



BGHW

Berufsgenossenschaft
Handel und Warenlogistik

Internetportal: Gefahrenschwerpunkt Frachtcontainer

***Messungen von
Begasungsmitteln
und Industriechemikalien
in Frachtcontainern***

Dr. Hans-Peter Fröhlich

02.03.2015

Frachtcontainer im globalen Warenhandel steil im Aufwind

Containerflotte

- Weltweiter Bestand: ca. 30 Mio. Einheiten

Containerumschlag

- Hamburg: ca. 10 Mio./Jahr
- Deutschland: ca. 15 Mio./Jahr



Bild: Hans-Peter Fröhlich (BGHW)

Begasungsmittel



Ca. 20 bis 25 % der aus Übersee eintreffenden Container sind belastet.

Industriechemikalien



Gefährdungsbeurteilung!



Messungen



Bild: Hans-Peter Fröhlich, BGHW

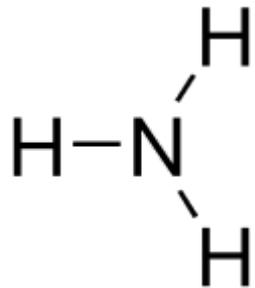
Was will ich MESSEN?

Was kann ich MESSEN?

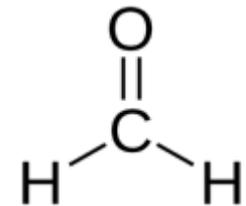
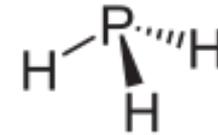
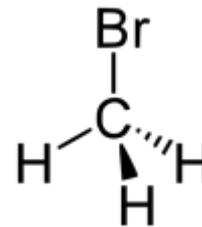
Wer kann MESSEN?

Was kosten Messungen?

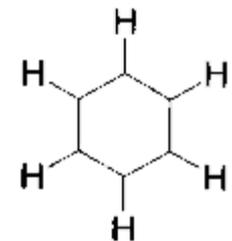
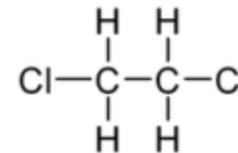
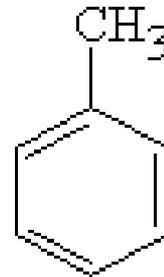
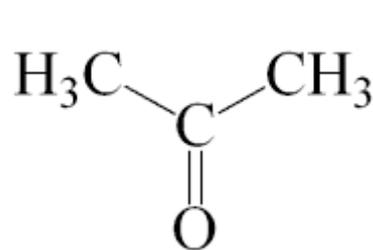
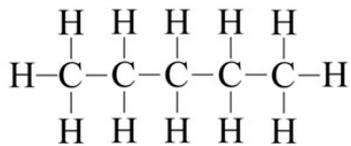
Begasungsmittel



H-CN



„Kohlenwasserstoffe“





Begasungsmittel:



- Cyanwasserstoff (TRGS 512¹)
- Phosphorwasserstoff (TRGS 512)
- Sulfuryldifluorid (TRGS 512)
- Methylbromid (TRGS 512)
- Ethylenoxid (TRGS 512)
- Formaldehyd (TRGS 512)



¹ Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 512 „Begasungen“



Industriechemikalien

- Benzol (TRGS 512)
- Toluol (TRGS 512)
- Styrol (TRGS 512)
- Xylole (TRGS 512)
- Pentan
- Hexan
- Methylchlorid (TRGS 512)
- CO₂, CO (TRGS 512)
- Ammoniak (TRGS 512)



Woher kommen die Schadstoffe im Container?

- aus den Verpackungen (Industriegase)
- aus den Produkten selbst (Industriegase)
- aus Begasungen zur Schädlingsbekämpfung (Begasungsmittel)
- aus Behandlungen der Produkte z. B. gegen Korrosion (industrielle Chemikalien) oder aus Schimmelpilzbefall (Pflanzenschutzmittel)

Zahlreiche Messgeräte sind im Einsatz
Verschiedene Systeme sind im Einsatz
bei:

- Behörden (Zoll, Veterinärämtern,
Pflanzenschutzämter)
- Logistikern
- Importeuren
- Exporteuren

Grundsätzliches

Jedes Messsystem hat
einen Einsatzbereich –
und seine Einsatzgrenzen!

Messsysteme nach TRGS 512

Zur Bestimmung der Konzentration von Begasungsmitteln in der Luft sind direkt anzeigende Messsysteme einzusetzen.

In der Praxis haben sich

- Prüfröhrchen,
- Messsysteme auf elektrochemischer Basis und
- Photoionisationsdetektoren (PID)

als geeignet erwiesen.

TRGS 512: 13.3 (1) Überwachungspflicht, Messungen und Nachweisgrenzen

Auf dem Markt erhältliche Messsysteme:

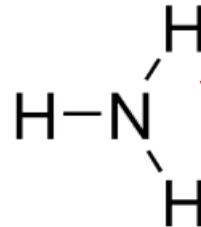
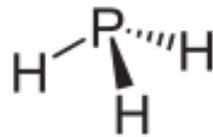
- Farbreaktionsröhrchen
- Halbleiter-Gassensoren (Metall-Oxid-Sensoren = MOS)
- Elektrochemische Zellen (ECZ)
- Infrarot-Messzellen (IR-Zellen)
- Photo-Ionisationsdetektoren (PID)
- Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FT-IR)
- Ionenmobilitäts-Spektrometer (IMS)
- Selected-Ion-Flowtube-Massenspektrometer (SIFT)
- Massenspektrometer mit gaschromatographischer Substanztrennung (GC-MS)
- Sensorenarrays – Kombinationen verschiedener Sensoren in einem Gerät
- Photometrie – Substanzspezifische Farbreaktionen in Lösungen

Auswahl des richtigen Messsystems ist abhängig von

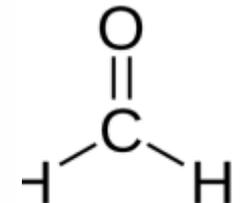
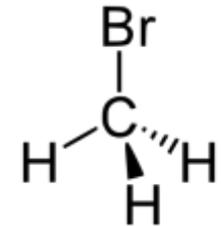
- Schadstoff- und Warenprofil
- Anzahl der umgeschlagenen Container
- Qualifikation der Mitarbeiter

Farbreaktionsröhrchen

Begasungsmittel



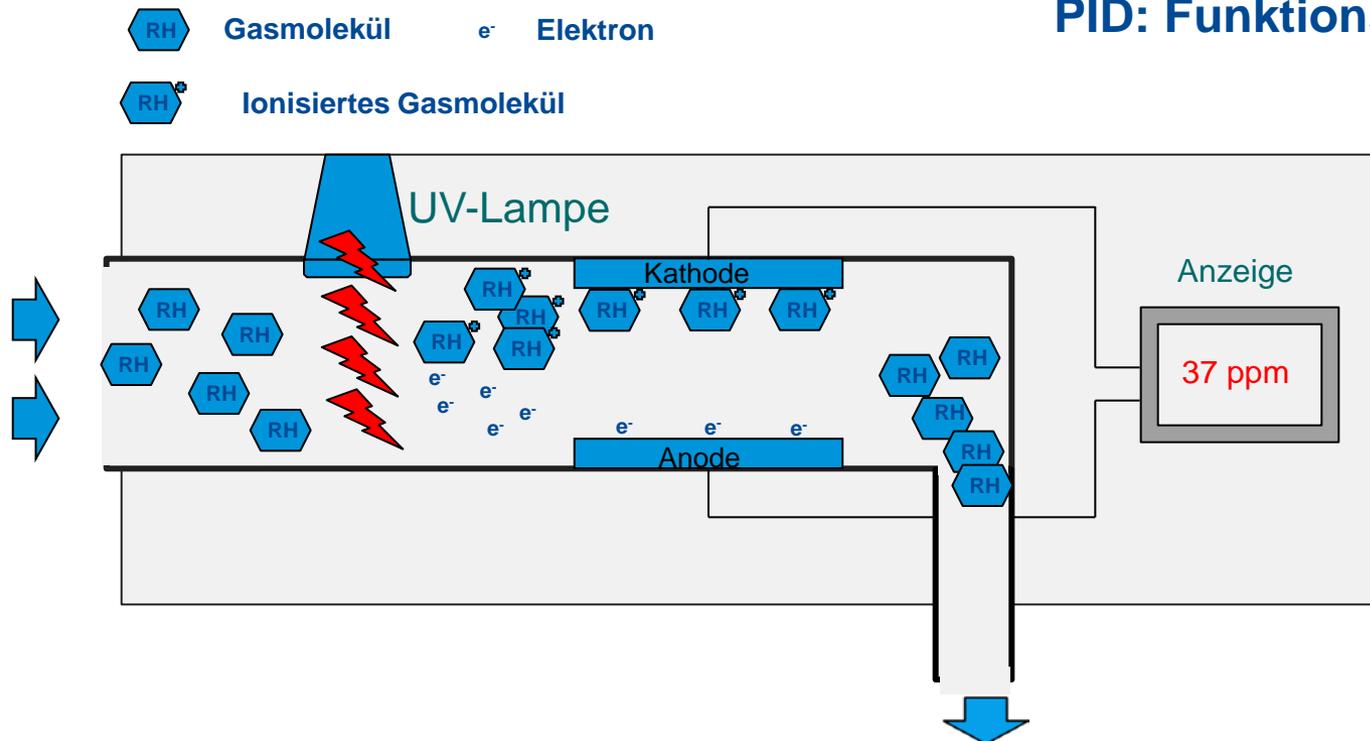
H-CN



PID: Photoionisationsdetektor

Messung eines Summenwertes:
In der Regel ist keine spezifische Aussage möglich.

PID: Funktionsschema



Beispiele für PID: Photoionisationsdetektoren



Fa. Dräger



Bild: Hans-Peter Fröhlich (BGHW)

Kosten: ca. 1500 bis 6000 €

Chemische Sensoren und Kombinationsgeräte



CSE-Tools - Confined Space Entry Tools
 Products / Service / Training ...and more!

Frank Moddemann
 Dipl.-Kfm. (B.A. Intern.)

Zwingstr. 3
 48527 Nordhorn
 Germany

Cell: INT +49 (0)172 9203 911
 Office: INT +49 (0) 5921 972547
 Fax: INT +49 (0) 5921 972596
 info@cse-tools.com

www.cse-tools.com

Kosten: ca. 1000 bis 5000 €



Bilder: Fa. Dräger

Herstellerfirmen:

- Dräger**
- MSA**
- Honeywell**
- RAE**

Gas Detector Array – Fumigation (GDA-F)



Bild: Hans-Peter Fröhlich (BGHW)

Kosten: ca. 45000 €



Bild: Hans-Peter Fröhlich (BGHW)



Bild: Hans-Peter Fröhlich (BGHW)

**Bezugsquelle:
AIRSENSE Analytics GmbH
Hagenower Straße 73
19061 Schwerin / Germany**

„Fumi-Analyzer“

Fumi-Analyzer: Laut Herstellerfirma „Ein Multigas/Multisensor-Detektor zum Nachweis toxischer Begasungsstoffe in Containern (Containerbegasung)“



Bezugsquelle:

IUT Medical GmbH
Volmerstr. 7 B
12489 Berlin

Kosten: ca. 40000 €

Gasmet DX4040 – FTIR-Gas-Analysator



Bezugsquelle:

**ANSYCO analytische Systeme
und Komponenten GmbH
"A Gasmet Group Company"
Ostring 4
76131 Karlsruhe**

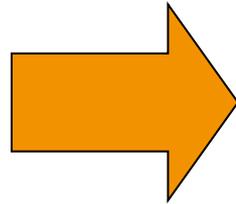


Kosten: ca. 35000 €

Gaschromatographie – Massenspektrometrie

GC-MS

Probenahme
vor Ort



Kosten: > 50000 €



Massenspektrometer
Bild: IFA

SIFT

Syft Technologies Voice 200

SIFT-MS / Selected Ion Flow Tube - Massenspektrometer



| Scan Results | | voice200™ |
|--------------------|-------------|-----------|
| Fumigants | | Menu |
| ID 481 | 09-19 01:41 | |
| phosphine | 3.9 ppm ! | |
| hydrogen cyanide | <RT | |
| formaldehyde | <RT | |
| methyl bromide | <RT | |
| ethylene oxide | <RT | |
| vikane | 3.7 ppm | |
| chloropicrin | <RT | |
| ethylene dibromide | <RT | |
| | | Next |

Kosten: > 50000 €

Schadstoffscreening im Importcontainer

Mindestanforderungen an Messungen und Gutachten

| | | |
|------------------------------------|----------------------------|-------------------|
| Chlorpikrin /Trichlor-nitro-methan | Benzol | Formaldehyd *) |
| cis- und trans-1,2-Dichlorethen | | |
| Dichlormethan | | 1,2-Dichlorpropan |
| Ethylbenzol | Trichlorethylen | Brommethan |
| Schwefelkohlenstoff | | |
| Toluol | 1,2-Dichlorethan | Jodmethan |
| Trimethylbenzol, alle Isomere | | |
| Xylol, alle Isomere | 1,3-Dichlorpropen, Isomere | |
| Phosphorwasserstoff | | |
| Sulfuryldifluorid | | |

Weitere Informationen beim Hamburger Amt für Arbeitsschutz:
<http://www.hamburg.de/contentblob/1848598/data/schadstoffscreening.pdf>

Was kann schiefgehen?

Die Fehlerquote steigt durch

- falsche Auswahl von Messgeräten bei mangelnder Sachkenntnis der Anwender
- mangelnde Sachkenntnis beim Einsatz der Messgeräte (Probenahme, Interpretation der Messergebnisse, Vergleich mit Arbeitsplatzgrenzwerten)
- Fehler auch bei qualifizierten Labors und in der Folge fehlerhafte Gutachten.

Qualität des Messergebnisses hängt ab von

- dem Leistungsspektrum des Messsystems
- der Qualifikation des Bedienpersonals.

Jedes Messergebnis ist nur dann aussagekräftig, wenn

- der Bediener den Einsatzbereich und die Grenzen kennt und
- das Messergebnis unter den analytischen Rahmenbedingungen auch bewerten kann.

Eigenschaften verschiedener Sensoren bzw. Messsysteme

| Messsystem | Messprinzip | Systemkosten ³ /Stück in Euro | Nachweisgrenzen ¹ [ppm] | Dauer der Messung ² | Zahl der Zielsubstanzen | Expertenwissen erforderlich |
|------------------------|--|--|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Farbreaktions-Röhrchen | Farbreaktion | ab ca. 400 | > 0,01 | wenige Minuten | 1 | nein |
| MOS | katalytische Oxidation | ab ca. 250 | > 0,1 | < Minute | Mix | nein |
| ECZ | Ionenbildung | ab ca. 500 | > 0,01 | < Minute | 1 | nein |
| IR-Zellen | Lichtabsorption (IR) | ab ca. 500 | > 1 | < Minute | 1 | nein |
| PID | Ionenbildung (meist 10,6 eV) | ab ca. 1.500 | > 0,1 | < Minute | Mix | nein |
| FTIR | Lichtabsorption (IR) | ab ca. 40.000 | > 1 | wenige Minuten | Mix | in erheblichem Umfang |
| IMS | Bildung von (H ₂ O) Ionenclustern | ab ca. 20.000 | > 0,01 | < Minute | Mix | ja (Ausnahmen) |
| SIFT | Selektive Ionisierung (Produkt-Ionen) | ab ca. 200.000 | < 0,001 möglich | wenige Minuten | Mix | ja |

Eigenschaften verschiedener Sensoren bzw. Messsysteme

| Messsystem | Messprinzip | Systemkosten ³ /Stück in Euro | Nachweisgrenzen ¹ [ppm] | Dauer der Messung ² | Zahl der Zielsubstanzen | Expertenwissen erforderlich |
|-----------------------------|--|--|------------------------------------|---|-------------------------|-----------------------------|
| GC-MS | Stofftrennung mit anschließender Detektion von Molekül- und Fragment-Ionen | ab ca. 100.000 | < 0,001 | ≥ 10 Minuten/ Analyse (+Probenahme) | Mix | in erheblichem Umfang |
| Sensorenarrays ⁴ | s. o. | ab ca. 2000 bis ca. 50.000 | s. o. | < Minute | Mix | nein |
| Photometrie | spezifische Farbreaktion | ca. 5000 | > 0,01 | > 1h | 1 | ja |

- 1 Nachweisgrenzen sind grundsätzlich substanzabhängig, Angaben basieren z. T. auf Herstellerangaben oder Labormessungen unter idealen Bedingungen – ohne Matrixeffekte
- 2 beruhend auf Erfahrung
- 3 diese können je nach Hersteller abweichen
- 4 basierend auf Sensoren 1 bis 5 bzw. 7
- 5 auf das jeweilige Einsatzprofil bezogen
- breitbandig oder spezifisch

++ sehr gut

+ gut

0 mäßig

- schlecht

-- sehr schlecht

Leistung verschiedener Sensoren bzw. Messsysteme

| Messsystem | Spezifisch | Breitbandig | Qualitativ (wenn nur Zielsubstanz) | Quantitativ (wenn nur Zielsubstanz) | Querempfindlichkeit | Gefahr „falsch negativer Ergebnis“ ⁶ | Gefahr "falsch positiver Ergebnisse" ⁵ |
|-----------------------------|------------|---|---------------------------------------|--|---------------------|---|---|
| Farbreaktionsröhrchen | + | - | + | + | 0 | gering | mäßig |
| MOS | - | + | - | + | hoch | hoch | hoch |
| ECZ | 0 | - | + | + | 0 | gering | gering |
| IR Zellen | 0 | 0 | 0 | + | 0 | gering | hoch |
| PID | - | + | ++ | ++ | hoch | hoch | hoch |
| FTIR | + | + | + | + | 0 | mäßig | mäßig |
| IMS | + | + | + | + | 0 | mäßig | mäßig |
| SIFT | + | + | ++ | ++ | gering | mäßig | mäßig |
| GC-MS | ++ | ++ | ++ (auch in komplexer Matrix) | ++ (auch in komplexer Matrix) | äußerst gering | äußerst gering | äußerst gering |
| Sensorenarrays ⁴ | +0- | (+0-) Abhängig von Sensor-Bestückung | + | + | hoch | mäßig (Ausnahmen) | gering (Ausnahmen) |
| Photometrie | ++ | -- | ++ | ++ | -- | äußerst gering | meist äußerst gering |

Grenzen und Problembereiche der Systeme

| Messsystem | Problembereiche |
|-----------------------|---|
| Farbreaktionsröhrchen | Einzelstoffnachweis , Querempfindlichkeit |
| MOS | Querempfindlichkeit , Messlücken, nicht durch O ₂ oxidierbare Substanzen |
| ECZ | Einzelstoffnachweis , Querempfindlichkeit, Abklingverhalten |
| IR-Zellen | Einzelstoffnachweis , Nachweisgrenze , Querempfindlichkeit |
| PID | Querempfindlichkeit , Messlücken (Substanzen mit Ionisierungsenergien > 10,6 eV) |
| FTIR | Begrenzte Substanzliste , Nachweisgrenzen , Querempfindlichkeit , Messlücken (eingeschränkte Datenbank, Substanzen ohne Dipolmoment) |
| IMS | Querempfindlichkeit , Messlücken (SO ₂ F ₂) |
| SIFT | Begrenzte Substanzliste , Preis , Querempfindlichkeit , Messlücken , Verdrängungsprozesse bei der Ionisierung durch Matrixeffekte, Fragmentierung, |
| GC-MS | Preis , Messdauer , Expertenwissen erforderlich , Messlücken , Thermolabile Substanzen, Stoffe mit hohen Siedepunkten, Isomerengemische (einige Permanentgase, abhängig von der Probenahme) |
| Sensorenarrays | Querempfindlichkeit , Substanzidentifizierung (abhängig von Sensorauswahl und Intelligenz der Auswertung) |
| Photometrie | Dauer , Einzelstoffmessung |

Transportkette → Lagerung



Produkte/Waren können auch noch im Lager Schadstoffe freisetzen!

Ansprechpartner für Verbesserungen, Neuerungen, Überarbeitung, etc.:

**Die Folien erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.
Für die gemachten Angaben übernehmen wir
keine Garantie, z. B. bei den Preisangaben.**

Dr. Hans-Peter Fröhlich
Dezernat: Biologische,
chemische und physikalische
Einwirkungen
Berufsgenossenschaft Handel
und Warenlogistik (BGHW)

Tel.: 0621 183-5933

Fax: 0621 183-65933

mobil: 0178 5000-110

E-Mail: hp.froehlich@bghw.de

Internet: www.bghw.de

Quellen:

Dipl.-Chem. Svea Fahrenholtz, Zentralinstitut für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin, Hamburg

Torsten Ollesch EC Analytics GmbH / Institut für Messtechnik, Technische Universität Hamburg (TUHH)

Dr. Hans-Peter Fröhlich, Berufsgenossenschaft Handel und Warenlogistik (BGHW), Mannheim

Dr. Otto Mück, bm-seminar

Amt für Arbeitsschutz Hamburg

Dr. Horst Kleine, Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), Sankt Augustin
Arbeitskreis Gefahrenschwerpunkt Frachtcontainer, IFA