

Hoe ontstaan gevaarlijke gassen in containers?

1. De lading zelf
2. Gassing met bestrijdingsmiddel
3. De container

1) De lading zelf kan gevaarlijke of verstikkende gassen produceren. Zelfs voedingsmiddelen kunnen bedreigend zijn. Fruit oxideert(rijpt) tijdens het transport. Hierdoor verandert de samenstelling van de lucht en wordt de zuurstof omgezet in andere stoffen zoals kooldioxide en koolmonoxide. Kooldioxide verdringt de zuurstof en is in hoge concentraties giftig, koolmonoxide daarentegen is in lage concentraties al zeer schadelijk voor de gezondheid. Gevaarlijke stoffen, zelfs die verpakt zijn, kunnen zorgen voor zeer gevaarlijke concentraties giftige stoffen. Voorbeelden hiervan zijn Ferrosilicium en Aluminium-afvallen. Doordat deze materialen reageren met lucht, dan wel vocht in de lucht, ontstaan door de reactie giftige stoffen zoals fosfine, zwaveldioxide, koolmonoxide etc. Al deze stoffen zijn bij hele lage concentraties zeer schadelijk voor de gezondheid. Bij verpakte gevaarlijke stoffen (vaten, cans e.d.) kan lekkage ontstaan. Ook worden verkeerde verpakkingen gebruikt, zodat de inhoud, of dampen daarvan, tijdens transport naar buiten kan treden. Ook ladingen zoals schroot kunnen een bedreiging vormen voor de gezondheid. IJzer roest (oxideert). Dit proces gebruikt zuurstof, waardoor in afgesloten ruimten de zuurstofconcentratie extreem laag kan zijn. Ook het vervoer van voertuigen met benzinemotoren kan gevaar opleveren. Buiten het risico van brand, bevat de brandstof benzeen. Benzeen heeft een zeer lage grenswaarde en is heel snel een bedreiging voor de gezondheid van werknemers.



2) Lading van containers kan worden gegast met bestrijdingsmiddelen tegen ongedierte en/of schimmels. Of dit noodzakelijk is hangt af van de lading en bestemming. Veel landen kennen in verband met dierplagen strenge voorschriften voor import die bepaalde gassing met bestrijdingsmiddelen noodzakelijk maken. Met name lading met natuurlijke producten zoals hout, riet e.d vormen wat gassing betreft een risico. Waarmee de lading wordt gegast, hangt af van de producten. Voedingstoffen zoals rijst e.d. worden veelal gegast met aluminiumfosfide, deze stof is op zich niet giftig, maar reageert met het aanwezige vocht in de lucht en vormt zo het zeer giftige fosfine. Methylbromide wordt elders op de wereld ook zeer veel gebruikt. De container wordt al dan niet voorzien van slangen met gaatjes, waarop een cilinder met het giftige gas wordt aangesloten. Door tijdsdruk of ondeskundigheid, worden fouten gemaakt bij het ontgassen, waardoor het mogelijk is dat op de eindbestemming nog zeer hoge concentraties gas aanwezig is. Met name is het moeilijk om holle ruimten (in verpakkingen) goed te ontgassen, zodat het ook mogelijk is dat het gas op termijn vrijkomt in de opslaglocatie of bij de eindgebruiker. Verder worden (steeds meer) gebruikt ; 1,2 dichloorethaan, Sulfurylfluoride (vikane), Ethyleen oxide, Chloorpicrine, Kooldioxide of een combinatie van deze stoffen. Het is niet uit te sluiten dat ook andere stoffen worden gebruikt. Formaldehyde wordt veelal gebruikt als schimmelwerend middel op bijvoorbeeld meubelplaat.

DANGER



**THIS UNIT IS UNDER FUMIGATION
WITH * _____ APPLIED ON**

Date _____

Time _____

DO NOT ENTER

- 3) Soms is de container zelf een bedreiging. Het is voorgekomen dat nieuwe containers zelf de oorzaak waren van een afwijkende luchtsamenstelling. Uitdampende verse verf (tolueen) en formaldehyde houdende vloeren bleken in het verleden de lucht te hebben verontreinigd met schadelijke stoffen boven de aanvaarde norm. Maar ook lege containers waarin de vorige lading heeft gelekt vormen soms een bedreiging voor de werknemer. En tenslotte containers waarin zich nog resten bestrijdingsmiddel bevinden. Met name gaat het in dit laatste geval om fosfine producerende materialen. Deze materialen komen in allerlei vormen voor. Dun plaatmateriaal en kleine zakjes die aan de container zijn bevestigd. Houdt deze materialen altijd droog! Er zijn in het verleden medewerkers van containerreinigingsbedrijven onwel geworden als gevolg van het wegsprengen van oude fosfine-vormende materialen. Deze materialen bleken na nat gespoten te zijn weer enorme hoeveelheden fosfine te produceren.





Op welke wijze kunnen gassen worden gemeten;

Schadelijke- en giftige-, en brandbare stoffen kunnen we met verschillende meetmiddelen en technieken meten. Voor het meten in containers komen in principe alleen onderstaande meetmiddelen in aanmerking.

1. LEL sensor (brandbare gassen)
2. Electrochemische sensoren (zuurstof, bepaalde giftige stoffen b.v. CO)
3. Photo Ionisatie Detector (PID)
4. Meetbuisjes (vele giftige en schadelijke stoffen)

Er is geen enkel meettoestel in de handel die alle stoffen kan detecteren/meten. In vrijwel alle gevallen wordt daarom gebruik gemaakt van verschillende soorten/types meettoestellen om te beoordelen of een container/object veilig is te betreden.

Veelal wordt een zogenaamde combinatiemeter gebruikt die is voorzien van meerdere sensoren. Vaak is dit een combinatie van LEL (brandbare gassen), zuurstof en een of meer elektrochemische sensoren voor bijvoorbeeld fosfine, koolmonoxide, ammoniak, cyaniden e.d. Steeds vaker worden meters toegepast waar ook een Photo Ionisation Detector (PID) is ingebouwd. Met de PID kunnen Vluchtige Organische Componenten (VOC) en enkele anorganische stoffen worden gemeten op ppm niveau.

Uitleg per type meter;

1. LEL sensor/ meter (EX). Dit is een meter die alleen brandbare gassen/dampen kan meten in procenten van de onderste explosiegrens. 100% aanwijzing op het toestel is dus niet 100% van de stof, maar 100% van de onderste explosie grens (LEL). De LEL is de minimale hoeveelheid brandbaar gas die met lucht gemengd kan worden ontstoken. De meeste explosiemeters zijn gekalibreerd/geijkt met methaan. 100% LEL methaan is gelijk aan 4,4 volume% methaangas, hetgeen gelijk is aan 44000 ppm methaangas. Een explosiemeter is in de meeste gevallen niet geschikt om te gebruiken als giftigheidsmeter, omdat deze meter in het voorbeeld van methaan, pas bij 440 ppm begint te reageren en een aanwijzing geeft.
LET OP DE METER GEEFT ALLEEN DE JUISTE AANWIJZING VOOR HET GAS WAARMEE HET IS GEIJKT. Voor alle andere gassen dient een correctie te worden toegepast. In de regelgeving en de praktijk wordt een veiligheidsmarge aangehouden. De concentratie brandbare dampen mag niet meer zijn dan 10% LEL. Bij methaan is dat 0,44 volume% of 440 ppm. In de praktijk wordt meestal niet gecorrigeerd. Daarom dient bij elke aanwijzing van het toestel er rekening mee te worden gehouden dat brandbare dampen aanwezig zijn. De LEL sensor wordt vaak gecombineerd met een elektrochemische zuurstofsensoren. De LEL sensor is een sensor waarin het gas katalytisch wordt verbrand. Voor dit proces is zuurstof nodig

(ten minste 12%), beneden de 12% zuurstof is de aanwijzing niet te vertrouwen en dient met een ander meetinstrument te worden gemeten.

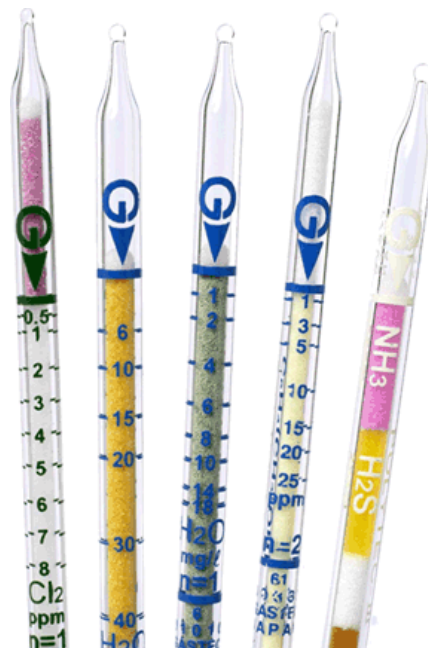
2. **Elektrochemische sensor (OX/TOX);** met dit type sensor worden over het algemeen giftige stoffen gemeten op ppm niveau en zuurstof op volume procenten niveau. Er zijn maar voor een beperkt aantal stoffen sensoren beschikbaar. Veel voorkomende elektrochemische sensoren zijn; Zuurstof (O₂), Zwavelwaterstof (H₂S), Koolmonoxide(CO), Kooldioxide (CO₂) Ammoniak(NH₃) en Fosfine(PH₃). Een nadeel van bepaalde sensoren is dat deze kruisgevoelig kunnen zijn voor andere stoffen. Elektrochemische sensoren, ongeacht of de meter nu wel of niet wordt gebruikt, dienen periodiek te worden vervangen. Afhankelijk van het type sensor is dit 1 of meerdere jaren. Elektrochemische sensoren dienen met de specifieke stof te worden gekalibreerd. De kalibratie-interval hangt af van het gebruik, meestal elk half jaar maar ten minste 1x per jaar (raadpleeg voor de intervallen in alle gevallen de gebruiksaanwijzing van de leverancier). Elektrochemische sensoren worden vaak in een meter gecombineerd met een LEL sensor voor brandbare gassen.

3. **Photo Ionisation Detector (PID) (TOX);** met de PID kunnen Vluchtige Organische Componenten en enkele anorganische componenten worden gemeten op PPM niveau. De meeste kleinere PID kennen een onderste detectiegrens van 1ppm. De PID wordt in vrijwel alle gevallen geijkt met Isobutyleen. De 10.6 eV ionisatielamp is de meest gebruikte lamp in de huidige PID's . In een lijst dient de responsefactor te worden opgezocht om de getoonde waarde om te rekenen naar de waarde voor de specifieke stof. Een PID is niet stofspectief, alle gassen die aanwezig zijn, worden bij elkaar opgeteld. Bij een aanwijzing op de PID kan men maar 1 conclusie trekken, namelijk er is iets aanwezig met een ionisatiepotentiaal van 10.6 eV of minder. Met andere meetmiddelen (bijvoorbeeld meetbuisjes of elektrochemische sensoren) dient vervolgens te worden vastgesteld welke stof het betreft. Omgekeerd geredeneerd kan men ook stellen dat als de aanwijzing op de PID nul is dat er dan geen Vluchtige Organische Componenten met een ionisatiepotentiaal van 10.6 of lager aanwezig zijn. Voorbeelden van deze stoffen zijn : methylbromide, fosfine, benzeen, xyleen, ammoniak. Stoffen met een ionisatiepotentiaal hoger dan 10.6 kunnen niet worden gemeten. De meter geeft dan niets aan, terwijl de stof wel degelijk aanwezig kan zijn. Voorbeelden van dergelijke stoffen zijn : Formaldehyde, chloorpicrine, 1,2 dichloorethaan deze stoffen zullen daarom met een ander meetmiddel, b.v. meetbuisjes moeten worden gemeten.



4. Meetbuisjes (TOX); met meetbuisjes kan de concentratie van een bepaalde stof worden vastgesteld. Voor veel stoffen zijn er meetbuisjes beschikbaar. Met behulp van een handpomp of elektrische pomp, wordt een bepaalde hoeveelheid lucht door het buisje gezogen. Als de te detecteren stof aanwezig is dan vindt er een verkleuringreactie plaats. Op het meetbuisje kan vervolgens de waarde, meestal in ppm, worden afgelezen. Ook voor meetbuisjes geldt dat deze kruisgevoelig kunnen zijn voor andere stoffen. Welke stoffen dat zijn kan worden achterhaald in de gebruiksaanwijzing van het betreffende buisje. Meetbuisjes in een aantal gevallen niet erg nauwkeurig en kennen een grote afwijking. Ook dient er vaak een correctie te worden gedaan voor temperatuur, luchtvochtigheid en druk. Bij elke verkleuring van het meetbuisje moet men er dan ook van uitgaan dat de betreffende stof aanwezig is. Uiteraard geldt hierbij wel hoe groter de verkleuring op het buisje, hoe meer gas er aanwezig is.

Er zijn ook meetbuisjes in de handel die meerdere stoffen kunnen detecteren, bijvoorbeeld een groep organische gassen. Met een dergelijk buisje kan een screening worden gedaan op een vijftig tal stoffen.



Auteur :

P.J.L. Broersma