



**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

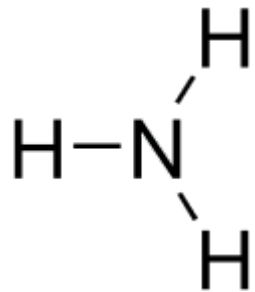
**Was will ich MESSEN?**

**Was kann ich MESSEN?**

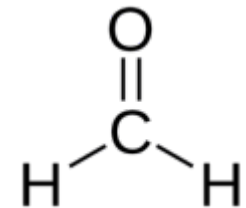
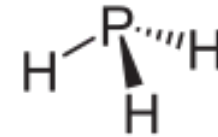
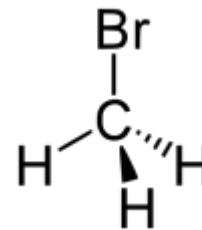
**Wer kann MESSEN?**

**Was kosten Messungen?**

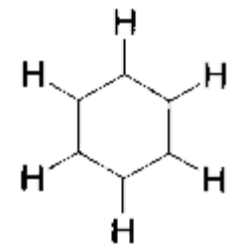
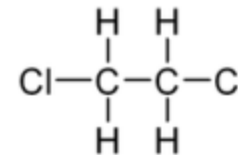
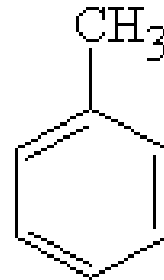
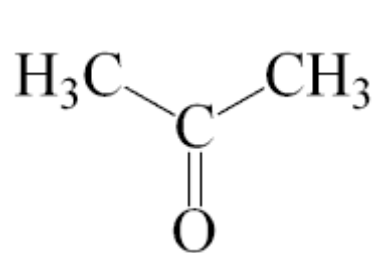
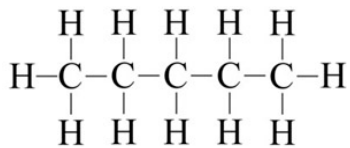
# Begasungsmittel



**H-CN**



# „Kohlenwasserstoffe“





## • Begasungsmittel:



- Cyanwasserstoff (TRGS 512<sup>1</sup>)
- Phosphorwasserstoff (TRGS 512)
- Sulfuryldifluorid (TRGS 512)
- Methylbromid (TRGS 512)
- Ethylenoxid (TRGS 512)
- Formaldehyd (TRGS 512)



<sup>1</sup> 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)
- CO<sub>2</sub>, 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:

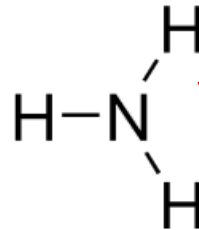
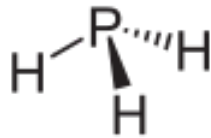
- Farbreaktionsröhrchen
- Halbleiter-Gassensoren (Metall-Oxid-Sensoren = MOS)
- Elektrochemische Zellen (ECZ)
- Infrarot-Messzellen (IR-Zellen)
- Photo-Ionisationsdetektoren (PID)
- Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FT-IR)
- Ionenmobilitäts-Spektrometer (IMS)
- Selected-Ion-Flowtube-Massenspektrometer (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

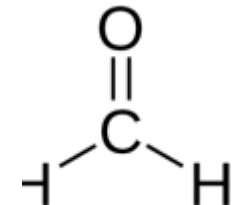
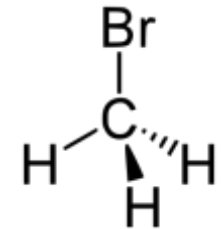
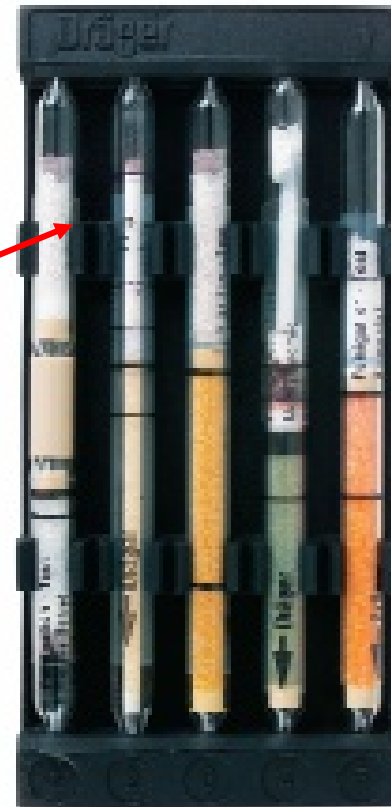
- Schadstoff- und Warenprofil
- Anzahl der umgeschlagenen Container
- Qualifikation der Mitarbeiter

## Farbreaktionsröhrchen

# Begasungsmittel



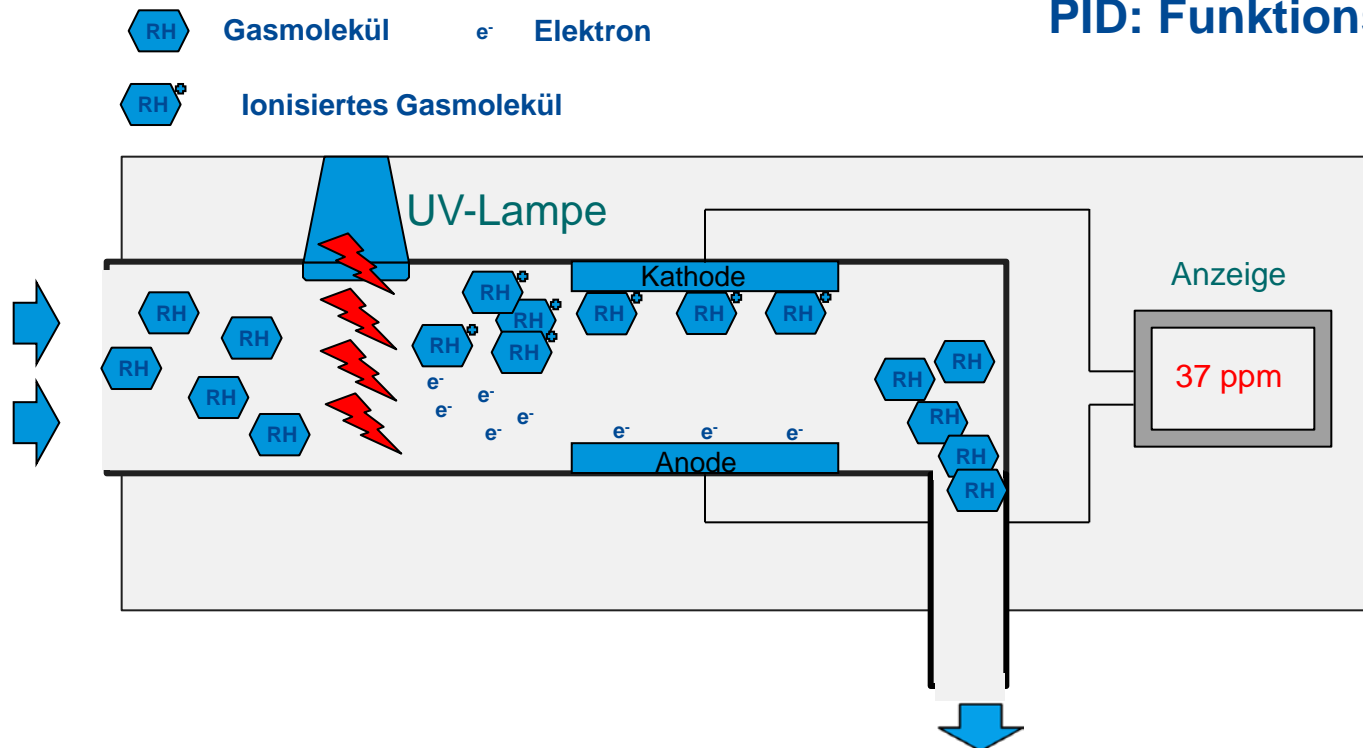
**H-CN**



# 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**

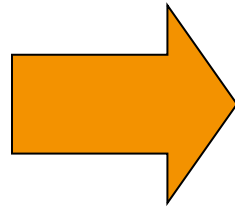


**Kosten: ca. 35000 €**

# 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

cis- und trans-1,2-Dichlorethen

Dichlormethan

Ethylbenzol

Schwefelkohlenstoff

Toluol

Trimethylbenzol, alle Isomere

Xylol, alle Isomere

Phosphorwasserstoff

Sulfuryldifluorid

Benzol

Trichlorethylen

1,2-Dichlorethan

1,3-Dichlorpropen, Isomere

Formaldehyd \*)

1,2-Dichlorpropan

Brommethan

Jodmethan

**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 <sup>3</sup> /Stück in Euro | Nachweisgrenzen <sup>1</sup> [ppm] | Dauer der Messung <sup>2</sup> | 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 <sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> /Stück in Euro | Nachweisgrenzen <sup>1</sup> [ppm] | Dauer der Messung <sup>2</sup>            | Zahl der Zielsubstanzen | Expertenwissen erforderlich |
|-----------------------------|--|--|------------------------------------|---|-------------------------|-----------------------------|
| GC-MS                       | Stofftrennung mit anschließender Detektion von Molekül- und Fragment-Ionen | ab ca. 100.000                           | < 0,001                            | ≥ 10 Minuten/<br>Analyse<br>(+Probenahme) | Mix                     | in erheblichem Umfang       |
| Sensorenarrays <sup>4</sup> | s. o.  | ab ca. 2000<br>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<br>(wenn nur Zielsubstanz) | Quantitativ<br>(wenn nur Zielsubstanz) | Querempfindlichkeit | Gefahr „falsch negativer Ergebnis“ <sup>6</sup> | Gefahr "falsch positiver Ergebnisse" <sup>5</sup> |
|-----------------------------|------------|---|---------------------------------------|--|---------------------|---|---|
| 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                       | ++         | ++                                      | ++<br>(auch in komplexer Matrix)      | ++<br>(auch in komplexer Matrix)       | äußerst gering      | äußerst gering                                  | äußerst gering                                    |
| Sensorenarrays <sup>4</sup> | +0-        | (+0-)<br>Abhängig von Sensor-Bestückung | +                                     | +                                      | hoch                | mäßig<br>(Ausnahmen)                            | gering<br>(Ausnahmen)                             |
| Photometrie                 | ++         | --                                      | ++                                    | ++                                     | --                  | äußerst gering                                  | meist<br>äußerst gering                           |

## Grenzen und Problembereiche der Systeme

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

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](mailto:hp.froehlich@bghw.de)

Internet: [www.bghw.de](http://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