen aus der Praxis	17
3.4 Ablauf des durchgeführten Forschungsvorhabens	19
4. Permeation und Durchbruchzeit: Einflüsse auf das Prüfergebnis	21
4.1 Definitionen der Durchbruchzeit	21
4.2 Prüftechnik	22
4.3 Handschuhmaterial.....	25
4.4 Die effektive Handschuhtemperatur.....	28
4.5 Dehnung des Handschuhs	29
4.6 Expositionsdauer und expositionsfreie Zeiten	30
4.7 Exposition einer Teilfläche.....	31
4.8 Die Permeation von Stoffgemischen.....	31
5. Entwicklung einer angepaßten Prüftechnik	33
5.1 Vorgehensweise.....	33
5.2 Beteiligte Prüflaboratorien.....	33
5.3 Abstimmung der Prüfmethodik	33
5.4 Vorversuche über den Einfluß von Temperatur und Dehnung auf die Durchbruchzeit	40
5.5 Realisierung einer angepaßten Prüftechnik	46

6. Prüfung von Handschuhen für die Praxis	47
6.1 Konzeption der Permeationsprüfungen für reale Anwendungen	47
6.2 Ergebnisse der Prüfungen	50
6.3 Bewertung der Ergebnisse	62
7. Schlußfolgerungen für die Auswahl von Schutzhandschuhen	67
7.1 Auswahl anhand von Tabellen und Datenbanken	67
7.2 Auswahl anhand von Sicherheitsdatenblättern.....	67
7.3 Auswahl anhand der technischen Verkaufsberatung	68
7.4 Auswahl anhand von Permeationsprüfungen.....	68
7.5 Ansätze zur Verbesserung der verfügbaren Informationen	71
7.6 Schema zur Ermittlung der realen Schutzdauer	73
8. Schlußwort	75
9. Literatur	76

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1: CE-Kennzeichnung und Piktogramm "Schutz vor chemischen Gefahren".....	15
Abb. 2: Permeationsprüfzelle nach DIN EN 374-3	16
Abb. 3: Streuung der Materialstärke bei 10 zufällig ausgewählten Handschuhen.....	39
Abb. 4: Prüfapparatur des BIA für die flächige Wechseldehnung während der Permeationsprüfung (Zeichnung zur Verfügung gestellt vom BIA).....	41

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1: Leistungsstufen gemäß DIN EN 374-3.....	17
Tab. 2: Werkstoffe für Chemikalienschutzhandschuhe	25
Tab. 3: Tragetemperatur im Inneren von Schutzhandschuhen.....	28
Tab. 4: Kontakt- und Ruhezeiten bei Intervallbelastung (ISO/DIS 6529, Nr. 8.5)	30
Tab. 5: Vergleichsmessung: Nitrilhandschuh / Ethanol.....	34
Tab. 6: Vergleichsmessung: Chloroprenhandschuh / iso-Octan	35
Tab. 7: Vergleichsmessung Polyamid / iso-Propanol	35
Tab. 8: Toluol-Eichung und produktspezifische Eichung am FID	36
Tab. 9: Streuung der Durchbruchzeiten für Polyamid / iso-Propanol.....	37
Tab. 10: Streuung der Materialstärke bei 10 zufällig ausgewählten Handschuhen.....	38
Tab. 11: Einfluß der Dehnung auf die Durchbruchzeit (Nitrilhandschuh / Ethanol).....	42
Tab. 12: Einfluß der Dehnung auf die Durchbruchzeit (Chloroprenhandschuh / iso-Octan)	43
Tab. 13: Einfluß von Dehnung und Temperatur auf die Durchbruchzeit (PVC-Handschuh / iso-Propanol), Durchbruchzeit in Minuten.	43
Tab. 14: Einfluß von Dehnung und Temperatur auf die Durchbruchzeit (Naturlatexhandschuh / Ethanol), Durchbruchzeit in Minuten.	44
Tab. 15: Einfluß von Dehnung und Temperatur auf die Durchbruchzeit (Brombutylkautschukhandschuh / 2-Butanon = MEK), Durchbruchzeit in Minuten.	45
Tab. 16: Datenbanken zur Auswahl von Handschuhen.....	49
Tab. 17: Datenbank-Empfehlungen - Umgang mit Rohbenzol in einer Kokerei.....	51
Tab. 18: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Rohbenzol / Kokerei.....	51
Tab. 19: Datenbank-Empfehlungen - Probenahme in der Raffinerie	53
Tab. 20: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Probenahme in der Raffinerie	53
Tab. 21: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Raffinerie, verkürzte Belastung	54
Tab. 22: Datenbank-Empfehlungen - Laminieren von Hand.....	55
Tab. 23: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Laminieren von Hand	56
Tab. 24: Datenbank-Empfehlungen - Entfettung von Maschinenteilen.....	58
Tab. 25: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Entfettung von Maschinenteilen.....	58
Tab. 26: Datenbank-Empfehlungen - Kleben von PVC	60
Tab. 27: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Kleben von PVC.....	61
Tab. 28: Vergleich der Durchbruchzeiten unter Normbedingungen und unter praxisnahen Bedingungen.....	63
Tab. 29: Ergebnisse zur Wiederverwendung von Schutzhandschuhen.....	64

Zusammenfassung

Hauterkrankungen gehören zu den häufigsten beruflichen Erkrankungen. Ein wesentlicher Teil der Hauterkrankungen ist auf chemische Einwirkungen zurückzuführen. Die wirksamste Maßnahme zur Vermeidung dieser Erkrankungen ist die Unterbindung des Hautkontakts durch organisatorische Maßnahmen. Schutzhandschuhe sind geeignet, die verbleibende Gefährdung zu begrenzen. Die Schutzzeit wird begrenzt durch die Durchlässigkeit des Handschuhs (Permeation).

Die Prüfung der Barrierewirkung von Chemikalienschutzhandschuhen gemäß DIN EN 374-3 (Permeation) spiegelt die Anforderungen der Praxis nicht ausreichend wieder. Die Erwärmung im Handschuh aufgrund der Körpertemperatur sowie eine verkürzte oder gar eine seltene Exposition haben wesentlichen Einfluß auf die tatsächliche Schutzzeit, die ein Handschuh gewährleisten kann. Die mechanische Dehnung des Handschuhs durch Handbewegungen hat einen wesentlich geringeren Einfluß.

Ein Prüfverfahren wurde entwickelt, das die tatsächliche Schutzdauer bei 35 °C Innentemperatur, 20 % Längendehnung und verkürzter Exposition ermitteln kann. Dies Verfahren wurde angewendet auf 5 Produkte mit flüchtigen organischen Lösemitteln. Insgesamt 19 Handschuhe wurden untersucht. Die hieraus resultierenden Empfehlungen ergaben zum Teil spezifischere Empfehlungen für die Praxis als die aus Datenbanken für Einzelstoffe abgeleiteten Vorschläge, insbesondere bei kurzzeitiger Exposition.

Vor dem Hintergrund der Variation der Produkteigenschaften sowie der Unsicherheiten des Prüfverfahrens wurde ein Auswahlschema zur Auswahl geeigneter Handschuhe vorgelegt. Ferner wurden Vorschläge zur Verbesserung der Qualität von Permeationsprüfungen erarbeitet.

Summary

Skin disease is one of the most frequent occupational diseases. An important portion of skin diseases is caused by chemical exposure. The most effective control is to avoid chemical skin contact by work organisation measures. Protective gloves are suitable to reduce the residual risk. Protection time is determined by the permeability of the glove.

Testing the barrier properties of chemical protective gloves in accordance with EN 374-3 (permeation) does not represent the conditions in service to a sufficient extent. Elevated temperature inside glove due to body heat as well as only short-term or just occasional exposure both have a significant impact to a glove's real protection time. Mechanical stretching due to moving the hand is of minor importance.

A test procedure was developed which allows permeation testing at 35 °C inside glove temperature, 20 % length stretching and short-term exposure. The procedure was applied to 5 products containing volatile organic solvents. All in all, 19 gloves were tested. The results allowed a more specific glove selection in many cases, as compared with the information taken from databases on protective gloves for single substances - especially in the case being of short time exposure.

A decision scheme for the selection of suitable gloves was presented, considering the variation of both the testing results and the genuine properties of the gloves. Proposals for how to increase the quality of permeation testing were outlined.

Résumé

Les maladies de la peau sont parmi les maladies professionnelles les plus nombreuses. Un part important des maladies de la peau sont causées par les expositions chimiques. La mesure la plus effective pour éviter ces maladies c'est entraver le contact de la peau avec le produit chimique par des règles d'organisation. Les gants de protection sont capable de limiter les risques restants. Le temps de protection est limite par la perméabilité du gant.

Les tests de la efficacité comme une barrière d'un gants de protection chimique selon le norme européenne EN 374-3 ne reflètent pas les conditions de l'usage réelles d'une façon suffisante. Une température élevée à l'intérieur des gants, telle que la température du corps (35 °C), ainsi qu'une exposition de courte durée ou un contact occasionnel, ce sont des influences significantes pour le temps de protection effectif pendant l'usage du gant. L'effet d'un étirement du gant pendant l'usage se montrait donc moins important pour la perméabilité.

Une procédure de test était développé permettant de simuler une température intérieure du gant à 35 °C, un étirement en longueur à 20 % et une exposition de courte durée. La procédure de test était appliquée au 5 produits contenant de solvants volatiles. En tout, 19 gants étaient testées. Les résultats permettaient de choisir les gants d'une façon plus spécifique comparé a l'information reçue de la recherche en 6 banques de données au sujet de gants de protection pour de substances singulières, surtout pour les cas d'exposition de courte durée.

Tenant en compte la variation de la qualité pendant la production et aussi des résultats des tests de perméation, un guide pour choisir de gants assez effectifs comme barrière est présenté. En addition, de propositions pour augmenter la qualité des tests de perméation étaient élaborées.

Resumen

Las enfermedades de la piel pertenecen al grupo de las enfermedades más conocidas a nivel laboral. Una gran parte de las enfermedades de la piel son ocasionadas por el contacto con productos químicos. La forma más efectiva de evitar estas enfermedades es impedir el contacto de la piel a través de medidas apropiadas de organización. La utilización de guantes protectores es lo más aconsejable para evitar este peligro. El tiempo de protección se limita en dependencia de la permeabilidad de los guantes (Permeation).

El examen del método de barrera para guantes protectores de químicos según DIN EN 374 - 3 (Permeation) no reúne en la práctica los requisitos necesarios. El calentamiento de los guantes protectores debido a la temperatura del cuerpo, así como la corta o rara exposición tienen una esencial influencia sobre el tiempo de protección que un guante protector puede garantizar. La dilatación mecánica del guante protector a través de los movimientos de la mano tienen muy poca influencia.

Se desarrolló un método de ensayo para determinar efectivamente el tiempo de protección a 35 °C temperatura interior, 20 % de dilatación longitudinal y exposición corta. En este método fueron utilizados 5 productos con dispersantes orgánicos fugaces. En total fueron examinados 19 guantes protectores. Las recomendaciones finales concuerdan en una medida muy limitada con las recomendaciones obtenidas en bancos de datos con respecto a los guantes protectores.

Por la inseguridad de fondo en el método de ensayo y la variación de las características del producto se presentó un esquema de selección el cual servirá para la elección adecuada de guantes protectores. Al margen se realizaron propuestas para el mejoramiento de la calidad de las pruebas de permeación.

Danksagung

Der Projektleiter dankt allen an den Arbeiten Beteiligten für die konstruktive und produktive Zusammenarbeit, insbesondere:

- dem Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, dem Verband der Chemischen Industrie und der Kächele-Cama Latex GmbH (KCL) für die Unterstützung dieses Forschungsvorhabens,
- den Firmen Kächele-Cama Latex GmbH (KCL), MAPA Spontex Deutschland GmbH, Ansell Protective Products Europe und Safety 4 A/S für die Bereitstellung von Handschuhen zur Prüfung,
- den Firmen DBSR Deutschland GmbH, Henkel KgaA und Holborn Europa Raffinerie GmbH sowie dem Institut für Gefahrstoff-Forschung der Bergbau-Berufsgenossenschaft für die Bereitstellung von Prüfchemikalien,
- Theo Berkhoudt, Thomas Götte, Johanna Hühn, Dr. Oliver Kaltenecker, Gerda Röckel-Schütze, Andreas Seyler und Dr. Roger Stamm für die Beteiligung an konzeptionellen Arbeiten, an Recherchen oder für die Durchführung der Durchlässigkeitsprüfungen im Laufe des Forschungsvorhabens,
- Dr. Volkhard Giegerich, Reinhard Rheker, Dr. Reinhold Rühl, Meinhard Wefer, allen Mitglieder des Lenkungskreises und einer Vielzahl von Fachleuten aus Industrie und Wissenschaft für anregende Diskussionen über die durchgeführten Arbeiten und eine Vielzahl von Beiträgen und Vorschlägen.

1. Einleitung

1.1 Chemische Belastungen der Hände

An vielen Arbeitsplätzen kommt die menschliche Haut in Berührung mit Gefahrstoffen - zum Beispiel in Werkstätten, bei Reinigungsarbeiten, beim Lackieren. Dabei kann die Haut geschädigt werden oder es kann zu Allergien kommen. Jede vierte Berufskrankheiten-Anzeige beruht auf einer Hauterkrankung, die häufig durch einen besseren Hautschutz zu vermeiden gewesen wäre¹. Statistiken der britischen Arbeitsschutzbehörde HSE besagen, daß in Großbritannien 66.000 Menschen unter beruflich bedingten Hauterkrankungen leiden und diese Krankheiten Fehlzeiten von jährlich 660.000 Arbeitstagen verursachen².

Einige Stoffe können durch die Haut in die Blutbahn eindringen. Sie werden dann zu anderen Körperorganen transportiert und können dort Schäden durch systemische Wirkungen verursachen - zum Beispiel Nervenschädigungen oder Krebserkrankungen, je nach der Charakteristik der eingedrungenen Stoffe.

Die wirksamste Maßnahme zum Hautschutz sind ein Arbeitsverfahren und eine Arbeitsorganisation, durch die der Hautkontakt vermieden oder zumindest verringert wird. Durch technische Schutzmaßnahmen und durch eine sofortige Reinigung verunreinigter Hautpartien kann die Intensität der Hautbelastung erheblich verringert werden.

Schutzhandschuhe sind geeignet die Gefährdung zu begrenzen, die nach diesen vorgeschalteten Maßnahmen noch verbleibt. Daneben sind Hautschutzcremes geeignet, die Haut zu stabilisieren und dadurch lokale Effekte der Gefahrstoffe wie Reizungen abzuschwächen³. Eine ausreichend wirksame Barriere können Hautschutzcremes zumindest für Lösemittel und andere organische Stoffe nicht sein, da sie einen Hautkontakt für diese Stoffe nicht verhindern können^{4,5}.

Für einen wirksamen betrieblichen Hautschutz ist ein Hautschutzplan unerlässlich, der die erforderlichen Schutzmaßnahmen beschreibt. Unverzichtbar für einen erfolgreichen Hautschutzplan sind die Information der Arbeitnehmer über die Gefährdung und deren Motivation zum aktiven Hautschutz und zur Hautpflege. Die Kontrolle der Schutzmaßnahmen ist eine Aufgabe des Unternehmens und dort in der Regel der betrieblichen Sicherheitsorganisation. Dazu gehört auch, über die sachgerechte Benutzung der richtigen Schutzhandschuhe, über deren rechtzeitigen Austausch und über die Einhaltung der erforderlichen Hygiene zu wachen.

1.2 Forschungsvorhaben: Chemikalienschutzhandschuhe

Das Umweltinstitut MILJÖ-CHEMIE führte zwischen Oktober 1996 und April 1999 im Auftrag des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften, mit Unterstützung durch den Verband der Chemischen Industrie (VCI) und durch die Kächele-Cama Latex GmbH (KCL), sowie unter Beteiligung des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitssicherheit (BIA) folgendes Forschungsvorhaben durch:

Chemikalienschutzhandschuhe:

Entwicklung, Erprobung und Dokumentation eines praxisgerechten und kostengünstigen Verfahrens zur Ermittlung der Durchlässigkeit (Permeation) von Schutzhandschuhen für gefährliche Zubereitungen.

Das Forschungsvorhaben ist von dem Gefahrstoff-Informationssystem der Berufsgenossenschaften der Bauwirtschaft (GISBAU) in Kooperation mit dem berufsgenossenschaftlichen Fachausschuß "Persönliche Schutzausrüstungen" konzipiert worden und wurde von einem Lenkungskreis unter Vorsitz von Dr. Reinhold Rühl (Bau-Berufsgenossenschaft Frankfurt am Main) begleitet und gesteuert. Das Forschungsvorhaben beschäftigte sich ausschließlich mit der Schutzwirkung von Handschuhen gegen chemische Stoffe und verfolgte die folgenden Ziele.

1.2.1 Ziele des Forschungsvorhabens

Das Forschungsprojekt sollte eine möglichst einfache Prüfmethode für die Hersteller von Zubereitungen und von Schutzhandschuhen verfügbar machen und erproben, die besser als die DIN EN 374-3 die Anforderungen in der Praxis widerspiegelt⁶. Die zu entwickelnde Prüfmethode sollte sich nur in dem Maße von der bestehenden Methode unterscheiden, das für die Berücksichtigung der Praxisbedingungen wirklich erforderlich ist. Es sollte überprüft werden, ob die Vielzahl der vorliegenden Prüfdaten gemäß DIN EN 374-3 mit Modifikationen weiterhin genutzt werden kann.

Die Ergebnisse, die bei Anwendung dieser neuen Methode erhalten wurden, sollten verglichen werden mit Prüfergebnissen, die im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit an den gleichen Handschuhen und Prüfchemikalien ermittelt wurden, jedoch streng gemäß der DIN EN 374-3.

Nach der Entwicklung und ersten Erprobung sollte die angepaßte Prüfmethode auf eine Auswahl von Produkten und Arbeitsverfahren angewandt werden, wobei auch die Wiederverwendbarkeit gebrauchter Handschuhe zu überprüfen war. Ein Lenkungskreis unter Vorsitz von Dr. Reinhold Rühl (Bau-Berufsgenossenschaft Frankfurt am Main) traf die Auswahl der Produkte und der Arbeitsbedingungen und kontrollierte den Fortgang der Arbeiten.

2. Barrierewirkung von Schutzhandschuhen

2.1 Anforderungen an Schutzhandschuhe

Chemikalienschutzhandschuhe sind flüssigkeitsdichte Handschuhe aus elastomeren oder thermoplastischen Kunststoffen. Im Idealfall sollte ein Schutzhandschuh für eine unendlich lange Zeit eine vollständige Barriere gegen chemische Stoffe bilden. In der Praxis wird diese Barrierewirkung durch verschiedene Einflüsse begrenzt oder außer Kraft gesetzt.

Im Inneren eines luftdichten Handschuhs bildet sich während der Tragezeit aufgrund der Körperwärme und der Schweißproduktion eine feuchte und warme Atmosphäre. Dadurch werden die oberen Hautschichten aufgeweicht. Wenn eine Chemikalie im Inneren eines solchen Handschuhs auf die Haut gelangt, wird sie in diesem Milieu beschleunigt aufgenommen. Deshalb bieten durchlässige Handschuhe nicht nur keinen Schutz, sondern sie können sogar eine stärkere Gefährdung hervorrufen, als wenn die Chemikalie direkt auf die intakte Haut gelangt.

Differenzierter als eben ausgeführt sind dagegen solche Stoffe zu betrachten, die leicht durch die Haut aufgenommen werden, die aber keine lokale Wirkung auf der Haut entfalten (ätzende oder Reizwirkung). Wenn für diese Stoffe keine Schutzhandschuhe zu finden sind, die vollständig dicht sind, dann können Handschuhe einen relativen Schutz bieten, wenn durch sie nur eine begrenzte Stoffmenge hindurch diffundiert. Solche Handschuhe können die Menge der aufgenommenen Chemikalie deutlich verringern. Da es keine festgelegten Grenzwerte gibt, welche Mengen eines Stoffs ohne Gesundheitsgefährdung durch die Haut aufgenommen werden können, muß jeweils im Einzelfall entschieden werden, ob solch ein begrenzter Schutz akzeptabel ist.

2.2 Kontamination der Innenseite

Eine Kontamination der Innenseite kann auftreten, wenn ein Teil der Chemikalie durch die Stulpe in den Handschuh hinein läuft. Als Schutz dagegen kommt insbesondere die Auswahl eines ausreichend langen Handschuhs sowie ein umsichtiges Arbeiten in Betracht.

Wenn ein Handschuh unvorsichtig an- und ausgezogen wird, können Sekundärkontaminationen auftreten. Wenn erst die kontaminierte Außenseite und anschließend die Innenseite der Stulpe berührt wird, kann dies zu einer Kontamination der Hand führen. Die meisten Handschuhhersteller bieten leicht verständliche Hinweise an, wie eine derartige Kontamination vermieden werden kann.

Die Kontamination der Innenseite von Handschuhen wird in der vorliegenden Studie nicht weiter behandelt. Es wird auf in Kürze zu erwartende Veröffentlichungen der britischen Arbeitsschutzbehörde HSE über dies Thema verwiesen⁷.

2.3 Penetration

Die Penetration beschreibt den Transport eines chemischen Stoffs in flüssiger Form durch Löcher und Risse eines Schutzhandschuhs, die teilweise mit bloßem Auge nicht erkennbar sind. Der Penetrationstest gemäß der DIN EN 374 Teil 2 wird eingesetzt, um ungebrauchte Handschuhe auf Dichtheit zu prüfen. Zwei Verfahren werden beschrieben.

Der Handschuh wird mit Luft aufgeblasen und in Wasser getaucht. Wenn der Handschuh dicht ist, dürfen keine Luftblasen auf der Außenseite austreten. In manchen Fällen wird der Handschuh dagegen mit Wasser gefüllt. In diesem Fall dürfen bei dichten Handschuhen keine Wassertropfen auf der Außenseite austreten. Handschuhe, die diesen Test bestehen, werden als ausreichend dicht gegenüber biologischen Arbeitsstoffen angesehen.

Es werden drei Leistungsstufen angegeben, die durch das annehmbare Qualitätsniveau (AQL) gemäß ISO 2859 beschrieben werden⁸ - also dadurch, wieviele Handschuhe aus einer Charge Löcher oder Risse aufweisen können.

2.4 Degradation

Auch ohne Durchbruch kann nach Belastung durch einen Gefahrstoff eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften und damit der Gebrauchstauglichkeit eines Handschuhs durch Degradation (Zerstörung) auftreten. In der Regel ist eine auftretende Degradation unmittelbar sichtbar - beispielsweise quillt der Handschuh auf, er bekommt Löcher, verformt sich oder wird steif.

Häufig führt eine Degradation des Handschuhs aber auch zur Durchlässigkeit für die verursachende Chemikalie, so daß die Degradation bereits bei der Permeationsprüfung (s. Kap. 2.5) auffällt. In manchen Fällen verdichtet sich der Werkstoff durch die Degradation, wodurch der Chemikalienschutz verbessert, die mechanischen Eigenschaften (Beweglichkeit, Griffbarkeit) aber verschlechtert werden.

Eine Norm zur Prüfung der Degradation speziell für Handschuhe liegt nicht vor und ist auch (zumindest bei CEN und DIN) nicht in Vorbereitung. Allgemein für Kunststoffe und für vulkanisierte Gummiprodukte gibt es aus dem Jahre 1985 die ISO-Normen 175⁹ und 1817¹⁰, die eine Prüfung der Veränderung von Masse, Volumen, Länge, Fläche, Materialstärke, Reißfestigkeit und Härte nach einer Tauchung in die Prüfchemikalie vorsehen.

Die ISO 1817 beschreibt eine Prüfzelle für die einseitige chemische Belastung, deren Auswirkung auf die Masse je Fläche sowie auf die Materialstärke beobachtet wird. Geerßen¹¹ mißt und beurteilt die Flächenquellung und die Reißfestigkeit eines Handschuhs nach der chemischen Belastung als Maß einer chemischen Degradation von Handschuhmaterial.

2.5 Permeation

Die Permeation beschreibt den unsichtbaren Transport eines chemischen Stoffs durch eine Polymermembran (z.B. durch einen Schutzhandschuh). Die wesentliche physiko-chemische Triebkraft ist das Bestreben, den Konzentrationsunterschied zwischen der Innen- und der Außenseite der Membran auszugleichen. Daneben spielen Adsorptions- und Lösungseffekte eine Rolle.

Teilschritte der Permeation sind die Aufnahme eines chemischen Stoffs durch Lösung in der Außenseite des Handschuhs, die Diffusion der einzelnen Moleküle durch die Membran und die Freisetzung des Stoffs auf der Innenseite des Handschuhs.

Die Permeation des Stoffs durch den Handschuh wird wesentlich bestimmt von der Ähnlichkeit der physiko-chemischen Eigenschaften von Chemikalie und Handschuhmembran. Je ähnlicher diese Größen sind, desto schneller wandert ("permeiert") die Chemikalie von der Außenseite des Handschuhs zur Innenseite. Auf dieser Basis wurde von Henriksen, Perkins und anderen versucht, die Schutzwirkung von Handschuhen aus den physiko-chemischen Eigenschaften vorherzusagen^{12,13}. Eine Zusammenfassung dieses Konzepts findet sich bei Bohne-Matusall¹⁴.

Der begrenzte Erfolg dieser Bemühungen beruht darauf, daß auch andere Faktoren eine Rolle spielen. So kann die Einwirkung der Chemikalie die innere Struktur der Membran verändern (z.B. die Kristallinität des Polymers sowie die Abstände zwischen den Molekülketten im Polymer und deren räumliche Anordnung), wodurch wiederum die Barrierewirkung beeinflusst wird. Ferner permeieren größere und sperrig aufgebaute Moleküle in der Regel langsamer durch eine Handschuhmembran als gleichartige, aber kleinere und weniger verzweigte Moleküle^{15,16}.

3. Bewertung der Schutzdauer

3.1 Baumusterprüfung und CE-Zeichen

Als Schutzhandschuhe für den Umgang mit chemischen Produkten dürfen nur Handschuhe mit CE-Kennzeichnung gemäß der höchsten Zertifizierungskategorie III zum Einsatz kommen¹⁷.

Damit ein Chemikalienschutzhandschuh mit dem CE-Zeichen gekennzeichnet werden darf, muß ein Zertifizierungsverfahren¹⁸ durchlaufen werden. Materialprüfungen an Mustern des fertigen Produkts ("EG-Baumusterprüfung"), regelmäßige Produktkontrollen und eine laufende Überwachung des Qualitätssicherungssystems des Herstellers durch eine dafür notifizierte (zugelassene) Prüfstelle sollen die Leistungsfähigkeit jedes Handschuhs sicherstellen. Nach Abschluß des Verfahrens werden die Handschuhe versehen:

- mit einem CE-Zeichen,
- mit der Nummer des Prüfinstituts,
- mit Angaben zur Art und Größe des Handschuhs und dem Namen des Herstellers,
- mit Piktogramm und Leistungsstufe für die mechanischen Eigenschaften,
- mit dem Piktogramm für den Schutz gegen chemische Gefahren:

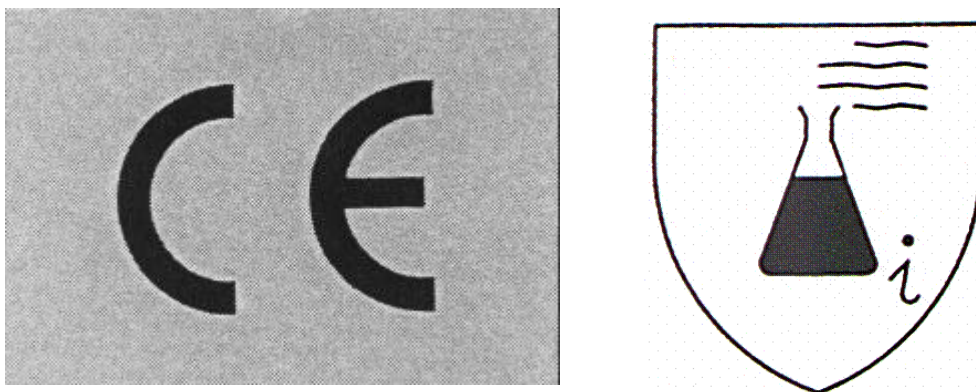


Abb. 1: CE-Kennzeichnung und Piktogramm "Schutz vor chemischen Gefahren"

Das CE-Zeichen mit verschiedenen Piktogrammen wird auch Handschuhen zum Schutz vor anderen als vor chemischen Belastungen verliehen. Ein Schutz vor chemischen Stoffen kann nur erwartet werden, wenn das Piktogramm mit dem Glaskolben zu erkennen ist. Der Zusatz "i" bedeutet, daß der Benutzer die mitzulieferende Informationsbroschüre des Herstellers lesen soll.

Für alle Schutzhandschuhe werden allgemeine Forderungen in der DIN EN 420 beschrieben. Für eine Ermittlung der wesentlichen mechanischen Eigenschaften (z.B. Reiß- und Stichfestigkeit) werden Prüfungen gemäß der DIN EN 388 an unbenutzten Handschuhen durchgeführt. Die Prüfungen für Schutzhandschuhe gegen chemische Gefahren werden in der DIN EN 374 beschrieben⁶.

Chemikalienschutzhandschuhe sollen frei von Löchern sein. Diese Forderung kann offenbar nicht immer vollständig erfüllt werden. Dem Qualitätsniveau AQL kann man entnehmen, wie-

viele Handschuhe aus einer Charge dennoch undicht sein können (im Sinne der Penetration). Tatsächlich zeigte sich auch bei den Prüfungen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens, daß einzelne Handschuhe undicht sein können (vgl. Kap. 6.2.2).

3.2 Permeationsprüfungen gemäß DIN EN 374 Teil 3

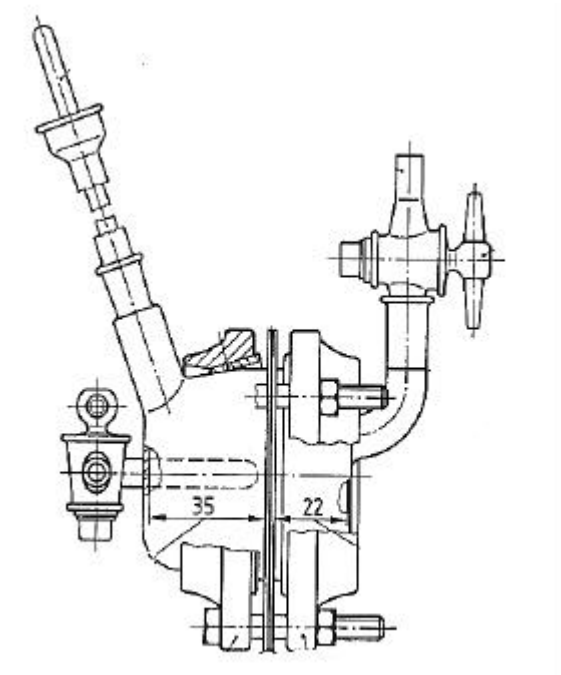


Abb. 2: Permeationsprüfzelle nach DIN EN 374-3

Die Permeationsprüfung gemäß der DIN EN 374-3 wird eingesetzt, um den unsichtbaren Transport chemischer Stoffe durch den Handschuh zu dokumentieren⁶. In eine Prüfzelle (vgl. Abb. 2) wird ein Handschuhausschnitt (in der Regel aus der Handschuhinnenfläche) flüssigkeitsdicht eingespannt. Eine andere als die abgebildete Prüfzelle ist zulässig, wenn sie die gleichen Ergebnisse liefert.

Auf einer Seite (in der Abbildung rechts) wird der zu prüfende chemische Stoff oder das verwendete Produkt eingefüllt. Auf der anderen Seite wird ein Sammelmedium vorbeigeleitet, das alle Stoffe erfäßt, die durch den Handschuh hindurch gehen.

Als Sammelmedium für flüchtige Stoffe wird synthetische Luft verwendet. Nichtflüchtige und reaktive Stoffe werden in Wasser oder in Feststoffen gesammelt - beispielsweise Säuren, Laugen, Aldehyde, Isocyanate und Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.

Das Sammelmedium wird im Idealfall kontinuierlich einem Detektor zugeleitet, der fortlaufend ein Meßsignal liefert. Wenn dies aus meßtechnischen Gründen nicht möglich ist, dann wird das Sammelmedium nach einer Anreicherungsphase entnommen und diskontinuierlich analysiert.

Als Ergebnis der Permeationsprüfung erhält man die wichtigste Aussage über die Schutzwirkung des Handschuhs - die Durchbruchzeit. Dies ist definitionsgemäß die Zeitspanne zwischen dem Beginn der Prüfung und dem Zeitpunkt, ab dem pro Minute mindestens $1 \mu\text{g}$ chemische Stoffe durch jeden cm^2 des Handschuhs wandern. Meistens wird nach dem Beginn des Durchbruchs durch den Handschuh diese Grenze von $1 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{min})$ sehr schnell überschritten. Kurz danach werden dann sehr viel höhere Durchdringungs-Geschwindigkeiten (Permeationsraten) erreicht.

Die Ungenauigkeit der Norm-Prüfmethode⁶ beträgt mindestens 10 bis 30 %, hinzu kommen Schwankungen der Schichtstärke und der Polymermischung innerhalb jeder Charge sowie von Charge zu Charge. Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, daß die Schutzwirkung der Handschuhe gemäß der DIN EN 374-3 nicht als genaue Zeit in Minuten, sondern in folgenden Leistungsstufen beschrieben wird:

Tab. 1: Leistungsstufen gemäß DIN EN 374-3

Leistungsstufe	Durchbruchzeit größer als (Minuten)
1	10
2	30
3	60
4	120
5	240
6	480

3.3 Kritische Anmerkungen aus der Praxis

In einem Expertengespräch am 16.06.1994 im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit, bei einem Workshop der Bau-Berufsgenossenschaft Rheinland und Westfalen am 15.01.1998 in Köln¹⁹ und bei anderen Gelegenheiten wurden kritische Anmerkungen zur Prüfung gemäß DIN EN 374-3 vorgetragen.

3.3.1 Aussagekraft der CE-Kennzeichnung für die chemische Barrierewirkung

Für das CE-Zeichen "Schutzhandschuh gegen chemische Gefahren" muß für eine Chemikalie nachgewiesen werden, daß der Handschuh mindestens 10 Minuten lang dicht ist. Diese Chemikalie kann frei gewählt werden²⁰.

Wenn ein Handschuh beispielsweise eine halbe Stunde lang vor einer Säure schützt, dann erhält er das CE-Zeichen, obwohl der Schutz vor Lösemitteln völlig unzureichend sein kann - und umgekehrt. Auf den ersten Blick ist nicht erkennbar, vor welchen Stoffen der Handschuh schützt und vor welchen nicht.

Im Entwurf einer Neufassung der DIN EN 374-3 (Stand: Oktober 1999) ist vorgesehen, den Nachweis von jeweils mindestens 30 Minuten Schutz für drei Chemikalien zu fordern, die aus einer Liste von 15 chemischen Einzelstoffen ausgewählt werden sollen (aber nicht zwingend aus dieser Liste ausgewählt werden müssen).

Die Kontrolle dieser Minimalanforderungen wird in den verschiedenen Mitgliedstaaten der Europäischen Union sehr unterschiedlich gehandhabt. Die Korrektheit der CE-Kennzeichnung von Produkten im Markt wird nur im Ausnahmefall von Aufsichtsbehörden überprüft²¹.

Aus den genannten Gründen kann alleine aus einer CE-Kennzeichnung eines Handschuhs und dem Piktogramm für den Schutz vor chemischen Gefahren nicht auf einen ausreichend Schutz gegenüber nicht geprüften chemischen Stoffen geschlossen werden.

3.3.2 Praxisrelevanz der Prüfungen gemäß DIN EN 374-3

Im Abschnitt 1 der DIN EN 374-3 wird festgestellt⁶:

"Diese Norm beinhaltet die Bestimmung des Widerstandes von Werkstoffen für Schutzhandschuhe gegen die Permeation von möglicherweise gefährdenden, nicht gasförmigen Chemikalien unter der Bedingung des ununterbrochenen Kontaktes.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Prüfung nicht die Bedingungen repräsentiert, die in der Praxis angetroffen werden. Die Prüfergebnisse sollen hauptsächlich für den Vergleich der Werkstoffe auf Grundlage der Durchbruchzeit verwendet werden."

Das zuständige Technische Komitee in der Europäischen Normungsorganisation CEN versteht die DIN EN 374-3 als Prüfnorm zum Relativvergleich verschiedener Handschuhe und die Durchbruchzeit als Materialkenngröße, nicht als Schutzzeit für die Praxis. Deshalb wurde die Prüftechnik in dem Entwurf einer Neufassung⁶ der DIN EN 374-3 (Stand: Oktober 1999) entgegen einem Vorschlag der deutschen Delegation nicht wesentlich verändert.

Von Heudorfer²² und Leicher²³ wurde insbesondere vertreten, daß sowohl aufgrund der Erwärmung des Handschuhs durch die Körperwärme wie auch aufgrund der Dehnung der Handschuhe beim Gebrauch - insbesondere im Bereich der Finger - die reale Schutzzeit deutlich kürzer sei als die gemäß DIN EN 374-3 ermittelten Durchbruchzeiten. Deshalb führe die unkritische Annahme, die Durchbruchzeiten seien als reale Schutzzeiten zu verstehen, zu einer Fehlbewertung und zu einer Gefährdung der Handschuhträger.

Rheker²⁴ verwies auf die Problematik der Stoffgemische. Er konnte zeigen, daß sich bei einer kombinierten Betrachtung aller Einzelstoffe eines Gemisches nur sehr teure Schutzhandschuhe anbieten, während sich bei einer Prüfung des Produkts selber auch ein kostengünstiger Handschuh als ausreichend herausstellte.

Packham²⁵ zeigte, daß Handschuhe im realen Gebrauch teilweise schon nach 5 bis 10 Minuten von Lösemittelgemischen durchdrungen wurden, obwohl nach den Prüfungen des Herstellers eine Schutzzeit von 70 Minuten zu erwarten gewesen wäre.

Ferner wurde auf eine erhebliche Unsicherheit darüber hingewiesen, wie sich aus den Prüfdaten für eine achtstündige Dauerbelastung auf Arbeitsplätze mit nur kurzzeitiger Belastung schließen ließe.

Die Prüfungen gemäß DIN EN 374-3 werden maximal einen Tag lang durchgeführt und sagen deshalb nichts darüber aus, ob zunächst geeignete Handschuhe nach einer chemischen Belastung am Folgetag erneut verwendet werden können und dabei immer noch einen ausreichenden Schutz bieten.

Aufgrund der unterschiedlichen Dicke der verschiedenen Handschuhbereiche ist die Permeationsprüfung nicht immer repräsentativ für die benetzten Teile des Handschuhs. Laut Bernardinelli²⁶ steht man aber bei der Prüfung von Ausschnitten aus der Handfläche oder aus dem Rücken eines Handschuhs auf der sicheren Seite, da diese Flächen häufig zu den dünneren Bereichen der Handschuhe gehören.

3.4 Ablauf des durchgeführten Forschungsvorhabens

Nach einer Sammlung und Bewertung des vorliegenden Wissens (vgl. Kap. 4) wurde zunächst ermittelt, wie reproduzierbar die Durchbruchzeit gemäß DIN EN 374-3 durch verschiedene Laboratorien ermittelt werden konnte. Beteiligt waren das Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE, das Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) sowie das Betriebslabor der Kächele-Cama Latex GmbH (KCL).

Da sich spontan keine ausreichende Übereinstimmung der Prüfdaten ergab, wurden zusätzliche Arbeiten zur Vereinheitlichung der Prüftechnik durchgeführt (vgl. Kap. 5.3). Daraus wurden verallgemeinerte Leitsätze zur Auswahl eines geeigneten Prüfverfahrens (vgl. Kap. 7.6.2) und Hinweise zur Kalibrierung und Qualitätskontrolle entwickelt (vgl. Kap. 5.3.3 und 5.3.4).

In Vorversuchen wurde im Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) und im Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE ermittelt, wie stark sich die Durchbruchzeit im Vergleich zur Prüfung gemäß DIN EN 374-3 verändert, wenn die reale Handschuhtemperatur und eine realitätsnahe Dehnung der Handschuhfinger simuliert werden (vgl. Kap. 5.4).

Im Ergebnis wurde im Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE eine Prüfapparatur konstruiert, die mit geringfügigen Abweichungen von der Prüftechnik gemäß DIN EN 374-3 eine Handschuh-Innentemperatur von 35 °C und (nur bei elastischen Handschuhen) eine zwanzigprozentige Längendehnung bei der Prüfung ermöglicht (vgl. Kap. 5.5).

Auf Vorschlag verschiedener Berufsgenossenschaften und nach Auswahl durch den Lenkungskreis (vgl. Kap. 6.1.1) wurden Schutzhandschuhe für fünf reale Anwendungen geprüft (vgl. Kap. 6.2).

Die Schutzhandschuhe wurden von den jeweiligen Handschuhherstellern Kächele-Cama Latex GmbH, MAPA Spontex GmbH, Ansell Protective Products Europe und Safety 4 A/S für diese Anwendungen empfohlen. Drei andere größere Hersteller von Schutzhandschuhen waren trotz mehrfacher Anfrage nicht an einer Lieferung von Empfehlungen und Prüfmustern interessiert.

Handschuhmuster wurden direkt von dem jeweiligen Vertrieb angeliefert. Abweichend davon wurde ein Handschuhtyp aufgrund einer Empfehlung des Herstellers des eingesetzten Produkts geprüft, ein anderer Handschuh dagegen aufgrund der Auswahl des betreffenden Betriebs und der hohen Akzeptanz bei den Beschäftigten.

Im Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE wurden die Prüfungen nach der angepassten Methode durchgeführt. In einigen Fällen wurden zusätzlich Prüfungen mit einer verkürzten Belastung entsprechend der realen Exposition durchgeführt. Wenn sich Handschuhe mit einer begrenzten Schutzdauer für eine kurzzeitige Belastung als geeignet erwiesen, wurde zusätzlich überprüft, ob sich die gleiche Schutzdauer für denselben Handschuh auch an Folgetagen ergab.

Im Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) wurden die Prüfungen ebenfalls durchgeführt, jedoch streng gemäß DIN EN 374-3.

Abschließend wurde bewertet, wie reale Schutzzeiten für Handschuhe ermittelt werden können, und ob Prüfergebnisse gemäß DIN EN 374-3 für diese Ermittlung herangezogen werden können (vgl. Kap. 6.3 und 7).

4. Permeation und Durchbruchzeit: Einflüsse auf das Prüfergebnis

Die Barrierewirkung gegen chemische Stoffe hängt für flüssigkeitsdichte Schutzhandschuhe von der Durchbruchzeit ab, die ihrerseits von der Permeation der Stoffe durch den Handschuh bestimmt wird.

Diese Durchbruchzeit ist keine absolute, eindeutig feststehende Größe, sondern sie wird von einer Vielzahl von Faktoren wesentlich beeinflusst.

4.1 Definitionen der Durchbruchzeit

Literaturdaten über Durchbruchzeiten sind nur begrenzt vergleichbar, da die Durchbruchzeiten auf unterschiedliche Weise ermittelt werden. In Abhängigkeit von der angewandten Definition können Durchbruchzeiten aus identischen Prüfungen um mehr als 50 % voneinander abweichen.

Die DIN EN 374-3 definiert die Durchbruchzeit als die Zeitspanne zwischen dem Beginn der Belastung und dem Zeitpunkt, zu dem eine Stoffmenge von mindestens $1 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{min})$ durch den Handschuh hindurch wandert - bei Stoffgemischen werden dafür die Stoffströme aller Einzelstoffe aufsummiert.

Andere Verfahren wie der Entwurf der ISO 6529 für Schutzkleidung²⁷ definieren die Durchbruchzeit als die Zeit, bei der das analytische System zuerst ein Signal liefert - damit ist die Durchbruchzeit geräte- und verfahrensabhängig, also nicht mehr vergleichbar.

Kurz nach dem beginnenden Durchbruch einer Chemikalie steigt der durchbrechende Stoffstrom (die sog. Permeationsrate, ausgedrückt in $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{min})$) zunächst an. Einige Verfahren wie z.B. die US-amerikanische Norm ASTM F739-96²⁸ legen eine Tangente an die anfängliche Steigung der Permeationsrate und verstehen die Durchbruchzeit als den Schnittpunkt dieser Tangente mit der Zeitachse (Tangenten oder time-lag-Verfahren).

Die Festlegung der DIN EN 374-3 ist zwar willkürlich, da man auch andere Stoffströme als Grenzwert hätte wählen können. Andererseits ermöglicht diese Festlegung einen direkten Vergleich von Prüfdaten, die mit verschiedenen Verfahren und Meßgeräten gewonnen wurden.

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde deshalb die Definition der DIN EN 374-3 verwendet.

4.2 Prüftechnik

Die Permeationsprüfung gemäß der DIN EN 374-3 wird eingesetzt, um den unsichtbaren Transport chemischer Stoffe durch den Handschuh zu dokumentieren. In eine Prüfzelle (vgl. Abb. 2 in Kap. 3.2) wird ein Handschuhausschnitt (in der Regel aus der Handschuhinnenfläche) gas- und flüssigkeitsdicht eingespannt. In die Kammer auf der Außenseite des Handschuhs wird der zu prüfende chemische Stoff oder das verwendete Produkt eingefüllt. Durch die Kammer auf der Innenseite wird ein Sammelmedium geführt, das alle Stoffe erfaßt, die den Handschuh durchdringen und die im Sammelmedium löslich sind.

Die DIN EN 374-3 beschreibt detailliert den Teil der Prüftechnik, der die Belastungszelle betrifft. Die analytische Bestimmung (Detektionstechnik) der Prüfchemikalie auf der Innenseite des geprüften Handschuhausschnitts wird dagegen in der Norm nicht geregelt. Für viele chemische Stoffe kommen verschiedene Meßmethoden in Frage.

Die Wahl der Methode für die Detektion entscheidet über die Empfindlichkeit, die Dynamik und das Ansprechverhalten der Prüftechnik. Derzeit gibt es keine Methodensammlung oder andere Hilfsmittel für die Auswahl der Detektionstechnik für Permeationsprüfungen. Am sinnvollsten ist es deshalb, für jede Prüfchemikalie zu Beginn eine der veröffentlichten Meßmethoden für Luftanalysen auszuwählen und an die Bedingungen der Permeationsprüfzelle anzupassen.

Für schwierig zu messende Stoffe wie z.B. Diphenylmethandiisocyanat (MDI) erfolgt häufig aus Unkenntnis oder aus Kostengründen keine stoffspezifische Anreicherung. In solchen Fällen bleibt unklar, ob eine lange Schutzzeit real besteht, oder ob nur die Meßmethode kein Signal für MDI liefert. Diese Problematik tritt bei allen chemischen Stoffen auf, die sich nicht auf einfache Weise mit kontinuierlichen Detektoren nachweisen lassen.

4.2.1 Stabile flüchtige organische Stoffe (Lösemittel u.a.)

Als Sammelmedium für flüchtige Stoffe wird in der Regel synthetische Luft verwendet. Um eine vollständige Verdampfung zu gewährleisten und eine Kondensation zu vermeiden, muß die Sammelkammer ausreichend gespült werden^{29,30}. Die DIN EN 374-3 sieht deshalb einen fünffachen Luftaustausch pro Minute in der Sammelkammer vor.

Das Sammelmedium wird im Idealfall kontinuierlich einem Detektor zugeführt, der fortlaufend ein Meßsignal liefert - häufig einem Flammen- oder Photoionisationsdetektor. Ist dies Verfahren aus meßtechnischen Gründen nicht sinnvoll (z.B. wegen einer zu geringen Nachweisstärke des Detektors), muß gegebenenfalls zunächst eine Anreicherung erfolgen, indem die Luft in einem geschlossenen Kreislauf wiederholt durch die Sammelkammer geführt wird. Nach der Anreicherungsphase werden Teilproben diskontinuierlich entnommen und analysiert.

Für sehr flüchtige Stoffe gibt es auch ein gravimetrisches (wägendes) Verfahren³¹. Gemäß ASTM F 1407-96 wird ein Handschuhausschnitt in eine einfach konstruierte Glaszelle flüssigkeitsdicht eingespannt und horizontal aufgestellt. Die obere Kammer wird mit Prüfchemikalie gefüllt und verschlossen, während die untere Kammer offen ist. Durch regelmäßiges oder kontinuierliches Wiegen wird über den Gewichtsverlust ermittelt, wie schnell die Prüfchemikalie zur Innenseite des Handschuhausschnitts wandert und von dort verdampft. Dieses Verfahren soll beispielsweise für Aceton geeignet sein.

Für eine Reihe flüchtiger organischer Stoffe kann ein Durchbruch vor Ort qualitativ nachgewiesen werden, wenn nach einer chemischen Belastung (oder in Arbeitspausen) ein direktanzeigender Photo- oder Flammenionisationsdetektor in einem Abstand von wenigen Millimetern über die Handschuhinnenseite geführt wird. Ob das Gerät die Prüfchemikalie überhaupt anzeigen kann, wird ermittelt, indem das Meßgerät verdünnten Dämpfen ausgesetzt wird^{32,33}.

4.2.2 Reaktive sowie schwerflüchtige organische Stoffe (Aldehyde, Isocyanate, PAH, Pestizide)

Als Sammelmedien für schwerflüchtige sowie für reaktive organische Stoffe werden in der Regel Wasser oder Feststoffe verwendet.

Wasserlösliche Stoffe, die sich nicht in wäßriger Lösung zersetzen, können mit Wasser oder mit einer verdünnten Kochsalzlösung³⁴ als Sammelmedium erfaßt werden. Für manche Stoffe läßt sich der Nachweis durch kontinuierliche UV-Detektion führen. Eventuell muß aber zur Steigerung der Empfindlichkeit zunächst eine Anreicherung erfolgen, indem das Wasser in einem geschlossenen Kreislauf wiederholt durch die Sammelkammer geführt wird, wie am Beispiel einiger Friseurchemikalien gezeigt wurde³⁵. Nach der Anreicherungsphase werden Teilproben diskontinuierlich entnommen und analysiert.

Diese Prüftechnik kann beispielsweise auf organische Säuren, schwerflüchtige Alkohole und Glykole und auf Aldehyde angewandt werden.

Reaktive organische Stoffe wie Isocyanate und Aldehyde sowie schwerflüchtige nicht-wasserlösliche Stoffe können mit festen Sammelmedien erfaßt werden. Diese Möglichkeit wird voraussichtlich in eine Neufassung der DIN EN 374-3 aufgenommen werden (Stand: Oktober 1999). Das Sammelmedium wird als Pulver, feines Granulat, Scheibe oder Preßling direkt an die Innenseite des zu prüfenden Handschuhausschnitts gedrückt und diskontinuierlich erneuert, wobei die entnommene Probe einer geeigneten Analyse unterzogen wird. Als Sammelmedien kommen beispielsweise in Frage: Aktivkohle, C18-Phasen, Silicagel, Glasfaserfilter. Zur Erfassung und Stabilisierung von reaktiven Stoffen können imprägnierte Trägerphasen zur Chemisorption eingesetzt werden (zum Beispiel 2,4-Dinitrophenylhydrazin zur Erfassung von Aldehyden).

Diese Prüftechnik kann beispielsweise auf Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe und auf Biozide angewandt werden, unter Einsatz der Chemisorption auch auf Aldehyde, Acrylate, Isocyanate und aromatische Amine.

4.2.3 Anorganische Stoffe (Säuren, Laugen)

Als Sammelmedien für wasserlösliche Säuren und Laugen wird in der Regel Wasser verwendet. Für diese Stoffe läßt sich der Nachweis in der Regel durch eine kontinuierliche Messung des pH-Werts oder der elektrischen Leitfähigkeit des Sammelmediums Wasser führen.

4.2.4 Kalibrierung der Meßmethode

Damit die Meßmethode korrekte Werte liefert, ist eine Kalibrierung erforderlich. Bei diskontinuierlichen Analysen kann dies nach dem Stand der Analysetechnik erfolgen und sollte keine Pro-

bleme bereiten. Bei kontinuierlichen Detektionstechniken weicht die Kalibriertechnik von der normalen Laborpraxis ab. Dies wird im folgenden anhand der Messung stabiler organischer Stoffe (Lösemittel) mittels Flammenionisationsdetektor beispielhaft erläutert.

Anders als bei den üblichen (zumeist gaschromatografischen) Analysen ist nicht die Konzentration einer Luftprobe zu bestimmen, sondern vielmehr ein Massenstrom durch die Handschuhmembran, der von dem vorbei fließenden Luftstrom aufgenommen und verdünnt wird.

Für die Kalibrierung des Detektors wird ein Prüfgas mit einer definierten Menge eines Standards (beispielsweise Spuren von Toluol) so dosiert, daß sich im Luftstrom genau die Verdünnung einstellt, die einer Permeation von $1 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{min})$ entspricht. Die Signalintensität wird dann dem Massenstrom zugeordnet. Für die Kalibrierung der anderen Bestandteile des Gemisches erhält man experimentell die relativen Kalibrierfaktoren (im Fachjargon: die relativen Responsefaktoren, RRF), indem für diese Stoffe das relative Ansprechverhalten des Detektors im Vergleich zu dem Standard ermittelt wird.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit und zur Kalibrierung des Gesamtsystems kann die Sammelseite der Prü fzelle mit einer Aluminiumfolie oder mit einem Handschuhausschnitt abgedichtet werden. Ein Prüfgas wird in diesem Fall durch die Prü fzelle hindurch zum Detektor geführt. Bei Bedarf wird das Prüfgas vor dem Eintritt in die Prü fzelle unter Einsatz eines Mischgefäßes verdünnt.

Eine aufwendigere, aber präzisere Methode zur Bestimmung der Empfindlichkeit und zur Kalibrierung des Gesamtsystems besteht in der Dosierung der jeweiligen Prüfchemikalie mit einer motorbetriebenen Spritze in die abgesperrte, mit Luft gespülte Sammelkammer der Prü fzelle²⁷. Das Signal wird dann mit dem Signal eines Toluol-Prüfgases verglichen und der relative Responsefaktor ermittelt.

Bei der Prüfung von Stoffgemischen müßte streng genommen nach dem Durchbruch eine differenzierende Analyse erfolgen, um die Kalibrierung mit dem zuerst durchgebrochenen Stoff oder Stoffgemisch durchzuführen. Hodgson³⁶ konnte für eine vergleichbare Anwendung (Abluft von Klimakammern zur Emissionsprüfung) zeigen, daß sich die Ergebnisse je nach Meßtechnik und Kalibriermethode um weit mehr als 50 % unterscheiden können. In zwei Fällen wirkt sich dies nicht wesentlich auf die Durchbruchzeit aus: Wenn die Permeationsgeschwindigkeit kurz nach dem beginnenden Durchbruch steil ansteigt, oder wenn die relativen Responsefaktoren aller Bestandteile des Gemisches ähnlich sind. In allen anderen Fällen ist eine differenzierende Analyse für eine genaue Bestimmung der Durchbruchzeit von Bedeutung - in der Praxis wird allerdings aus Kostengründen in der Regel auf diesen Aufwand verzichtet.

4.3 Handschuhmaterial

4.3.1 Übliche Werkstoffe

Tab. 2: Werkstoffe für Chemikalienschutzhandschuhe

Kürzel	Polymertyp
NR	Naturlatex (cis-Polyisopren)
CR	Chloroprenlatex (Poly-2-chlorbutadien)
NBR	Nitrillatex (Acrylnitril-/1,3-Butadien-Copolymere und carboxylierte Terpolymere)
Butyl	Butylkautschuk (Polyisobutylen-/Polyisopren-Copolymere) und Brombutylkautschuk
FPM, FKM	Fluorkautschuk (fluorierte Co-, Ter- und Quattropolymere)
PVC, Vinyl	Polyvinylchlorid
PVA	Polyvinylalkohol
Speziallamine	z.B. 4H (Polyethylen/Polyvinylalkohol/Polyethylen) oder Barrier

Viele Handschuhe enthalten sowohl Naturlatex- wie auch Speziallatexschichten, sind also nicht eindeutig den oben genannten Kategorien zuzuordnen.

Häufig anzutreffen sind trikotierte Handschuhe, deren Textilgewebe mit NR, NBR oder PVC beschichtet sind. Bei groben Arbeiten und bei Arbeiten im Freien werden diese Handschuhe aufgrund der angenehmeren Trageeigenschaften besser von den Beschäftigten akzeptiert als Handschuhe, die nur aus Gummi oder Kunststoff bestehen. Der chemische Schutz dieser Handschuhe ist jedoch begrenzt (vgl. Kap. 6.2.2).

4.3.2 Stärke und Aufbau des Handschuhs

Bei geringer Schichtstärke sinkt die Durchbruchzeit. In der Praxis ist die Durchbruchzeit häufig proportional zum Quadrat der Materialstärke¹¹, es treten aber auch lineare und komplexere Zusammenhänge auf²⁹ - jedoch nur bei einem Vergleich gleichartiger Materialien.

Viele Chemikalienschutzhandschuhe sind dagegen Lamine aus unterschiedlichen Werkstoffen. Wenn ein Nitrillatex-Handschuh doppelt so dick ist wie ein anderes Nitrillatex-Handschuh-

fabrikat, dann heißt das nicht unbedingt, daß auch die Nitrillatex-Schicht doppelt so stark ist. Die größere Materialstärke kann auch auf einer Naturlatex-Beimischung beruhen.

Der Beitrag der einzelnen Schichten zur Barrierewirkung kann in der Regel nicht rechnerisch vorhergesagt werden, da sich neben der Diffusion durch die einzelnen Schichten auch Adsorptions- und Desorptionseffekte sowie Phasengrenzeffekte bei Laminaten auf die Durchbruchzeit auswirken³⁷.

Vor diesem Hintergrund ist es nachvollziehbar, daß in der Literatur keine einheitliche Beschreibung des Einflusses der Schichtstärke auf die Durchbruchzeit zu finden ist.

Für die Prüfergebnisse ist es von großer Bedeutung, an welcher Stelle des Handschuhs der Prüfling entnommen wird, da sich die Schichtdicke an Fingern, Handschuhinnenfläche und Handschuhrücken bei einigen Handschuhen erheblich unterscheidet. Berardinelli ermittelte für einen speziellen Chloropren-Handschuh die doppelte Durchbruchzeit an den Fingern im Vergleich zu Handschuhinnenfläche und Handschuhrücken²⁶.

Sowohl eine Profilierung des Handschuhs (häufig auf der Handinnenseite und an den Fingerspitzen anzutreffen) wie auch eine Trikotierung führen zu besonders großen Schwankungen der Prüfergebnisse innerhalb einer Charge. Dies trifft ebenfalls auf Schweißnähte zu, soweit vorhanden.

4.3.3 Variation der Durchbruchzeit innerhalb eines Fabrikats

Voruntersuchungen im Rahmen dieses Projekts zeigten, daß die Durchbruchzeiten realer Handschuhe des gleichen Fabrikats eine erhebliche Streuung aufweisen können (vgl. Kap. 5.3). Ursachen für inhomogene Barriereigenschaften können sein:

- unterschiedliche Stärken der verschiedenen Schichten beim Aufbau eines Handschuhs im Tauchverfahren,
- wechselnde Zusammensetzungen der eingesetzten Roh- und Zuschlagstoffe,
- Prozeßschwankungen bei der Produktion.

Diese Faktoren können mit einem entsprechenden Aufwand zur Qualitätssicherung unter Kontrolle gehalten werden. Die Anstrengungen der verschiedenen Hersteller von Schutzhandschuhen im Markt können in der Praxis sehr unterschiedlich sein. Es gibt keine quantitativen Anforderungen an die Homogenität der Durchbruchzeiten.

Perkins fand heraus, daß die Durchbruchzeiten innerhalb einer Charge und besonders zwischen mehreren Chargen um 25 bis 50 % und mehr schwanken können³⁸. Ein Handschuhhersteller verweist darauf, daß die Homogenität des Schichtaufbaus und der Schichtstärke bei den verschiedenen Tauchverfahren sehr unterschiedlich ausfallen kann. Bei Verwendung einer hochwertigen Ausrüstung könne man homogene Handschuhchargen herstellen. Besonders einheitliche Eigenschaften der Handschuhe könne man aber im Spritzgußverfahren erhalten³⁹.

Bei der Herstellung von trikotierten Handschuhen (also mit textiler Innenseite) wird ein textiler Rohling zur Beschichtung in Polymerlösungen getaucht. Einige Fasern ragen besonders weit in die Beschichtung hinein. Diese Stellen bestimmen den Durchbruch, da dort die wirksame

Schichtdicke des Polymers am geringsten ist⁴⁰. Neuere Entwicklungen lösen diese Schwachstelle durch eine Vorbehandlung des textilen Rohlings oder durch eine spezielle Art der Beschichtung.

4.3.4 Zur Vergleichbarkeit verschiedener Werkstoffe gleichen Typs

Die Durchbruchzeiten von Handschuhen gleichen Typs (z.B. Latex oder Nitrillatex), aber von verschiedenen Herstellern, können sehr unterschiedlich sein - auch bei vergleichbarer Membranstärke. Die Durchbruchzeiten können sich durchaus um den Faktor 2 bis 3 unterscheiden (vgl. die Kap. 5.3, 6.2.1 und 6.2.5), Mickelsen⁴¹ fand sogar Unterschiede bis zum Faktor 10. Folgende Ursachen kommen dafür in Frage:

- Einsatz unterschiedlicher Rohstoffe,
- Einsatz unterschiedlicher Mischungen,
- Einsatz unterschiedlicher Vulkanisationsverfahren,
- Unterschiedliche Anteile der verschiedenen Schichten im Handschuh.

Eine Prüfung kann sich deshalb sinnvollerweise nur auf ein geprüftes Handschuhfabrikat beziehen, nicht pauschal auf einen Polymertyp. Aus diesem Grunde haben Tabellen und Datenbanken, in denen die Eignung von Schutzhandschuh-Material (wie Latex, Chloropren usw.) ohne Bezugnahme auf konkrete Handschuhfabrikate beurteilt wird, nur eine sehr begrenzte Aussagekraft für die Auswahl geeigneter Handschuhe.

4.3.5 Mechanische oder thermische Belastung

Bei einer erheblichen mechanischen oder thermischen Beanspruchung der Handschuhe kann sich die innere Struktur der Handschuhmembran und dadurch die Barrierewirkung verändern. Das Ausmaß und die Auswirkungen einer mechanischen oder thermischen Belastung von Handschuhen lassen sich mit den Prüfmethoden ermitteln, die in den Prüfnormen DIN EN 388 und 407 beschrieben sind⁴².

4.3.6 Alterung

Durch Reaktionen von Bestandteilen der Handschuhmembran mit dem Luftsauerstoff kann sich - insbesondere bei Sonneneinstrahlung - die molekulare Struktur und damit die Barrierewirkung verändern. Zusätzlich können gealterte Handschuhe spröde und durchlässig für Flüssigkeiten werden (im Sinne der Penetration, vgl. Kap. 2.3). Schutzhandschuhe sollten deshalb kühl und trocken gelagert und dürfen nicht unnötig lange dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden. Wenn der Hersteller ein Verfallsdatum angegeben hat, sollte nach dessen Ablauf nicht mehr von einer effektiven Barrierewirkung des Handschuhs ausgegangen werden.

4.4 Die effektive Handschuhtemperatur

Stichprobenartig wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens mit einem frisch geeichten elektronischen Fieberthermometer ermittelt, welche Temperatur sich bei fünf Personen im Inneren zweier Industriegeschütze bei gelegentlichen Handbewegungen einstellt:

Tab. 3: Tragetemperatur im Inneren von Schutzhandschuhen

Person	Geschlecht	Chloroprenhandschuh	Nitrilhandschuh
1	w	32,8 °C	32,6 °C
2	w	34,0 °C	34,2 °C
3	m	35,9 °C	36,2 °C
4	m	32,3 °C	32,4 °C
5	m	36,1 °C	36,0 °C
Raumluft: 21 °C			

Der Entwurf der ISO 6529 für Schutzkleidung²⁷ enthält folgenden Hinweis:

Beispielsweise kann die Temperatur auf der Haut 35 °C betragen und einige Schutzkleidungen, besonders Handschuhe, können in engem Kontakt mit der Haut sein.
(prEN ISO 6529, Anmerkung 6 zu Nr. 8.2.2)

Nach Literaturangaben²⁹ und nach den Prüfergebnissen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens (vgl. Kap. 5.4.4 und 6.3.2) bewirkt der Wechsel von 23 °C (Prüftemperatur nach DIN EN 374-3) zu 35 °C eine Verkürzung der Durchbruchzeit. Der Umrechnungsfaktor ist - je nach Studie und Prüfmaterial - sehr unterschiedlich.

Bei der Überarbeitung der EN 374-3 ist vorgesehen, die Prüfung bei 23 °C beizubehalten und nicht auf 35 °C festzusetzen (Stand: Oktober 1999).

Für die Prüfungen unter Praxisbedingungen im Rahmen dieses Projekts wurde die Sammelseite der Prü fzelle auf 35 °C temperiert, während die Temperatur der Außenseite 23 °C betrug. Damit sollte das Temperaturgefälle im Handschuh nachgestellt werden, das sich in vielen Fällen in der Praxis einstellt.

4.5 Dehnung des Handschuhs

Bei Handbewegungen, wie z.B. beim Greifen, können im Knöchelbereich Dehnungen von 50 % - 100 % auftreten⁴³ - zumindest bei gut sitzenden, eng anliegenden und sehr flexiblen Handschuhen. Eine mechanische Dehnung des Handschuhs während der Benutzung bewirkt, daß eine dünnere Membran als im Ruhezustand vorliegt.

Nach Angabe mehrerer Autoren verändert sich die Durchbruchzeit ungefähr proportional zum Quadrat der Schichtstärke. Bei Thermoplasten ist zusätzlich eine Veränderung der Schutzwirkung durch eine Streckkristallisation des Materials nach einer mechanischen Dehnung denkbar.

Erste Vorversuche durch Leicher²³ und Engler/Heudorfer²² ergaben erwartungsgemäß eine mindestens um den Faktor 2 reduzierte Durchbruchzeit bei einer Dehnung um 50 % - allerdings bei sehr kurzen Durchbruchzeiten von 2 bis 5 Minuten, die in der Praxis ohnehin zur Ablehnung der geprüften Handschuhe geführt hätte.

Eine ständige Dehnung des Handschuhs entspricht nicht der Praxis. Real werden die Handschuhe im (meistens unregelmäßigen) Wechsel gedehnt und entspannt. Eine Permeationsprüfung mit simulierten Handbewegungen ergab eine Verkürzung der Durchbruchzeit um 20 bis 40 %⁴⁴. Eine Permeationsprüfung unter einer Intervalldehnung mit der Franz-Diffusionszelle ergab für PVC eine Verkürzung der Durchbruchzeit um 20 %, für Latex dagegen eine Verlängerung der Durchbruchzeit um 50 bis 100 %⁴⁵. Leicher⁴⁶ entwickelte eine Prüfzelle, mit der die Dehnung des Handschuhs im Wechsel mit einer Entspannung geprüft werden kann.

Für den Anwender von elastomeren Handschuhen liefert die Bestimmung der Durchbruchzeit bei ständiger Dehnung sichere Werte. Da bei Elastomeren die Verjüngung der Schichtstärke der dominierende Effekt bei einer Dehnung des Materials ist, kann die Durchbruchzeit mit zwischenzeitlichen Entspannungszeiten nur länger sein als bei einer Dauerdehnung.

Dies gilt allerdings nicht immer für Thermoplaste (z.B. PVC), da eine ständige Dehnung und Entspannung derartiger Materialien in Verbindung mit einer chemischen Belastung zu irreversiblen Veränderungen der Membranstruktur führen kann.

Für unflexible und für trikotverstärkte Handschuhe sind Dehnungsversuche weder anwendbar noch praxisrelevant.

Die europäischen Normungsgremien arbeiten derzeit nicht an einer Berücksichtigung der Längendehnung in der EN 374-3, da die Permeationsprüfung nicht zur Beurteilung der realen Schutzzeit dienen soll, sondern ausschließlich der vergleichenden Bewertung von Handschuhmaterialien (vgl. Kap. 3.3).

4.6 Expositionsdauer und expositionsfreie Zeiten

4.6.1 Kurzzeitige und gelegentliche Exposition

Häufig stehen Schutzhandschuhe nicht während der gesamten Tragezeit im Kontakt mit einem Gefahrstoff, sondern nur durch

- gelegentliche Spritzer,
- eine Belastung nur über begrenzte Zeiträume,
 - zum Beispiel nur einmal am Tag
 - oder in regelmäßigen oder unregelmäßigen Intervallen mehrmals am Tag.

Wenn kein Gefahrstoff mehr auf dem Handschuh aufliegt, diffundiert ein Teil der eingedrungenen Chemikalien weiter zur Innenseite, ein anderer Teil dagegen diffundiert zurück zur Außenseite und entweicht dort durch Verdampfung oder durch Abwischen. Je flüchtiger die Prüfchemikalie ist, desto mehr verlängert sich die Durchbruchzeit bei nur gelegentlicher Belastung im Vergleich zu einer Dauerbelastung⁴⁷.

Aber auch sehr flüchtige Stoffe können zum Durchbruch durch einen Handschuh führen. Sogar gesättigte Lösemitteldämpfe permeieren durch Handschuhe hindurch. Dabei ermittelten Man et al. bei 25 °C eine Durchbruchzeit für gesättigte Dämpfe, die um den Faktor 1½ bis 4 größer war als bei einer Belastung durch das flüssige Lösemittel. Bei 0 °C wurde kein Durchbruch gesättigter Lösemitteldämpfe durch zwei geprüfte Handschuhtypen festgestellt⁴⁷.

Der Entwurf der ISO 6529 für Schutzkleidung²⁷ empfiehlt für Prüfungen bei diskontinuierlichem Kontakt drei Verfahren, bei mindestens vierstündiger Gesamtdauer der Prüfung:

Tab. 4: Kontakt- und Ruhezeiten bei Intervallbelastung (ISO/DIS 6529, Nr. 8.5)

Verfahren	Kontaktzeit (min)	Reinigungs-/ Ruhezeit (min)	Zyklenanzahl
C1	1	10	10
C2	5	10	7
C3	15	60	3

Packham⁴⁸ berichtete von einer Anwendung mit einer vierstündigen Exposition gegenüber Trichlorethen, für die zunächst ein Fluorkautschuk-Handschuh erforderlich schien, der 50 £ pro Paar kostet. Bei einer genaueren Untersuchung stellte sich heraus, daß der Handschuh nur gelegentlich geringen Stoffmengen ausgesetzt war, so daß die Verwendung dünner Nitrilhandschuhe für 2,50 £ pro Paar einen ausreichenden Schutz bot. Allerdings müssen diese Handschuhe nach einer tatsächlichen Benetzung umgehend ausgezogen und durch neue Handschuhe ersetzt werden. Ob dies in der Praxis durchsetzbar ist, hängt sehr stark von dem jeweiligen Unternehmen ab.

4.6.2 Wiederverwendung benutzter Handschuhe an Folgetagen

Auch ohne Durchbruch kann nach Belastung durch einen Gefahrstoff eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften und damit der Gebrauchstauglichkeit eines Handschuhs durch Degradation (Zerstörung) auftreten. Deshalb ist es wichtig, daß Schutzhandschuhe nach jeder Prüfung (und ebenfalls nach jeder Benutzung) visuell auf Anzeichen einer Degradation geprüft werden.

Wenn ein Handschuh für einen Arbeitstag oder auch nur für einen begrenzten Zeitraum Schutz bietet, muß dies nicht auch für den folgenden Tag gelten, da nach einer Exposition Teile des Gefahrstoffs in die äußeren Schichten des Handschuhs eindringen und deren Barriereigenschaften verändern können. Ohne eine erneute Prüfung ist ungewiß, ob sich dadurch die Schutzwirkung an Folgetagen verändert. Bei einer Untersuchung von Forsberg⁴⁹ zeigten sich sowohl identische wie auch unterschiedliche Durchbruchzeiten am Folgetag nach einer Belastung am Tage und einer Ablüftung über Nacht.

Die Prüfungen gemäß DIN EN 374-3 sagen nichts darüber aus, ob Schutzhandschuhe nach einer chemischen Belastung am Folgetag erneut verwendet können und dabei immer noch einen ausreichenden Schutz bieten. Ein Handschuhhersteller führt die Permeationsprüfungen bis zu 90 Tage lang durch, falls bis dahin kein Durchbruch auftritt, um die Langzeitstabilität der Handschuhe zu ermitteln³⁹.

4.7 Exposition einer Teilfläche

Wenn nur kleine Flächenanteile belastet sind, breiten sich die Chemikalien punktförmig in die umliegenden, unbelasteten Bereiche aus und es steht an der Außenseite eine geringere Konzentration des Gefahrstoffs für die Durchdringung des Handschuhs zur Verfügung. Dies führt zu einer Verdünnung des Anteils der Chemikalien, der zur Innenseite hin diffundiert, und damit tendenziell zu einer längeren Durchbruchzeit.

4.8 Die Permeation von Stoffgemischen

4.8.1 Gemische allgemein

Rheker²⁴ konnte zeigen, daß bei einer kombinierten Betrachtung aller Einzelstoffe eines Produkts nur sehr teure Schutzhandschuhe geeignet erschienen, während sich bei einer Prüfung des Produkts selber auch ein kostengünstiger Handschuh anbot.

Viele Hersteller von Schutzhandschuhen liefern Tabellen mit Durchbruchzeiten oder mit Leistungsstufen für eine Reihe von Chemikalien. In der Regel werden aber nur reine Einzelstoffe geprüft und keine Gemische. Arbeitsstoffe sind dagegen fast immer chemische Stoffgemische.

Aus den Durchbruchzeiten der Bestandteile eines Gemisches läßt sich die Durchbruchzeit des Gemisches in der Regel nicht abschätzen^{29,50}. Zu unterschiedlich sind die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Stoffen und dem Handschuhmaterial. Sowohl die Polarität der beteiligten Moleküle wie auch deren Größe und der räumliche Aufbau der Molekülstränge im Handschuh wirken sich auf die Barrierewirkung des Handschuhs aus.

Die Durchbruchzeit eines nicht geprüften Stoffgemisches kann man deshalb nur durch eine Nachfrage beim Hersteller oder durch eine eigene Prüfung erfahren. Einige Hersteller bieten solche Prüfungen als Service an. Gegen Kostenerstattung ermitteln auch unabhängige Prüfinstitute die Durchbruchzeit eines Produkts durch Schutzhandschuhe.

In einzelnen Fällen müssen neben den Hauptbestandteilen eines Gemisches auch die sogenannten Additive berücksichtigt werden. Häufig werden Löslichkeitsvermittler (Emulgatoren, Dispergatoren) hinzugefügt, um an sich nicht ineinander Lösliches zusammen zu bringen, oder um ein Gemisch zu homogenisieren. Ferner werden beispielsweise Alterungsschutzmittel und Antioxidantien hinzugegeben. Diese Additivierung stellt im übrigen auch einen wesentlichen Teil des "Know How" des jeweiligen Herstellers dar.

Die Konzentration all dieser Additive ist so niedrig, daß die betreffenden Chemikalien weder im Sicherheitsdatenblatt noch im technischen Merkblatt ausgewiesen werden müssen. Dennoch können gerade Emulgatoren und Dispergatoren das Löslichkeitsverhalten und damit auch das Permeationsverhalten wesentlich beeinflussen und zu vollkommen veränderten Durchbruchzeiten führen. Alterungsschutzmittel und Antioxidantien beeinflussen ggf. die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffs. Er kann beispielsweise ohne diese Zusätze leichter verspröden³⁷.

4.8.2 Verdünnte Lösungen

Für Pestizide wurde festgestellt, daß die Lösemittel dieser Produkte immer vor dem Wirkstoff oder gleichzeitig durchbrechen. Da die Lösemittel leichter zu messen sind, werden die Durchbruchzeiten von Pestizid-Handschuhen anhand der Durchbruchzeiten der beteiligten Lösemittel beurteilt^{51,52,53}.

5. Entwicklung einer angepaßten Prüftechnik

5.1 Vorgehensweise

Vor dem Hintergrund der in Kap. 4 zusammengefaßten Erkenntnisse wurde im Rahmen der vorliegenden Studie eine Anpassung der Prüftechnik an realitätsnahe Bedingungen vorgenommen.

In Vorarbeiten wurde zunächst die Streuung der Meßergebnisse untersucht. Vor der Entwicklung einer angepaßten Prüfmethodik (vgl. Kap. 5.5) wurde die vorhandene Prüftechnik der beteiligten Prüflaboratorien verglichen und aufeinander abgestimmt (vgl. Kap. 5.3).

Anschließend wurde ermittelt, wie stark sich verschiedene Einflußfaktoren auf die Durchbruchzeit auswirken. Auf dieser Basis wurde entschieden, welche der Faktoren auf welche Weise bereits bei der Durchführung der Prüfungen zu simulieren sind, welche Einflüsse erst bei der Bewertung der Prüfergebnisse berücksichtigt werden sollen, und welche Faktoren keinen signifikanten Einfluß auf die Durchbruchzeit haben.

Die Arbeiten beschränkten sich im Rahmen der vorliegenden Studie auf flüchtige organische Stoffe, die mit Luft als Sammelmedium und mit einem Flammenionisationsdetektor geprüft werden können. Zu einer Übertragung auf andere Prüfchemikalien wird in Kap. 7.4.1 Stellung genommen.

5.2 Beteiligte Prüflaboratorien

- Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE
- Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA)
- Betriebslabor der Kächele-Cama Latex GmbH (KCL)

5.3 Abstimmung der Prüfmethodik

5.3.1 Literaturdaten über Ringversuche

Bei Ringversuchen prüfen mehrere Prüflaboratorien das gleiche Material und vergleichen hinterher ihre Ergebnisse. Solche Ringversuche werden bei Luftmessungen als Leistungsnachweis für akkreditierte Institute eingesetzt. Über Ringversuche zu Permeationsprüfungen für Chemikalienschutzhandschuhe sind nur wenige Literaturdaten verfügbar. Für ein heute nicht mehr erhältliches Neoprenmuster (Polymertyp: Chloropren) mit 0,41 mm Stärke gibt die DIN EN 374-3⁶ für Aceton eine Durchbruchzeit von durchschnittlich 13,12 Minuten und folgende Streuung (Standardabweichung) der Prüfergebnisse an:

- 0,72 Minuten ($\pm 6\%$) innerhalb eines Laboratoriums
- 3,04 Minuten ($\pm 23\%$) zwischen verschiedenen Laboratorien.

Sowohl die Prüfnorm ASTM F739²⁸ als auch die skandinavische Prüforganisation Nordtest⁵⁴ berichten über Ringversuche. Bei beiden Ringversuchen ergaben sich Standardabweichungen der Prüfergebnisse von

- \pm 5-30 % innerhalb eines Laboratoriums
- \pm 25-50 % zwischen verschiedenen Laboratorien.

Vor allem bei längeren Durchbruchzeiten ergaben sich dabei größere prozentuale Streuungen der Ergebnisse.

Alle veröffentlichten Ringversuche wurden mit relativ einfach zu messenden flüchtigen Löse-
mitteln durchgeführt. Eine noch größere Streuung der Ergebnisse ist zu erwarten, wenn kompli-
ziertere Meßtechniken zum Einsatz kommen, die eine größere Anzahl möglicher Fehlerquellen
enthalten. Derartige Untersuchungen liegen jedoch bislang nicht vor.

5.3.2 Vergleichsmessungen an realen Handschuhen

Zunächst wurde ermittelt, wie reproduzierbar die Durchbruchzeiten gemäß DIN EN 374-3 für Ethanol durch einen Nitrilhandschuh und für iso-Octan durch einen Chloroprenhandschuh durch die beteiligten Laboratorien ermittelt werden konnten. Daran beteiligten sich das Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE, das Prüflabor für Chemikalie nschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) sowie das Betriebslabor der Kächele-Cama Latex GmbH (KCL), siehe Tab. 5 und Tab. 6.

Tab. 5: Vergleichsmessung: Nitrilhandschuh / Ethanol
Durchbruchzeit in Minuten

	Labor 1	Labor 2	Labor 3	alle 3 Labors
Prüfung 1	139	276	177	
Prüfung 2	253	258	165	
Prüfung 3	196	261	180	
Mittelwert	196	265	174	212
relative Standardabweichung \pm	29 %	4 %	5 %	24 %

Tab. 6: Vergleichsmessung: Chloroprenhandschuh / iso-Octan
Durchbruchzeit in Minuten

	Labor 1	Labor 2	Labor 3	alle 3 Labors
Prüfung 1	112	84	120	
Prüfung 2	85	91	157	
Prüfung 3	109	93	157	
Mittelwert	102	89	145	112
relative Standardabweichung \pm	15 %	5 %	15 %	25 %

Die Streuung der Ergebnisse lag in der gleichen Größenordnung, wie sie bei den amerikanischen und den skandinavischen Ringversuchen erreicht worden war. Bei einer Streuung der Ergebnisse von $\pm 25\%$ war jedoch zu befürchten, daß bei den folgenden Prüfungen und Vergleichen eventuelle Zusammenhänge nicht erkannt würden, die sich nur in geringem Maße auf die Durchbruchzeit auswirken. Deshalb wurde versucht, mit einer dünnen Folie statt mit realen Handschuhen die Vergleichsmessung zu wiederholen. Die Materialstärke dieser Folie war sehr konstant. Damit sollte die vermutete Inhomogenität des Prüfmaterials als eine der möglichen Ursachen für die Streuung der Prüfergebnisse umgangen werden.

Für diese Prüfungen wurde eine Polyamidfolie verwendet, als Prüfchemikalie diente iso-Propanol (vgl. Tab. 7).

Tab. 7: Vergleichsmessung Polyamid / iso-Propanol
Durchbruchzeit in Minuten

	Labor 1	Labor 2	Labor 3	alle 3 Labors
Prüfung 1	340	290	280	
Prüfung 2	310	315	320	
Prüfung 3	348	285	300	
Mittelwert	333	297	300	310
relative Standardabweichung \pm	6 %	5 %	7 %	8 %

Die hier erzielte Übereinstimmung der Meßergebnisse wurde als ausreichend für den weiteren Fortgang der Arbeiten angesehen.

5.3.3 Kalibrierung der Meßsysteme für Einzelstoffe

Während der späteren Arbeiten ergaben sich teilweise erhebliche Abweichungen zwischen den Prüfergebnissen der beteiligten Institute. So wurde die Durchbruchzeit von Ethanol durch Latex in einem Labor zunächst nach 170 Minuten festgestellt. Nach einer präzisen Kalibrierung betrug die Durchbruchzeit dagegen 295 Minuten.

Bei der Aufklärung dieser Diskrepanzen stellte sich heraus, daß bei langsam ansteigenden Permeationskurven schon geringfügige Unterschiede der Kalibrierfaktoren zu signifikant unterschiedlichen Durchbruchzeiten führten. Ursache war in diesem Fall eine Abweichung der realen von der Soll-Konzentration eines zertifizierten Prüfgases. Normalerweise wird im Laborbetrieb von der Richtigkeit eines Prüfgas-Zertifikats ausgegangen, zumal das Zertifikat einen erheblichen Teil der Kosten für das Prüfgas bestimmt. Deshalb sei hier auf diese Problematik hingewiesen. Es wird dringend empfohlen, alle Prüfgase - auch solche mit Zertifikat - vor dem Gebrauch einer Gegenanalyse zu unterziehen.

Üblicherweise wird das System zur Permeationsprüfung laufend mit einem Prüfgas kalibriert. Viele Prüflaboratorien verzichten im Routinebetrieb auf eine stoffspezifische Kalibrierung am FID, da sich die relativen Responsefaktoren der organischen Lösemittel (mit Ausnahme der Halogenkohlenwasserstoffe) höchstens um den Faktor 2 unterscheiden. Deshalb wurde in den Prüflaboratorien von MILJÖ-CHEMIE und von KCL (bei den Prüfungen im Kapitel 5.3.2) sowie im Prüflaboratorium des BIA (bei den Prüfungen in den Kapiteln 6.2.4 und 6.2.5) ein Vergleich angestellt, wie groß der Unterschied der Durchbruchzeiten mit Toluol-Kalibrierung und mit stoffspezifischer Kalibrierung ist (vgl. Tab. 8).

Tab. 8: Toluol-Eichung und produktspezifische Eichung am FID

Faktor: Umrechnungsfaktor von der Durchbruchzeit bei stoffspezifischer Kalibrierung auf die Durchbruchzeit bei Kalibrierung als Toluol-Äquivalent

Handschuhmaterial	Prüfchemikalie	Faktor
Nitril	Ethanol	1,04
Chloropren	iso-Octan	1,03
Butyl	Butylacetat	1,02
Butyl	Aceton	1,03

Für keines der geprüften Systeme ergab sich ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Kalibriermethoden. Allerdings darf dieser Befund nicht ungeprüft auf Stoffe mit langsam ansteigenden Permeationsraten, aber auch nicht auf Stoffe mit wesentlich anderen Kalibrierfaktoren übertragen werden (z.B. auf Halogenkohlenwasserstoffe). Erfahrungsgemäß unterscheiden sich die Kalibrierfaktoren für andere Detektionssysteme als die Flammenionisation in erheblich größerem Ausmaß. Wenn nicht bekannt ist, wie stark sich die stoffspezifische Kalibrierung auf die Durchbruchzeit auswirkt, sollte eine präzise Kalibrierung durchgeführt werden.

5.3.4 Kalibrierung der Meßsysteme für Stoffgemische

So lange mit Reinstoffen umgegangen wird, ist eine stoffspezifische Kalibrierung in vielen Fällen zumutbar. Sobald Gemische geprüft werden, steigt der Aufwand für präzise Bestimmungen erheblich an.

Falls sich die Kalibrierfaktoren der Inhaltsstoffe eines Gemisches wesentlich voneinander unterscheiden, müßte zunächst festgestellt werden, welcher Stoff als erster durchbricht, um dann das Meßsignal für diesen Stoff zu kalibrieren. Unterbleibt diese Qualitätsmaßnahme, dann sind erhebliche Unsicherheiten des Ergebnisses nicht auszuschließen.

5.3.5 Referenzmaterial

Wenn eine Referenzfolie mit konstant gleichbleibenden Barriereeigenschaften zur Verfügung stünde, könnte diese Folie zur internen und zur externen Qualitätssicherung bei Permeationsprüfungen eingesetzt werden. Aufgrund der positiven Ergebnisse der Vergleichsmessung mit dem System Polyamid / iso-Propanol (vgl. Kap. 5.3.2) wurde im Labor von MILJÖ-CHEMIE die Homogenität der Polyamidfolie ermittelt. Diese Prüfungen wurden alle an Mustern aus einer Charge vorgenommen.

Tab. 9: Streuung der Durchbruchzeiten für Polyamid / iso-Propanol

Durchbruchzeit in Minuten					
278	334	310	320	319	305
332	371	308	356	325	262
261	291	248	254	271	
Mittelwert	303	relative Standardabweichung			12 %

Die Kächele-Cama Latex GmbH (KCL) legte dagegen Langzeitdaten über die Homogenität mehrerer Chargen des Produkts Butoject® vor (ein im Spritzgußverfahren hergestellter Butylhandschuh). Die Durchbruchzeiten wurden zur Qualitätskontrolle regelmäßig überprüft. Eine Auswertung über 18 Monate ergab folgende Verteilung:

- Durchbruchzeit für Toluol: Streuung zwischen 22 und 28 Minuten
- Durchbruchzeit für Ethylacetat: Streuung zwischen 180 und 200 Minuten

Wenn die absoluten Werte dieser Ergebnisse von anderen Prüflaboratorien reproduziert würden, könnte Butoject® aufgrund der dokumentierten Langzeitstabilität der Durchbruchzeiten als Referenzfolie zur Kalibrierung und zur Qualitätskontrolle von Permeationsprüfungen herangezogen werden.

5.3.6 Vorversuche über die Homogenität der Materialstärke von Handschuhen

Bei allen Arbeiten im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde die Bestimmung der Schichtstärke von Handschuhen gemäß ISO 4648 durchgeführt⁵⁵.

Zur Dokumentation der Homogenität der Materialstärke von Handschuhen wurden 10 Handschuhe aus Rückstellmustern im Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE zufällig ausgewählt und die Materialstärke an der Handschuhinnenfläche, am Handschuhrücken und an zwei Fingern bestimmt (vgl. Tab. 10 und Abb. 3).

Tab. 10: Streuung der Materialstärke bei 10 zufällig ausgewählten Handschuhen

Alle Ergebnisse in μm (Mittelwert aus 10 Messungen an jeweils 1 Muster) und in Prozent (einfache Standardabweichung) vgl. Abb. 3

Handschuh	Handschuhfläche	Handschuhrücken	2 Handschuhfinger	
Nr. 1	$\varnothing 817 \pm 3 \% *$	$\varnothing 663 \pm 1 \%$	$\varnothing 666 \pm 2 \%$	$\varnothing 672 \pm 3 \%$
Nr. 2	$\varnothing 823 \pm 1 \% *$	$\varnothing 750 \pm 2 \%$	$\varnothing 762 \pm 3 \%$	$\varnothing 720 \pm 2 \%$
Nr. 3	$\varnothing 606 \pm 2 \% *$	$\varnothing 464 \pm 3 \%$	$\varnothing 473 \pm 3 \%$	$\varnothing 469 \pm 4 \%$
Nr. 4	$\varnothing 636 \pm 3 \%$	$\varnothing 612 \pm 3 \%$	$\varnothing 721 \pm 5 \%$	$\varnothing 726 \pm 5 \%$
Nr. 5	$\varnothing 215 \pm 2 \%$	$\varnothing 209 \pm 2 \%$	$\varnothing 230 \pm 2 \%$	$\varnothing 221 \pm 3 \%$
Nr. 6	$\varnothing 212 \pm 4 \%$	$\varnothing 221 \pm 3 \%$	$\varnothing 230 \pm 1 \%$	$\varnothing 241 \pm 6 \%$
Nr. 7	$\varnothing 113 \pm 4 \%$	$\varnothing 127 \pm 4 \%$	$\varnothing 136 \pm 3 \%$	$\varnothing 133 \pm 3 \%$
Nr. 8	$\varnothing 103 \pm 6 \%$	$\varnothing 105 \pm 3 \%$	$\varnothing 121 \pm 5 \%$	$\varnothing 108 \pm 4 \%$
Nr. 9	$\varnothing 118 \pm 3 \%$	$\varnothing 119 \pm 7 \%$	$\varnothing 131 \pm 5 \%$	$\varnothing 131 \pm 8 \%$
Nr. 10	$\varnothing 95 \pm 6 \%$	$\varnothing 98 \pm 5 \%$	$\varnothing 121 \pm 8 \%$	$\varnothing 121 \pm 6 \%$

* : Die Handfläche wies ein Profil auf.

\varnothing : Mittelwert

Die Verteilung der Materialstärke innerhalb der 10 Handschuhe war uneinheitlich. Eine profilierte Handfläche lieferte relativ hohe Materialstärken - allerdings befanden sich zwischen den dickeren Stellen dünnere Täler oder Rillen, die mit der hier verwendeten Technik nicht erfaßt werden konnten.

Davon abgesehen, streute die Materialstärke innerhalb eines Handschuhs um 1 bis 22 % (bezogen auf den Handschuhrücken). Bei Messungen in eng begrenzten Bereichen (z.B. innerhalb einer Handschuhinnenfläche) betrug die Streuung (als relative Standardabweichung ausgedrückt) 1 bis 8 %.

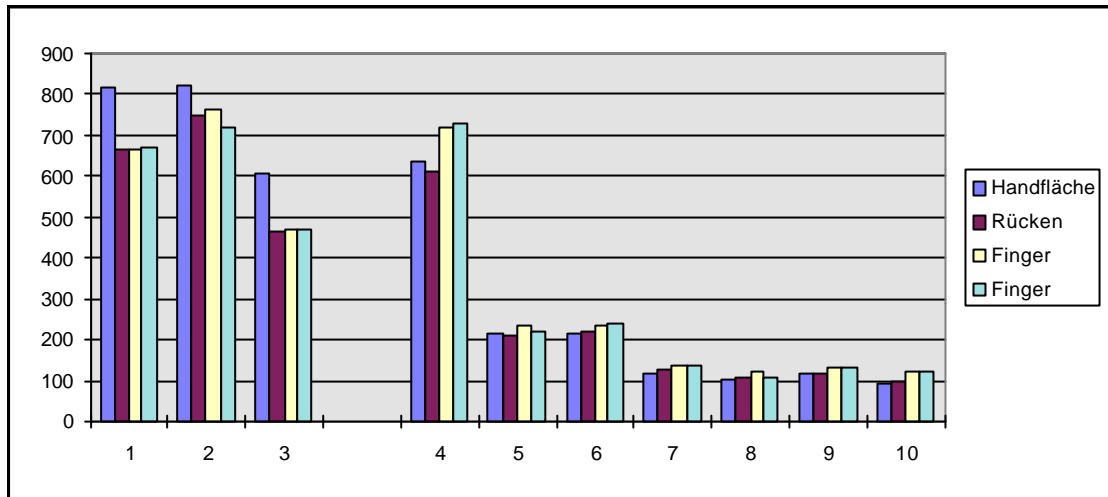


Abb. 3: Streuung der Materialstärke bei 10 zufällig ausgewählten Handschuhen
Alle Ergebnisse in µm bzw. in Prozent Standardabweichung
Handschuh 1 bis 3 mit profilierter Handfläche

Für diese zufällig ausgewählte Stichprobe wurde demnach eine relativ homogene Verteilung der Schichtstärken festgestellt. Die Bestimmung der Durchbruchzeit wird deshalb nicht wesentlich davon abhängen, an welcher Stelle des Handschuhs der Prüfling entnommen wird. Ohne weitere Untersuchungen sollte dieser Befund jedoch nur mit großer Vorsicht für allgemein gültige Schlußfolgerungen herangezogen werden.

5.3.7 Schlußfolgerungen für die Präzision von Durchbruchzeiten

Aus den Untersuchungsergebnissen, die in diesem Abschnitt dargestellt wurden, wird insgesamt deutlich: Ohne eine Abstimmung und Harmonisierung der Prüftechnik sind Unterschiede der Prüfergebnisse aus verschiedenen Prüflabors von mehr als 50 % nicht auszuschließen. Mit einer Harmonisierung der Prüftechnik läßt sich die Streuung der Prüfergebnisse dagegen deutlich senken - bei einem homogenen Prüfgut auf weniger als 10 %.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens konnten Prüfergebnisse für flüchtige organische Lösemittel von den beteiligten Prüflaboratorien mit einer guten Übereinstimmung der Durchbruchzeiten ermittelt werden.

5.4 Vorversuche über den Einfluß von Temperatur und Dehnung auf die Durchbruchzeit

In Vorversuchen wurde im Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) und im Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE ermittelt, wie stark sich die Durchbruchzeit im Vergleich zur Prüfung gemäß DIN EN 374-3 verändert, wenn bei der Prüfung die reale Handschuhtemperatur und eine realitätsnahe Dehnung der Handschuhfinger simuliert werden.

5.4.1 Realisierung der Innentemperatur 35 °C

In den Laboratorien von MILJÖ-CHEMIE und BIA wurden mehrere Techniken ausprobiert. Dabei wurde die Normprüfzelle gemäß DIN EN 374-3 verwendet, eine Membran eingespannt und die Sammelkammer mit Aluminiumfolie umwickelt. Die Innentemperatur der Sammelkammer wurde mit einem geeichten Thermometer kontinuierlich beobachtet.

In einem ersten Versuch wurde die Spülluft in einem Wasserbad erwärmt. Da jedoch auf diese Weise keine ausreichende Wärmezufuhr zustande kam, wurde in einem weiteren Versuch die nicht isolierte Sammelkammer mit einer UV-Lampe erwärmt. Der Vorteil dieser Technik ist die leichte Regelbarkeit der Wärmezufuhr. Es besteht aber das Risiko, das nicht nur -wie gewollt- die Sammelkammer erwärmt wird, sondern -ungewollt- auch die Prüfmembran der Strahlungswärme ausgesetzt wird. Die Sammelkammer wurde in einem dritten Versuch mit Heizdraht umwickelt. Diese Technik erwies sich als grundsätzlich geeignet. Aufgrund der unmittelbaren Nähe des elektrischen Heizdrahts zur Prüfzelle, die durchaus brennbare Lösemittel enthalten kann, wurde jedoch aus Sicherheitsgründen der elektrische Heizdraht wie folgt ersetzt.

Bei der schließlich ausgewählten Lösung erfolgte die Erwärmung der Sammelkammer mit einem Warmwasserschlauch, der um die Sammelkammer gewickelt wurde und bei einer Vorlauftemperatur von circa 60 °C eine Erwärmung der Sammelkammer auf 35 °C bewirken konnte. Der Nachteil einer trägen Regelung wurde zugunsten der Sicherheitsaspekte in Kauf genommen.

5.4.2 Realisierung der Dehnung

5.4.2.1 Real auftretende Dehnung von Handschuhen

In Trageversuchen wurde experimentell ermittelt, daß die **maximale Dehnung** gut sitzender Handschuhe im Bereich der Fingerknöchel und -gelenke beim Greifen auftritt. Sie betrug bei typischen Industriehandschuhen aus Chloropren und aus Nitrilkautschuk **20 bis 40 %**, überwiegend **als Längendehnung** parallel zu den Fingerknochen.

5.4.2.2 Wechseldehnung

Das Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) entwickelte auf der Basis der Normprüfzelle der DIN EN 374-3 eine neue Prüfzelle, die eine Flächendehnung ermöglichte. Dafür wurde die angelegte flüssige Prüfchemikalie mittels einer Kolbenpumpe und eines Luftpuffers herausgezogen, bis die gewünschte Dehnung erreicht war. Über ein Antriebsaggregat war es darüber hinaus möglich, im Wechsel eine Dehnung und eine Entspannung (Wechseldehnung) einzustellen.

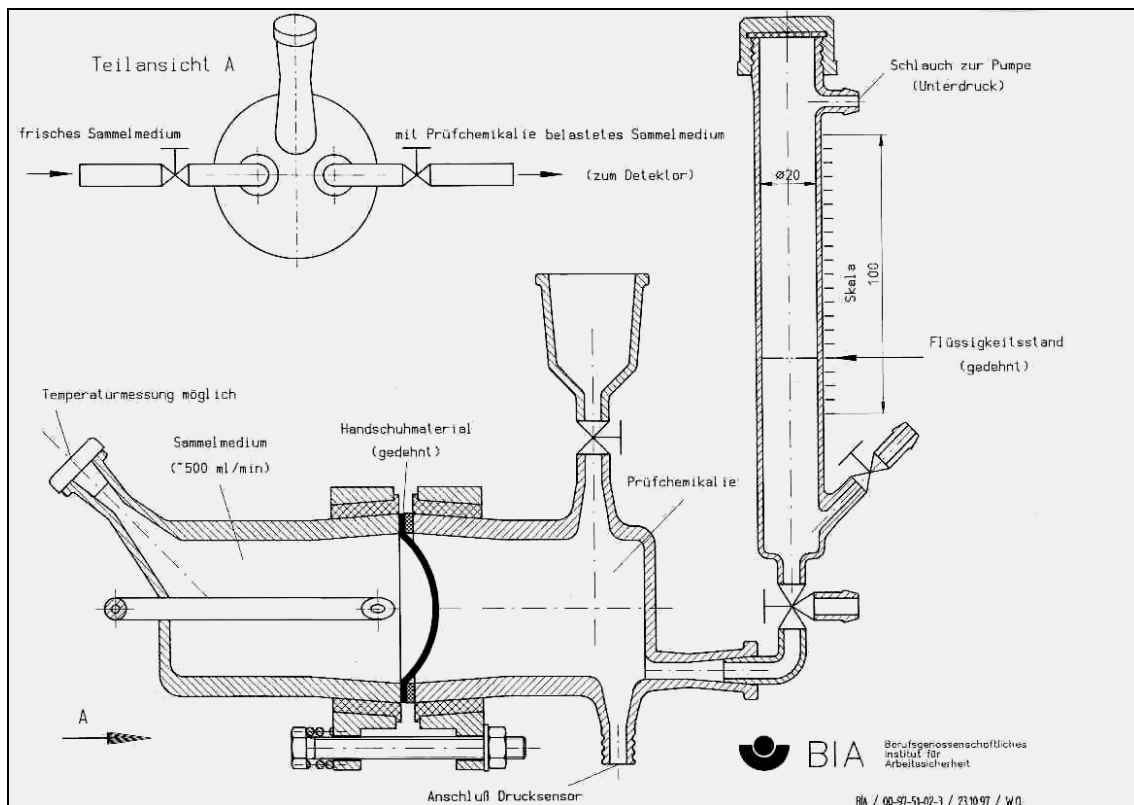


Abb. 4: Prüfapparatur des BIA für die flächige Wechseldehnung während der Permeationsprüfung (Zeichnung zur Verfügung gestellt vom BIA)

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, einen längeren Zeittakt einzustellen als 10 Sekunden Dehnung im Wechsel mit 10 Sekunden Entspannung. Es ist allerdings unwahrscheinlich, daß die Hand während eines Arbeitstages durchgängig so oft bewegt wird. Deshalb wurde der Einfluß der Wechselbewegung auf die Durchbruchzeit mit dieser Apparatur im Vergleich zum realen Anwendungsfall überschätzt.

Es war außerdem nicht möglich, entsprechend der maximalen Dehnung in der praktischen Anwendung (vgl. 5.4.2.1) eine Längendehnung zu simulieren. Für den gewünschten Wechsel zwischen Dehnung und Entspannung kam nur eine Flächendehnung in Frage. Dadurch wurde der Einfluß der Dehnung auf die Durchbruchzeit im Vergleich zum realen Anwendungsfall ebenfalls überschätzt.

5.4.2.3 Dauerdehnung

Im Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE wurde ein Spannrahmen konstruiert, der eine kontinuierliche Längendehnung durch manuelles Ziehen ermöglichte (vgl. Kap. 5.5). Die Längendehnung entspricht der maximalen Dehnung im Bereich der Fingerknöchel in der Praxis (vgl. 5.4.2.1). Eine Wechseldehnung jedoch, wie sie in der Praxis dominiert, konnte mit dem Spannrahmen nicht simuliert werden.

Der Spannrahmen bestand aus zwei Schienen und zwei feststellbaren Klemmbalken. Der Handschuhausschnitt wurde ohne Spannung montiert und der Abstand zwischen den Klemmbalken sowie die Materialstärke gemessen. Anschließend wurde die gewünschte Längendehnung durch manuelles Ziehen eingestellt und erneut die Materialstärke gemessen. Daraufhin wurde das gedehnte Muster in die Prü fzelle eingespannt.

5.4.3 Durchführung der Vorversuche

Die im folgenden dokumentierten Prüfungen mit Wechseldehnung wurden im Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) durchgeführt.

Die Prüfungen mit Dauerdehnung wurden teilweise als Flächendehnung im Labor des BIA durchgeführt und teilweise als Längendehnung im Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE.

Die Prüfergebnisse der folgenden Tabellen wurden in der Regel als Mittelwert der Durchbruchzeiten aus einer Dreifachbestimmung angegeben.

5.4.4 Ergebnisse der Vorversuche

5.4.4.1 Nitrilhandschuhe / Ethanol

Handschuh-Innentemperatur: 35 °C, alle Dehnungsprüfungen als Flächendehnung, Wechseldehnung: 10 Sekunden Dehnung, 10 Sekunden Entspannung.

Tab. 11: Einfluß der Dehnung auf die Durchbruchzeit (Nitrilhandschuh / Ethanol)
Durchbruchzeit in Minuten.

Temperatur	Dauerdehnung	Durchbruchzeit	Wechseldehnung	Durchbruchzeit
35 ° C	0 %	152	0 %	152
35 ° C	20 %	106	20 %	135
35 ° C	40 %	137	40 %	136

Ein geringfügiger Effekt der Dehnung ist feststellbar, der jedoch - insbesondere bei der Wechseldehnung - kaum von der üblichen Streuung der Meßwerte abweicht.

5.4.4.2 Chloroprenhandschuhe / iso-Octan

Handschuh-Innentemperatur: **35 °C**, alle Dehnungsprüfungen als Flächendehnung,
Wechseldehnung: 10 Sekunden Dehnung, 10 Sekunden Entspannung.

Tab. 12: Einfluß der Dehnung auf die Durchbruchzeit (Chloroprenhandschuh / iso-Octan)
Durchbruchzeit in Minuten.

Temperatur	Dauerdehnung	Durchbruchzeit	Wechseldehnung	Durchbruchzeit
35 ° C	0 %	155	0 %	155
35 ° C	20 %	140	20 %	134
35 ° C	40 %	118	40 %	143

Ein geringfügiger Effekt der Dehnung ist feststellbar, der jedoch - insbesondere bei der Wechseldehnung - kaum von der üblichen Streuung der Meßwerte abweicht.

5.4.4.3 PVC-Handschuhe / iso-Propanol

Alle Dehnungsprüfungen als Flächendehnung,
Wechseldehnung: 10 Sekunden Dehnung, 10 Sekunden Entspannung.

Tab. 13: Einfluß von Dehnung und Temperatur auf die Durchbruchzeit (PVC-Handschuh / iso-Propanol), Durchbruchzeit in Minuten.

Temperatur	Dauerdehnung	Durchbruchzeit	Wechseldehnung	Durchbruchzeit
23 °C	0 %	210	0 %	210
35 °C	0 %	153	0 %	153
35 °C	20 %	36	20 %	59

Dauer- und Wechseldehnung bewirken jeweils eine deutliche Verkürzung der Durchbruchzeit.

5.4.4.4 Naturlatexhandschuhe / Ethanol

Alle Dehnungsprüfungen als Flächendehnung (BIA) oder Längendehnung (MC),
Wechseldehnung: 10 Sekunden Dehnung, 10 Sekunden Entspannung.

Tab. 14: Einfluß von Dehnung und Temperatur auf die Durchbruchzeit (Naturlatexhandschuh / Ethanol), Durchbruchzeit in Minuten.

Temperatur	Dauerdehnung	Durchbruchzeit	Wechseldehnung	Durchbruchzeit
23 ° C	0 %	312 (BIA), 295 (MC)	0 %	312 (BIA), 295 (MC)
23 ° C	40 % Flächend.	126	40 % Flächend.	196
23 ° C	40 % Längend.	206	-	-
35 ° C	0 %	145	0 %	-
35 ° C	40 % Längend.	113	40 % Flächend.	-

- : nicht geprüft

Bei 35 °C ist ein geringfügiger Effekt der Dehnung auf die Durchbruchzeit feststellbar, der jedoch kaum von der üblichen Streuung der Meßwerte abweicht.

Bei 23 °C verkürzt sich die Durchbruchzeit bei einer Dauer-Flächendehnung erheblich, bei einer Dauer-Längendehnung und einer Wechsel-Flächendehnung in geringerem Maße.

5.4.4.5 Brombutylkautschukhandschuhe / 2-Butanon

Alle Dehnungsprüfungen als Flächendehnung (BIA) oder Längendehnung (MC),
Wechseldehnung: 10 Sekunden Dehnung, 10 Sekunden Entspannung.

Tab. 15: Einfluß von Dehnung und Temperatur auf die Durchbruchzeit (Brombutylkautschukhandschuh / 2-Butanon = MEK), Durchbruchzeit in Minuten.

Temperatur	Dauerdehnung	Durchbruchzeit	Wechseldehnung	Durchbruchzeit
23 ° C	0 %	96 (BIA) 91 (MC)	0 %	96 (BIA) 91 (MC)
23 ° C	40 % Flächend.	36	40 % Flächend.	62
23 ° C	40 % Längend.	82	-	-
35 ° C	0 %	57	0 %	-
35 ° C	40 % Längend.	49	40 % Flächend.	-

- : nicht geprüft

Bei 35 °C ist ein geringfügiger Effekt der Dehnung auf die Durchbruchzeit feststellbar, der jedoch kaum von der üblichen Streuung der Meßwerte abweicht.

Bei 23 °C verkürzt sich die Durchbruchzeit bei einer Dauer-Flächendehnung erheblich, bei einer Dauer-Längendehnung und einer Wechsel-Flächendehnung in geringerem Maße.

5.4.5 Schlußfolgerungen

Es ist nicht völlig auszuschließen, daß andere Handschuhe und andere Prüfchemikalien andere Ergebnisse liefern²⁰. Die vorliegenden Ergebnisse legen aber folgende Befunde nahe.

- Eine Innentemperatur von 35 °C führt zu einer deutlichen Verkürzung der Durchbruchzeit.
- Eine Dehnung von Handschuhen führt tendenziell zu einer kürzeren Durchbruchzeit.
 - Bei 23 °C wirkt sich eine Dehnung von Handschuhen deutlich stärker auf die Durchbruchzeit aus als bei einer praxisnahen Innentemperatur von 35 °C.
 - Die Flächendehnung wirkt sich deutlich stärker aus als die einfache (aber praxisnahe) Längendehnung.
 - Im Vergleich zwischen Wechsel- und Dauerdehnung unterscheiden sich die Durchbruchzeiten nur bei 23 °C deutlich - jedoch wenig oder gar nicht bei 35 °C.

5.5 Realisierung einer angepaßten Prüftechnik

5.5.1 Anforderungen an die angepaßte Prüftechnik

Aufgrund der vorliegenden Prüfdaten entschied der Lenkungskreis des Forschungsvorhabens (vgl. Kap. 1.2), daß bei den weiteren Arbeiten folgende Einstellungen während der Prüfung realisiert werden sollten:

- Handschuh-Innentemperatur von 35 °C
- zwanzigprozentige Längendehnung (nur bei elastischen Handschuhen)

Auf die Berücksichtigung der Wechseldehnung wurde aus folgenden Gründen verzichtet. Zum einen unterschieden sich die Durchbruchzeiten bei Wechsel- und Dauerdehnung bei 35 °C teilweise gar nicht, teilweise nur wenig. Im Sinne einer "worst case"-Betrachtung liefert dann die einfacher zu realisierende Dauerdehnung ausreichend aussagekräftige Daten. Zum anderen soll die Prüftechnik die maximale, in der Realität vorkommende Dehnung berücksichtigen. Dabei handelt es sich um die Dehnung des Handschuhs im Bereich der Fingerknöchel, die überwiegend als Längendehnung vorliegt.

5.5.2 Realisierung der angepaßten Prüftechnik

Im Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE wurde eine Prüfapparatur konstruiert, die mit geringfügigen apparativen Abweichungen von der Prüftechnik der DIN EN 374-3 die Realisierung der geforderten Einstellungen ermöglicht.

Vier Prü fzellen gemäß DIN EN 374-3 sowie ein zertifiziertes Prüf gas (Toluol in synthetischer Luft) zur Kalibrierung und nachgereinigte Null-Luft wurden im Wechsel auf einen Flammenionisationsdetektor gegeben und die Signale fortlaufend registriert. Das Prüf gas wurde mit einer gemäß EN 45.001 akkreditierten Methode für Luftanalysen auf den tatsächlichen Toluolgehalt kontrolliert (Akkreditierung DANAK Nr. 168).

Die Innentemperatur von 35 °C bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C wurde gemäß den Vorarbeiten des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitssicherheit realisiert, indem die Sammelkammer jeder Prü fzelle mit einem Wasserschlauch und dann mit Aluminiumfolie umwickelt wurde. Das Wasser wurde in einem Wasserbad auf circa 60 °C erwärmt. Die Temperatur des Wasserbades und die Durchflußmenge wurden so justiert, daß sich in der Sammelkammer eine Temperatur von 35 ± 2 °C einstellte. Die Temperatur in jeder Sammelkammer wurde mit einem geeichten Thermometer überwacht.

Die Dauerdehnung wurde durch Spannrahmen realisiert, die jeweils aus zwei Schienen und zwei feststellbaren Klemmbalken bestanden. Der Handschuhausschnitt wurde ohne Spannung montiert und der Abstand zwischen den Klemmbalken sowie die Materialstärke gemessen. Anschließend wurde die gewünschte Längendehnung durch manuelles Ziehen eingestellt und erneut die Materialstärke gemessen. Daraufhin wurde das gedehnte Muster in die Prü fzelle eingespannt.

6. Prüfung von Handschuhen für die Praxis

6.1 Konzeption der Permeationsprüfungen für reale Anwendungen

Die Ergebnisse von Prüfungen gemäß DIN EN 374-3 sollten mit den Ergebnissen von Prüfungen unter simulierten Praxisbedingungen für reale Anwendungen verglichen werden.

6.1.1 Auswahl der Prüfchemikalien

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens waren zuverlässige Prüfungen nur möglich für flüchtige Lösemittel und ähnliche, mit Flammenionisation detektierbare Stoffe. Aus 40 Vorschlägen verschiedener Berufsgenossenschaften wählte der Lenkungskreis (vgl. Kap. 1.2) folgende Anwendungen zur Prüfung aus:

- Umgang mit Rohbenzol in einer Kokerei
Benzol/Toluol-Gemisch, Belastung durch gelegentliche Spritzer,
- Probenahme benzolhaltiger Kohlenwasserstoffe in einer Raffinerie :
Benzolhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch, Belastungsdauer circa 1 h/Tag,
- Laminieren von Hand mit ungesättigten Polyesterharzen:
Styrol mit Beimischungen, Belastungsdauer 4 x 45 min./Tag,
- Entfettung von Maschinenteilen vor der Lackierung:
20 % Butylacetat / 80 % Kohlenwasserstoffe, Belastungsdauer 3 h verteilt über den Tag,
- Kleben von PVC mit Quellschweißmittel:
Gemisch aus Aceton, 2-Butanon, Cyclohexanon und Tetrahydrofuran, Belastungsdauer 25 x 5 min. verteilt über den Tag.

Die Prüfchemikalien wurden in zwei Fällen von einschlägigen Lieferanten zur Verfügung gestellt. In einem Fall lieferte der Betreiber einer entsprechenden Anlage und in einem Fall die zuständige Berufsgenossenschaft die Prüfchemikalien. In diesen Fällen wurde das fertige Produkt verwendet, zur Aufbereitung wird auf die folgenden Kapitel verwiesen.

In einem Fall wurde das Produkt (ein Lösemittelgemisch) vom Lieferanten trotz mehrfacher Zusicherung nicht zur Verfügung gestellt. In diesem speziellen Fall wurde das Produkt aufgrund der Angaben im Sicherheitsdatenblatt mit Laborchemikalien nachgestellt.

6.1.2 Auswahl der zu prüfenden Handschuhe

Für jede der ausgewählten Tätigkeiten wurden jeweils mindestens 3 Handschuhe geprüft.

Die Schutzhandschuhe wurden von den Handschuhherstellern Kächele-Cama Latex GmbH (KCL), MAPA Spontex GmbH, Ansell Protective Products Europe und Safety 4 A/S für diese Anwendungen empfohlen. Handschuhmuster wurden direkt vom jeweiligen Vertrieb angeliefert. Drei weitere Hersteller von Schutzhandschuhen waren trotz mehrfacher Anfrage nicht an einer Lieferung von Empfehlungen und Prüfmustern interessiert.

Abweichend von der dargestellten Vorgehensweise wurde ein Handschuhtyp aufgrund einer Empfehlung des Herstellers des eingesetzten Produkts geprüft, ein anderer Handschuh dagegen aufgrund der Auswahl des betreffenden Betriebs und der hohen Akzeptanz bei den Beschäftigten.

6.1.3 Prüfungen gemäß der angepaßten Prüfmethode

Die Prüfungen nach der angepaßten Methode wurden im Zentrallabor des Umweltinstituts MILJÖ-CHEMIE durchgeführt, also bei 35 °C Innentemperatur und für elastische Handschuhe zusätzlich bei 20 % Längendehnung.

In einzelnen Fällen, in denen die Belastung der Handschuhe in der Praxis nicht 8 Stunden lang dauerte, wurde ermittelt, wie sich die Durchbruchzeit bei einer jeweils realitätsnahen Simulation der verkürzten Belastung verändert. Für solche Handschuhe, die sich bereits bei einer Dauerbelastung als geeignet erwiesen, wurde keine Zusatzuntersuchung zur verkürzten Belastung durchgeführt.

Wenn sich Handschuhe mit einer begrenzten Schutzdauer für eine kurzzeitige Belastung als geeignet erwiesen, wurde zusätzlich überprüft, ob sich die gleiche Schutzdauer für denselben Handschuh auch an Folgetagen ergab.

Expositionsfreie Zeiten wurden wie folgt simuliert. Nach der Belastung wurde die Prüfchemikalie durch Umdrehen der Prü fzelle entfernt und bis zur folgenden Belastung wurde die Belastungskammer mit sauberer Umgebungsluft gespült (realitätsnah mit ca. 0,1 m/sec über der Oberfläche).

Zu weiteren Details der Prüftechnik wird auf Kap. 5.5.2 verwiesen.

6.1.4 Prüfungen gemäß DIN EN 374-3

Im Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) wurden die Prüfungen ebenfalls durchgeführt, jedoch streng gemäß DIN EN 374-3, als Dauerbelastung bei 23 °C ohne Dehnung.

6.1.5 Zahl der Prüfungen je Handschuh-/Produkt-Kombination

Alle Prüfungen wurden mindestens als Dreifachbestimmung an Ausschnitten aus der Handschuhinnenfläche durchgeführt und von einer Messung der Materialstärke vor Beginn der Prüfung begleitet. Die Dreifachbestimmung erwies sich als unverzichtbar, da Ausreißer aufgrund inhomogenen Prüfmaterials unerkant bleiben, wenn weniger als drei Ergebnisse vorliegen.

6.1.6 Empfehlungen aus Datenbanken

Für die Belastungssituationen der ausgewählten Arbeitsbereiche wurden Recherchen in Datenbanken durchgeführt, die eine Auswahl von Handschuhen aufgrund von Permeationsdaten ermöglichen. Folgende Datenbanken wurden ausgewertet:

Tab. 16: Datenbanken zur Auswahl von Handschuhen

Nr.	Herausgeber	Bezeichnung, Beschreibung
1	HVBG	ZeSP - Zentrale Stoff- und Produktdatenbank ⁵⁶
2	BST	Handsketest Database Version 1.00.01 ⁵⁷
3	Instant Gloves + CPC	Instant Gloves + CPC Database Version 1.2 ⁵⁸ : Sammlung von Permeationsdaten aus einer Vielzahl von Quellen
4a	KCL	Chemikalienmanager 98 Version 2.01 ⁵⁹ Handschuhempfehlungen für Einzelstoffe und Gemische, nur Produkte des Herausgebers
4b	KCL	wie 4a, die Recherche wurde aber nur für die reinen Inhaltsstoffe aus den jeweiligen Produkten durchgeführt, nicht für das Gemisch
5	Best	Comprehensive Guide to Chemical-Resistant Gloves, Version 3.0 ⁶⁰ Handschuhempfehlungen für Einzelstoffe und Gemische, nur Produkte des Herausgebers
6	Ansell	Ansell Protective Products Version 2.0 ⁶¹ Handschuhempfehlungen für Einzelstoffe und Gemische, nur Produkte des Herausgebers

HVBG: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften

BST: Betriebsgesundheitsdienste (Bedriftssundhedstjeneste)

KCL: Kächele-Cama Latex GmbH

CPC: Chemical Protective Clothing

Zunächst wurden die Empfehlungen der jeweiligen Datenbank für die einzelnen Inhaltsstoffe des Produkts ermittelt.

Dabei wurde (in Ermangelung einer besseren Recherchemöglichkeit) unterstellt, daß ein Handschuh, der für einen reinen Stoff geeignet oder ungeeignet ist, diese Eigenschaft für diesen Stoff auch in einem technischen Gemisch beibehält.

Als geeignet wurde ein Handschuh angesehen, wenn er für alle wesentlichen Inhaltsstoffe (jeweils als Reinsubstanzen) geeignet war, oder wenn Prüfdaten für das spezielle Gemisch vorlagen.

Als ungeeignet wurde ein Handschuh angesehen, wenn er für mindestens einen der wesentlichen Inhaltsstoffe (jeweils als Reinsubstanz) ungeeignet war.

6.2 Ergebnisse der Prüfungen

Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse für die fünf Anwendungen einzeln dargestellt. Die Bezeichnungen der Produkte wurden aus wettbewerbsrechtlichen Gründen anonymisiert. Die anliefernden Firmen erhielten jedoch zur internen Verwendung konkretere Informationen über die jeweils angelieferten Produkte.

6.2.1 Umgang mit Rohbenzol in einer Kokerei

Beim Umgang mit benzolreichen Kohlenwasserstoff-Gemischen ("Rohbenzol") kommt es in einer Kokerei gelegentlich zu einer Belastung des Handschuhs mit Spritzern.

Der Benzolgehalt des Gemisches beträgt typischerweise 70 % Benzol und der Toluolgehalt 15 %.

Zur Zeit wird nach Angaben der zuständigen Berufsgenossenschaft bei Tätigkeiten mit Expositionsrisiko ein Laminathandschuh getragen (K - 4).

Als Prüfchemikalie wurde durch die zuständige Berufsgenossenschaft eine Probe von Rohbenzol zur Verfügung gestellt. Die Kalibrierung des FID wurde als Toluol-Äquivalent vorgenommen, da die Relativen Responsefaktoren (RRF) der benzolreichen Kohlenwasserstoffgemische nur um weniger als 1 % von 1,000 abweichen.

Die Dicke des Handschuhausschnitts wurde im Prüfzustand bestimmt. Wenn die Prüfung bei einer Längendehnung durchgeführt wurde, dann wurde auch die Dicke im gedehnten Zustand bestimmt.

Tab. 17: Datenbank-Empfehlungen - Umgang mit Rohbenzol in einer Kokerei

Abkürzungen: siehe Tabelle Tab. 2 auf Seite 25. Wenn mehrere Handschuhe des gleichen Typs erwähnt wurden, handelt es sich um verschiedene Fabrikate

Nr.	empfohlen	ausdrücklich nicht empfohlen
1	FKM	NR, CR, NBR, Butyl, PVC
2	NBR, Laminat	
3	NR, CR, NBR, Butyl, FKM, PVC, PVA, Laminat	NR, CR, NBR, PVC, PVA
4a	FKM	
4b	FKM	
5	Butyl	
6	Laminat, PVA (NBR als Spritzschutz)	

Tab. 18: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Rohbenzol / Kokerei

Durchbruchzeiten in Minuten. EN 374-3: 0 % Dehnung bei 23 °C. 1.Tag und Folgetag: 20 % Dehnung (außer K-3 und K-4) bei 35 °C Innentemperatur (alle Handschuhe)

	EN 374-3	1. Tag	1. Folgetag	2. + 3. Folgetag
K - 1 NBR (Nitril) Dicke mm	18-19 0,446-0,489	12 * 0,399-0,417	entfällt wegen Degradation / Quellung	entfällt wegen Degradation / Quellung
K - 2 NBR (Nitril) Dicke mm	25-29 0,628-0,673	20-26 0,442-0,467	entfällt wegen Degradation / Quellung	entfällt wegen Degradation / Quellung
K - 3 Laminat Dicke mm	> 480 0,155-0,190	> 480 0,171-0,181	> 480	> 480
K - 4 Laminat Dicke mm	> 480 0,064-0,073	> 480 0,061-0,073	> 480	> 480

* : 3 identische Ergebnisse

> : größer als dieser Wert

6.2.1.1 Bewertung:

Aufgrund der begrenzten Dauer der Belastung (Spritzschutz) sind nicht nur die Laminathandschuhe K - 3 und K - 4 geeignet, sondern auch die Nitrilhandschuhe K - 1 und K - 2, wenn die Handschuhe innerhalb von 10 Minuten (K - 1) bzw. 20 Minuten (K - 2) nach einer Belastung ausgetauscht werden können. Diese Empfehlung steht in Übereinstimmung mit den Datenbanken 2, 3 und 6.

Diese Empfehlung ist jedoch daran gebunden, daß der Austausch gegen neue Handschuhe organisatorisch ermöglicht und von den Beschäftigten tatsächlich ausgeführt wird.

Aufgrund einer erheblichen Quellung (Degradation) ist eine Wiederverwendung der Nitrilhandschuhe an Folgetagen nicht möglich, für beide Laminathandschuhe ist dagegen an mindestens 3 Tagen eine Wiederverwendung möglich.

Untersuchungen über die Auswirkung der verkürzten Exposition auf die Schutzzeit wurden unterlassen, da auch ohne diese Prüfungen eine Empfehlung abgegeben werden konnte.

6.2.2 Probenahme benzolhaltiger Kohlenwasserstoffe in einer Raffinerie

Bei der Probenahme von Kohlenwasserstoff-Gemischen für die Routineanalyse im Betriebslabor einer Raffinerie kommt es regelmäßig vor, daß die Probenahmeflasche überläuft. Dabei läuft ein Teil der Flüssigkeit über den Handschuh. An einigen Probenahmestellen handelt es sich um benzolhaltige Kohlenwasserstoffgemische (bis zu 6 % Benzol).

Die Probenahme erfolgt jeweils am Ende der Frühschicht. Die maximale Belastungsdauer beträgt 1 Stunde. Die Belastung kommt nicht an allen, aber an vielen Tagen vor. Die Handschuhe werden maximal eine Woche lang getragen und dann ausgetauscht.

Nach Auskunft der Fachkraft für Arbeitssicherheit wird zur Zeit aufgrund der Trageeigenschaften ein trikotierter Handschuh benutzt (in der Tabelle als R - 5 bezeichnet). Diese Handschuhe wurden von einem Händler für Arbeitsschutzartikel für diese Anwendung verkauft, obwohl das verwendete Produkt auf der Internet-Seite des Herstellers ausdrücklich NICHT als ein Handschuh zum Schutz vor chemischen Gefahren ausgewiesen wird. Neben dem Chemikalienschutz sollen die Handschuhe im Winter auch einen Kälteschutz sowie generell einen Schutz vor mechanischen Belastungen bei Montagearbeiten gewährleisten.

In absehbarer Zeit sollen die Probenahmestellen so umgebaut werden, daß eine chemische Belastung der Handschuhe nur noch in Ausnahmefällen auftreten kann.

Als "worst-case"-Prüfchemikalie wurde eine Probe eines Kohlenwasserstoffgemisches mit 5,7 % Benzolgehalt zur Verfügung gestellt. Die Kalibrierung wurde als Toluol-Äquivalent vorgenommen, da die Relativen Responsefaktoren (RRF) der benzolhaltigen Kohlenwasserstoffgemische nur um weniger als 1 % von 1,000 abweichen.

Die Dicke des Handschuhausschnitts wurde im Prüfzustand bestimmt. Wenn die Prüfung bei einer Längendehnung durchgeführt wurde, dann wurde auch die Dicke im gedehnten Zustand bestimmt.

Tab. 19: Datenbank-Empfehlungen - Probenahme in der Raffinerie

Abkürzungen: siehe Tabelle Tab. 2 auf Seite 25. Wenn mehrere Handschuhe des gleichen Typs erwähnt wurden, handelt es sich um verschiedene Fabrikate

Nr.	empfohlen	ausdrücklich nicht empfohlen
1	FKM	NR, CR, NBR, Butyl, PVC
2	Laminat, (NBR als Spritzschutz)	
3	FKM, PVA, Laminat	NR, CR, NBR, FKM, PVC, PVA
4a	FKM, (NBR)	
4b	FKM, NBR	
5	keine Empfehlung für das Gemisch	
6	NBR, Laminat	

Tab. 20: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Probenahme in der Raffinerie

Durchbruchzeiten in Minuten. EN 374-3: 0 % Dehnung bei 23 °C.

1.Tag und Folgetage: 20 % Dehnung bei 35 °C Innentemperatur

	EN 374-3	1. Tag	1. Folgetag	2. + 3. Folgetag
R - 1 FKM	> 480	> 480	> 480	> 480
Dicke mm	0,713-0,730	0,598-0,632		
R - 2 NBR	218-231	122-129	0	entfällt
Dicke mm	0,626-0,672	0,413-0,443		
R - 3 NBR trikot.	< 1, < 1, 75	<1, 74-92 *	entfällt wegen Löchern im HS	entfällt wegen Löchern im HS
Dicke mm	1,236-1,273	0,984-1,069		
R - 4 NBR trikot.	< 1 - < 2	< 2	entfällt	entfällt
Dicke mm	1,075-1,135	0,740-0,805		
R - 5 NBR trikot.	5	1-3	entfällt	entfällt
Dicke mm	2,287-2,417	1,524-1,568		

* : 6 Muster geprüft

> : größer, <: kleiner als dieser Wert

Tab. 21: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Raffinerie, verkürzte Belastung
Durchbruchzeiten in Minuten. EN 374-3: 0 % Dehnung bei 23 °C.
1.Tag und Folgetage: 20 % Dehnung) bei 35 °C Innentemperatur

	Dauerbelastung		1 h Belastung, dann Spülen				
	EN 374-3	1. Tag	1. Tag	Folgetage (FT):			
			1. FT	2. FT	3. FT	4. FT	
R - 2 (NBR)	218-231	122-129	107-132	62-64	18 *, 57, 58	5 *, 55, 55	59-63

* : Restbelastung circa 1 µg/(cm² x min), neuer Durchbruch nach circa 57 min

Die beiden sehr kurzen Durchbruchzeiten eines der Handschuhe am 3. und 4. Tag beruhen darauf, daß die Permeationsrate (Durchbruchgeschwindigkeit) nach der Abluftzeit in diesen Fällen knapp über der Grenze von 1 µg/(cm² x min) lag. Der eigentliche neue Durchbruch erfolgte gleichzeitig mit den anderen Handschuhmustern.

6.2.2.1 Bewertung:

Aufgrund der begrenzten Dauer der Belastung (1 Stunde) ist nicht nur der teure Fluorkautschuk-Handschuh R - 1 geeignet, sondern auch der preiswertere Nitrilhandschuh R - 2. Deshalb wurde zusätzlich ermittelt, ob eine Wiederverwendung dieser Handschuhe möglich ist (vgl. Tab. 21).

Sofern die Tragezeit sicher auf maximal eine Stunde begrenzt werden kann, ist eine Wiederverwendung von Handschuhen des Typs R - 2 während mindestens insgesamt 5 Tagen möglich. Diese Möglichkeit wäre bei einer Prüfung ohne Simulation der verkürzten Exposition unentdeckt geblieben. Für die Handschuhe R - 1 ist eine Wiederverwendung ohne Einschränkungen bei der Tragezeit möglich (geprüft allerdings nur für 3 Tage). Diese Empfehlungen stehen in Übereinstimmung mit den Datenbank 4.

Ein anderer Nitrilhandschuh (R - 3, trikotierte) bestand die Prüfung nicht, da er sehr inhomogen war und bei zwei der drei geprüften Handschuhe offensichtlich eine Penetration der Flüssigkeit durch Löcher auftrat. Darüber hinaus war die Durchbruchzeit auch bei intakten Handschuhen dieses Typs deutlich kürzer als bei Handschuh R - 2.

Durch andere trikotierte Handschuhe, die in diesem Betrieb bei den Außenarbeiten aufgrund der Trageeigenschaften sehr beliebt sind, dringt ein benzolhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch binnen weniger Minuten hindurch. Eines dieser Handschuhfabrikate wurde von einem Händler für Arbeitsschutzartikel trotz einer ausdrücklichen Warnung in der Fachinformation des Herstellers im Internet für diese Anwendung verkauft.

6.2.3 Laminieren von Hand mit ungesättigten Polyesterharzen

Beim Handlaminieren mit ungesättigten Polyesterharzen (UP) kommt es regelmäßig zu Hautkontakt. Die Belastung beträgt üblicherweise 4 mal am Tag 45 Minuten. Da das UP-Harz teilweise am Handschuh kleben bleibt, ist von einer ständigen Belastung der Handschuhe auszugehen. Deshalb wurde keine Prüfung einer verkürzten Belastung durchgeführt.

Der UP-Harz-Lieferant empfiehlt das Tragen von Handschuhen aus Nitrilkautschuk, der Hersteller des Härter empfiehlt Handschuhe aus Chloropren oder aus synthetischem Gummi. Diese Handschuhtypen wurden jedoch (bis auf Nitril) nicht geprüft, da die Handschuhhersteller andere Handschuhe empfehlen.

Geprüft wurde eine anwendungsfertige Lösung von UP-Harz in ca. 40 % Styrol. Zum Schutz der Prüfzelle wurde der Härter (Methylethylketonperoxid) nicht zugegeben, wohl aber das dominierende Lösemittel der Härterformulierung, Dimethylphthalat (1 % in der Prüfmischung). Die Kalibrierung wurde als Toluol-Äquivalent vorgenommen, da der Relative Responsefaktor (RRF) von Styrol nur um weniger als 1 % von 1,000 abweicht. Der RRF von Dimethylphthalat beträgt 0,701. Aufgrund des geringen Anteils in der Prüfmischung wurde auf eine gesonderte Betrachtung für Dimethylphthalat verzichtet.

Die Dicke des Handschuhausschnitts wurde im Prüfzustand bestimmt. Wenn die Prüfung bei einer Längendehnung durchgeführt wurde, dann wurde auch die Dicke im gedehnten Zustand bestimmt.

Tab. 22: Datenbank-Empfehlungen - Laminieren von Hand

Abkürzungen: siehe Tabelle Tab. 2 auf Seite 25. Wenn mehrere Handschuhe des gleichen Typs erwähnt wurden, handelt es sich um verschiedene Fabrikate

Nr.	empfohlen	ausdrücklich nicht empfohlen
1	FKM	NR, CR, NBR, Butyl, PVC
2	(NBR als zeitlich begrenzter Schutz)	
3	FKM, PVA, Laminat	NR, CR, NBR, Butyl, PVC, Laminat
4a	(NBR, Butyl, FKM, alle nur als Spritzschutz)	
4b	(NBR, Butyl, FKM, alle nur als Spritzschutz)	
5	keine Empfehlung für das Gemisch	
6	NBR	

Tab. 23: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Laminieren von Hand

Durchbruchzeiten in Minuten. EN 374-3: 0 % Dehnung bei 23 °C. 1.Tag und Folgetage: 20 % Dehnung (außer L-1) bei 35 °C Innentemperatur (alle Handschuhe)

	EN 374-3	1. Tag	1. Folgetag	2. + 3. Folgetag
L - 1 Butyl	196-227	86-87	0	entfällt
Dicke mm	0,746-0,760	0,572-0,567		
L - 2 NBR	188-204	87-113	0	entfällt
Dicke mm	0,617-0,664	0,442-0,455		
L - 3 Laminat	> 480	> 480	> 480	> 480
Dicke mm	0,158-0,172	0,171-0,179		

> : größer als dieser Wert

6.2.3.1 Bewertung:

Würde man nur die Prüfergebnisse gemäß DIN EN 374-3 betrachten, könnte man den Nitrilhandschuh (L - 2) oder den Butylhandschuh (L - 1) für geeignet halten, sofern diese zwei bis drei mal am Tag ausgetauscht würden. Bei praxisnahen Versuchsbedingungen dagegen verringert sich die reale Schutzdauer für beide Handschuhe auf 1½ bis 2 Stunden. Sie versagen zudem bei der Wiederverwendung an Folgetagen. Diese Aussagen stehen in Übereinstimmung mit den Datenbanken 2 und 4.

Von den geprüften Handschuhen ist nur der Laminathandschuh (L - 3) wirklich geeignet.

Da Laminathandschuhe nur einen begrenzten Tragekomfort aufweisen, sollten weitere Handschuhe geprüft werden, die von den Beschäftigten besser angenommen werden.

Aufgrund der Datenbankempfehlungen wäre insbesondere ein Fluorkautschukhandschuh in Frage gekommen. Da dieser Handschuhtyp nicht von den Handschuhherstellern empfohlen wurde, liegen keine Prüfdaten vor.

6.2.4 Entfettung von Maschinenteilen vor der Lackierung

Beim Entfetten von Maschinenteilen vor der Lackierung werden Maschinenteile mit Putzlappen, die mit Lösemittel getränkt sind, abgerieben. Das führt zu einer kontinuierlichen Kontamination des Handschuhs durch das Anfassen der feuchten Lappen.

Über den Tag verteilt ist von einer Gesamtdauer der chemischen Belastung von 3 Stunden auszugehen. Aufgrund der relativ kurzen belastungsfreien Zeiten wurde keine Prüfung einer verkürzten Belastung durchgeführt.

Da die Prüfchemikalie trotz mehrfacher Zusicherung des Herstellers nicht angeliefert wurde, wurde ein im Labor angesetztes Gemisch geprüft. Dieses bestand, in Anlehnung an das Sicherheitsdatenblatt, aus 20 % n-Butylacetat und 80 % Shellsol D70 (Gemisch aus aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen).

Es war zu befürchten, daß eine Kalibrierung als Toluol-Äquivalent zu Verfälschungen führen könnte, falls n-Butylacetat zuerst durchbricht, da der Relative Responsefaktor (RRF) für n-Butylacetat mit 0,564-0,587 erheblich von 1,000 abweicht.

Im Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) wurde deshalb kurz nach dem Durchbruch (bei einer Permeationsrate von knapp $2 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{min})$) 1 ml der Abluft aus der Kammer einer gaschromatografischen Trennung und Analyse zugeführt. Das Temperaturprogramm im Gaschromatografen bestand aus 10 min bei 80 °C, aufheizen mit 2 °/min auf 200 °C, Abbruch nach insgesamt 70 Minuten. Tatsächlich wurde dort zuerst Butylacetat und erst etwas später das Kohlenwasserstoffgemisch beobachtet.

Die Prüfergebnisse bei 35 °C wurden in beiden Prüfinstituten zunächst als Toluol-Äquivalent berechnet. Anschließend wurde ermittelt, wie stark sich die Durchbruchzeit unterscheiden würde, wenn mit dem RRF von n-Butylacetat kalibriert würde. Aufgrund der steil ansteigenden Permeationskurve betrug der maximal denkbare Fehler jedoch nur 2 %, so daß eine Kalibrierung als Toluol-Äquivalent ausreichend war.

Die Dicke des Handschuhausschnitts wurde im Prüfzustand bestimmt. Wenn die Prüfung bei einer Längendehnung durchgeführt wurde, dann wurde auch die Dicke im gedehnten Zustand bestimmt.

Tab. 24: Datenbank-Empfehlungen - Entfettung von Maschinenteilen
Abkürzungen: siehe Tabelle Tab. 2 auf Seite 25

Nr.	empfohlen	ausdrücklich nicht empfohlen
1	keine Empfehlung für das Gemisch	NR, CR, NBR, Butyl, FKM, PVC
2	Laminat	
3	PVA, Laminat	NR, CR, NBR, Butyl, FKM, PVC
4a	NBR, Butyl	
4b	keine Empfehlung für das Gemisch	
5	keine Empfehlung für das Gemisch	
6	Laminat	

Tab. 25: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Entfettung von Maschinenteilen
Durchbruchzeiten in Minuten. EN 374-3: 0 % Dehnung bei 23 °C. 1.Tag und Folgetag: 20 % Dehnung (außer E-3) bei 35 °C Innentemperatur (alle Handschuhe)

	EN 374-3	1. Tag	1. Folgetag	2. + 3. Folgetag
E - 1 Butyl	102-105	49 *	0	entfällt
Dicke mm	0,758-0,764	0,586-0,604		
E - 1 - jedoch als Toluol-Äquivalent	104-107	48 *	0	entfällt
E - 2 NBR	> 480	> 480	> 480	> 480
Dicke mm	0,699-0,759	0,429-0,474		
E - 3 Laminat	> 480	> 480	> 480	> 480
Dicke mm	0,151-0,185	0,171-0,181		

* : 3 identische Ergebnisse

> : größer als dieser Wert

6.2.4.1 Bewertung:

Von den geprüften Handschuhen sind der Nitrilhandschuh (E - 2) und der Laminathandschuh (E - 3) geeignet. Diese Empfehlungen stehen in Übereinstimmung mit den Datenbanken 2, 4 und 6.

Der Butylhandschuh (E - 1) ist nur zeitlich begrenzt geeignet und daher für diese Anwendung nur tauglich, wenn er mehrmals am Tage gewechselt wird. Er versagt zudem bei der Wiederverwendung an Folgetagen.

6.2.5 Kleben von PVC mit Quellschweißmittel

Beim Kleben von PVC-Rohren werden im Wechsel Verdünner und Klebstoff von Hand mit Lappen verstrichen. Die Lappen werden dabei im Wechsel mit beiden Produkten getränkt. Das führt zu einer kontinuierlichen Kontamination des Handschuhs durch beide Produkte bei dem Anfassen der feuchten Lappen.

Für die Prüfung wurden dementsprechend der Verdünner und der Kleber im Verhältnis 1:1 gemischt und dies Gemisch als Prüfchemikalie verwendet. Die Zusammensetzung der Prüfchemikalie war daraufhin: 40 % Aceton, 15 % 2-Butanon, 10 % Cyclohexanon, 25 % Tetrahydrofuran, 10 % Festkörper.

Über den Tag verteilt ist von einer Gesamtdauer der chemischen Belastung von 25 mal 5 Minuten auszugehen. Aufgrund der relativ kurzen belastungsfreien Zeiten und der Klebewirkung der Prüfchemikalie ist von einer Dauerbelastung auszugehen. Deshalb wurde keine Prüfung einer verkürzten Belastung durchgeführt.

Der Lieferant von Klebstoff und Verdünner empfahl das Tragen von dünnen PVC-Einmalhandschuhen, die aus diesem Grunde in die Prüfungen einbezogen wurden, obwohl der Handschuhhersteller auf entsprechende Anfrage mit Sicherheit dringend von dieser Verwendung abgeraten hätte.

Es war zu befürchten, daß eine Kalibrierung als Toluol-Äquivalent zu Verfälschungen führen könnte, da die Relativen Responsefaktoren (RRF) der Bestandteile des Gemisches erheblich von 1,000 abweichen:

- RRF Aceton: 0,457-0,476
- RRF 2-Butanon: 0,569-0,574
- RRF Cyclohexanon: 0,663-0,691
- RRF Tetrahydrofuran: 0,559-0,571

Im Prüflabor für Chemikalienschutzkleidung und -handschuhe im Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit (BIA) wurde deshalb kurz nach dem Durchbruch (bei einer Permeationsrate von knapp $2 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{min})$) 1 ml der Abluft aus der Kammer einer gaschromatografischen Trennung und Analyse zugeführt. Das Temperaturprogramm im Gaschromatografen bestand aus 10 min bei 50 °C, aufheizen mit 2 °/min auf 150 °C, Abbruch nach insgesamt 60 Minuten. Tatsächlich traten alle 4 Hauptkomponenten gleichzeitig im Inneren des Handschuhs auf.

Die Prüfergebnisse wurden in beiden Prüfinstituten zunächst als Toluol-Äquivalent berechnet. Anschließend wurde ermittelt, wie stark sich die Durchbruchzeit unterscheiden würde, wenn mit dem RRF von Aceton kalibriert würde (also mit dem am stärksten abweichenden RRF).

Die Dicke des Handschuhausschnitts wurde im Prüfzustand bestimmt. Wenn die Prüfung bei einer Längendehnung durchgeführt wurde, dann wurde auch die Dicke im gedehnten Zustand bestimmt.

Tab. 26: Datenbank-Empfehlungen - Kleben von PVC

Abkürzungen: siehe Tabelle Tab. 2 auf Seite 25. Wenn mehrere Handschuhe des gleichen Typs erwähnt wurden, handelt es sich um verschiedene Fabrikate

Nr.	empfohlen	ausdrücklich nicht empfohlen
1	keine Empfehlung für das Gemisch	NR, CR, NBR, Butyl, FKM, PVC, Laminat
2	keine Empfehlung für das Gemisch	
3	PVA, Laminat	NR, CR, NBR, Butyl, FKM, PVC, PVA, Laminat
4a	(FKM, NBR, NR, alle nur als Spritzschutz)	
4b	(Butyl nur als Spritzschutz)	
5	keine Empfehlung für das Gemisch	
6	Laminat	

Tab. 27: Ergebnisse der Permeationsprüfungen - Kleben von PVC

Durchbruchzeiten in Minuten. EN 374-3: 0 % Dehnung bei 23 °C.

1.Tag und Folgetage: 20 % Dehnung bei 35 °C Innentemperatur (außer P-2)

	EN 374-3	1. Tag	1. Folgetag	2. + 3. Folgetag
P - 1 Butyl Dicke mm	205-236 0,751-0,773	70-85 0,548-0,573	52-67	59-71
P - 1 - jedoch als Toluol-Äquivalent	211-243	68-82	50-65	57-69
P - 2 PVC Dicke mm	< 1 0,018-0,019	entfällt wegen Durchbruch bei 23 °C	entfällt wegen Durchbruch bei 23 °C	entfällt wegen Durchbruch bei 23 °C
P - 3 CR Dicke mm	28-32 0,911-1,017	14-20 0,580-0,611	entfällt wegen Degradation / Quellung	entfällt wegen Degradation / Quellung
P - 3 - jedoch als Toluol-Äquivalent	28-32	14-20	entfällt	entfällt
P - 4 CR Dicke mm	8-9 0,767-0,790	6-7 0,563-0,594	entfällt wegen Degradation / Quellung	entfällt wegen Degradation / Quellung
P - 4 - jedoch als Toluol-Äquivalent	8-10	6-7	entfällt	entfällt

< : kleiner als dieser Wert

6.2.5.1 Bewertung:

Von den geprüften Handschuhen ist kein Handschuh als Schutz über einen ganzen Tag beim Kleben von PVC geeignet.

Der Handschuh, der vom Lieferanten von Klebstoff und Verdünner empfohlen wurde (P - 2), ist für die Prüfchemikalie schon bei 23 °C sofort durchlässig. Die Durchbruchzeiten bei der Chloroprenhandschuhe (P - 3 und P - 4) unterscheiden sich um den Faktor 2, sind aber beide sehr kurz.

Würde man nur die Prüfergebnisse nach DIN EN 374-3 betrachten, könnte man den Butylhandschuh (P - 1) für geeignet halten, sofern dieser zwei bis drei mal am Tag ausgetauscht wird. Bei

praxisnahen Versuchsbedingungen dagegen verringert sich die reale Schutzdauer für diesen Handschuh auf 1 bis 1½ Stunden, bei Wiederverwendung an Folgetagen auf rund 1 Stunde.

Diese Aussagen stehen in Übereinstimmung mit der Datenbank 4.

Es wird empfohlen, weitere Handschuhe für diese Anwendung zu prüfen, bevor eine Empfehlung ausgesprochen wird.

6.3 Bewertung der Ergebnisse

6.3.1 Die Präzision von Durchbruchzeiten

Sowohl die Meßungenauigkeit wie auch die Inhomogenität der geprüften Handschuhe führen dazu, daß die Durchbruchzeiten mit einer Streuung von mindestens 10 bis 20 % ermittelt wurden. Bei größeren Meßserien am gleichen Handschuhfabrikat (insbesondere aus mehreren Chargen) sind noch größere Streuungen zu erwarten (vgl. Kap. 4.3.3). Wenn mehrere Prüfinstitute beteiligt sind, die nicht - wie im vorliegenden Fall - ihre Prüftechnik aufeinander abgestimmt haben, ist mit einer erheblichen zusätzlichen Ungenauigkeit der Prüfergebnisse zu rechnen (vgl. Kap. 5.3.2).

6.3.2 Der kombinierte Effekt von Temperatur und Dehnung

Die Längendehnung um 20 % führt zu einer um 20 bis 40 % dünneren Materialstärke im Vergleich zum ungedehnten Material.

Die Durchbruchzeiten wurden verglichen, die sich einerseits unter Normbedingungen ergaben (DIN EN 374-3 - 23 °C und keine Dehnung), andererseits unter praxisnahen Prüfbedingungen (35 °C Innentemperatur und für elastische Handschuhe 20 % Längendehnung), vgl. Tab. 28.

Für die geprüften Chemikalien und die geprüften NBR- und CR-Handschuhe verkürzt sich die Durchbruchzeit bei Anwendung der praxisnäheren Prüfung im Vergleich zur Normprüfung um den Faktor 1,5 bis 2, im Einzelfall jedoch auch gar nicht.

Für die geprüften Chemikalien und die geprüften Butylhandschuhe verkürzt sich die Durchbruchzeit bei Anwendung der praxisnäheren Prüfung im Vergleich zur Normprüfung um den Faktor 2 bis 3.

Die beiden geprüften Laminathandschuhe wiesen bei beiden Prüfbedingungen keinen Durchbruch auf, so daß auch keine vergleichende Aussage getroffen werden konnte.

Tab. 28: Vergleich der Durchbruchzeiten unter Normbedingungen und unter praxisnahen Bedingungen

Durchbruchzeit in Minuten. Praxisnahe Prüfung bei 35 °C Innentemperatur, für elastische Handschuhe bei 20 % Längendehnung
Faktor: Umrechnungsfaktor von der Durchbruchzeit unter Normbedingungen auf die Durchbruchzeit bei praxisnahen Bedingungen (durch Division)

Handschuh		Chemikalie	Durchbruchzeit		
Nr.	Material	Typ	DIN EN 374-3	35 °C, 20 %	Faktor
K - 1	NBR	unpolar	18-19	12	1,5
K - 2	NBR	unpolar	25-29	20-26	1,2
L - 2	NBR	unpolar	188-204	87-113	2
R - 2	NBR	unpolar	218-231	122-129	1,8
R - 3	NBR, trikotiert	unpolar	< 1 - 75	< 1, 74-92	1
L - 1	Butyl	unpolar	196-227	86-87	2,5
E - 1	Butyl	mäßig polar	102-105	49	2,1
P - 1	Butyl	polar	205-236	70-85	2,9
P - 3	CR	polar	28-32	14-20	1,8
P - 4	CR	polar	8-9	6-7	1,5

< : kleiner als dieser Wert

6.3.3 Der Effekt einer verkürzten Exposition

Die verkürzte Exposition wurde in der Regel nicht prüftechnisch untersucht. Entweder es lagen so lange Durchbruchzeiten vor, daß damit auch verkürzte Belastungszeiten sicher abgedeckt werden können, oder die Durchbruchzeiten waren ohnehin schon kürzer als die Dauer der verkürzten Belastung.

Nur in einem Fall (vgl. Kap. 6.2.2) wurde die verkürzte Exposition prüftechnisch untersucht. Diese Prüfung (vgl. Tab. 21 auf Seite 54) ergab, daß sich die Durchbruchzeit bei nur einer Stunde Belastung nicht signifikant von der Durchbruchzeit bei einer achtstündigen Belastung unterschied. Dagegen ist bei der nur einstündigen Belastung eine Wiederverwendung dieses Handschuhs an Folgetagen möglich, von der bei einer Dauerbelastung abzuraten gewesen wäre.

6.3.4 Wiederverwendung an Folgetagen

In manchen Fällen erwies sich ein Handschuh bei der praxisnahen Prüfung bereits nach einem Tag als völlig untauglich, oder es trat eine bedeutende Degradation auf.

In den anderen Fällen wurde zusätzlich überprüft, wie sich die Schutzwirkung an Folgetagen gestaltete. Das Ergebnis ist uneinheitlich, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Teilweise ist eine Wiederverwendung an Folgetagen nicht möglich, teilweise ist die Durchbruchzeit an Folgetagen verkürzt, teilweise ist die Durchbruchzeit an Folgetagen unverändert.

Die beiden Laminathandschuhe, die bei keiner der durchgeführten Prüfungen einen Durchbruch aufwiesen, hielten auch den Prüfungen an den Folgetagen ohne Durchbruch stand.

Tab. 29: Ergebnisse zur Wiederverwendung von Schutzhandschuhen

Durchbruchzeit in Minuten. Prüfung bei 35 °C Innentemperatur,
für elastische Handschuhe bei 20 % Längendehnung

Handschuh		Chemikalie	Durchbruchzeit		
Nr.	Material	Typ	Tag 1	Tag 2	Tag 3
R - 2	Nitril	unpolar	122-129	0	0
R - 2 *	Nitril	unpolar	107-132	62-64	55-63 **
L - 2	Nitril	unpolar	87-113	0	0
L - 1	Butyl	unpolar	86-87	0	0
E - 1	Butyl	mäßig polar	49	0	0
P - 1	Butyl	polar	70-85	52-67	59-71
2 Typen	Laminat	polar/unpolar	> 480	> 480	> 480

*: verkürzte Belastung, 1 h bei 23 h Belastungspause
> : größer als dieser Wert

**: konstant bis zum Tag 5

6.3.5 Das Verhalten von Gemischen und die Kalibrierung für Gemische

In zwei Fällen wurde geprüft, ob einzelne Bestandteile eines Gemisches früher durchbrechen als andere Inhaltsstoffe. Dies war einmal der Fall (vgl. Kap. 6.2.4 auf Seite 57) und einmal war dies nicht der Fall (vgl. Kap. 6.2.5 auf Seite 59).

In beiden Fällen wurde geprüft, wie sich die Kalibrierung auf den Zahlenwert der Durchbruchzeit auswirkt. Das Meßsignal wurde einerseits als Toluol-Äquivalent gemessen und andererseits mit einer Kalibrierung für den Bestandteil des Gemisches, dessen Kalibrierfaktor sich am stärksten von dem Kalibrierfaktor für Toluol unterscheidet.

Es ergab sich, daß der Mehrbefund bei einer Kalibrierung als Toluol-Äquivalent gegenüber einer Kalibrierung für den zuerst durchbrechenden Stoff maximal zwei bis drei Prozent betragen konnte. Bei langsam steigenden Permeationskurven sowie bei anderen Detektoren (als dem hier verwendeten Flammenionisationsdetektor) kann dieser Fehler jedoch erheblich größer sein (vgl. Kap. 5.3.4).

6.3.6 Der Wert von Empfehlungen aus Datenbanken

Es zeigte sich, daß die Empfehlungen aus Datenbanken teilweise mit den Prüfergebnissen übereinstimmen. Zum Teil erwiesen sich aber Handschuhe als geeignet, die von einigen Datenbanken ausdrücklich als nicht geeignet bezeichnet wurden - insbesondere bei einer nur verkürzten Exposition. Im Vergleich zu den laut Datenbanken erforderlichen Handschuhen wurden in 4 der 5 Anwendungsfälle leistungsfähige Handschuhe in einer niedrigeren Preisklasse gefunden. Für diese Auswertung wurden 6 Datenbanken nebeneinander gelegt und gemeinsam ausgewertet. Wenn nur eine Datenbank alleine verwendet wird, verschärft sich diese Problematik.

Die begrenzte Aussagekraft der Datenbanken beruht auf folgenden Umständen:

- Da die Daten in den Datenbanken in der Regel auf Prüfungen gemäß EN 374-3 (oder gemäß der ähnlichen US-Norm ASTM F 739) beruhen, und diese Art der Prüfung "nicht die Bedingungen repräsentiert, die in der Praxis angetroffen werden"⁶, ist die Übertragbarkeit dieser Durchbruchzeiten auf reale Schutzzeiten unter Praxisbedingungen fraglich.
- Die meisten Datenbanken sind nicht in der Lage, eine verkürzte Belastung zu berücksichtigen, und empfehlen nur Handschuhe, die bei achtstündigem Dauerkontakt in Frage kommen.
- Die meisten Datenbanken geben keine Empfehlung für Gemische. Der Versuch, aus den Empfehlungen für die Bestandteile der Gemische eine Empfehlung für das Gemisch abzuleiten, führt in vielen Fällen zu extremen (praxisfernen) Ergebnissen.
- Einige Datenbanken geben nur den Polymertyp an, obwohl sich das für die Datenbank geprüfte Muster hinsichtlich der Durchbruchzeit erheblich von den heute verfügbaren Schutzhandschuhen unterscheiden kann.

Die Datenbank Nr. 4 wies eine relativ hohe Übereinstimmung mit den Prüfergebnissen auf, da sie reale Produkte enthält und auch eine verkürzte Exposition berücksichtigen kann.

6.3.7 Auswahl geeigneter Handschuhe für die ausgewählten Anwendungen

Die Auswahl der geprüften Handschuhe richtete sich nach den Vorschlägen der Handschuhhersteller. Es ist nicht auszuschließen, daß andere Handschuhe ebenfalls oder sogar besser geeignet sind.

Für den Anwendungsfall "**Umgang mit Rohbenzol in einer Kokerei**" (als Spritzschutz) können mit beiden geprüften Nitrilhandschuhen kostengünstigere und bequemere Handschuhe als bisher verwendet werden - unter der Voraussetzung, daß der zügige Austausch der Handschuhe nach einer Kontamination sichergestellt wird.

Für den Anwendungsfall "**Probenahme benzolhaltiger Kohlenwasserstoffe in einer Raffinerie**" ist von dem bisher verwendeten Handschuh dringend abzuraten, obwohl dieser Handschuh von einem Fachhändler für diese Anwendung empfohlen worden war. Mit einem der vier geprüften Nitrilhandschuhe kann ein Handschuh mit einem ausreichenden Schutz für bis zu einer Woche Tragezeit empfohlen werden - allerdings mit einem geringeren Tragekomfort, als der bisher verwendete Handschuh aufweist.

Für den Anwendungsfall "**Laminieren von Hand mit ungesättigten Polyesterharzen**" erwies sich nur ein Laminathandschuh als geeignet, dessen geringer Tragekomfort die Akzeptanz bei den Benutzern erschwert. Die Empfehlung von Handschuhen aus Nitrilkautschuk durch den Lieferanten erwies sich nur für maximal 1 bis 1½ Stunden Belastungsdauer angemessen (bezogen auf den geprüften Nitrilhandschuh).

Für den Anwendungsfall "**Entfettung von Maschinenteilen vor der Lackierung**" erwiesen sich insbesondere der geprüfte Nitrilhandschuh und der geprüfte Laminathandschuh als geeignet.

Für den Anwendungsfall "**Kleben von PVC mit Quellschweißmittel**" konnte keiner der geprüften Handschuhe empfohlen werden.

Für vier der geprüften Anwendungsfälle erwiesen sich Laminathandschuhe als geeignet - lediglich für das Kleben von PVC wurde (aufgrund anders lautender Empfehlungen der befragten Handschuhhersteller) kein Laminathandschuh geprüft. Aufgrund der ungünstigen Trageeigenschaften der marktgängigen Laminathandschuhe ist jedoch deren Akzeptanz bei den Arbeitnehmern gering, insbesondere für längere Tragezeiten.

7. Schlußfolgerungen für die Auswahl von Schutzhandschuhen

7.1 Auswahl anhand von Tabellen und Datenbanken

Erwartungsgemäß zeigte sich, daß die Empfehlungen aus Datenbanken und die real ermittelten Handschuhempfehlungen nicht immer übereinstimmen. Insbesondere erwiesen sich bei einem Teil der Prüfungen Handschuhe als geeignet, die kostengünstiger sind als die von Datenbanken empfohlenen Fabrikate.

Die Angabe alleine eines Materialtyps (z.B. "Chloropren") statt eines konkreten Handschuhfabrikats ist nicht ausreichend präzise, um einen Handschuh sicher auswählen zu können. Statt dessen sollten immer Prüfdaten für ein konkretes Handschuhfabrikat vorgelegt werden. Angaben aus Datenbanken über einen Materialtyp können nur als Ausgangspunkt für eine Anfrage bei dem Hersteller oder Vertreiber von ähnlichen Handschuhen dienen, ob deren Produkte die gleiche Schutzwirkung aufweisen.

7.2 Auswahl anhand von Sicherheitsdatenblättern

Rheker²⁴ berichtete über zwei unabhängig voneinander durchgeführte Untersuchungen der Bau-Berufsgenossenschaften an 8.000 Sicherheitsdatenblättern sowie der Arbeitsschutzbehörden in NRW an 2.500 Sicherheitsdatenblättern.

In Übereinstimmung mit ausländischen Untersuchungen ergaben beide Auswertungen, daß in mindestens 80 % der Sicherheitsdatenblätter keine oder nur unzureichende Angaben zur erforderlichen persönlichen Schutzausrüstung enthalten waren. In der Hälfte der Fälle mit konkreten Angaben ließ die Präzision der Aussagen zu wünschen übrig (z.B. "Handschuhe aus Kunststoff" - ohne eine Angabe, welcher Kunststoff geeignet ist).

Hilfreich wäre es, wenn die Autoren von Sicherheitsdatenblättern aufgrund praxisnaher Permeationsprüfungen konkrete Handschuhprodukte empfehlen würden, ggf. differenziert nach der Dauer der chemischen Belastung.

Dieser Ansatz steht jedoch vor dem faktischen und juristischen Problem, daß ein Hersteller eines chemischen Produkts nach Durchführung der Prüfung und Herausgabe des Sicherheitsdatenblatts keine Kontrolle darüber hat, ob die Barrierewirkung des empfohlenen Handschuhs fortbesteht, oder ob der Handschuhhersteller die Rezeptur und die Materialstärke verändert.

Möglicherweise ließe sich eine Lösung durch Vereinbarungen zwischen den Herstellern von chemischen Produkten und Handschuhherstellern finden - entweder über regelmäßige Wiederholungsprüfungen der Barrierewirkung der empfohlenen Schutzhandschuhe, oder über eine Informationspflicht bei relevanten Veränderungen der Produkte.

7.3 Auswahl anhand der technischen Verkaufsberatung

Im Rahmen dieses Projekts hatte der Projektleiter eine Vielzahl von Kontakten zu Mitarbeitern der Handschuhhersteller, zu Händlern und zu deren Kunden. Zusammen mit weiteren Praxisberichten ergaben sich folgende Eindrücke.

Während die Entwicklungsabteilungen der Handschuhhersteller in der Regel über die hier behandelten Probleme recht gut informiert sind, zeigten sich die technischen Verkäufer, die Berater im Außendienst und die Händler in vielen Fällen überfordert. Für die Ausarbeitung kundenspezifischer Angaben für die jeweilige Anwendung fehlt den Verkaufsberatern häufig die erforderliche Zeit.

Diese Problematik ist bei den verschiedenen Anbietern unterschiedlich stark ausgeprägt. Ein Teil der Handschuhhersteller bietet auch an, Permeationsprüfungen an den Produkten des Kunden durchzuführen.

In wachsendem Maße sind die Handschuhhersteller im Internet vertreten. Die Aussagekraft der Websites für den Anwender, der einen geeigneten Handschuh oder zumindest Hinweise für eine Vorauswahl sucht, ist sehr unterschiedlich. Zur Zeit sind folgende Internetadressen bekannt:

- www.ansell.be
- www.kcl.de
- www.mapaglove.com
- www.marigoldindustrial.com

7.4 Auswahl anhand von Permeationsprüfungen

Am sichersten ist die Auswahl von Schutzhandschuhen aufgrund von Permeationsprüfungen, die mit den verwendeten Produkten und mit den vorgesehenen Schutzhandschuhen unter realitätsnahen Bedingungen durchgeführt werden. Dabei sind die folgenden Aspekte zu beachten.

7.4.1 Qualität der Prüftechnik

Wenn alle analytischen Faktoren aufeinander abgestimmt werden, ist eine gute Übereinstimmung der Prüfergebnisse verschiedener Prüflabors erreichbar.

In der Praxis fehlen aber Veröffentlichungen von Standardprüfmethoden oder externe Kontrollmöglichkeiten in der Form von Ringversuchen oder Referenzfolien mit präzise bekannten Durchbruchzeiten.

Ohne eine Vereinheitlichung der Detektionstechnik können Richtigkeit und Vergleichbarkeit der ermittelten Durchbruchzeiten nicht für alle im Markt tätigen Prüflaboratorien gewährleistet werden. Da der normale Anwender von Schutzhandschuhen nicht beurteilen kann, wie korrekt die Prüfergebnisse des jeweiligen Labors sind, wäre eine bessere Harmonisierung der Prüftechniken von erheblicher Bedeutung.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen konnten im Rahmen des laufenden Projekts flüchtige Lösemittel zuverlässig geprüft werden. Für andere Stoffgruppen müßte die entsprechende Prüftechnik zunächst entwickelt, validiert und in Ringversuchen getestet werden. Der Wert von Durchbruchzeiten, die für solche Stoffe berichtet werden, kann ohne eine fachliche Beurteilung der zugrunde liegenden analytischen Prüftechnik nicht beurteilt werden. Auch zu dieser Beurteilung sind nur die wenigsten Anwender von Schutzhandschuhen in der Lage.

Deshalb wird angeregt, in einem Folgeprojekt für eine repräsentative Auswahl verschiedener Stoffe oder Stoffgruppen zu dokumentieren, wie die Richtigkeit und Vergleichbarkeit der Prüf- und Detektionstechniken sichergestellt werden kann. Gleichzeitig sollten Möglichkeiten zur Vereinfachung geprüft und bewertet werden. Mit diesen Arbeiten kann der Grundstein gelegt werden für eine Sammlung von Standardmethoden für die Detektion bei Permeationsprüfungen.

Diese Methodensammlung könnte ähnlich wie die BIA- oder die DFG-Analysenmethoden für Luftmessungen veröffentlicht werden und dann als Stand der Technik herangezogen werden. Wer anschließend Permeationsprüfungen präzise nach dieser Methodensammlung durchführt, liefert überprüfbare und vergleichbare Ergebnisse. Ferner wäre es sinnvoll, zur Methodenvalidierung Ringversuche zu organisieren, die allen interessierten Prüflaboratorien zur Teilnahme offen stehen.

Die Methodensammlung sollte sowohl flüchtige Lösemittel wie auch Stoffe ohne wesentlichen Dampfdruck (z.B. anorganische Säuren, Laugen, PAK, Biozide) sowie reaktive Stoffe (z.B. Aldehyde, Diisocyanate, Amine, wäßrige Hypochloritlösungen) enthalten (vgl. auch Kap. 7.6.2.).

Mit diesen Arbeiten würde ein wesentlicher Beitrag zur Verbesserung der Aussagekraft von Permeationsprüfungen und Durchbruchzeiten geleistet.

7.4.2 Externe und interne Qualitätskontrolle der Prüflaboratorien

Zur internen Qualitätskontrolle der Prüflaboratorien sollte es zum Standard gehören, vor jeder Prüfung eine Blindwertkontrolle sowie eine Kalibrierung des Systems mit einem Kalibrierstandard, aber ohne Prüfchemikalie durchzuführen. Die Prüfung selber sollte mindestens als Dreifachbestimmung durchgeführt werden, um Ausreißerwerte von Normalwerten unterscheiden zu können. Für diese Prüfungen sollten die Ausschnitte aus verschiedenen Handschuhen entnommen werden.

Für die interne Qualitätskontrolle wäre die Prüfung einer Referenzfolie sinnvoll, die wiederkehrend die gleichen Durchbruchzeiten liefert. Da eine solche Referenzfolie derzeit nicht verfügbar ist, wird angeregt, in dem in Kap. 7.4.1 angeregten Projekt die Stabilität einer oder mehrerer, relativ homogener Handschuhmembranen zu dokumentieren und anschließend diese Membranen den interessierten Prüflaboratorien kommerziell zugänglich zu machen. Die Vorarbeiten im Rahmen dieses Forschungsvorhabens können als Ausgangspunkt für diese Arbeiten dienen (vgl. Kap. 5.3.5).

Ferner wäre es sinnvoll, zur externen Qualitätskontrolle Ringversuche zu organisieren. Dies wurde bisher nur vereinzelt und nur für die Laboratorien der für die Baumusterprüfung¹⁸ nach EU-Richtlinie 89/686 notifizierte Stellen durchgeführt. Kommerziellen Anbietern sowie den Prüflabors der Handschuhhersteller werden derzeit keine derartigen externen Leistungskontrol-

len angeboten. Zur Zeit ist allerdings nicht erkennbar, daß eine Institution solche Ringversuche ausrichten würde.

Das derzeitige Niveau der Qualitätskontrolle für Handschuhprüfungen ist mit dem Niveau beispielsweise bei akkreditierten Gefahrstoffmessungen in der Luft am Arbeitsplatz (§ 18.2 GefStoffV) oder bei Emissionsmessungen nach §§ 26,28 BImSchG in keiner Weise zu vergleichen, auch wenn einzelne Prüflaboratorien einen sehr hohen Qualitätsstandard erreichen können.

7.4.3 Realitätsnahe Prüfungen

Gegenüber Prüfergebnissen gemäß DIN EN 374-3 können realitätsnahe Prüfungen auf die Hälfte oder sogar auf ein Drittel verkürzte Durchbruchzeiten liefern (vgl. Kap. 6.3.2). Die erforderliche Anpassung der Prüfung an realitätsnahe Bedingungen bedeutet für die meisten Anwendungen:

- Erwärmung der Sammelkammer (Innenseite) auf 35 °C, die Außenseite bleibt bei Raumtemperatur (23 °C) - hilfsweise kann die gesamte Prü fzelle auf 35 °C erwärmt werden,
- Längendehnung auf 20 %, wenn die Handschuhe dafür ausreichend elastisch sind,
- Belastungsdauer bei der Prüfung entsprechend der maximalen, aber realen Belastung vor Ort, einschließlich Simulation der Wiederverwendung an Folgetagen.

Wie diese Prüfungen technisch realisiert werden können, wurde exemplarisch in Kap. 5.5.2 und in Kap. 6.1 beschrieben.

7.4.4 Zeitliche Auflösung der Durchbruchzeit

Sowohl aufgrund der meßtechnischen Unsicherheit wie auch aufgrund der teilweise variablen Materialeigenschaften vieler Handschuhe ist es irreführend, wenn die Durchbruchzeit zu präzise angegeben wird. Für die Beurteilung der Eignung eines Handschuhs unterscheidet sich beispielsweise eine Durchbruchzeit von 220 Minuten nicht signifikant von 250 Minuten. Die Angabe der Durchbruchzeit in Form der Leistungsstufen der DIN EN 374-3 (10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h) erscheint deshalb angemessen. Wenn im Einzelfall doch präzisere Angaben gefordert werden, wird vorgeschlagen, die Durchbruchzeit wie folgt anzugeben:

- Durchbruchzeit > 8 h - Angabe in Tagen
- Durchbruchzeit 1 - 8 h - Angabe in vollen 30 Minuten
- Durchbruchzeit 10 - 60 min - Angabe in vollen 10 Minuten
- Durchbruchzeit ≤ 10 min - Angabe in vollen 5 Minuten

7.4.5 Vereinfachte Prüfverfahren

Zu Beginn des Forschungsvorhabens war eine der Zielvorgaben, ein gegenüber dem Ist-Zustand vereinfachtes Prüfverfahren einzuführen. In einer frühen Phase des Forschungsvorhabens mußten ein gravimetrisches (wägendes) Verfahren³¹ und der Einsatz direkt anzeigender Meßgeräte^{32,33} verworfen werden, weil beide Verfahren nur für sehr wenige Stoffe mit einem hohen Dampfdruck anwendbar sind (vgl. Kap. 4.2.1). Andere Möglichkeiten für die Entwicklung eines vereinfachten Prüfverfahrens waren nicht erkennbar.

Als die einzige sinnvolle Vereinfachung besteht die Möglichkeit, die Prüftechnik gemäß DIN EN 374-3 beizubehalten und die Auswirkungen einer realitätsnahen Handschuhtemperatur und Handschuhdehnung abzuschätzen, zum Beispiel durch einen Sicherheitsabschlag auf die geprüfte Durchbruchzeit unter Berücksichtigung der Expositionsdauer.

Nach den vorgelegten Ergebnissen kann die Durchbruchzeit eines Gemisches aus den Durchbruchzeiten der Inhaltsstoffe nicht zuverlässig abgeschätzt werden. Auch wie sich eine verkürzte Exposition auf die Eignung von Schutzhandschuhen auswirkt, ist einer Schätzung nicht zugänglich.

7.4.6 Beurteilung der Datenqualität durch den Anwender

Der normale Anwender oder Einkäufer hat keine Möglichkeit, die Qualität der Prüfdaten zu beurteilen. Die einzige Möglichkeit ist, Referenzen und Erfahrungsberichte über das jeweilige Prüfinstitut einzuholen. Eine Abfrage der im Kap. 7.4.2 genannten Maßnahmen zur Qualitätssicherung kann ebenfalls Hinweise auf die Aussagekraft der Prüfdaten liefern. Wenn ein Prüfauftrag zu vergeben ist, sollte diese Beurteilung des Prüfinstituts vor der Auftragserteilung erfolgen.

7.5 Ansätze zur Verbesserung der verfügbaren Informationen

Von mehreren technischen Beratern verschiedener Hersteller von Schutzhandschuhen wurde beklagt, daß in den Betrieben, in denen Schutzhandschuhe verwendet werden, das Wissen über die Begrenztheit des Schutzes durch Chemikalienschutzhandschuhe kaum vorhanden ist. Bestenfalls wird einer Tabelle entnommen, daß -beispielsweise- ein Nitrilhandschuh zu nehmen sei, und dann wird der billigste Handschuh mit der Typbezeichnung "Nitril" eingekauft, ohne jedes Wissen über die tatsächliche Schutzwirkung.

Es darf unterstellt werden, daß alleine eine Verbreitung des Wissens über die unterschiedliche Schutzwirkung scheinbar ähnlicher Handschuhe unter den Einkäufern von Schutzhandschuhen die Anzahl der fehlerhaften Anwendungen von Schutzhandschuhen und damit die Anzahl der Hauterkrankungen deutlich reduzieren würde.

Die Abnehmer von Schutzhandschuhen vermuten häufig bei den Vertretern der Handschuhhersteller keine unparteiische Information und Beratung. Deshalb muß den Berufsgenossenschaften und den Gewerbeaufsichtsbehörden eine wesentliche Rolle bei der Verbreitung des Wissens über die tatsächliche Barrierewirkung von Schutzhandschuhen zukommen. Hilfreich wäre auch, entsprechende Informationen in die Ausbildung und in die Fortbildung von Fachkräften für Arbeitssicherheit zu integrieren.

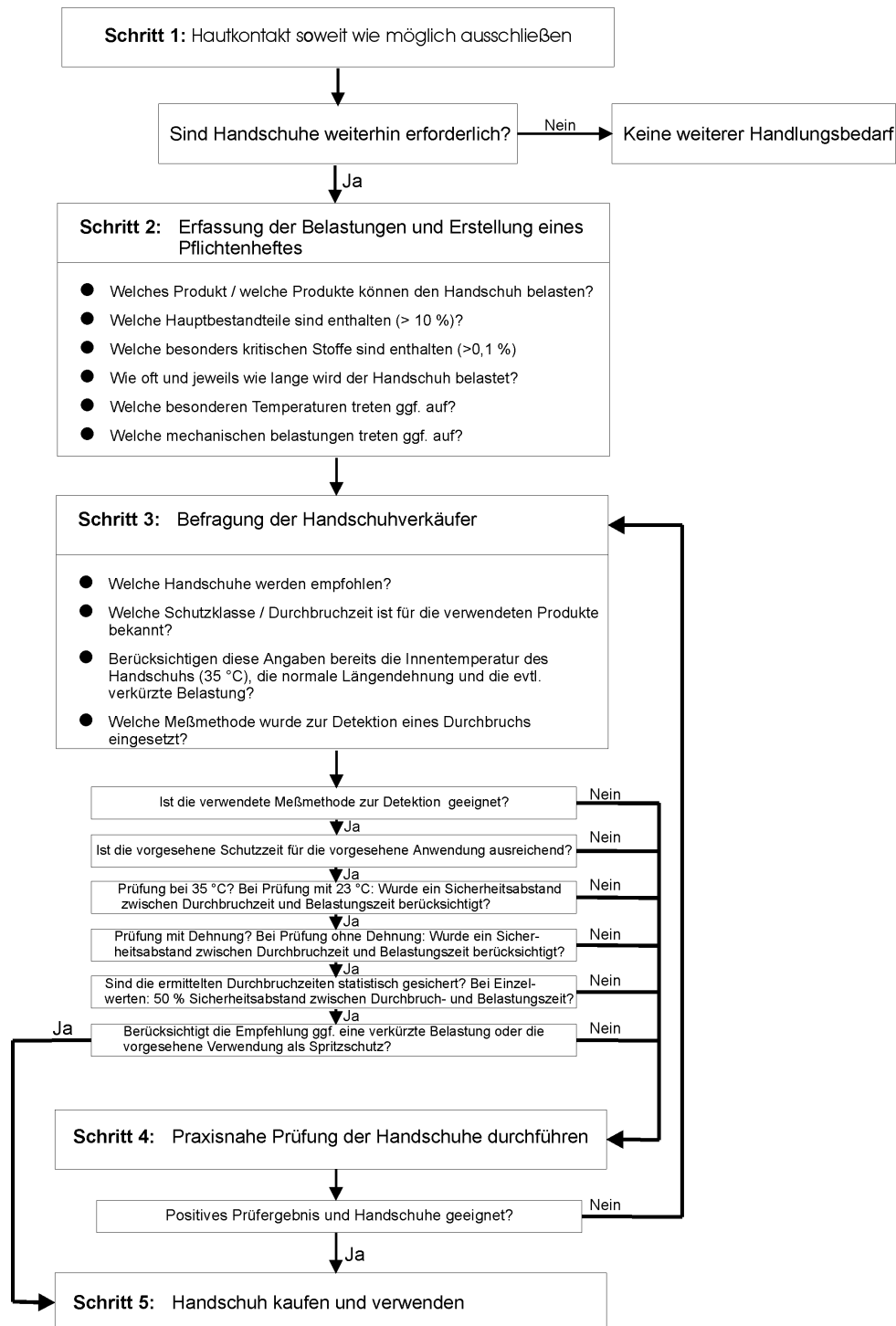
Die Hersteller von Schutzhandschuhen könnten dafür sorgen, daß ihre Außendienstmitarbeiter auf Nachfragen kompetentere Antworten liefern und auch den Fachhandel mit entsprechenden Informationen versorgen.

Besonders hilfreich wäre es, wenn die Autoren von Sicherheitsdatenblättern aufgrund praxisnaher Permeationsprüfungen konkrete Handschuhprodukte empfehlen würden, ggf. differenziert nach der Dauer der chemischen Belastung. Dieser Ansatz steht jedoch vor dem faktischen und juristischen Problem, daß ein Hersteller eines chemischen Produkts nach Durchführung der Prü-

fung und Herausgabe des Sicherheitsdatenblatts keine Kontrolle darüber hat, ob die Barrierewirkung des empfohlenen Handschuhs fortbesteht, oder ob der Handschuhhersteller die Rezeptur und die Materialstärke verändert. Möglicherweise ließe sich eine Lösung durch Vereinbarungen zwischen den Herstellern von chemischen Produkten und Handschuhherstellern finden - entweder über regelmäßige Wiederholungsprüfungen der Barrierewirkung der empfohlenen Schutzhandschuhe, oder über eine Informationspflicht bei relevanten Veränderungen der Produkte.

7.6 Schema zur Ermittlung der realen Schutzdauer

7.6.1 Entscheidungs-Schema



7.6.2 Beurteilung der Prüfmethode

Für die Bewertung, ob die verwendete Prüfmethode geeignet ist, können folgende Kriterien herangezogen werden. Wenn eine der folgenden Fragen nicht bejaht werden kann, muß der Prüfer belegen können, daß die Prüfung gleichwertig ist. Anderenfalls sollte man eine Nachprüfung veranlassen, bevor man die Daten akzeptiert.

1. Wurde gemäß EN 374-3, ISO 6529 oder ASTM F739 geprüft ?
2. Flüchtige organische Lösemittel:
 - Wurde eine der folgenden Detektionstechniken verwendet?
 - Flammenionisationsdetektor (FID),
 - Photoionisationsdetektor (PID),
 - Gaschromatografie (GC),
 - Infrarotspektrometrie (IR)
3. Aldehyde:
 - Wurde Wasser oder ein mit DNPH imprägniertes festes Sammelmedium verwendet ?
 - Wurde die Analyse mit HPLC durchgeführt ?
4. Isocyanate und Diisocyanate:
 - Wurde ein imprägniertes festes Sammelmedium verwendet ?
 - Wurde die Analyse mit HPLC durchgeführt ?
5. Säuren, Laugen
 - Wurde Wasser als Sammelmedium verwendet ?
 - Wurde eine der folgenden Detektionstechniken verwendet - pH, Leitfähigkeit - ?
6. Schwerflüchtige organische Stoffe:
 - Wurde ein festes Sammelmedium verwendet ?
 - Wurde die Analyse mit HPLC oder mit GC durchgeführt ?

8. Schlußwort

Seit Sansone und Tewari⁶² gegen Ende der siebziger Jahre die unsichtbare Permeation relevanter Lösemittelmengen durch Schutzhandschuhe entdeckten, gab es eine Vielzahl von Untersuchungen der Problematik im englischen und im skandinavischen Sprachraum. Seit 1985 gibt es in den USA eine entsprechende ASTM-Prüfnorm, seit 1994 eine europäische EN-Prüfnorm.

Geerißen¹¹ und Seyler^{15,43} erwarben sich erhebliche Verdienste mit ihren Versuchen, das Thema "Durchlässigkeit von Chemikalienschutzhandschuhen" auch in Deutschland in die fachöffentliche Diskussion zu bringen. Dennoch ist das Wissen um die Zusammenhänge bei den Anwendern, den Einkäufern und den Händlern für Arbeitsschutzartikel in Deutschland sehr wenig verbreitet - genauso übrigens auch bei der Gewerbeaufsicht und den berufsgenossenschaftlichen Aufsichtsdiensten. Dies liegt sicherlich auch daran, daß ein Großteil der einschlägigen Fachliteratur auf englisch in ausländischen Zeitschriften veröffentlicht wurde. Es gibt nur wenige deutschsprachige Veröffentlichungen zu diesem Thema, von denen ein Teil durch das kommerzielle Interesse an der Vermarktung bestimmter Produkte bestimmt ist.

Die Durchlässigkeit von Schutzhandschuhen für Chemikalien ist nicht mit bloßem Auge erkennbar. Die Beschreibung dieser Erscheinungen ist gespickt mit chemischen Fachbegriffen. Aus beiden Gründen ist es erfahrungsgemäß sehr schwer zu erreichen, daß diese Erkenntnisse von den Einkäufern und von den Anwendern der Schutzhandschuhe akzeptiert und ernst genommen werden.

In der englischen Fachliteratur sind viele der Zusammenhänge, die in dieser Arbeit behandelt wurden, jeweils einzeln bereits dargestellt worden. Die hier vorgelegte Studie dagegen lieferte erstmals umfangreiche Untersuchungen über den Einfluß der Materialdehnung beim Gebrauch von Handschuhen auf deren Barrierewirkung gegen Chemikalien.

Insbesondere aber wurden mit dieser Studie erstmals die vielfältigen Einflüsse auf die Barrierewirkung von Chemikalienschutzhandschuhen zusammenhängend und im Hinblick auf reale Anwendungen in der Arbeitswelt ermittelt und dargestellt.

Die Beschaffung von Chemikalienschutzhandschuhen, die tatsächlich einen Schutz vor chemischen Belastungen bieten, setzt in den meisten Betrieben ein grundlegendes Umdenken gegenüber der bisherigen Praxis voraus.

Mit dieser Arbeit und ihren Schlußfolgerungen soll den Praktikern in den Betrieben die Möglichkeit gegeben werden, die Thematik besser zu verstehen und einen effektiveren Handschutz zu gewährleisten, damit sich die Anzahl der Hauterkrankungen durch arbeitsbedingte chemische Belastungen verringert.

9. Literatur

- ¹ Bundesregierung (Hrsg.): Unfallverhütungsbericht "Arbeitssicherheit 98", Bonn 1998BK-Statistik
- ² Evans P: persönl.Mitteilung
- ³ Hardenack H-J, Mehlan D, Arbeitsschutz aktuell 7(1996)5, 35-37
- ⁴ Boman A, Mellström G, Contact Dermatitis 21(1989), 134-140
- ⁵ Packham CP: Barrier Creams, Myth or Magic Answer?, Chapter 10 in Packham CP: Essentials of Occupational Skin Management, Limited Edition Press Southport 1998, 263-273
- ⁶ DIN EN 374 (1994) und Entwurf einer Neufassung: prEN 374 (1998): Schutzhandschuhe gegen Chemikalien und Mikroorganismen, Teil 1: Terminologie und Leistungsanforderungen, Teil 2: Bestimmung des Widerstandes gegen Penetration, Teil 3: Bestimmung des Widerstandes gegen Permeation von Chemikalien.
- ⁷ Garrod N I A: persönl.Mitteilung
- ⁸ ISO 2859: Sampling procedures for inspection by attributes
- ⁹ ISO 175 (1985): Plastics - Determination of the effects of liquid chemicals, including water
- ¹⁰ ISO 1817 (1985): Rubber, vulcanized - Determination of the effects of liquids
- ¹¹ Geerißen H: Schutzhandschuhe per Datenbank sicher auswählen, Die BG (1998)9, 550-554
- ¹² Henriksen HR, Petersen HJS: Solubility parameter differences as a guide to better protective clothing. Proc.2nd International Symposium on the Performance of Protective Clothing, Tampa, 1987
- ¹³ Perkins JL, Tippit AD: Use of three-dimensional solubility parameter to predict glove permeation, Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 46(1985), 455-459
- ¹⁴ Bohne-Matusall R: Wieviel Schutz durch Schutzhandschuhe? Arbeitsmed.Sozialmed.Präventivmed. 24(1989)9, 201-205
- ¹⁵ Veritas (Hrsg.): Kraftstoffleitungssysteme: Grundlagen, Anforderungen, Lösungen, Verl. Moderne Industrie Landsberg 1998, insbes. S. 31-35 und S. 65-68
- ¹⁶ Vieth WR: Diffusion in and through polymers - Principles and applications, Hanser München/Wien/NewYork/Barcelona 1991
- ¹⁷ Leitfaden für die Kategorisierung von persönlichen Schutzausrüstungen (BArbl. 4/1996, 46-51)
- ¹⁸ 8.Verordnung zum Gerätesicherheitsgesetz (BGBl. I, 315), EU-Richtlinie 89/686/EWG (ABl. EG L 399, 18) mit den Änderungen 93/68/EWG (ABl. EG L 220, 1) und 93/95/EWG (ABl. EG L 276, 11)
- ¹⁹ Rühl R: Schadstoffe in Handschuhen, Dermatosen 46(1998)4, 176-179
- ²⁰ Röckel-Schütze G, persönl.Mitteilung
- ²¹ Kommission Arbeitsschutz und Normung: PSA-Normen in der Praxis, KAN-Bericht 17, St. Augustin 1997, bes. die Beiträge von Fuhrmann T (S. 57-60), Derdek D (S. 91-94) und Mayer A (S. 95-97)
- ²² Engler R, Heudorfer W: Prüfung der Chemikalienbeständigkeit von Schutzhandschuhen, Chemie in Labor und Biotechnik 48(1997)7, 286-291, sowie Engler R, Heudorfer W: Chemikalienbeständigkeit von Schutzhandschuhen, Sicherheit + Management (1997)3, 190-193
- ²³ Leicher JP: Chemikalienschutzhandschuhe (CSH), Arbeitssch.akt. (1996)3, 8-10
- ²⁴ Rheker R: Schutzhandschuhe beim Umgang mit Gefahrstoffen, Sicherheitsing. (1998)3, 28-32
- ²⁵ Packham CL, Spoons R, Rowell FJ: Performance of chemical protective gloves under actual working conditions: a preliminary study (Veröff. in Vorber.)
- ²⁶ Berardinelli S P, Hall R: Site-Specific Whole Glove Chemical Permeation, Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 46(1985)2, 60-64
- ²⁷ prEN ISO 6529 (1998): Schutzkleidung - Schutz gegen Chemikalien - Bestimmung des Widerstands von Schutzkleidungsmaterialien gegen die Permeation von Flüssigkeiten und Gasen
- ²⁸ ASTM F739-96 (1996): Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases Under Conditions of Continuous Contact
- ²⁹ Böning A, Gmehling J: Durchlässigkeit von Schutzhandschuhen gegenüber Lösemitteln, Fb 659 der Bdanst.Arbeitssch.u.Arbeitsmed., Dortmund 1992

-
- ³⁰ Anna DH, Zellers ET, Sulewski R: ASTM F739 Method for Testing the Permeation Resistance of Protective Clothing Materials: Critical Analysis with Proposed Changes in Procedure and Test-Cell Design, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.* 59(1998), 547-556
- ³¹ ASTM F 1407-96 (1996): Resistance of Chemical Protective Clothing Materials to Liquid Permeation - Permeation Cup Method
- ³² Berardinelli SP, Roder M: Chemical Protective Clothing Field Evaluation Methods. In Barker RL, Coletta GC: Performance of Protective Clothing, ASTM STP 900, 1986
- ³³ Berardinelli SP, Ruszek RA, Mickelsen RL: A Portable Chemical Protective Clothing Test Method: Application at a Chemical Plant, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.* 48(1987)9, 804-808
- ³⁴ Fricker C, Hardy JK: The Effect of an Alternate Environment as a Collection Medium on The Permeation Characteristics of Solid Organics Through Protective Glove Materials, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.* 55(1994)8, 738-742
- ³⁵ Peter C, Bohne-Matusall R, Hoting E, Egmosse K: Materialprüfung von Arbeitsschutzhandschuhen für den Friseurberuf, *Dermatosen* 42 (1994)1, 10-14
- ³⁶ Hodgson AT: A review and a limited comparison of methods for measuring total volatile organic compounds in indoor air. *Indoor Air* 5(1993), 247-245
- ³⁷ Seyler A, persönl.Mitteilung
- ³⁸ Perkins JL, Pool B: Batch Lot Variability in Permeation Through Nitrile Gloves, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.* 58(1997)7, 474-479
- ³⁹ Kaltenecker O, persönl.Mitteilung
- ⁴⁰ Packham CP in: Essentials of Occupational Skin Management, Limited Edition Press Southport 1998, 240-242
- ⁴¹ Mickelsen RL, Hall RC: A Breakthrough Time Comparison of Nitrile and Neoprene Glove Materials Produced by Different Glove Manufacturers, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.* 48(1987)11, 941-947
- ⁴² DIN EN 388 (1994): Schutzhandschuhe gegen mechanische Risiken
DIN EN 407 (1994): Schutzhandschuhe gegen thermische Risiken
- ⁴³ KCL Kächele-Cama Latex GmbH (Hrsg.): KCL-Handschuh-Report 3/96, Eichenzell 1996
- ⁴⁴ Perkins JL, Rainey KC: The Effect of Glove Flexure on Permeation Parameters, *Appl.Occup.EnvIRON. Hyg.* 12(1997)12, 206-210
- ⁴⁵ Colligan SA, Horstman SW: Permeation of Cancer Chemotherapeutic Drugs Through Glove Materials under Static and Flexed Conditions, *Appl.Occup. Environ.Hyg.* 5(1990)12, 848-852
- ⁴⁶ Deutsches Patentamt: Offenlegungsschrift DE 44 00 226 A 1 (1995)
- ⁴⁷ Man VL, Bastecki V, Vandal G, Bentz AP: Permeation of Protective Clothing Materials: Comparison of Liquid Contact, Liquid Splashes and Vapors on Breakthrough Times, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.* 48(1987)6, 551-555
- ⁴⁸ Packham CP: Essentials of Occupational Skin Management, Limited Edition Press Southport 1998, 220
- ⁴⁹ Forsberg K, Faniadis S: The Permeation of Multi-Component Liquids Through New and Pre-Exposed Glove Materials, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.* 47(1986)3, 189-193
- ⁵⁰ Mickelsen RL, Roder MM, Berardinelli SP: Permeation of Chemical Protective Clothing by Three Binary Solvent Mixtures, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.* 47(1986)4, 236-240
- ⁵¹ Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil I 3-3/2 Beschreibung und Eignungsprüfung des Universal-Schutzhandschuhs (Pflanzenschutz) und des Standardschutzanzugs (Pflanzenschutz)
- ⁵² Khan AA, Chen X, Que Hee SS: Permeation of Chlorpyrifos and Endosulfan Formulations Through Gloves, *Appl.Occup.Hyg.* 12(1997)6, 413-417
- ⁵³ Schwöpe AD, Goydan R, Ehntholt D, Frank U, Nielsen A: Permeation Resistance of Glove Materials to Agricultural Pesticides, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.* 53(1992)6, 352-361
- ⁵⁴ Forsberg K, Carlmark B, Elingsen F, Laursen H, Nyman P, Persson T: Permeation Testing - Round Robin Test, A Nordtest Project (unveröff.)
- ⁵⁵ ISO 4648: Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of dimensions of test pieces and products for test purposes
- ⁵⁶ Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Hrsg.): ZeSP - Zentrale Stoff- und Produktdatenbank, CD-ROM nur zum internen Gebrauch durch Berufsgenossenschaften und Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand, St. Augustin 1999
- ⁵⁷ BST Kolding (Hrsg.): Handsketest Database Version 1.00.01 [auf Dänisch], Kolding 1997

-
- ⁵⁸ Forsberg K, Keith LH: Instant Gloves + CPC Database Version 1.2, Instant Reference Sources Austin TX 1995
⁵⁹ KCL Kächele-Cama Latex GmbH (Hrsg.): Chemikalienmanager 98, Version 2.01, Eichenzell 1998
⁶⁰ Best Manufacturing Company (Hrsg.): Comprehensive Guide to Chemical-Resistant Gloves, Version 3.0, Menlo GA 1995
⁶¹ Ansell Protective Products Europe (Hrsg.): Ansell Protective Products Version 2.0, Aalst/Newark 1998
⁶² Sansone EB, Tewari YB: The Permeability of Laboratory Gloves to Selected Solvents, Am.Ind.Hyg. Assoc.J. 39(1978), 169-174