

De meerwaarde van de chemiekaart

Ing. A.T.M. Peer

MAR 1

De meerwaarde van de chemiekaart

Ing. A.T.M. Peer

Lezingencyclus
Actuele Arbo-Thema's

Syllabus

Ing. A.T.M. Peer
Opleider/adviseur bij het Nederlands
Instituut voor Arbeidsomstandigheden NIA

Copyright
Nederlands Instituut voor Arbeidsomstandigheden NLA
Postbus 75665
1070 AR Amsterdam
tel. 020-5498 611

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

1	Inleiding	1
2	Indeling van de onderwerpen	4
3	Brand- en explosiegevaar	5
3.1	Minimum-ontstekingsenergie en zelfontbrandingstemperatuur	6
3.2	Explosiegrenzen	9
3.3	Dampspanning	10
3.4	Vlampunt	11
3.5	Dampdichtheid	12
3.6	Soortelijke geleiding	13
3.7	Verbrandingssnelheid	14
3.8	De berekening van het vlampunt en de onderste explosiegrens	15
3.9	Ontstekingsbronnen	17
3.10	Ventilatie	18
3.11	Statische elektriciteit	19
3.12	Explosiezonering	20
4	Gezondheidsgevaar	24
4.1	De Maximaal Aanvaarde Concentratie	24
4.2	Dampspanning	28
4.3	Relatieve dichtheid	31
4.4	Oplosbaarheid in water	32
4.5	De log P octanol/water	33
4.6	R- en S-zinnen	34
4.7	Gecombineerde blootstelling aan stoffen	37
4.8	De dampspanning anders dan bij 20 °C.	37
4.9	De dampconcentratie boven een mengsel van vloeistoffen	39
4.10	Ventilatie	41
4.11	Puntatzuiging	42
4.12	Dampconcentraties op korte afstand van de emissiebron	43

Bijlage 1. Voorbeeld van een trainingsopdracht

Bijlage 2. R- en S-zinnen voluit geschreven

Bijlage 3. Acrylnitril

Literatuur

1 *Inleiding*

Het chemiekaartenboek is het standaardwerk bij het beoordelen van de gevaren van chemische stoffen. Met name gaat het om de gevaren voor brand en explosie en het gezondheidsgevaar voor de mens. Aan de hand van de gevaren geeft de chemiekaart informatie over preventie, blusstoffen, eerste hulp, opruiming, opslag, afvalcodes en gevaarsetikettering. In bijlage 3 is een voorbeeld van een chemiekaart opgenomen.

De chemiekaart geeft de informatie over de zuivere (of technische kwaliteit) stof. De fysische grootheden zijn gegeven bij 20 °C.

Het doel van deze syllabus is om de gebruiker extra kennis aan te reiken over de chemiekaart om de risico's van het omgaan met een chemische stof in een arbeidssituatie te verkleinen. De nadruk ligt daarbij op het nemen van preventieve maatregelen.

Gebruikersgroepen:

De chemiekaart is gemaakt voor twee groepen van gebruikers: de uitvoerende medewerker en de deskundige op het gebied van gevaarlijke stoffen. De uitvoerende medewerker is de man of vrouw die door de werkzaamheden direct in contact komt met de gevaarlijke stof. De deskundige zijn de veiligheidsfunctionarissen, arbo-medewerkers, bedrijfsartsen, bedrijfsverpleegkundigen en arbeidshygiënist. In hoeverre beide groepen de gegevens op de chemiekaart kunnen interpreteren en toepassen zal afhangen van hun fysisch-chemische achtergrond. Ervaring leert dat beide groepen van gebruikers een onvolledig beeld hebben van de mogelijkheden die de chemiekaart biedt om te komen tot een goede afweging van de risico's bij het gebruik van de chemische stof in de werksituatie.

Gebruik van de chemiekaart:

De chemiekaart wordt in de praktijk op twee verschillende manieren gebruikt:

1. Op basis van de effecten wordt een oordeel gevormd over het gevaar van de stof en worden een aantal preventieve maatregelen genomen om de effecten op te heffen of terug te dringen.

In de praktijk blijken uitvoerenden de neiging te hebben de informatie van de chemiekaart te interpreteren op basis van de vermelde effecten van een stof. Bijvoorbeeld de effecten

van fenol zijn op de korte termijn: de inwerking op het zenuwstelsel en ademnood, en op de lange termijn kunnen lever- en nierbeschadigingen optreden. De effecten van fenol op de gezondheid zijn niet mis. Bij het nemen van preventieve maatregelen is het zeker zo noodzakelijk om een beoordeling te maken van de kans op blootstelling aan fenol in de werksituatie. De kans op blootstelling heeft te maken met de fysische eigenschappen van fenol en de wijze waarop met fenol wordt omgegaan. Een belangrijke fysische eigenschap in dit verband is de dampspanning. Fenol heeft een zeer lage dampspanning (0,3 mbar), dus geeft weinig damp. In combinatie met een goede ventilatie en het voorkomen van huidcontact betekent dat een zeer laag risico.

2. Op basis van de fysische eigenschappen en/of de grootheden met betrekking tot het gezondheidsgevaar wordt een afweging van de risico's gemaakt en doelgerichte maatregelen genomen om het risico in te perken.

De chemiekaart reikt de nodige gegevens aan over de fysische eigenschappen en het gezondheidsgevaar voor de mens van een gevaarlijke stof. De gebruiker moet weten hoe gebruikt gemaakt kan worden van deze eigenschappen in relatie met de werksituatie. Daarbij behoren criteria om af te kunnen meten of een vermelde waarde van een eigenschap groot of klein is. Bijvoorbeeld fenol heeft een relatieve dichtheid bij 20 °C van het verzadigde damp/luchtmengsel (lucht = 1) van 1,00. Wat zegt deze waarde, en wat betekent deze waarde bijvoorbeeld voor het gebruik van puntafzuiging?

Hoe de chemiekaart te gebruiken:

De chemiekaart dient gebruikt te worden om preventief te kunnen optreden ten aanzien van de risico's van het omgaan met chemische stoffen. In wezen zijn daarvoor slechts drie rubrieken op de chemiekaart van belang:

1. Fysische eigenschappen.
2. MAC-waarde.
3. R- en S-zinnen (blokje: etikettering/NFPA)

Met behulp van deze gegevens is men in staat om zelf een risico-evaluatie van de werksituatie te maken. Of nog sterker: men zou een chemiekaart geheel kunnen aanpassen aan de werkplek.

Deze syllabus behandelt stuk voor stuk alle fysische grootheden, MAC-waarden en de R- en S-zinnen en de samenhang tussen deze grootheden. Waar mogelijk wordt aangegeven hoe aan de hand van deze grootheden preventieve maatregelen genomen kunnen worden.

Op de chemiekaart worden de gegevens verstrekt van de zuivere stof bij een standaard werkte temperatuur van 20 °C. In deze syllabus wordt ingegaan op gevaren van mengsels van stoffen en de gevaren bij andere temperaturen dan 20 °C.

2 *Indeling van de onderwerpen*

De onderwerpen die besproken worden zijn verdeeld in twee rubrieken:

1. Brand- en explosiegevaar:

1. Bij het onderwerp brand- en explosiegevaar worden de volgende grootheden van de chemiekaart behandeld: Minimum- ontstekingsenergie, zelfontbrandingstemperatuur, explosiegrenzen, dampspanning, vlampunt, dampdichtheid, soortelijke geleiding.
2. Ten aanzien van het inschatten van gevaren die afwijken van de standaard condities van de chemiekaart worden de volgende onderwerpen besproken: de verbrandingssnelheid, de berekening van het vlampunt en de onderste explosiegrens.
3. Specifieke onderwerpen gerelateerd aan de brand- en explosiegrootheden zijn: ontstekingsbronnen, ventilatie, statische elektriciteit, explosiezonering.

2. Gezondheidsgevaar:

1. Bij het onderwerp gezondheidsgevaar worden de volgende grootheden van de chemiekaart behandeld: De maximaal aanvaarde concentratie (MAC), dampspanning, relatieve dichtheid, oplosbaarheid in water, log P octanol/water en de R- en S-zinnen.
2. Ten aanzien van het inschatten van gevaren die afwijken van de standaard condities van de chemiekaart worden de volgende onderwerpen besproken: de gecombineerde blootstelling aan stoffen, de dampspanning anders dan bij 20 °C, de dampconcentraties bij een mengsel van stoffen.
3. Specifieke onderwerpen gerelateerd aan de gezondheids-grootheden zijn: ventilatie, puntafzuiging, dampconcentraties op korte afstand van de emissiebron.

3 *Brand- en explosiegevaar*

Het is moeilijk brand en explosie los van elkaar te behandelen daar de twee verschijnselen een zeer nauwe verwantschap met elkaar hebben. Bij beide is sprake van een chemische reactie, meestal tussen brandbare en oxyderende stof. Bij brand zijn de brandbare en oxyderende stof gescheiden aanwezig en zij reageren op het raakvlak in een vlam. Bij explosies zijn de brandbare en oxyderende component in een mengsel of in een stof aanwezig en zij reageren onderling op de plaats waar ze zich bevinden.

Bij een explosie verplaatst de reactiezone zich veelal door de stof en bij een verbranding verplaatsen de reagerende stoffen zich naar de reactiezone, een soort vlamfront op het contactvlak tussen de twee componenten. Als het contactvlak diffuus kan worden en er een zone kan ontstaan, waarin de brandbare stof en de oxyderende stof gemengd voorkomen, kunnen er allerlei overgangen tussen explosie en brand en van explosie in brand voorkomen.

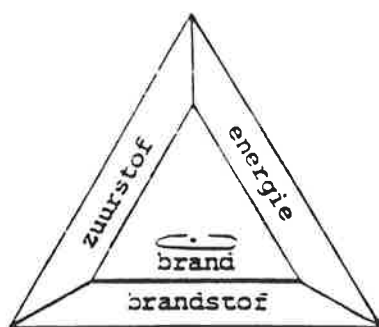
De oxyderende component zal in verreweg de meeste gevallen zuurstof uit de lucht zijn. Bij brandbare stoffen die met lucht gemakkelijk een mengsel vormen, zal naast het eigenlijke brandgevaar ook explosiegevaar optreden.

Dit geldt bijvoorbeeld voor brandbare gassen en fijn verdeelde dampen van brandbare vloeistoffen, maar ook voor fijn verdeelde vaste stoffen (stofexplosie) en vermelde brandbare vloeistoffen.

Branddriehoek (Booy):

Om een brand te laten ontstaan moet aan de volgende drie voorwaarden voldaan zijn (zie figuur 1).

- Er moet een oxyderende stof aanwezig zijn.
- Er moet (in de juiste verhouding) zuurstof aanwezig zijn.
- Er moet voldoende energie op voldoende hoge temperatuur beschikbaar zijn.



figuur 1: branddriehoek

3.1 Minimum-ontstekingsenergie en zelfontbrandingstemperatuur

Om een (explosieve) verbranding op gang te brengen is voor elke stof of mengsel van stoffen een bepaalde hoeveelheid energie nodig, die op een voldoende hoog energieniveau (=temperatuur) toegevoerd wordt. Er is een ontstekingsbron nodig, die aan de volgende eisen moet voldoen:

1. De bron moet voldoende energie (ontstekingsenergie) kunnen afstaan, om de reactie op gang te brengen, en
2. De bron moet een voldoende hoge temperatuur hebben, die hoger is, dan de temperatuur, waarbij de betreffende stof tot 'zelf-onderhoudende' verbranding kan worden gebracht (ontstekingstemperatuur = zelfontbrandingstemperatuur).

Minimum-ontstekingsenergie:

De minimum-ontstekingsenergie wordt uitgedrukt in de eenheid mJ (milliJoule). Is deze waarde minder dan 0,6 mJ dan is aandacht voor brandpreventie reeds noodzakelijk. Voor veel stoffen genoemd in het chemiekaartenboek ligt de waarde van de minimum-ontstekingsenergie rond de 0,2 mJ. Wanneer gewerkt wordt met brandbare stoffen die een ontstekingsenergie minder dan 0,2 mJ hebben zijn preventieve maatregelen absoluut geboden. Tabel 1 geeft voorbeelden van stoffen met hun ontstekingsenergieën:

ether	0,19 mJ
aceton	1,15
acetyleen	0,019
ammoniak	680
waterstof	0,01
benzine	>60

tabel 1: voorbeelden van stoffen met ontstekingsenergieën

Stoffen als acetyleen en waterstof hebben een zeer lage ontstekingsenergie en zijn dan ook makkelijk tot ontbranding te brengen. Een stof als ammoniak daarentegen kan wel branden, maar is nauwelijks tot ontsteking te brengen. De energie, nodig om explosieve stof/luchtmengsels te ontsteken, is 100 à 1000 maal zo groot als voor gas en damp luchtmengsels.

Om enig inzicht te hebben in de grootte van een hoeveelheid van 0,2 mJ voeren we het volgende gedachten experiment uit. Wanneer we een blokje metaal met massa m (10 gram) van een hoogte H (m) laten vallen komt er een bepaalde hoeveelheid energie (J) vrij. Van wat voor hoogte moeten we

het blokje laten vallen, zodat er 0.2 mJ aan energie wordt vrij gemaakt?

Oplossing:

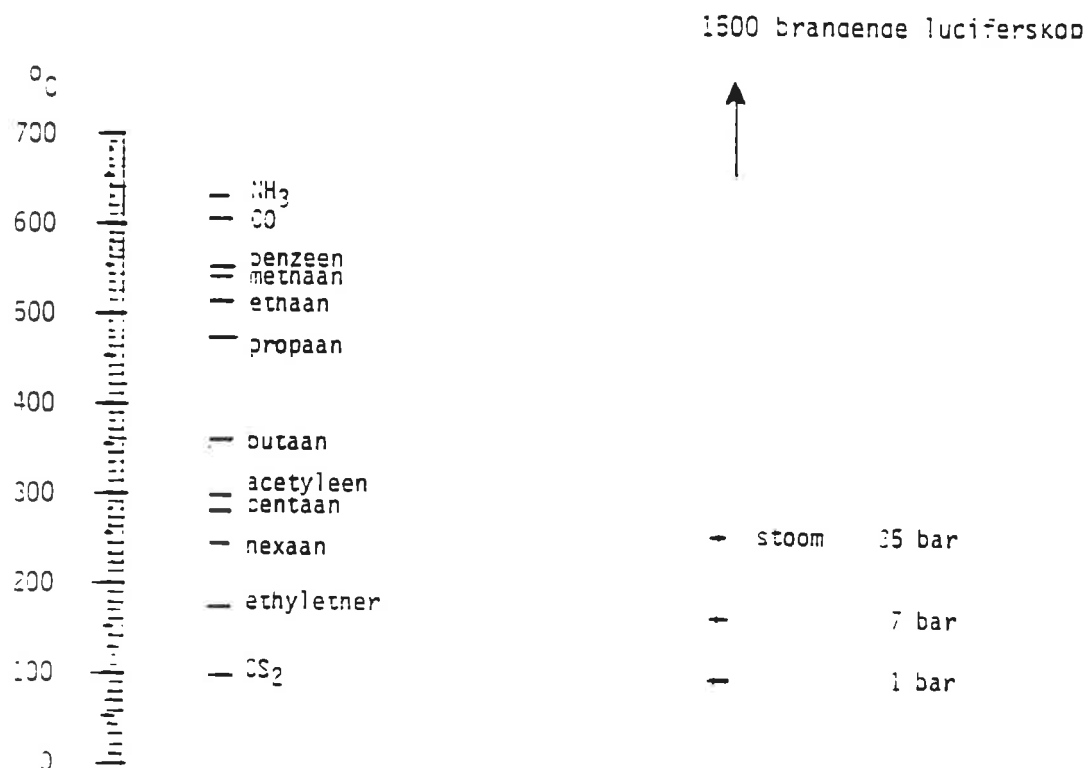
Energie (0.2 mJ) = massa (10 gram) $\times$ g (10 m/s) $\times$ H
H = 2 mm !

Een blokje van 10 gram dat 2 mm naar beneden valt daarbij komt 0.2 mJ bij vrij. Dit onder de randvoorwaarden dat alle energie wordt omgezet in thermische energie: dus geen wrijvingsverliezen, vevormingsverliezen enz..

De conclusie is dat in elke werksituatie waarbij een brandbare damp vrijkomt altijd wel een ontstekingsbron aanwezig is, die voldoende energie kan leveren voor ontsteking. Wanneer de energie op voldoende hoog niveau (zelfontbrandingstemperatuur) wordt aangeboden volgt een brand/explosie.

Zelfontbrandingstemperatuur:

Wil een verbrandingsreactie kunnen starten dan moet elk materiaal op een bepaald energieniveau, is temperatuur, worden gebracht. Deze zelfontbrandingstemperatuur is voor verschillende stoffen heel uiteenlopend In figuur 2 zijn de zelfontbrandingstemperaturen van een aantal stoffen weergegeven.



figuur 2: zelfontbrandingstemperaturen van stoffen

Mengsels van gasen (dampen) in lucht hebben een zelfontbrandingstemperatuur, die kan variëren van 100 °C (zwavelkoolstof) tot 600 °C (koolmonoxyde). Is de zelfontbrandingstemperatuur lager dan 400 °C dan is de stof makkelijk tot ontbranding te brengen en zijn speciale maatregelen noodzakelijk. Een stof met een erg lage zelfontbrandingstemperatuur, zoals zwavelkoolstofdamp, stelt speciale eisen aan de omgeving. Een ongeïsoleerde lagedruk stoomleiding kan daarvoor al als ontstekingsbron fungeren.

voorbeeld:

De damp van gasolie, met een zelfontbrandingstemperatuur van ca. 250 °C gevaarlijker, dan benzinedamp met een zelfontbrandingstemperatuur van ca. 300 °C. Bij het morsen van beide vloeistoffen op een hete uitlaat, zal gasolie eerder ontbranden dan benzine.

De minimum-ontstekingsenergie en de zelfontbrandingstemperatuur bepalen of een brandbare damp die vrijkomt in de werkomgeving zal gaan branden c.q. exploderen. Omdat een ontstekingsbron meestal genoeg energie levert, is de grootte van de zelfontbrandingstemperatuur beslissend.

Een brandbare damp in een (industriële) werkomgeving zal altijd een ontstekingsbron vinden. Preventie moet dus niet gericht zijn op het verwijderen van alle ontstekingsbronnen, maar gericht op het voorkomen dat brandbare dampen in de werkomgeving vrij komen. Op dit principe is de gevaren zone indeling met betrekking tot gasontstekingsgevaar gebaseerd. Zie paragraaf 3.12.

3.2 Explosiegrenzen

Een gas/damp is alleen brandbaar als het met een bepaalde hoeveelheid lucht gemengd is. In wezen zijn de meeste gasen en dampen maar in een zeer beperkt aantal mengverhoudingen brandbaar.

Als men in een gas/luchtmengsel de hoeveelheid gas van 0 langzaam laat toenemen, zal het mengsel op een zeker moment brandbaar worden. De mengverhouding waarbij het mengsel juist aangestoken kan worden noemt de 'onderste explosiegrens' (in het Engels: Lower Explosion Level of LEL).

De onderste explosiegrens van een gas/lucht of een damp/lucht mengsel is het laagste volume percentage van een gas of damp in lucht van normale samenstelling, bij 1013 mbar luchtdruk en 20 °C, dat met een ontstekingsbron van voldoende energie kan worden ontstoken en waarbij de verbranding zich voortplant.

Als men de hoeveelheid gas in het mengsel laat toenemen, zal ook de verbrandingssnelheid toenemen. De reactie verloopt steeds heftiger. De mengverhouding waarbij de verbrandingssnelheid maximaal is, noemt men het stoichiometrisch mengsel. Deze mengverhouding is voor elk gas of damp karakteristiek. Neemt de hoeveelheid gas in het mengsel nog verder toe, dan neemt de verbrandingssnelheid weer af. Bij een bepaalde mengverhouding zal het mengsel niet meer aangestoken worden. Deze mengverhouding noemt men de Bovenste Explosiegrens (in het Engels: Upper Explosion Level of UEL).

In het chemiekaartenboek wordt zowel de onderste als de bovenste explosiegrens gegeven: het betreft volume % in lucht. In de praktijk zal men veelal werken met de onderste explosiegrens, omdat opdunning van een concentratie van een damp boven de Bovenste Explosiegrens betekent dat de concentratie daalt en in het explosiegebied komt te liggen. Tabel 2 geeft voor een aantal stoffen de explosiegrenzen.

mierezuur	14 - 33 vol %
tolueen	1,2 - 7 vol %
huisbrandolie	0,6 - 6,5 vol %
ethanol	3,4 - 19 vol %
aardgas	5 - 16 vol %
zwavelwaterstof	4 - 46 vol %

tabel 2: Het explosiegebied van een aantal stoffen

Uit de tabel blijkt dat de explosiegrenzen enorm kunnen variëren. Echter wanneer blijkt dat de onderste grens lager is dan ca. 5 % dan is extra aandacht gericht op de brandpreventie noodzakelijk.

3.3 Dampspanning

De verzadigde dampspanning van een vloeistof bij een bepaalde temperatuur bepaalt de verhouding van het damp/luchtmengsel boven de vloeistof. In een bepaald concentratiegebied is de (damp van de) vloeistof brandbaar. Een ander effect is dat zeer vluchtige vloeistoffen in slecht geventileerde ruimten de zuurstof kunnen verdringen. Verdringing van zuurstof tot een percentage < 19 % geeft coordinatie problemen bij mensen. Een omgeving met een zuurstof percentage < 19 vol % is verboden voor mensen. Zeer vluchtige vloeistoffen (dampspanning > 50 mbar) kunnen makkelijk de zuurstof verdringen.

voorbeeld:

Aceton heeft een dampspanning van 233 mbar. In een verscholen hoek van een magazijn staat een hoeveelheid aceton in een open drum. Er is nauwelijks ventilatie en de acetondamp is in evenwicht met de vloeistof.

vraag:

Wat is de zuurstof concentratie in deze afgelegen hoek?

oplossing:

De luchtdruk is 1013 mbar. De dampdruk van aceton bij 20 °C is 233 mbar. De verhouding geeft het percentage acetondamp.

$233/1013 \times 100 \% = 23 \text{ vol } \%$. Stel dat er 23 vol % aceton daadwerkelijk aanwezig is, dan is de lucht voor 23 vol % verdrongen en is overgebleven 77 vol %. Deze 77 vol % lucht bestaat voor 21 vol % uit zuurstof. Het percentage zuurstof in de ruimte is: $0,21 \times 77 \% = 16 \text{ vol } \%$.

Het menselijk lichaam begint bij een zuurstof percentage van lager dan 19 vol % in lucht al vertraagd en ongecontroleerd

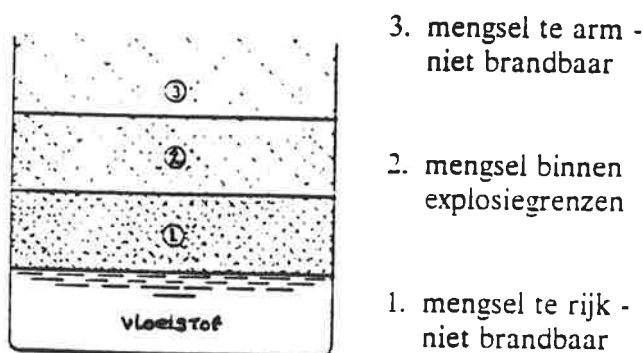
te reageren. Bij een brand ligt de ondergrens op 10 vol % zuurstof. Bij een lager zuurstofpercentage is er onvoldoende zuurstof aanwezig om de brand in stand te houden.

3.4 Vlampunt

De temperatuur van de vloeistof, waarbij de dampconcentratie, direct boven de vloeistof, juist de onderste explosiegrens bereikt, noemt men het (onderste) vlampunt. Is het onderste vlampunt bereikt dan kan de damp, intensief met lucht vermengd, door een vlam of vonk worden ontstoken.

Bij verhoging van de vloeistoftemperatuur doorloopt de dampconcentratie het explosiegebied: de temperatuur van de vloeistof, waarbij de dampconcentratie direct boven de vloeistof de bovenste explosiegrens bereikt, wordt het bovenste vlampunt genoemd.

Bij nog verdere verhoging van de vloeistoftemperatuur wordt het damp-lucht mengsel juist boven de vloeistof te rijk aan damp. Daarin is onvoldoende zuurstof aanwezig voor een (zichzelf onderhoudende) verbranding. Deze situatie doet zich bij normale omgevingstemperaturen voor in de benzine-tank van een auto. In een open vat vindt uitwisseling plaats, waardoor drie zones kunnen worden onderscheiden (figuur 3).



Figuur 3: Dampconcentraties boven een vloeistofoppervlak

Een ontstekingsbron in de zones 1 en 3 leidt niet tot ontbranding, in zone 2 wel, mits:

- voldoende energie
- voldoende hoge temperatuur

Brandbare vloeistoffen worden op basis van hun vlampunt in vier 'K-klassen' onderverdeeld:

- Ko-klasse: Brandbare vloeistof, waarvan bij 37,8 °C de dampdruk meer bedraagt dan 1000mbar, alsmede tot vloeistof verdichte gassen.

- K1-klasse: Brandbare vloeistof, geen Ko zijnde, waarvan het vlampunt bij 1000mbar lager is dan 21 °C.
- K2-klasse: Brandbare vloeistof, waarvan het vlampunt bij 1000mbar 21 °C of meer bedraagt, maar lager is gelegen dan 55 °C.
- K3-klasse: Brandbare vloeistof, waarvan het vlampunt, bij 1000mbar 55 °C of meer bedraagt, maar lager is gelegen dan 100 °C.

Het vlampunt bij mengsels van stoffen:

Het vlampunt van een mengsel van vloeistoffen moet experimenteel bepaald worden.

Opgepast moet worden om van technische vloeistoffen het vlampunt van de zuivere stof als werkgrootheid te nemen. Vervuiling met een kleine hoeveelheid van een stof met een laag vlampunt kan het vlampunt van de bulk aanmerkelijk verlagen. Bijvoorbeeld 2 % benzine in een oplosmiddel met een vlampunt van 37 °C verlaagt het vlampunt van 37 °C tot 15 °C.

Het vlampunt van vernevelde vloeistoffen:

Het vlampunt is een slechte maat om uitdrukking te geven aan de brandbaarheid van vernevelde vloeistoffen. Vernevelde vloeistoffen zijn zeer brandgevaarlijk. Fijn verdeelde mist/nevel kan het vlampunt met 50 °C doen verlagen.

3.5 Dampdichtheid

Ten aanzien van de brandproblematiek speelt de dichtheid van het damp/lucht mengsel een grote rol, ondermeer met betrekking tot de plaats van de ontstekingsbron. Lichte dampen, die uit de bron direct opstijgen, kunnen alleen door hoge ontstekingsbronnen ontstoken worden.

Neutrale dampen die alleen door dispersie verdund worden, kunnen zowel door hoge als lage ontstekingsbronnen tot ontbranding worden gebracht.

Zware dampen zakken direct na de wolkvorming naar de grond. Een belangrijk facet is, dat - vooral in uitgezakte zware wolken - sterke concentratie verschillen kunnen optreden. Er is nooit sprake van een homogene wolk. Er komen naast delen binnen het explosiegebied ook te rijke en te arme wolkdelen voor, waardoor de verbranding uiterst onregelmatig zal verlopen en mogelijk zelfs zal kunnen stoppen. Een uitgezakte zware damp zal, zich over een zeer groot oppervlak kunnen uitspreiden, zodat ook ontstekingsbronnen op grote afstand en op onverwachte plaatsen tot ontsteking kunnen leiden.

Op de chemiekaart wordt de relatieve dichtheid bij 20 °C van verzadigd damp/luchtmengsel (lucht = 1) gegeven. Zie ook hoofdstuk 4.3. 'relatieve dampdichtheid' Indien de relatieve dichtheid van verzadigde damp (of gas) tussen 0,9 en 1,1 ligt dan mengt de damp (of gas) zich op met lucht. Is de dichtheid groter dan 1,1 van de damp (gas) dan zakt de damp uit. Is de dichtheid < 0,9 dan stijgt de damp.

3.6 Soortelijke geleiding

Soortelijke geleiding (pico-siemens/meter, pS/m) is een maat voor de statische oplaadbaarheid van een vloeistof. Deze waarde wordt op de chemiekaart gegeven voor zuivere stoffen. De geleidbaarheid is de reciproque van de weerstand (Ohm) van de betreffende stof.

De waarde voor de soortelijke geleiding wordt gegeven voor een temperatuursgebied van 15 °C tot 25 °C. Deze waarde kan zeer sterk variëren als gevolg van verontreinigingen.

De mogelijkheid tot statische oplading is voor vloeistoffen aanwezig indien de soortelijke elektrische geleiding kleiner is dan 10.000 pS/m. De vloeistof is gevaarlijk statisch oplaadbaar bij een soortelijke geleiding < 50 pS/m. Emulsies zijn gevaarlijk statisch oplaadbaar bij een waarde < 1000 pS/m. Slecht geleidende vloeistoffen zijn zuivere koolwaterstoffen. Vloeistoffen waarvan het molecuul een zuurstof atoom bezit zijn goede geleiders.

Het risico van een brand ten gevolge van het opbouwen van een statische lading is groot wanneer voldaan wordt aan de volgende criteria:

- . De vloeistof heeft een lage soortelijke geleiding (< 50 pS/m) en een lage minimum-ontstekingsenergie (< 1 mJ).
- . De verhouding damp/lucht bevindt zich dicht tegen de stoichiometrische hoeveelheden. Dit is dus het in het midden explosiegebied.
- . De vloeistof kan een hoge lading opbouwen doordat het door een filter stroomt, een ruwe slang e.d.

Onderstaande tabel 3 geeft voor een aantal stoffen de soortelijke geleiding:

benzine (zuiver)*	0.1	pS/m
benzeen	3.8	
aceton	490000	
pentaan	20000	
tolueen	1	

tabel 3: vloeistoffen en hun soortelijk geleidingsvermogen

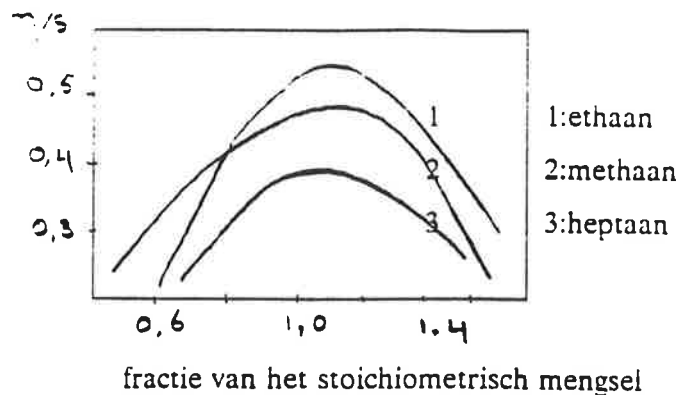
* In de praktijk hebben we zelden te maken met zuivere benzine. De onzuiverheden in benzine voorkomen dat de vloeistof statisch kan worden opgeladen. Verder blijkt dat stoffen als tolueen en benzeen gevaarlijk statisch oplaadbaar kunnen zijn.

Ten aanzien van het inschatten van de gevaren die afwijken van de standaard condities van de chemiekaart worden de volgende onderwerpen behandeld: de verbrandingssnelheid, de berekening van het vlampunt en de onderste explosiegrens.

3.7 De verbrandingssnelheid

Bij de onderste explosiegrens is voldoende damp aanwezig om met een ontstekingsbron van voldoende energie het mengsel te ontsteken en een brand te laten voortplanten. Als men de hoeveelheid damp in het mengsel verder laat toenemen zal de verbrandingssnelheid ook toenemen. De reactie verloopt steeds heftiger. De mengverhouding waarbij de verbrandingssnelheid maximaal is, noemt men het stoichiometrisch mengsel. Het stoichiometrisch mengsel (= ideale mengverhouding) is in het midden van het explosiegebied. Deze mengverhouding is voor elke gas of damp karakteristiek. Neemt de hoeveelheid gas in het mengsel nog verder toe, dan neemt de verbrandingssnelheid weer af. Wanneer de mengverhouding de bovenste explosiegrens bereikt heeft dan stopt de verbranding.

In figuur 4 is de verbrandingssnelheid (m/s) van ethaan, methaan en heptaan uitgezet tegen de fractie van het stoichiometrisch mengsel.



figuur 4: verbrandingssnelheid als fractie van de stoichiometrische verhouding.

Aan de schade veroorzaakt door een brand is af te leiden of er sprake is geweest van een arm, ideaal of rijk mengsel van een damp/gas in lucht:

- Arm mengsel/onderste explosie grens:
Weinig structurele schade aan het gebouw.
Weinig brandschade.
- Ideaal mengsel/stoichiometrische verhouding:
Er is veel structurele schade aan het gebouw. deuren en muren ontzet, ramen gebroken en het glas ver weg geblazen.
Aanmerkelijke brandschade: verbranding, bladderen van verf, zware schroeivlekken.
- Rijk mengsel/bovenste explosiegrens:
Er is weinig structurele schade aan muren deuren e.d. door drukopbouw als gevolg van een explosie.
Er is sprake van veel brandschade: bladderen van verf, schroeivlekken.

Ten alle tijden moet voorkomen worden dat zich ongemerkt een gevaarlijke damp/lucht mengsel in de richting van de stoichiometrische verhouding kan opbouwen. In gebouwen waar gewerkt wordt met grote hoeveelheden brandbare vloeistoffen en waar zich ongemerkt een gevaarlijke concentratie van damp zich zou kunnen opbouwen, zou continue gemeten moeten worden met een explosiemeter.

3.8 De berekening van het vlampunt en de onderste explosiegrens

Het vlampunt en de onderste explosiegrens zijn belangrijke grootheden voor veiligheidsprocedures met betrekking tot het omgaan, verwerken en opslag van brandbare vloeistoffen en vaste stoffen. Van veel chemicaliën is geen chemiekaart

gemaakt. Het is echter vrij eenvoudig om het vlampunt en de onderste explosiegrens van een stof te berekenen (chemical engineering, 12 december, 1983).

Voor veel organische stoffen, bij normale druk en temperatuur, ligt de onderste explosiegrens op 50 % van de stoichiometrische concentratie. Het vlampunt is de temperatuur waarbij de concentratie van de damp correspondeert met de onderste explosiegrens. Wanneer dus de onderste explosiegrens berekent kan worden, kan ook het vlampunt vastgesteld worden. Voor het vaststellen van het vlampunt kan gebruik gemaakt worden van de informatiebronnen vermeld in hoofdstuk 4.8: 'De dampspanning anders dan bij 20 °C'.

Voorbeeld:

Van ethanol moet de onderste explosiegrens en het vlampunt worden bepaald. De stoichiometrische vergelijking bij verbranding is:



Lucht bevat 1 deel O_2 en 3,76 delen N_2 , dit is totaal 4,76 delen lucht. Voor de verbranding van ethanol in lucht zijn $3 \times 4,76$ delen lucht nodig voor elk deel ethanol. De stoichiometrische molfractie van ethanol in lucht is dan: $1/(1 + 3 \times 4,76) = 0,0654$. De onderste explosiegrens voor lucht is: $0,5 \times 0,0654 = 0,0327 (= 3,3 \%)$.

De temperatuur waarbij de dampconcentratie een dampdruk van 0,0327 atm uitoefent is 11 °C (zie hoofdstuk 4.8: 'De dampconcentratie anders dan bij 20 °C').

Het vlampunt en de onderste explosiegrens vermeld in de chemiekaart voor ethanol zijn respectievelijk 11 °C en 3,4 %.

Opmerking:

De regel van 50 % is voor het berekenen van de onderste explosiegrens is betrouwbaar voor stoffen die alleen koolstof, zuurstof en waterstof bevatten. Voor stoffen die ook andere elementen bevatten gaat de '50 % regel' minder goed op.

Specifieke onderwerpen gerelateerd aan de brand- en explosiegrootheden zijn: ontstekingsbronnen, ventilatie, statische elektriciteit, explosiezonering.

3.9 Ontstekingsbronnen

Een ontstekingsbron moet een voldoende hoge energie-inhoud en temperatuur hebben om een verbranding in te leiden.

Als ontstekingsbronnen kunnen optreden:

1. Open vuur: lucifers, kachels, branders, lasvonken etc.

Vlammen zijn altijd in staat als ontstekingsbron te fungeren. De temperatuur en de warmte inhoud zijn steeds ruim voldoende. Gloeiende sigaretten, lasvonken en gloeiende deeltjes uit de schoorsteen e.d. zijn minder geschikt om een gasmengsel tot reactie te brengen. Als ze evenwel in een fijnverdeelde vaste stof terechtkomen, poetskatoen, zaagsel e.d. zodat hun energie op een plaats aan een beperkte omgeving kunnen afgeven, dan zijn ze meestal wel in staat een reactie op gang te brengen.

Opmerking:

Het is een goede praktijk om bij vuurgevaarlijk werk, zoals lassen, snijden e.d. minimaal een afstand van 15 meter in acht te nemen tot opslagen van brandgevaarlijke vloeistoffen. Binnen deze afstand mag niet met een ontstekingsbron gewerkt worden of alleen wanneer strenge voorzorgsmaatregelen in acht zijn genomen. Voorzorgsmaatregelen zijn: Het continue meten op de aanwezigheid van brandbare dampen (explosiemeter), brandwacht, het gebruik van brandlakens, werkvergunning.

2. Hete voorwerpen: verwarmingslichamen, gloeilampen.

Bij dit soort van ontstekingsbronnen is meestal alleen de oppervlakte temperatuur van belang. De hoeveelheid energie die kan worden afgestaan is in alle gevallen ruim voldoende, zodat slechts het niveau waarop het wordt aangeboden (=temperatuur), maatgevend is. Bovendien hangt de warmteoverdracht van een heet oppervlak op een gasmengsel sterk af van de aard van het oppervlak.

3. Mechanische vonken (ontstaan door stoten van metaal of steen, slijpen, niet vonkvrij gereedschap, spijkers in schoei-
sel):

De meest energierijke vonken, slijpvonken van gehard staal, kunnen explosieve mengsels met ontstekingsenergie tot ca. 0,6 mJ tot ontsteking brengen.

Vonken ontstaan door slag of stoot hebben als regel een lagere energie-inhoud, zodat mengsels met een ontstekingsenergie tot 0,24 mJ tot ontsteking kunnen worden gebracht.

Vonken van hooggelegerd staal en koperiegingen ('vonk-vrij' materiaal) kunnen geen explosieve mengsels tot ontsteking brengen.

4. Elektrische vonken: slecht contact, statische elektriciteit

Als gevolg van statische ontlading kunnen zeer grote spanningsverschillen verevend worden, dit resulteert in het overspringen van een vonk, met voldoende energie-inhoud om een explosief gasluchtmengsel of stofluchtmengsel te ontsteken. Zie ook het onderwerp 'soortelijke geleiding'.

5. Zelfopwarming: broei

Zeer gevaarlijk met het oog op brandgevaar zijn stoffen die kunnen gaan broeien. Deze stoffen verbinden zich reeds bij lage temperatuur met zuurstof uit de lucht (chemische broei). Bijvoorbeeld isolatiebranden, poetslappen e.d.. Bij deze reactie komt warmte vrij. Wanneer de gevormde warmte niet snel genoeg afgevoerd kan worden, stijgt daardoor de temperatuur van de stof en schrijdt de oxydatiereactie sneller voort. Tenslotte kan de temperatuur zo oplopen, dat de zelfontbrandingstemperatuur wordt bereikt. Factoren die de mogelijkheid van broei en het verloop van de broei beïnvloeden zijn: dichtheid van de stapeling van de vaste stof, de afmetingen van de stapeling, vochtgehalte van de vaste stof.

Een bijkomend aspect vormt de biologische broei (door de groei van micro-organismen). Beide genoemde processen kunnen in een stof op hetzelfde moment voorkomen (hooibroei).

6. Ongewilde chemische reacties

Deze reacties kunnen zeer snel verlopen en hebben een energieniveau en een energie-inhoud, die voldoende zijn om als ontstekingsbron voor andere reacties te fungeren.

Voorbeeld:

Kaliumpermanganaat gemengd met glycerine geeft binnen enkele seconden een heftige reactie, waarbij de temperatuur hoog oploopt.

3.10 Ventilatie

De ventilatie in een ruimte waar met brandbare vloeistoffen wordt gewerkt moet een zodanige capaciteit hebben dat de gemiddelde concentratie van de damp in de ruimte 10 % van de onderste explosiegrens niet overschrijdt. Voor de bereke-

ning van de ventilatiecapaciteit kan gebruik gemaakt worden van de volgende formule:

$$Q = a/M \times 25 \times 3600/LEL$$

waarin: Q = Ventilatiecapaciteit in m³ lucht per uur
a = lekdebiet (gram/s)
M = Molecuulgewicht van het brandbare gas/damp
LEL = Onderste explosiegrens (vol %)
25 = afgerond kmol-volume van gas/damp bij 20 °C.
3600 = omrekeningsfactor

De luchtstroming moet door middel van juiste plaatsing van de aanzuig- of uitblaasopeningen zo veel mogelijk gericht zijn op de gevarenbronnen. Voorkomen moet worden dat er 'dode hoeken' ontstaan.

3.11 Statistische elektriciteit

Statistische oplading vindt altijd plaats wanneer twee verschillende stoffen intensief met elkaar in contact komen. Bij statistische oplading stelt zich naar verloop van tijd een evenwicht in tussen opladen en ontladen. Dit is afhankelijk van de snelheid van opladen en de weerstand die lading ondervindt bij het afvloeien.

De grootte van de statistische lading is te beperken door:

1. Een zo laag mogelijke opladingssnelheid. De lading moet de tijd hebben om weer af te vloeien. Het vullen van vaten door een slecht geleidbare vloeistof wild in een vat te laten stromen betekent het opbouwen van een statistische lading. Het vullen van vaten moet altijd rustig gebeuren, zodat weinig lading kan worden opgebouwd en de lading die ontstaat de tijd krijgt om af te vloeien.
2. De statistische lading moet af kunnen vloeien. Dat betekent het aarden van vaten, leidingen, stellingen enz.

voorbeeld:

Het aftappen van aceton gebeurt via een kraan in een metalen emmer. Op een dag hangt de medewerker de emmer aan de kraan in plaats van de emmer op het geaarde metalen grondvlak te zetten. Om het metalen hengel van de emmer zit een plastic draagrand. Wanneer aceton wordt afgetapt ontstaat op de vloeistof en de emmer een statistische lading.

vraag:

Waarom ontstaat een lading op de vloeistof en de emmer? Wanneer zal een vonk overspringen?

Oplossing:

Aceton heeft een soortelijke geleiding van 490000 pS/m. Lading die ontstaat zal dus makkelijk weg kunnen vloeien. Echter de emmer is geïsoleerd opgehangen. Wanneer de aceton wild uitstroomt in de emmer wordt een lading opgebouwd. Hoe meer vloeistof, hoe hoger de lading op de emmer. Bij het stijgen van het vloeistofniveau neemt de lading toe. Het leidingwerk is geaard. Op een bepaald moment zal er een vonk kunnen overspringen van de emmer op de kraan. Deze vonk trekt door de damp van de aceton: brand!

Een statische ontlading kan gepaard gaan met het vrijkomen van een grote hoeveelheid energie. Een overspringende vonk heeft minimaal een lading van 1 mJ. De minimum-ontstekingsenergie van vloeistoffen (damp) is ongeveer 0,2 mJ. Als een damp, met een concentratie binnen zijn explosiegebied aanwezig is, zal een overspringende vonk tot ontsteking leiden.

3.12 Explosiezonering

De industrie probeert ontstekingsbronnen in werksituaties waar gewerkt wordt met licht ontvlambare stoffen uit te bannen. Met name betreft het elektrische apparatuur. De controle op het uitbannen is zeer lastig omdat elektrische apparatuur steeds kleiner wordt en bijvoorbeeld in de achterzak van een medewerker, bezoeker het terrein op komt. Het kan gaan om drukmeters, pH-meters, zaklantaarns, fototoestellen, meetinstrumenten enz.

De industrie kent dan ook het systeem van explosiezonering rond potentiële emissiebronnen. Deze zonering is vast gelegd in zonekaarten (area-classificatie). Het systeem van explosiezonering is beschreven in het concept-publicatieblad (CP-20): 'Gevarenzone-indeling met betrekking tot gasontstekingsgevaar'.

Waar gewerkt wordt met brandbare dampen of gassen zijn explosieve mengsels niet altijd te voorkomen. Wil er echter sprake zijn van een zeker risico dan moet tegelijkertijd en op dezelfde plaats een explosief mengsel en een ontstekingsbron aanwezig zijn. Explosieve mengsels zijn niet te vermijden en het elimineren van elke ontstekingsbron zou tot zeer hoge kosten leiden. In de praktijk heeft men gekozen voor een aanpak waarbij afhankelijk van de grootte van een lekpunt de eisen aan de omgeving meer of minder streng zijn.

Voor de gedachtenbepaling ten aanzien van de grootte van een lekpunt wordt gesproken over lekken van ftenzen, afsluiters e.d. en het vrijkomen van dampen of gassen uit vaten, mangaten, vul- en tapopeningen. Waarbij kleine gevarenbronnen een lekdebet hebben van maximaal circa 1 gram per seconde en grote gevarenbronnen circa 10 gram per seconde.

Men onderscheidt drie zones:

zone	omschrijving
0	Een explosief gas/lucht mengsel is permanent aanwezig
1	Onder normale omstandigheden kan een explosief gas/lucht mengsel aanwezig zijn
2	Alleen bij bedrijfsstoringen kan een explosief gas/ lucht mengsel aanwezig zijn

Voorbeelden van lekbronnen en de indeling in een zone:

zone 0:

- Ruimten tussen vloeistofoppervlak en tankdak bij tanks met een vast dak.
- Inwendige van procesapparatuur.
- Onmiddellijke omgeving van continue ontluhtingen

zone 1:

- Onmiddellijke nabijheid van ontluhtingen van tanks met een vast dak gedurende vullen en ademen.
- Onmiddellijke nabijheid van alle typen van ontluhtingen, die niet continu in werking zijn.
- Onmiddellijke omgeving van vulopeningen van drums en bussen.
- De vloeistofoppervlakten van olie/waterafscheiders en oliebakken.
- Onmiddellijke nabijheid van open olie- en olie-in-water-afvoeren.
- Putten, greppels, e.d. beneden het maaiveld, wanneer zij in een zone-2-gebied liggen.
- Onmiddellijke nabijheid van aftappen aan apparatuur, wanneer deze regelmatig gebruikt worden, en monsterpunten.
- De einden van steigers, als alle of sommige van de navolgende punten van toepassing zijn:
Het aanwezig-zijn van ontluhtingen en afvoeren.

- . Het aanwezig-zijn van afvoerkanalen en geventileerde oliebakken.
- . Het laden van tanks.
- . Het verbreken van de slangverbinding tussen wal en schip.
- . Het mogelijk verwisselen van slangen van laad-boomdrainpompen.

zone 2:

- Onmiddellijke nabijheid van pakkingbussen of mechanical seals van roterende en heen-en weer-gaande machines, draaiende filters, mixers, centrifuges en dergelijke machines.
- Afvoergroeven fundatieplaten
- Onmiddellijke nabijheid van aftappen van apparatuur, die af en toe gebruikt worden.
- Onmiddellijke nabijheid van mangaten en olie- en olie-in-water-afvoersystemen.
- Onmiddellijke omgeving van waterkoeltorens.
- Gebieden rond tanks met drijvende daken.
- De toegangswegen naar vingerpielen, waar tankers kunnen laden of lossen.

Het werken in zone 0, 1 of 2 vereist een bepaalde beschermingswijze tegen het gevaar van ontsteking door elektrisch materieel. In het bijzonder zijn aan elektrische apparatuur de nodige eisen gesteld wat betreft het niveau van bescherming. Deze explosiebeveiliging is wettelijk verplicht: de Europese Certificering (EEx = Europese Explosiebeveiliging). In principe geldt de beveiliging natuurlijk voor alle andere vormen van ontstekingsbronnen.

De EEx... moet vermeld staan op het 'type plaatje' van de apparatuur.

Beveiligingswijze elektrische apparatuur:

EEx	Europees Certificaat, verplicht voor zone 0 en zone I apparatuur		
d	drukvast beveiliging		
e	verhoogde druk		
ia	intrinsiek veilig		
ib	intrinsiek veilig		
p	overdruk		
q	poedervulling		
I	gasgroep: - afgeleid van de ontstekingsenergie		
II A	- waarbij II C de gasgroep is met de		
II B	laagste ontstekingsenergie		
II C			
T1 t/m T6	temperatuur groep	max. temperatuur elek. materieel	ontstekings-temperatuur
	T1	> 300 °C en < 450 °C	> 450 °C
	T2	> 200 °C en < 300 °C	> 300 °C
	T3	> 135 °C en < 200 °C	> 200 °C
	T4	> 100 °C en < 135 °C	> 135 °C
	T5	> 85 °C en < 100 °C	> 100 °C
	T6	< 85 °C	> 85 °C

Voorbeelden van 'type plaatjes':

- EEx d II B T4

Dus: Explosiebeveiligde apparatuur, drukvast voor gasgroep II B met een ontstekingstemperatuur van het gas groter dan 135 °C.

- EEx ia II B T4

Idem: nu echter intrinsiek beveiligd

4 Gezondheidsgevaar

In dit hoofdstuk wordt stil gestaan bij de grootheden op de chemiekaart die informatie geven over het gevaar van gevaarlijke stoffen voor de gezondheid van de mens. De verschillende grootheden worden apart en in samenhang behandeld. De nadruk ligt op het kunnen interpreteren van de grootheden, om in relatie met de arbeidssituatie het risico van de gevaarlijke stof te verkleinen.

De effecten van de stof op de mens worden niet besproken. Aan de hand van grenswaarden wordt aangegeven hoe de risico's van blootstelling kunnen worden herkend en op de werkplek kunnen worden terug gedrongen.

Het NIA verzorgt trainingen en geeft adviezen in het omgaan met chemische stoffen. In dit hoofdstuk is een voorbeeld opgenomen uit de adviespraktijk van het NIA. Dit voorbeeld geeft aan hoe medewerkers uit een laboratorium bijgeschoold zijn om zorgvuldiger om te gaan met chemische stoffen. Bij deze scholing stond centraal de werksituatie van de cursist. Dit voorbeeld wordt behandeld bij het onderdeel R- en S-zinnen.

4.1 De Maximaal Aanvaarde Concentratie (MAC)

Op een chemiekaart kunnen verschillende typen van MAC-waarden vermeld zijn bij een bepaalde stof. Al deze typen geven informatie over een specifiek gezondheidsgevaar van de stof. In tabel 4 staan de verschillende mogelijkheden van de MAC-waarde die op een chemiekaart kunnen voorkomen.

chloroform	MAC-waarde	10 ppm	50 mg/m	
zoutzuur	MAC-waarde	5 ppm	7 mg/m	C
trichloorethaan	MAC TGG-15 min.	500 ppm	2700 mg/m	
aniline	MAC-waarde	5 ppm	19 mg/m	H
kwikoxide	MAC TGG-15 min.		0.15 mg/m	H
TDI*	MAC-waarde	0.02 ppm	0.14 mg/m	C H

* 2,4-toluendiisocynaat

tabel 4: MAC-waarden in het chemiekaartenboek

Bij de beoordeling van de blootstelling aan luchtverontreiniging op de werkplek spelen grenswaarden een belangrijke rol. In Nederland wordt voor het begrip MAC-waarde (Maximaal Aanvaarde Concentratie) de volgende definitie gehanteerd:

'De MAC is een bestuurlijk vast te stellen maximale aanvaarde concentratie van een gas, damp, nevel of van een stof in de lucht op de werkplek. Bij de vaststelling ervan wordt

zoveel mogelijk als uitgangspunt gehanteerd dat die concentratie bij herhaalde blootstelling ook gedurende langere of zelfs een arbeidsleven omvattende periode -voor zover de huidige kennis reikt- in het algemeen de gezondheid van zowel de werknemers als hun nageslacht niet benadeelt' (P. 145)

Kanttekeningen bij de MAC-waarde:

MAC-waarden zijn bestuurlijke waarden. Hoewel zoveel mogelijk gezondheidkundige overwegingen ten grondslag liggen aan de MAC-waarden hoeft dit niet altijd het geval te zijn. Wanneer men zeker wil dat geen nadelige effecten op de gezondheid optreden, moet naar werkplek concentraties gestreefd worden die circa $1/5$ tot $1/10$ van de MAC-waarden zijn (Roach). Slechts 10 % van de MAC-waarden is gezondheidkundig onderbouwd. MAC-waarden zijn vastgesteld op basis van de te verwachten effecten bij een gezonde doorsnee mannelijke werknemers.

Voor veel stoffen geldt dat er geen verschil is in toxiciteit bij mannen en vrouwen. Voor een aantal andere is dat echter wel het geval. Zo zijn vrouwen gevoeliger voor de effecten van lood. In de normstelling zijn daarom voor lood aparte grenswaarden voor vrouwen opgesteld.

Het belang van de MAC-waarde ligt mede in het pseudo-wettelijke karakter. De Arbeidsinspectie toetst de kwaliteit van de lucht aan de MAC-waarde.

Het algemene principe van het Veiligheidsbesluit voor fabrieken of werkplaatsen (art. 182a) is dat elk bedrijf zijn eigen bedrijfsnormen vaststelt. De MAC-waarden vormen de bovenlimiet voor de bedrijfsnorm.

Bij vrijwel alle gegevens over maximaal aanvaarde concentraties geldt, dat er geen informatie voorhanden is over blootstelling van de huid. In de bedrijfsnorm moet de blootstelling aan de huid verwerkt zijn.

Typen MAC-waarden:

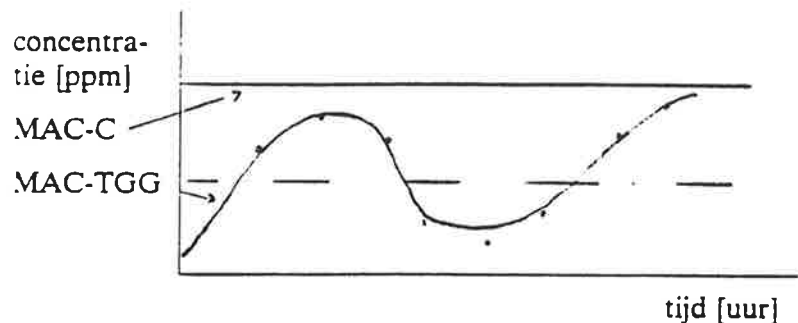
Er zijn twee typen MAC-waarden: de MAC-TGG (tijdgewogen gemiddelde) en de MAC-C (ceiling of plafond).

Er wordt een MAC-TGG voor 8 uur en één voor 15 minuten onderscheiden. Onder de MAC-TGG voor 8 uur verstaat men de gemiddelde concentratie bij een blootstellingsduur van 8 uur per dag en niet meer dan 40 uur per week. Bij overschrijding van de blootstellingsduur wordt voorgesteld een verlaagde MAC-TGG te hanteren. Een MAC-TGG voor 8 uur laat overschrijdingen toe. Slechts voor enkele stoffen zijn deze kortdurende overschrijdingen vastgesteld als MAC-TGG waarden voor 15 minuten. Deze zogenaamde STEL

(Short Term Exposure Limit)-waarden geven concentraties aan die niet langer dan 15 minuten mogen heersen op de werkplek (en niet vaker dan vier maal per dag). Het voorname bestaat om voor die stoffen waarvoor (nog) geen MAC-TGG voor 15 minuten is vastgesteld, een waarde van twee maal de MAC-TGG voor 8 uur bij een kortdurende overschrijding van de MAC-TGG voor 8 uur te hanteren. Het is duidelijk dat aan deze factor geen gezondheidskundige redenering ten grondslag ligt.

Onder MAC-C wordt het maximaal aanvaarde concentratieplafond verstaan. Overschrijding van deze concentratie moet ten alle tijden worden voorkomen. Deze aanduiding wordt toegepast bij stoffen waarvan de MAC-waarden (mede) zijn gebaseerd op een snel optredende gezondheidseffect.

In onderstaande figuur 5 is grafisch het verband tussen de MAC-TGG en de MAC-C weergegeven:



Figuur 5.

Huidopname:

MAC-waarden hebben betrekking op de concentraties in de lucht waarbij geen nadelige effecten worden verwacht ten gevolge van opname via de longen. Stoffen kunnen ook via de huid in het lichaam komen. Als een stof makkelijk door de huid heen dringt dan wordt dit bij de MAC-waarde aangegeven met de aanduiding H (Huid). Het kan hier zowel om vloeistof- als dampcontact met de huid gaan. Deze opnameroute is niet verdisconteerd in de MAC-waarde. Op de chemiekaart is de aanduiding MAC-waardeH.

Een voorbeeld is aniline: Bij mensen in normale werkkleding is de verhouding tussen de ingeademde hoeveelheid aniline en de hoeveelheid die via de huid in het lichaam wordt opgenomen 2,5 : 1. De MAC-waarde van aniline is 5 ppm en geldt alleen voor de ingeademde hoeveelheid.

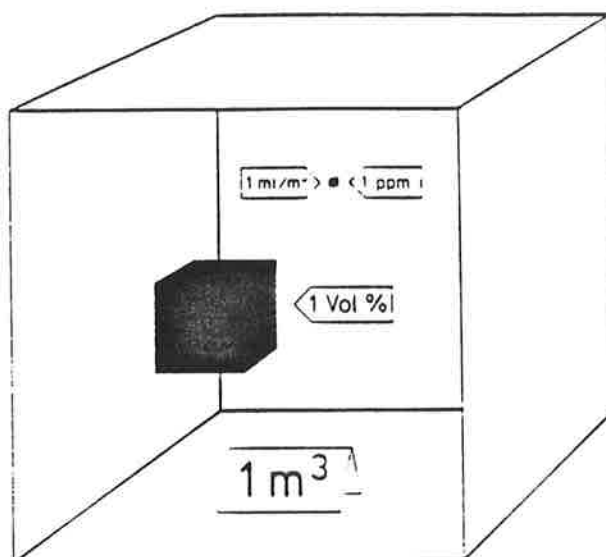
De 'Ceiling' en 'huid' bij de MAC-waarde geeft waardevolle informatie over de beschermingsmaatregelen die de werknemer moet nemen om blootstelling te voorkomen. Bij een

MAC-C dient men adembescherming te dragen. Het werken met een stof die de aanduiding van MAC-H heeft betekent het dragen van goed gesloten kleding en goede handschoenen.

Parts per million:

De concentratie aan schadelijke dampen en gasen wordt uitgedrukt in 'parts per million' (ppm). Ofwel milliliters schadelijk damp per kubieke-meter lucht [ml/m³]. Belangrijk voor de interpretatie van de MAC-waarde op de chemiekaart is dat een ppm betrekking heeft op een volumeverhouding van de damp ten opzichte van 1 m³ lucht. (Voorbeeld: 10 ppm betekent 10 milliliter damp in 1 m³ lucht).

In onderstaande figuur 6 is schematisch aangegeven wat 1 ppm damp is op 1 m³ lucht:



figuur 6.

Het werken met chemische stoffen vereist een zorgvuldige en gedisciplineerde manier van werken. Continue moet men zich realiseren dat het verdampen van zeer kleine hoeveelheden vloeistof een aanmerkelijke hoeveelheid damp kan geven.

Globaal neemt bij verdamping het volume van de dampfase met een factor 500 toe ten opzichte van de vloeistoffase. Dit onder de randvoorwaarde dat de relatieve dichtheid van de vloeistof < 1 (water = 1) en de relatieve molecuulmassa is ca. 40 tot 70. Onderstaand voorbeeld geeft een rekenvoorbeeld.

Voorbeeld:

Op een gaschromatograaf (GLC) liggen vijf gebruikte injectiespuiten (schaalverdeling in microliters). Aan de punt van elke naald hangt een druppel acrylonitril van ca. 2 microliter.

vraag:

De druppels verdampen volledig. Hoeveel milliliters damp komt in de lucht?

oplossing:

De dichtheid van acrylonitril is 800 gram/liter.

De relatieve molecuulmassa is 53,1.

1 mol = 25 liter (bij 20 °C).

2 microliter = 0.002 milliliter.

Aantal milliliters damp: $(0.002 \times 800 \times 25)/(53.1) = 0.75$ milliliter. Vijf vuile injectiespuiten leveren 4 milliliter acrylonitril damp.

Stel dat de damp in de omgeving van de gaschromatograaf blijft hangen en dat 1 m³ lucht vervuild raakt. Dan is deze lucht vervuild met 4 ml damp/m³ (= 4 ppm).

opmerking:

Duidelijk zal zijn dat de acrylonitril damp niet in de omgeving van de gaschromatograaf blijft hangen. Toch kan op deze wijze de omgeving (oppervlak) van de gaschromatograaf vervuild raken, waardoor ongewild huidcontact met acrylonitril kan ontstaan. Deze vormen van contact in tweede instantie noemt men secundaire besmetting. Acrylonitril kan een overgevoeligheid veroorzaken van de huid. Daarom is een zorgvuldige werkwijze geboden en moet opgepast worden voor secundaire besmetting via de huid.

4.2 Dampspanning

Bij het werken met vluchtige gevaarlijke stoffen is naast de MAC-waarde ook de vluchtigheid van belang. Voor een relatief vluchtige stof zal een bepaalde grenswaarde eerder worden overschreden. Een maat voor de vluchtigheid is de dampspanning. In tabel 6 zijn van enige stoffen de dampdruk bij een temperatuur van 20 °C gegeven.

fysische eigenschappen*	
acrylonitril	110 mbar
benzine	50 tot 110 mbar
cyclohexanon	4,7 mbar

* De dampspanning op de chemiekaart wordt gegeven bij een temperatuur van 20 °C. De eenheid is in milli-bar. 1013 millibar is 1 atmosfeer.

tabel 6: de dampspanning van enkele stoffen (20 °C.)

Een stof is op basis van de dampspanning te classificeren als zeer vluchtig, matig vluchtig of niet vluchtig.

Voor de indeling van stoffen naar vluchtigheid worden de volgende criteria gehanteerd (tabel 7):

indeling op vluchtigheid*	
zeer vluchtig	> 50 mbar
matig vluchtig	< 50 en > 1 mbar
niet vluchtig	< 1 mbar

* Bij 20 °C

Tabel 7: indeling op vluchtigheid van een stof

Op basis van deze indeling is acrylonitril en benzine zeer vluchtig en cyclohexanon is matig vluchtig.

De dampspanning van een vloeistof bepaalt de verhouding van een verzadigde damp/luchtmengsel boven de vloeistof. Bij een bepaalde temperatuur is deze verhouding karakteristiek voor elke damp.

Door deze verhouding te relateren aan de MAC-waarde (= 1 deel damp op 1000.000 delen lucht) van de stof krijgt men een indruk van de overschrijding c.q. onderschrijding van de MAC-waarde.

Onderstaande situatie geeft een voorbeeld van een berekening.

voorbeeld:

Stel een 50 liter drum is half gevuld met methanol. Om sneller te werken wordt de deksel van de drum verwijderd en de vloeistof overgegoten. De medewerker staat gebogen over de methanoldrum.

vraag:

Hoe groot is de concentratie van de methanol damp boven de vloeistof bij de omgevingstemperatuur? Hoe vaak wordt de MAC-waarde overschreden?

Oplossing:

De dampspanning van methanol is 127 mbar.

De luchtdruk is 1013 mbar.

De verhouding verzadigde damp/lucht is:

$$127/1013 \times 100 \% = 12,5 \%$$

$$1\% = 10.000 \text{ ppm}$$

12,5 % komt overeen met 125000 ppm.

De MAC-waarde van methanol is 200 ppm. De MAC-waarde van methanol wordt 635 maal overschreden.

opmerking:

De beperking van deze benadering is dat de overschrijding van de MAC-waarde alleen geldt voor de damp direct boven de vloeistof. En het is een eenmalige handeling, terwijl de MAC-waarde betrekking heeft op een blootstellingsperiode van 8-uur.

In de praktijk geldt een dergelijke benadering alleen als er een evenwicht is tussen de damp en de vloeistof, en geen ventilatie.

Praktisch gezien zal een zo grote overschrijding van de MAC-waarde niet gehaald worden. Steeds blijkt echter weer dat het gezondheidsrisico van het omgaan met chemicaliën zit in kortstondige en regelmatige voorkomende piekbelastingen. Aandacht voor de werkwijze gerelateerd aan de dampspanning van de stof geeft inzicht in de kans op blootstelling.

Wanneer we te maken hebben met een stof die een MAC-C, MAC-TGG-15 min of de STEL-waarde heeft, dan wordt een vergelijkbare situatie veel ernstiger. Vrijwel zeker wordt de grenswaarde overschreden en een gevaarlijke concentratie kan worden ingeademd.

Het inhalatierisico:

Het quotiënt van de dampspanning/MAC (beiden in ppm's) is het 'inhalatierisico'. Met de bepaling van het inhalatierisico kan men het risico van verschillende stoffen vergelijken. En op basis van deze beoordeling besluiten om al of niet te kiezen voor het gebruik van de betreffende stof.

Een vergelijking van 10 oplosmiddelen op basis van het inhalatierisico (Vermeeren, Zwaard, 1986) levert de volgende 'top 10' op:

1. tetra
2. chloroform
3. zwavelkoolstof
4. benzeen
5. dichloormethaan
6. pyridine
7. acetonitril
8. trichlooretheen
9. hexaan
10. azijnzuur

De conclusie is dat bij het zoeken naar een geschikt oplosmiddel de keus zou moeten vallen op een oplosmiddel met zo laag mogelijk inhalatierisico.

4.3 Relatieve dampdichtheid

De relatieve dichtheid bij 20 °C van een verzadigd damp/lucht mengsel geldt bij koude damp. De relatieve dampdichtheid (lucht = 1) betreft de dichtheid van de zuivere damp van de stof t.o.v. lucht (kooktemperatuur).

De relatieve dampdichtheid (lucht = 1) is interessant voor gassen bij atmosferische druk. Deze waarde kan ook gebruikt worden voor vloeistoffen die een kookpunt hebben lager dan 30 °C.

De relatieve dampdichtheid geeft informatie over de dichtheid van de damp ten opzichte van lucht. Is een damp zwaarder dan lucht dan zal de damp uitzakken. De damp zal stijgen bij een relatieve dichtheid kleiner dan lucht.

Voor de indeling van stoffen naar vluchtigheid worden de volgende criteria* gehanteerd (tabel 8):

relatieve dichtheid < 0,9	damp stijgt
relatieve dichtheid > 1,1	damp daalt
relatieve dichtheid < 1,1 en > 0,9	vermenging met lucht

* bij 20 °C.

tabel 8: indeling naar relatieve vluchtigheid van een damp van een stof

Overschenken:

De relatieve dichtheid van een verzadigd damppluchtmengsel is van belang bij het omgaan met chemicaliën. Bijvoorbeeld

het overschenken van vloeistoffen waarbij de damp boven de vloeistof daalt en kleding of huid van de medewerker kan besmetten.

voorbeeld:

Een hoeveelheid acrylonitril wordt van een monstertles overgeschonken in een bekersglas.

vraag:

Waar moet bij handelingen vooral op gelet worden?

oplossing:

Acrylonitril heeft een relatieve dichtheid van het verzadigde damp/luchtmengsel van 1,1: de damp daalt. ACN heeft een aanduiding van MAC-H, dus de stof dringt door de huid in het lichaam. Bij het overschenken zal een hoeveelheid damp op de handen komen. Dit is ongewenst. Gebeurt dit overschenken regelmatig dan zal voor een pompe (dispenser) gezorgd moeten worden.

4.4 Oplosbaarheid in water

Op de chemiekaart staat de oplosbaarheid van de stof in water vermeld.

De criteria voor de oplosbaarheid van een stof in water zijn:

niet	oplosbaar	< 0,1	g/100 ml
slecht		0,1-1	g/100 ml
matig		1-10	g/100 ml
goed		10-100	g/100 ml
zeer goed		> 100	g/100 ml
volledig		volledig	

Tabel 9: indeling van een stof op basis van de oplosbaarheid

Oplosbaarheid van gassen in water:

De oplosbaarheid is met name voor gassen van belang als het gaat om effecten door inademing van een gas.

Goed in water oplosbare gassen zoals bijvoorbeeld chloor en ammoniak geven een direct effect na blootstelling op de slijmvliezen van oog en neus. De symptomen zijn tranende ogen, hoesten, loopneus, pijn bij doorzuchten, benauwdheid en bloederig sputum. Stoppen met de blootstelling betekent dat de effecten stoppen. Zijn er geen symptomen dan zijn

ook geen vervolg effecten te verwachten. Uitgezonderd zijn alkalyserende verbindingen zoals methylbromide en mosterd gas.

Slecht in water oplosbare gassen zoals nitreuze dampen, fosgeen en ozon kunnen diep doordringen in de longen en pas na enige uren effecten veroorzaken als hoesten, kortademigheid, pijn bij doorzuchten, benauwdheid en cyanose. Ontstaat een effect na een latentie periode is observatie in een ziekenhuis noodzakelijk.

Wordt gewerkt met stoffen waarbij gassen vrijkomen die slecht oplosbaar zijn in water dan moeten stringente veiligheidsmaatregelen worden genomen.

Oplosbaarheid van dampen in water:

Het bovenstaande verhaal met betrekking tot gassen is zeker niet zo eenduidig voor dampen van vloeistoffen. Wel is in zijn algemeenheid te zeggen dat dampen die maar iets oplossen in water een prikkelend effect op de slijmvliezen van oog en neus geven.

4.5 De log P octanol/water

De log P octanol/water is een verdelingcoëfficiënt die de verhouding aangeeft van de concentraties van de stof in octanol en water. Een waarde van log P octanol/water = 3 betekent dat de stof 1000 maal beter oplost in octanol dan in water, bij log P octanol/water = 2 lost de stof 100 maal beter op in octanol dan in water, enz. De waarden kunnen variëren van ca. -2 tot ca. 5.

Tabel 10 geeft van een aantal stoffen de log P octanol/water:

stof	log P octanol/water
difenyloxyde*	4.2
difenyl*	3.8
aceton	-0.2
ethanol	-0.3

* Difenyl en difenyloxyde zijn bestanddelen van de warmte-overdrachtsmedia: Thermex, Dowtherm, Diphyl, Gilotherm.

Tabel 10: De waarden van log P octanol/water voor een aantal stoffen.

De log P octanol/water geeft een maat voor de oplosbaarheid van de stof in het vetweefsel van het menselijk lichaam.

Naarmate de waarde hoger is, neemt de kans op accumulatie van stof in het vet toe. Wanneer de log P octanol/water groter is dan 3 gaat accumulatie in het lichaam een belangrijke rol spelen.

In het bijzonder moet gelet worden op de combinatie van giftigheid en accumulatie vermogen van de stof. Bijvoorbeeld de MAC-waarde van difenyl is 0.2 ppm en de log P octanol/water = 3,8. Het gevaar is dat het lichaam een zeer giftige stof opslaat in het vetweefsel. Wanneer het lichaam het vetweefsel gaat aanspreken, bijvoorbeeld bij ziekte of sterk vermageren, dan komt de giftige stof vrij in het lichaam.

Met name voor vrouwen is de log P octanol/water een belangrijke grootte. Een vrouw heeft gemiddeld tweemaal zoveel vetweefsel als de man. Vrouwen moeten bedacht zijn op het gevaar dat giftige stoffen die opgeslagen zijn in het vetweefsel vrijkomen wanneer zij een kind zogen. Met de moedermelk kan een hoeveelheid gif overgebracht worden naar het kind.

Stoffen met een hoge log P octanol/water worden gemakkelijk via de darmwand en de longen opgenomen in het bloed. Zowel de darmwand als de longblaasjes hebben eigenschappen die sterk overeenkomen met de lipofiliteit (=vetminnend) van octanol. Giftige stoffen kunnen zo snel opgenomen worden in het lichaam.

4.6 R- en S-zinnen

Op de chemiekaart zijn de voorgeschreven zinnen aangegeven in de rubriek 'ETIKETTERING/NFPA'.

De R- en S-zinnen geven compacte informatie over de gevaarsaspecten van een gevaarlijke stof en geven aanbevelingen voor een veilig gebruik. Op de chemiekaart staat het nummer van de zin, achter in het chemiekaartenboek wordt de volledige zin gegeven (zie bijlage 1). Het omgaan met gevaarlijke stoffen zou gekoppeld moeten zijn aan het toepassen van de informatie van de R- en S-zinnen.

R-zin: Ook wel waarschuwingzin genoemd. Een wettelijk vastgelegde omschrijving voor een bijzonder gevaar dat aan de stof is verbonden. De letter 'R' komt van het Engelse 'risk'.

Gecombineerde R-zin:

Een wettelijk voorgeschreven combinatie van verschillende R-zinnen. Komt in de plaats van de betrokken R-zinnen afzonderlijk.

S-zin: Ook wel veiligheidsaanbeveling genoemd. Een wettelijk vastgelegde omschrijving die wijst op een belangrijk gevaar dat verbonden is aan het gebruik van de stof. De letter 'S' komt van het Engelse 'safety'.

Gecombineerde S-zin:

Een wettelijk voorgeschreven combinatie van verschillende S-zinnen. Komt in de plaats van de betrokken S-zinnen afzonderlijk. Het doel: overzichtelijkheid bevorderen.

Van een groot aantal stoffen zijn de verplichte R- en S-zinnen vastgesteld. Zie moduul D-2: naslagmodule etikettering, van het Arbo Informatie Systeem Toxische Stoffen. Deze R- en S-zinnen zijn vermeld op de chemiekaart. Zijn de zinnen niet vastgesteld dan is het de verantwoordelijkheid van de leverancier of fabrikant die de stof op de markt brengt, en is dat als zodanig vermeld op de chemiekaart.

De indeling en kenmerken van de gegevens over R- en S-zinnen worden ontleend aan een aantal uiteenlopende bronnen, zoals de resultaten van onderzoek, inlichtingen uit hoofde van internationale regelingen voor het vervoer van gevaarlijke stoffen, gegevens uit referentie werken en uit de literatuur en praktijkervaring. De indeling van de R- en S-zinnen is gebaseerd op zowel de giftige als de fysische-chemische eigenschappen van stoffen. Tevens heeft de indeling betrekking op acute als chronische effecten van stoffen als gevolg van een enkele blootstelling hetzij als gevolg van een herhaalde of langdurige blootstelling.

wettelijke verplichting:

Op grond van de Wet Milieugevaarlijke stoffen moeten alle gevaarlijke stoffen en preparaten geëtiketteerd zijn. De verplichting om de stoffen te etiketteren en dus ook van R- en S-zinnen te voorzien, geldt niet alleen bij aflevering maar ook bij de distributie van de stof in kleinere gebruikseenheden binnen het bedrijf.

Het gebruik van de R- en S-zinnen bij een risico-evaluatie en beheersing:

De informatie van de R- en S-zinnen kan een belangrijke bijdrage leveren in het veilig en hygiënisch omgaan met gevaarlijke stoffen. Aan de hand van een voorbeeld uit de praktijk zal ik aangeven hoe de R- en S-zinnen gebruikt kunnen worden.

Recent is door de Afdeling Bedrijfsopleidingen en Adviezen van het NIA een training verzorgd voor laboratoriummedewerkers van een groot chemisch bedrijf. De opdracht was: Vergroot de kennis met betrekking tot de veiligheid en de arbeidshygiëne in het omgaan met onze chemicaliën. En stimuleer onze medewerkers om zelf met ideeën te komen om de werksituatie te verbeteren.

Een belangrijk onderdeel van de training was de koppeling van de theorie aan de praktijk. De praktijkcomponent bestond uit het uitvoeren van een opdracht in de werksituatie. In deze opdracht hebben we gebruik gemaakt van de R- en S-zinnen. De opdracht is bijgevoegd als bijlage 1.

In de opdracht is verweven:

- effect van blootstelling (criteria: R-zinnen, of anders)
- kans op blootstelling (criteria: huidcontact/dampspanning)

Onderdelen van de opdracht:

1. Gezondheidseffect

Op basis van een gevaarsindeling gebaseerd op de R-zinnen moesten de cursisten de stof kiezen met het grootste gezondheidseffect. De R-zinnen van de stof bepalen de indeling in een gevaarscategorie (1, 2, 3 of 4).

2. Handelingen met de stof

Van de stof met het grootste gezondheidseffect moest vastgesteld worden wat het traject van gebruik is. Hiervoor moesten een reeks van handelingen met de stof geïnventariseerd worden. Vervolgens moest bij elke handelingen aangegeven worden wat de kans op blootstelling was via de ademhaling of via de huid. Deze kans op blootstelling krijgt een kanscijfer (1, 2, 3 of 4).

3. Risico-preventie maatregelen

Van de stofhandelingen waarbij de kans op blootstelling het grootst is, moest nagegaan worden wat bestaande maatregelen zijn en men moest een voorstel doen ten aanzien van gewenste maatregelen. Bij het vaststellen van de maatregelen moet gebruikt gemaakt worden van de S-zinnen. Uitgangspunt was bestrijding aan de bron.

4. Plan van aanpak

Als laatste stap moest met de directe chef overlegd worden welke maatregelen op de korte en lange termijn realiseerbaar waren.

De opdracht heeft waardevolle informatie opgeleverd over het soort en de grootte van de risico's in het omgaan met de chemicaliën in het laboratorium. Belangrijker is echter dat een reeks van zinvolle preventie maatregelen is voorgesteld door de eigen medewerkers.

De training heeft bijgedragen aan het beter omgaan met chemicaliën. Waarbij de compacte informatie van de R- en S-zinnen het uitgangspunt was. De laboratoriummedewerkers maken nu gebruik van de R- en S-zinnen bij het beoordelen en beheersen van de risico's.

Ten aanzien van het inschatten van de gevaren die afwijken van de standaardcondities van de chemiekaart worden de volgende onderwerpen besproken: gecombineerde blootstelling aan stoffen, de dampspanning anders dan bij 20 °C, de dampconcentratie boven een mengsel van vloeistoffen.

4.7 *Gecombineerde blootstelling aan stoffen*

In veel industriële situaties zijn werknemers blootgesteld aan diverse stoffen. Er is zeer weinig bekend over de versterkende of verzwakkende werking van het blootgesteld zijn aan diverse stoffen. Wanneer niets bekend is over beïnvloedende effecten gaat men uit van additie. De som van de concentraties gedeeld door de MAC-waarde van iedere stof afzonderlijk moet dan kleiner zijn dan 1:

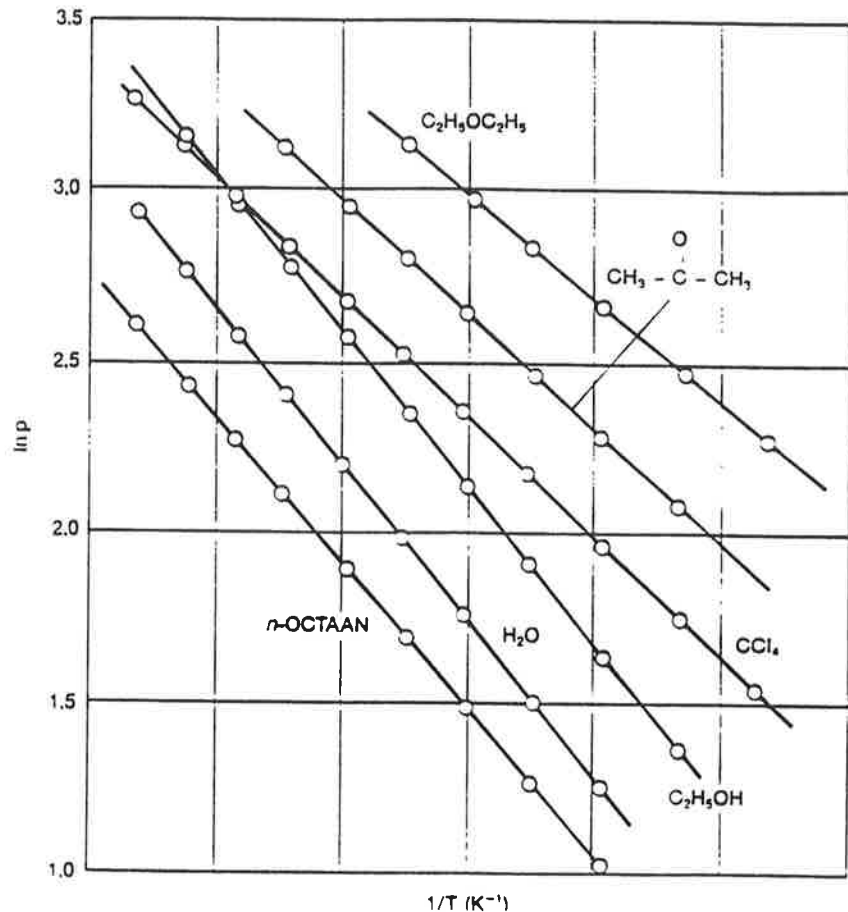
$$C_1/MAC_1 + C_2/MAC_2 + + C_n/MAC_n < 1$$

Is de optelsom groter dan 1 dan is de kwaliteit van de ingeademde lucht onvoldoende en moeten maatregelen genomen worden om de concentratie(s) van de stof(fen) in de lucht te verlagen. Voorop staat dat wanneer voor één of meerdere stoffen een MAC-C geldt deze nooit mag worden overschreden.

4.8 *De dampspanning anders dan bij 20 °Celsius*

Op de chemiekaart is de dampspanning gegeven bij een standaardtemperatuur van 20 °C. In veel situaties zal de verwerking van een vloeistof niet gebeuren bij koude temperatuur maar bij een temperatuur hoger dan 20 °C. De chemiekaart geeft echter voldoende gegevens om bij elke andere temperatuur de dampspanning te kunnen bepalen.

De relatie tussen temperatuur en verzadigingsdamp-druk kan voor elke vloeistof in een $p - T$ diagram worden weergegeven. Wanneer de druk p (kPa) als $\ln p$ langs de verticale as wordt uitgezet en langs de horizontale as de reciproque waarde van de temperatuur [$^{\circ}\text{K}$], ($1/T$) ontstaat een rechte lijn. Zie figuur 7.



figuur 7: Verband tussen $\ln p$ en $1/T$ voor een aantal vloeistoffen.

Aan de hand van de chemiekaart zijn twee punten van deze $p - T$ diagram te construeren en valt een rechte lijn te trekken. Het betreft de dampspanning bij 20°C en het kookpunt [$^{\circ}\text{C}$]. De dampspanning bij het kookpunt van de stof is 1013 mbar. Zo valt bij elke temperatuur de dampspanning te bepalen.

voorbeeld:

De inhoud van een ketel bestaande uit methanol moet afgetapt worden. De temperatuur van methanol is 50°C . Het aftappen gebeurt via een open drums van 50 liter.

vraag:

Hoe vaak wordt de MAC-waarde overschreden van methanol bij de werkt temperatuur van 50°C ? De MAC-waarde is 200 ppm, het kookpunt is 65°C , en de dampspanning bij 20°C is 127 mbar.

oplossing:

De dampspanning bij 50°C is 533 mbar. Dit komt overeen met een concentratie van de damp boven de vloeistof van 533000 ppm.

De MAC-waarde wordt met een factor 2665 overschreden. Bij 20°C is de overschrijding van de MAC-waarde 635 maal.

Opmerking:

In de praktijk geldt een dergelijke overschrijding alleen voor de damp direct boven het vloeistof niveau. Door middel van een goede ventilatie zal de methanol damp snel verdund worden met lucht. Een dergelijke indicatie voor een overschrijding betekent de afweging voor een gesloten aftapsysteem of het aanbrengen van puntafzuiging.

De algemene conclusie is dat het aftappen van warme zeer vluchtige vloeistoffen leidt tot een onaanvaardbare besmetting van de werkomgeving.

Naast het gebruik van het chemiekaartenboek kan ook op een andere manier de relatie tussen temperatuur en dampspanning worden bepaalt:

- 1- In het Handbook of Chemistry and Physics worden voor een veelheid van stoffen in tabellen de relatie tussen temperatuur en dampdruk gegeven.
- 2- Een handige vuistregel is dat bij temperatuursverhoging de dampspanning verdubbelt.

4.9 De dampconcentratie boven een mengsel van vloeistoffen

Tot nu toe is bij de bespreking van de chemiekaart uitgegaan van een enkelvoudige vloeistof. In de praktijk heeft men regelmatig te maken met mengsels van vloeistoffen. Bij een mengsel van vloeistoffen kan men de concentraties van de afzonderlijke componenten in de dampfase benaderen door gebruik te maken van de Wet van Raoult.

Wet van Raoult:

Stel we hebben een oplossing bestaande uit twee componenten A en B. In deze oplossing bevinden zich x_A mol A en x_B mol B. De dampdrukken van de zuivere componenten A en B zijn bij een bepaalde temperatuur gelijk aan p_A° en p_B° . De samenstelling van het mengsel wordt aangegeven met de molfractie van een van de componenten. De molfracties van A en B zijn gelijk aan:

$$x_A = \frac{x_A}{x_A + x_B}$$

en

$$x_B = \frac{x_B}{x_B + x_A}$$

In dit geval is: $x_A = 1 - x_B$ en $x_B = 1 - x_A$.

Nu geldt voor een ideale oplossing met molfracties x_A en x_B dat de partiële dampdrukken p_A en p_B gelijk zijn aan:

$$p_A = x_A \times p_A^\circ \quad \text{en} \quad p_B = x_B \times p_B^\circ \quad (\text{Wet van Raoult})$$

voorbeeld:

In een 50 liter drum zit een oplossing van cyclohexaan en benzeen. De concentratie van de benzeen is 1%. Bij het aftappen ontstaat een spill van 200 milliliter. De temperatuur van de vloeistof is 20 °C.

vraag:

Wat is de concentratie van de benzeendamp en de cyclohexaandamp boven de vloeistofspill? Hoe vaak wordt de MAC-waarde overschreden?

oplossing:

Bij 1% gewichtsprocent benzeen is de molfractie:

B = benzeen

C = cyclohexaan

$x_B = 0,011$ waarbij: *chemiekaart*:

relatieve dichtheid benzeen (water = 1): 0,8

relatieve dichtheid cyclohexaan

(water = 1): 0,8

relatieve molecuulmassa benzeen: 78,1

relatieve molecuulmassa cyclohexaan: 84,2

$x_C = 1 - x_B = 0,989$

chemiekaart:

dampspanning benzeen: 100 mbar

dampspanning cyclohexaan: 104 mbar

Bij 20 °C is de dampspanning:
 $p_B = 0,011 \times 100 = 1,1 \text{ mbar}$
 $p_C = 0,989 \times 104 = 102,8 \text{ mbar}$

concentratie benzeen = 1100 ppm
MAC-waarde benzeen: 10 ppm
overschrijding: 110 x

concentratie cyclohexaan: 102800 ppm
MAC-waarde cyclohexaan: 300 ppm
overschrijding: 432 x

Opmerking:

Deze spill geeft dus een te hoge benzeenconcentratie in de omgevingslucht. Zie echter ook weer de beperkingen gegeven in het voorbeeld van paragraaf 4.2.

Specifieke onderwerpen gerelateerd aan de gezondheids-grootheden zijn: ventilatie, puntafzuiging, dampconcentraties op korte afstand van de emissiebron.

4.10 Ventilatie

Het verdampen van zeer vluchtige vloeistoffen uit open vaten, kannen of bekertjes betekent 'ventileren met de kraan open'. Ventilatiesystemen zijn gebaseerd op het zorgvuldig omgaan met vloeibare chemicaliën. Op een nonchalante werkwijze is geen enkel ventilatiesysteem berekend.

voorbeeld:

In een laboratorium waar veel met oplosmiddelen wordt gewerkt bestaat de meeste kans op een ongewilde en onbedoelde verspreiding van dampen van allerlei vloeistoffen. Stel dat in de laboratoriumruimte met een vloeroppervlak van 25 m² een hoeveelheid van 10 kilogram vloeistof in flessen en open bekertjes op de tafels staat. De organische oplosmiddelen zijn zeer vluchtig (dampspanning > 50 mbar). Gemiddeld verdampt 5 % van de oplosmiddelen per werkdag.

vraag:

Wat zou het ventilatievoud van deze laboratoriumruimte moeten zijn om uit te komen op een gemiddelde MAC-waarde van 100 mg/m³.

Bij de berekening moet rekening gehouden worden met een ingebouwde veiligheidsfactor in de luchtstroomvolume van 3.

Oplossing:

Per werkdag verdampt 500 gram oplosmiddel. Dit is 62.5 gram/uur. Voor een gemiddelde MAC-waarde van 100 mg/m³ en bij een veiligheidsfactor van minimaal 3 dient ten minste 1875 m³ verse lucht per uur te worden toegevoerd. Voor een laboratorium van 25 m² (inhoud 75 m³) komt dit neer op een ca. 25-voudige verversing per uur. Dit haalt geen enkel ventilatiesysteem. In een chemisch analytisch laboratorium is het ventilatievoud ongeveer 8 tot 10.

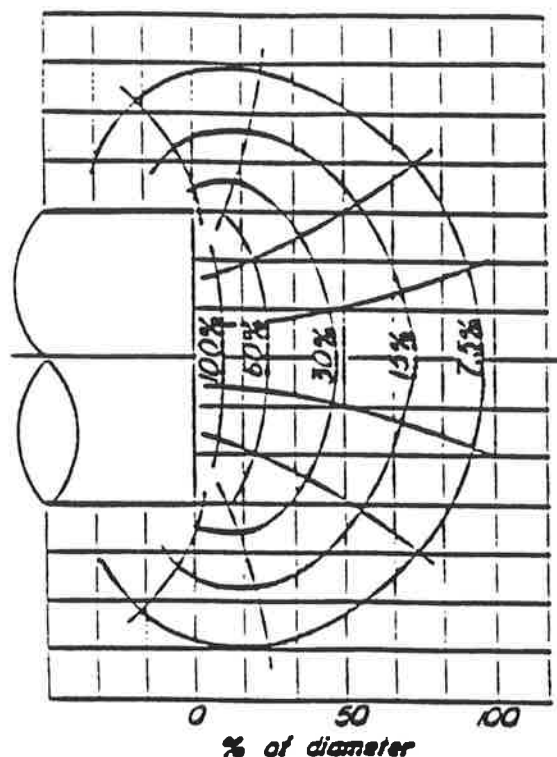
uitleg: volumestroom lucht [m³ / uur } =
3 * {verdampte hoeveelheid [g/uur] / MAC
[g/m³]}
en
ventilatievoud = volumestroom lucht / inhoud
ruimte [m³].

4.11 Puntafzuiging

Een ander aspect waarbij de relatieve dichtheid van een verzadigd damp/luchtmengsel een belangrijk aandachtspunt is, is het gebruik van puntafzuiging.

De puntafzuiging moet zo geplaatst zijn dat de damp afgezogen wordt in de natuurlijke bewegingsrichting van de stijgende of dalende damp. Een damp zwaarder dan lucht kan het best van onderen aan de zijkant van een opstelling worden afgezogen. Een damp lichter dan lucht moet boven de opstelling worden afgezogen.

Naast de dichtheid van de damp ten opzichte van de lucht speelt de afstand van de afzuigopening tot de verontreiniging een rol. Een afzuigopening heeft maar een beperkt werkingsgebied. Hoe verder de verontreiniging zich van de opening af bevindt, hoe minder ervan wordt afgezogen. Een plaatselijk afzuigstelsel moet zo dicht mogelijk bij de bron. Een vuistregel is dat de luchtsnelheid op een afstand van de diameter van de zuigopening ongeveer 10% is van de luchtsnelheid in de zuigopening. Meer dan tweemaal die afstand betekent dat de afzuiging volstrekt geen effect meer heeft. Zie figuur 8.



figuur 8. afzuignelheid als diameter van de zuigmond.

4.12 Dampconcentraties op korte afstand van een emissiebron

In deze paragraaf wordt aandacht besteed aan de concentratie van een damp op enige afstand van een emissiebron. In het bijzonder gaat het om situaties waarbij een vloeistof verdampt, meegenomen wordt door een tochtstroom en op korte afstand van de bron een inhalatierisico veroorzaakt voor een medewerker.

Om de concentratie van een damp op korte afstand van een emissiebron te berekenen is het noodzakelijk om de verdampingssnelheid van de vloeistof te weten en met behulp van een fysisch verspreidingsmodel de verdunning van een damp vanaf de bron te voorspellen.

Verdampingssnelheid:

In deze situatie wordt uitgegaan van een vloeistofplas die verdampt en waarbij de damp door de wind wordt meegenomen. De verdamping is dan een functie van de dampdruk en de windsnelheid. Clancey en Sutton hebben voor een dergelijke situatie de volgende vergelijking afgeleid:

$$W = 79,5 \times \frac{P \cdot M}{T} \times u^2,78 \times r^{1,89}$$

waarbij:

M = relatieve molecuulmassa van de stof [g/g mol]

P = dampdruk in atmosfeer [atm]

T = temperatuur in Kelvin [K]

u = windsnelheid [m/s]

r = straal van de vloeistofpool [m]

W = bronsterkte [g/s]

Voor een mengsel van vloeistoffen geldt dat de giftige component in de dampfase de volgende emissiesnelheid heeft:

$$Q = yC \times W$$

waarbij:

yC = molfractie van de giftige component in dampfase

Q = bronsterkte van de giftige component [g/s]

Fysische verspreiding:

De verspreiding van een damp kan voorspelt worden met het zogenaamde Gausische dispersiemodel. Een voorwaarde voor het gebruik van het model is dat de damp of het gas zich passief gedraagt, dat wil zeggen de vrijkomende damp heeft praktisch dezelfde fysische eigenschappen als de lucht waarin het terecht komt.

Het Gausisch dispersiemodel is terug te brengen tot een eenvoudige vergelijking wanneer alleen de concentratie van de damp in het centrum van de wolk als functie van de afstand x tot de emissiebron in beschouwing wordt genomen.

$$X = \frac{Q \cdot (1000)}{2 \cdot \pi \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \cdot u}$$

waarbij: σ_y, σ_z = dispersieparameters

De dispersiecoëfficiënten zijn een functie van de afstand x tot de emissiebron:

$$\sigma_y = 0.195 \times x^{0.90}$$

$$\sigma_z = 0.112 \times x^{0.94}$$

Substitutie geeft:

$$X = \frac{(1000) \cdot Q}{(0,136) \cdot x^{1,84} \cdot u}$$

waarbij:

X = de concentratie in de inademingslucht [mg/m]

Q = bronsterkte van de giftige stof [g/s]

x = afstand emissiebron en betrokken werknemer [m]

u = windsnelheid [m/s]

De vergelijking is geldig voor het berekenen van de dampconcentraties in de richting van de wind op korte afstand x (< 3 meter) van de emissiebron. De windsnelheid mag een waarde hebben tussen 0,5 en 3 m/s.

voorbeeld:

Aan een pomp moet regelmatig onderhoud worden gepleegd. Bij dit onderhoud loopt vloeistof weg en vormt een plas van ongeveer 200 milliliter. De vloeistof is op een temperatuur van 30 °C. De vloeistof bestaat voor 99% gewichtsprocenten cyclohexaan en 1% benzeen.

Op een afstand van 2 meter van de pomp is een werkplek voor een operator aan een regelpaneel. De operator moet hier regelmatig zijn.

De pomp is opgesteld in open hal waar de wind doorheen waait. De windsnelheid is 1 m/s.

vraag:

Is het verantwoord om op deze manier onderhoud aan de pomp te plegen, gezien de dampen van benzeen en cyclohexaan die vrijkomen in de werkomgeving? Of wordt de werkplek van de operator niet te zwaar belast door toxische dampen?

Moet er een gesloten drainsysteem op de pomp komen?

oplossing:

De bronsterkte van de spill wordt gegeven door:

$$W = 79,6 \times \left(\frac{P \cdot M_r}{T} \right) \times u \times r^{0,9}$$

Bij 1 % benzeen zijn de molfracties:

$$x_B = 0,011$$

$$x_C = 1 - x_B = 0,989$$

B = benzeen

C = cyclohexaan

Het gemiddeld molecuulgewicht M_T , de totale dampdruk P°_T , bij 302 K (kelvin) zijn:

$$M = (0,011) \times (78 \text{ g/g mol}) + (0,989) \times (84 \text{ g/gmol}) = 84 \text{ g/g mol.}$$

bij 302 K, $P^\circ_{\text{benzeen}} = 17,2 \text{ kPa}$, $P^\circ_{\text{cyclohexaan}} = 18,2 \text{ kPa}$.

$$P^\circ_T = 0,011 \times (17,2) + 0,989 \times (18,2) = 18,2 \text{ kPa } (=0,18 \text{ atm}).$$

Stel dat de spill bij benadering een dikte heeft van 1 millimeter:

$$r = \left(\frac{2 \times 10^{-4}}{\pi \cdot 10^{-3}} \right)^{0,5} = 0,252 \text{ m}$$

De windsnelheid is 1 m/s:

$$W = 79,6 \times \frac{(0,18)(84)}{305} \times (1)^0,78 \times (0,25)^{1,49} = 0,287 \text{ g/s}$$

$$y_B = \frac{X_B \cdot P^\circ_B}{P^\circ_T} = \frac{(0,011)(0,17)}{(0,18)} = 0,01$$

$$y_C = \frac{X_C \cdot P^\circ_C}{P^\circ_T} = \frac{(0,989)(0,18)}{0,18} = 0,99$$

$$Q(\text{benzeen}) = (0,01) \times (0,287) = 0,00287 \text{ g/s}$$

$$Q(\text{cyclohexaan}) = (0,99) \times (0,287) = 0,284 \text{ g/s}$$

Fysische verspreiding (dispersiemodel):

$$X = \frac{1000Q}{(0,136) \cdot X^{1,84} \cdot U}$$

$$X(\text{benzeen}) = \frac{(1000) \cdot (0,00287)}{(0,136) \cdot 2^{1,84} \cdot (1)} = 5,88 \text{ mg/m}^3$$

$$X(\text{cyclohexaan}) = \frac{(1000) \cdot (0,284)}{(0,136) \cdot 2^{1,34} \cdot (1)} = 582 \text{ mg/m}^3$$

conclusies:

De concentratie van de benzeen op 2 meter afstand van de pomp - bij het regelpaneel - is 5,88 mg/m³. De MAC-waarde van benzeen is 30 mg/m. De STEL-waarde van benzeen is 2 × MAC = 60 mg/m³.

De concentratie van de cyclohexaan op bij het regelpaneel is 582 mg/m³. De MAC-waarde van cyclohexaan is 1050 mg/m. De STEL-waarde van cyclohexaan is 2 × MAC = 2100 mg/m.

Op basis van deze gegevens is het verantwoord om op 2 meter afstand van de pomp te verblijven aan het regelpaneel. Het is niet noodzakelijk om een geheel gesloten drainsysteem op de pomp aan te brengen.

BIJLAGE 1:

TUSSENTIJDSE OPDRACHT BIJ DE CURSUS VEILIGHEID EN ARBEIDSHYGIENE IN HET LABORATORIUM

Stoffen: 1 - 2 - 3 -

GEGEVENS CURSISTEN:

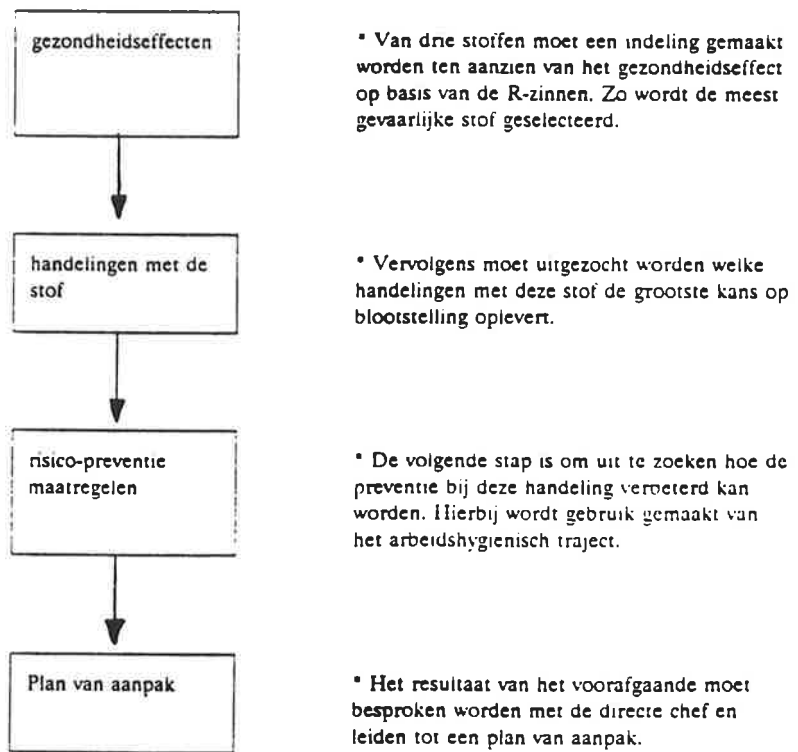
- Naam + functie:
- Afdeling:
- Directe chef:
- Datum:

NIA-opleiders:

- A. Peer
- C. Moonen

VEILIGHEID EN ARBEIDSHYGIENE IN HET LABORATORIUM

- * De tussentijdse opdracht moet inzicht geven in het gezondheidsrisico van het werken met gevaarlijke stoffen in het laboratorium. Om dit doel te bereiken is de opdracht in vier onderdelen te onderscheiden:



- * Per cursusdeelnemer is gerekend op een tijdsinvestering van drie uur. In overleg met de (directe) chef wordt afgesproken wanneer en hoe gebruik gemaakt zal worden van deze drie uur. De opdracht wordt in groepjes van ± 3 personen uitgevoerd.
- * Afsproken is met de leiding van het laboratorium dat u binnen 4 weken formeel hoort wat met uw voorstellen (zie: Plan van Aanpak) gaat gebeuren.
- * Elke groep levert een exemplaar in bij de heer B.. In het begeleidingsteam van de cursus worden de resultaten van de tussentijdse opdracht geëvalueerd.

1. GEZONDHEIDSEFFECT

De opdracht is om uit drie stoffen (welke stoffen dit zijn, wordt in de eerste cursusdag besproken) één stof te kiezen waarvan het effect op de gezondheid het grootst is. Deze stof wordt gebruikt voor het vervolg van de opdracht.

Dit doet u op basis van de R-zinnen. In onderstaande tabel is een classificatie gegeven van gezondheidseffecten aan de hand van de R-zinnen. De R-zinnen zijn verdeeld in vier klassen, oplopend van klasse 1 (gering effect) 2, 3 en 4 (zeer ernstig effect). Zijn de R-zinnen niet bekend, dan deelt u op basis van de beschikbare informatie, bijv.: MAC, LD50, NFPA-code (= gevaren diamant) zelf de stof in één van de vier klassen. Dit moet u wel beargumenteren.

KLASSE INDELING VAN GEZONDHEIDSEFFECTEN:

klasse	
1	gering effect op de gezondheid
	- Schadelijk: R20, R21, R22 - Irriterend: R36, R37, R38
2	zwaar effect
	- Vergiftig: R23, R24, R25
3	Overgevoeligheidseffect en onherstelbare schade niet uitgesloten
	- Gevaar voor ernstige onherstelbare effecten: R39 - Onherstelbare effecten niet uitgesloten: R40 - Gevaar voor ernstig oogletsel: R41 - Kan overgevoeligheid veroorzaken bij inademing: R42 - Kan overgevoeligheid veroorzaken bij contact met de huid: R43 - Gevaar voor cumulatieve effecten: R33
4	Zeer ernstig effect tot onherstelbaar
	- Zeer vergiftig: R26, R27, R28 - Kankerverwekkend: R45 - Mutageen: R46 - Teratogeen: R47 - Gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling: R48

Opmerking:

Een stof kan met verschillende R-zinnen getypeerd zijn, die dwars door de vier klassen lopen. Echter, u neemt de hoogste klasse die door één of meerdere R-zinnen wordt getypeerd.

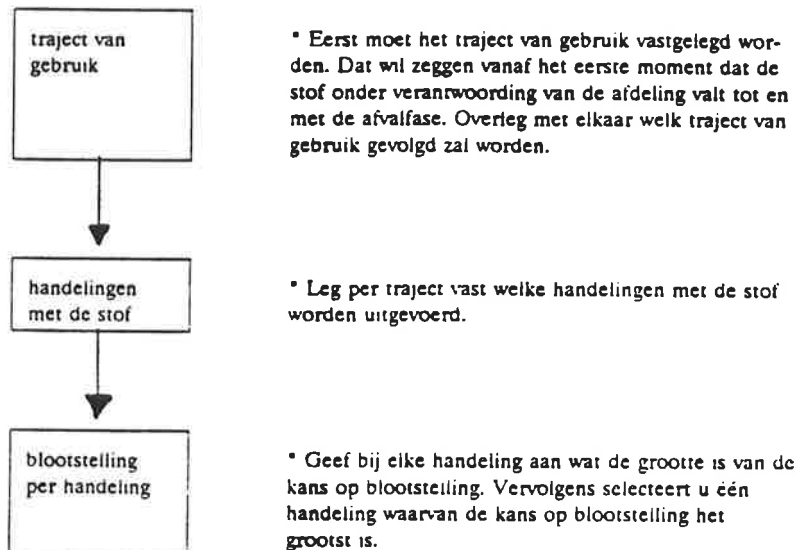
RESULTAAT

De drie stoffen zijn:	
De stof met het grootste gezondheidseffect is:	
De R-zinnen zijn:	
Er zijn géén R-zinnen, maar onze argumenten zijn:	

2. HANDELINGEN MET DE STOF

Van de stof met het grootste gezondheidseffect gaat u vaststellen bij welke handeling de kans op blootstelling het grootst is.

Hierin zijn drie stappen te onderscheiden:



KANS OP BLOOTSTELLING

De mogelijkheid om in contact te komen met de gevaarlijke stof is uitgesplitst naar:

- a) huidcontact en
- b) inademing van damp/stof.

De mogelijkheid van contact die het meest reëel is bepaald de grootte (1, 2, 3 of 4) van de kans.

kans	
1	geringe kans op blootstelling
	- min of meer gesloten systeem
	a. huidcontact of inademing van vervuilde lucht is nauwelijks aanwezig
2	zeker enige kans op blootstelling
	- weinig gesloten/open systeem
	a. huidcontact is niet uitgesloten EN/OF
	b. niet vluchtig, dampspanning < 1 mbar
3	aanzienlijke kans op blootstelling
	- weinig gesloten/open systeem
	a. huidcontact is een reële mogelijkheid EN/OF
	b. matig vluchtig, dampspanning tussen 1 en 50 mbar
4	grote kans op blootstelling
	- weinig gesloten/open systeem
	a. intensief huidcontact met de stof is mogelijk EN/OF
	b. zeer vluchtig, dampspanning > 50 mbar EN/OF
	c. stof of aerosolvorming

RESULTAAT

Stof:		
Traject van gebruik (doel):		
Handelingen	Kans-op-blootstelling (cijfer 1,2,3 of 4)	grootste kans-op-blootstelling (aankruisen)
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
7.		
8.		
9.		
10.		

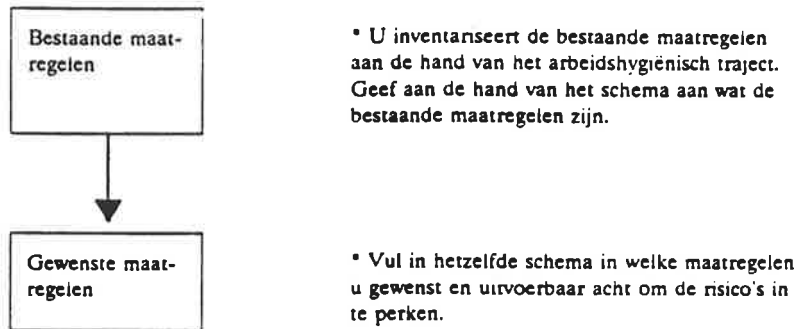
LET OP!

Hebben meer handelingen eenzelfde grote kans-op-blootstelling dan kiest u één van de stof-handelingen voor het vervolg van de opdracht. Deze keuze moet u wel kunnen beargumenteren.

3. RISICO-PREVENTIE MAATREGELEN

Van de stofhandeling waarbij de kans op blootstelling het grootst is gaat u na hoe het met de preventie-maatregelen is gesteld.

Hierin zijn de volgende twee stappen te onderscheiden:



Zowel bij onderdeel a) als b) moet u zich oriënteren op de S-zinnen van de stof. Bij het invullen van het schema moet u tevens aangeven of de preventie-maatregelen afgeleid zijn van een S-zin.

Opmerking:

De indeling van het arbeidshygiënisch traject is gebeurd op basis van het Algemene Beleid Toxische Stoffen, 2e fase aanpassing Veiligheidsbesluit Fabrieken en Werkplaatsen (geldig voor laboratoria).

Stof-handeling:.....

Arbeidshygiënisch traject	A	B
	bestaande maatregelen	verdere verbeteringen
1. Bestrijding aan de bron		
2. Afscherming van de bron		
3. Afvoeren van de verontreinigde lucht		
4. Afscherming van de mens		
5. Persoonlijke beschermingsmiddelen		

4. PLAN VAN AANPAK

Overleg met de directe chef welke van de maatregelen die u heeft bedacht om de situatie te verbeteren op korte of lange termijn realiseerbaar zijn.

gespreksformulier		
Directe chef:		
maatregel	realisatie korte termijn	realisatie lange termijn
1.		
2.		
3.		

Gezondheidseffect van stof

- Klasse
- R-zin
- Info
- Argumenten

Blootstelling

- Handeling
- Kans
- Huidcontact
- Dampspanning

Maatregelen

- Preventie
- Bestaand/gewenst

BIJLAGE 2: R- en S-zinnen:

Bijzondere gevaren (R-zinnen)

R 1	In droge toestand ontplofbaar
R 2	Ontploffingsgevaar door schok, wrijving, vuur of andere ontstekingsoorzaken
R 3	Ernstig ontploffingsgevaar door schok, wrijving, vuur of andere ontstekingsoorzaken
R 4	Vormt met metalen zeer gemakkelijk ontplofbare verbindingen
R 5	Ontploffingsgevaar door verwarming
R 6	Ontplofbaar met en zonder lucht
R 7	Kan brand veroorzaken
R 8	Bevordert de ontbranding van brandbare stoffen
R 9	Ontploffingsgevaar bij menging met brandbare stoffen
R10	Ontvlambaar
R11	Licht ontvlambaar
R12	Zeer licht ontvlambaar
R13	Zeer licht ontvlambaar vloeibaar gas
R14	Reageert heftig met water
R15	Vormt licht ontvlambaar gas in contact met water
R16	Ontploffingsgevaar bij menging met oxyderende stoffen
R17	Spontaan ontvlambaar in lucht
R18	Kan bij gebruik een ontvlambaar ontplofbaar damp-lucht-mengsel vormen
R19	Kan ontplofbare peroxiden vormen
R20	Schadelijk bij inademing
R21	Schadelijk bij aanraking met de huid
R22	Schadelijk bij opname door de mond
R23	Vergiftig bij inademing
R24	Vergiftig bij aanraking met de huid
R25	Vergiftig bij opname door de mond
R26	Zeer vergiftig bij inademing
R27	Zeer vergiftig bij aanraking met de huid
R28	Zeer vergiftig bij opname door de mond
R29	Vormt vergiftig gas in contact met water
R30	Kan bij gebruik licht ontvlambaar worden
R31	Vormt vergiftige gassen in contact met zuren
R32	Vormt zeer vergiftige gassen in contact met zuren
R33	Gevaar voor cumulatieve effecten
R34	Veroorzaakt brandwonden
R35	Veroorzaakt ernstige brandwonden
R36	Irriterend voor de ogen
R37	Irriterend voor de ademeningswegen
R38	Irriterend voor de huid
R39	Gevaar voor ernstige onherstelbare effecten
R40	Onherstelbare effecten zijn niet uitgesloten
R41	Gevaar voor ernstig oogletsel
R42	Kan overgevoeligheid veroorzaken bij inademing

R43	Kan overgevoeligheid veroorzaken bij contact met de huid
R44	Ontploffingsgevaar bij verwarming in afgesloten toestand
R45	Kan kanker veroorzaken
R46	Kan erfelijke genetische schade veroorzaken
R47	Kan geboortefouten veroorzaken
R48	Gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling

Gecombineerde R-zinnen

R14/15	Reageert heftig met water en vormt daarbij licht ontvlambaar gas
R15/29	Vormt vergiftig en licht ontvlambaar gas in contact met water
R20/21	Schadelijk bij inademing en bij aanraking met de huid
R21/22	Schadelijk bij aanraking met de huid en bij opname door de mond
R20/22	Schadelijk bij inademing en opname door de mond
R20/21/22	Schadelijk bij inademing, opname door de mond en aanraking met de huid
R23/24	Vergiftig bij inademing en bij aanraking met de huid
R24/25	Vergiftig bij aanraking met de huid en bij opname door de mond
R23/25	Vergiftig bij inademing en bij opname door de mond
R23/24/25	Vergiftig bij inademing, opname door de mond en aanraking met de huid
R26/27	Zeer vergiftig bij inademing en bij aanraking met de huid
R27/28	Zeer vergiftig bij aanraking met de huid en bij opname door de mond
R26/28	Zeer vergiftig bij inademing en opname door de mond
R26/27/28	Zeer vergiftig bij inademing, opname door de mond en aanraking met de huid
R36/37	Irriterend voor de ogen en de ademenhalingswegen
R37/38	Irriterend voor ademenhalingswegen en de huid
R36/38	Irriterend voor de ogen en de huid
R36/37/38	Irriterend voor de ogen, de ademenhalingswegen en de huid
R42/43	Kan overgevoeligheid veroorzaken bij inademing of contact met de huid

Deze bijlage behoort bij de Nadere regels verpakking en aanduiding milieu-gevaarlijke stoffen van 27 januari 1988.

S 1	Achter slot bewaren
S 2	Buiten bereik van kinderen bewaren
S 3	Op een koele plaats bewaren
S 4	Verwijderd van woonruimten opbergen
S 5	Onder . . . houden (geschikte vloeistof door de fabrikant op te geven)
S 6	Onder . . . houden (inert gas door fabrikant op te geven)
S 7	In goed gesloten verpakking bewaren
S 8	Verpakking droog houden
S 9	Op een goed geventileerde plaats bewaren
S12	De verpakking niet hermetisch sluiten
S13	Verwijderd houden van eet- en drinkwaren en van diervoeder
S14	Verwijderd houden van . . . (stoffen, waarmee contact vermeden dient te worden, aan te geven door de fabrikant)
S15	Verwijderd houden van warmte
S16	Verwijderd houden van ontstekingsbronnen – niet roken
S17	Verwijderd houden van brandbare stoffen
S18	Verpakking voorzichtig behandelen en openen
S20	Niet eten of drinken tijdens gebruik
S21	Niet roken tijdens gebruik
S22	Stof niet inademen
S23	Gas/rook/damp/spuitnevel niet inademen (toepasselijke term(en) aan te geven door de fabrikant)
S24	Aanraking met de huid vermijden
S25	Aanraking met de ogen vermijden
S26	Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen
S27	Verontreinigde kleding onmiddellijk uittrekken
S28	Na aanraking met de huid onmiddellijk wassen met veel . . . (aan te geven door de fabrikant)
S29	Afval niet in de gootsteen werpen
S30	Nooit water op deze stof gieten
S33	Maatregelen treffen tegen ontladingen van statische elektriciteit
S34	Schok en wrijving vermijden
S35	Deze stof en de verpakking op veilige wijze afvoeren
S36	Geschikte beschermende kleding dragen
S37	Geschikte handschoenen dragen
S38	Bij ontoereikende ventilatie een geschikte adem-bescherming dragen
S39	Een bescherming voor de ogen/voor het gezicht dragen
S40	Voor de reiniging van de vloer en alle voorwerpen die met dit materiaal zijn verontreinigd . . . gebruiken (aan te geven door de fabrikant)
S41	In geval van brand en/of ontploffing inademen van rook vermijden

S42	Tijdens de ontsmetting/ontsmetting een geschikte adem- bescherming dragen (juiste term aan te geven door de fabrikant)
S43	Ingeval van brand . . . gebruiken (blusmiddelen aan te duiden door de fabrikant. Indien water het risico vergroot toevoegen: 'Nooit water gebruiken')
S44	Indien men zich onwel voelt een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen)
S45	Ingeval van ongeval of indien men zich onwel voelt, on- middellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen)
S46	Ingeval van inslikken, onmiddellijk een arts raadplegen en verpakking of etiket tonen
S47	Bewaren bij een temperatuur beneden . . . °C (aan te geven door de fabrikant)
S48	Inhoud vochtig houden met . . . (middel aan te geven door de fabrikant)
S49	Uitsluitend in de oorspronkelijke verpakking bewaren
S50	Niet vermengen met . . . (aan te geven door de fabrikant)
S51	Uitsluitend op goed geventileerde plaatsen gebruiken
S52	Niet voor gebruik op grote oppervlakken in woon- en verblijfruimten
S53	Blootstelling vermijden – voor gebruik speciale aan- wijzingen raadplegen

Gecombineerde S-zinnen

S1/2	Achter slot en buiten bereik van kinderen bewaren
S3/9	Op een koele en goed geventileerde plaats bewaren
S3/7/9	Gesloten verpakking op een koele en goed geventileerde plaats bewaren
S7/9	Gesloten verpakking op een goed geventileerde plaats bewaren
S7/8	Drooghouden en in een goed gesloten verpakking bewaren
S20/21	Niet eten, drinken of roken tijdens gebruik
S24/25	Aanraking met de ogen en de huid vermijden
S36/37	Geschikte handschoenen en beschermende kleding dragen
S36/39	Geschikte beschermende kleding en een bescherming voor de ogen/voor het gezicht dragen
S37/39	Geschikte handschoenen en een bescherming voor de ogen/voor het gezicht dragen
S36/37/39	Geschikte beschermende kleding, handschoenen en een bescherming voor de ogen/voor het gezicht dragen
S3/14	Bewaren op een koele plaats verwijderd van . . . (stoffen, waarmee contact vermeden dient te worden, aan te geven door de fabrikant)
S3/9/14	Bewaren op een koele, goed geventileerde plaats ver- wijderd van . . . (stoffen, waarmee contact vermeden dient te worden, aan te geven door de fabrikant)
S3/9/49	Uitsluitend in de oorspronkelijke verpakking bewaren op een koele, goed geventileerde plaats
S3/9/14/49	Uitsluitend in de oorspronkelijke verpakking bewaren op een koele, goed geventileerde plaats verwijderd van . . . (stoffen, waarmee contact vermeden dient te worden, aan te geven door de fabrikant)
S47/49	Uitsluitend in de oorspronkelijke verpakking bewaren bij een temperatuur beneden . . . °C (aan te geven door de fabrikant)

Deze bijlage behoort bij de Nadere regels verpakking en aanduiding milieu-
gevaarlijke stoffen van 27 januari 1988.

BIJLAGE 3:

CAS-nr: [107-13-1]
acrylonitril
2-propenenitril
vinylcyanide



ACRYLNITRIL

FYSISCHE EIGENSCHAPPEN		BELANGRIJKE GEGEVENS	
Kookpunt, °C	77	KLEURLOZE VLOEISTOF, AAN DE GEUR TE HERKENNEN De damp mengt zich goed met lucht, makkelijke vorming van explosieve mengsels. De stof kan gemakkelijk polymeriseren bij verwarming onder invloed van licht. De stof polymeriseert net in aanwezigheid van basen en peroxiden. Bij vuilen, aftappen of verwerken geen perslucht als drijfgas toepassen. Reageert heftig met sterke oxidatiemiddelen. Tast koper en koenelegingen aan.	
Smeltpunt, °C	-82		
Vlampunt, °C	-5	MAC-waarde 4 ppm 9 mg/m ³ H MAC TGG-15 min. 10 ppm *)	
Zelfontbrandingstemperatuur, °C	480	Wijze van opname: De stof kan worden opgenomen in het lichaam door inademing van de damp, door de huid en door inslikken van de vloeistof. Een voor de gezondheid schadelijke concentratie in de lucht kan door verdamping van deze stof bij 20 °C zeer snel worden bereikt. Directe gevolgen: De stof werkt irriterend op de ogen, de huid en de ademhalingsorganen. De stof belemmert de ademhaling. De stof kan inwerken op het centraal zenuwstelsel, met als gevolg convulsies, coma. Blootstelling kan bij hoge concentraties de dood tot gevolg hebben. De uitwerking kan vertraagd intreden. Na blootstelling onder medische observatie stellen. Gevolgen bij langdurige, herhaaldelijke blootstelling: Herhaaldelijk of langdurig contact kan overgevoeligheid veroorzaken op de huid. Kan onder bepaalde omstandigheden kanker veroorzaken bij de mens.	
Relatieve dichtheid (water = 1)	0,8		
Relatieve dampdichtheid (lucht = 1)	1,83		
Relatieve dichtheid bij 20 °C van verzadigd damp/luchtmengsel (lucht = 1)	1,1		
Dampspanning, mbar bij 20 °C	110		
Oplosbaarheid in water, g/100 ml bij 20 °C	7,3		
Explosiegrenzen, volumere in lucht	2,8-28		
Minimum ontstekingsenergie, mJ	3,16		
Relatieve molecuulmassa	53,1		
Log P octanol/water	-0,9		
Brutoformule:	C ₃ H _{3.5} N		
DIRECTE GEVAREN/ VERSCHEIJEN		PREVENTIE	BLUSSTOFFEN/EERSTE HULP
Brand: zeer brandgevaarlijk.		geen open vuur, geen vonken en niet roken.	poeder, A.F.F.F., schuim, halonen, koolzuur.
Explosie: damp met lucht explosief.		gesloten apparatuur, ventielen, explosieveilige elektrische apparatuur en verlichting, aarde, vonk-arm gereedschap.	bi brand: tanks/vaten koel houden door spuiten met water.
		STRENGE HYGIËNE	IN ALLE GEVALLEN ARTS WAARSCHUWEN
Inademen: ademnood, blauwe lippen of nagels, duizeligheid, hoofdpijn, zwaktegevoel, krampen.		ventielen, plaatselijke afzuiging of ademhalingsbescherming.	in frisse lucht, rust, half zittende houding, specifieke behandeling, en onmiddellijk naar ziekenhuis vervoeren.
Huid: wordt opgenomen, roodheid, pijn, blaren, zie verder inademen.		handschoenen, beschermende kleding.	verontreinigde kleding uittrekken, huid spoelen met veel water of douchen, en arts raadplegen, en zonodig naar ziekenhuis vervoeren.
Ogen: pijnlijk, roodheid, pijn, beschadiging van de cornea.		gevaarscherm of oogbescherming in combinatie met ademhalingsbescherming.	eerst langdurig spoelen met veel water (contactlenzen verwijderen mits makkelijk mogelijk), dan naar arts brengen.
Inslukken: irriterend, blauwe huid, diarree, keelpijn, braken, zie verder inademen.			mond laten spoelen, specifieke behandeling, en onmiddellijk naar ziekenhuis vervoeren.
OPRUIMING		OPSLAG / AFVALCODES	ETIKETTERING / NFPA
omgeving ontruimen, deskundige waarschuwen, lekvlloeistof opvangen in niet-afsluitbare vaten, morsvloeistof opvangen in zand of inert absorptiemiddel en naar veilige plaats afvoeren, restant onschadelijk maken met chloorbleeddoog, (extra persoonlijke bescherming: persluchtmasker).		brandveilig, gescheiden van oxidatiemiddelen en sterke basen, koel, donker, inhibitor toevoegen. WCA: B 2180 KCA: VI	R: 45-11-23/24/25-38 S: 53-16-27-44 Nota D + E  Licht ontvlambaar  Vergiftig 
OPMERKINGEN			
Acrylonitril veroorzaakt nagenoeg niet uit leer en zij na vervoer van tijd verbranding van de huid veroorzaken. Vermijdt daarom het gebruik van leer in kleding (ook in schoeisel). De reukgrens ligt boven de MAC-waarde. Bij vergiftiging door deze stof is specifieke eerste hulp noodzakelijk. De benodigde middelen met gebruiksaanwijzing moeten beschikbaar zijn. In de publicaties van de Arbeidsinspectie P 100 en P 107 worden uitvoerige instructies gegeven voor het veilig werken met dit soort stoffen. Eerste hulp voor EHBO'er voordat arts arriveert: zuurstof toedienen aan het slachtoffer. Zie voor experimenten, blusproeven, opslag en vervoer en technisch-arbeidshygiënische voorzieningen ook de publicaties van de Arbeidsinspectie OP 1, OP 2, OP 12 en CV 4. *) Pieken zijn toegestaan van 10 ppm gedurende maximaal 15 minuten, van elkaar gescheiden door perioden van tenminste 120 minuten.			
Transport Emergency Card TEC(R)-01		GEV: 338; VN-nummer: 1088	

Literatuur:

- CP 20. Gevaren met betrekking tot het gasontstekingsgevaar. Directoraat Generaal van de Arbeid (Arbeidsinspectie).
- Roach, S.A., 1981. Hygiene standards for air containments. In: Verontreiniging van de binnenlucht. Stichting postacademiale Vorming Gezondheidstechniek. Delft.
- Vermeeren, H.P.W. en Zwaard A.W., Risicobeheersing in het laboratorium, Van Gorcum. Assen/Maastricht 1986.
- Arbo Informatie Systeem Toxische Stoffen, Directoraat Generaal van de Arbeid (arbeidsinspectie).
- Estimating flash point and lower explosive limit, Chem. Eng., Dec. 12, 1983.
- Booy, C.G., Milieuveiligheid, Brand en Verbranding, Vakgroep Luchthygiëne en -verontreiniging, Landbouwhogeschool Wageningen.
- Clancey, V.J., The evaporation and dispersion of flammable liquid spillages, Chem. Process., Harards 5: 80-98 (1974).
- Sutton, O.G., Micrometeorology, p. 306. McGraw Hill, New York (1953).