

Lekkage in het lab

Een rekenkundige benadering van een chemische spill

Stan de Poot, MSc

Arbeidshygiënist

Symposium NVvA 2022, 12 april

Inleiding

Situatieschets - proces

Laboratorium voor humane diagnostiek

- Chromatografie en massaspectrometrie



Acetonitril
Chloroform
Isopropylalcohol
Methanol

Inleiding

Situatieschets - lekkage

1. Direct, éénmalig 20 ml

2. Continu 20 μ l per minuut



Acetonitril
Chloroform
Isopropylalcohol
Methanol

Inleiding

Doel

Beoordelen van het gezondheidsrisico door inhalatie van gevaarlijke stoffen ten gevolge van lekkage apparatuur

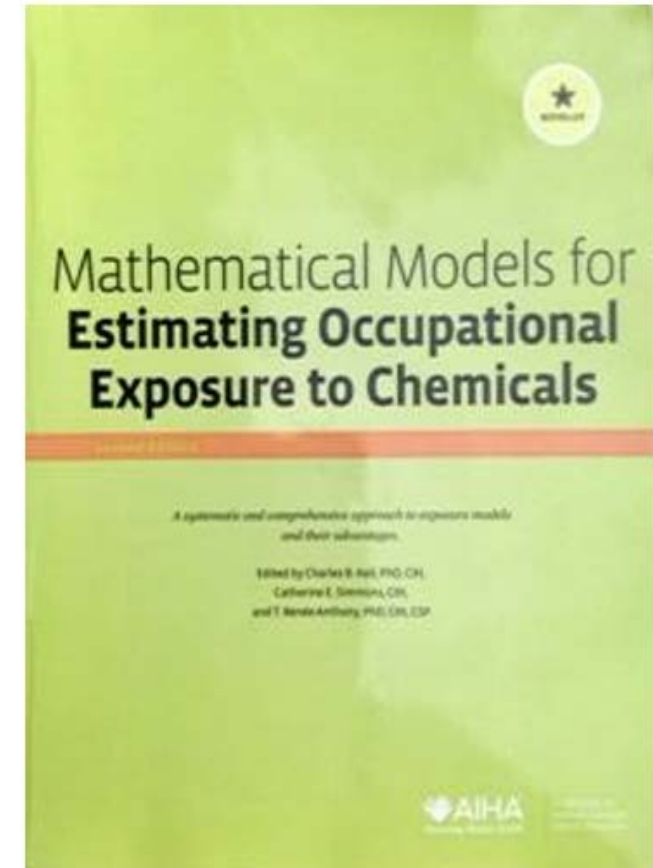


Acetonitril
Chloroform
Isopropylalcohol
Methanol

Methode

IH Mod 2.0

- Excel
- Verloop luchtconcentratie
- Mathematische modellen
 - 12 algoritmes
 - C. Keil et al., AIHA 2009
- Deterministisch en Monte Carlo Simulatie
- Validatie



Methode

Scenario's

1. Direct en eenmalig 20 ml

Well-Mixed Room Decreasing Emission - Spill Model

- *Afnemende emissie*
- *Gelijkmatige vermenging*
- *Verlies alleen door ventilatie*
- *Schone toegevoerde lucht*

2. Continu 20 µl per minuut

Well-Mixed Room Model

- *Constante emissie*
- *Gelijkmatige vermenging*
- *Verlies door ventilatie / andere oorzaak*
- *Schone / gecont. toegevoerde lucht*

Methode

Schatten luchtconcentratie

- Voor alle vier de stoffen beide scenario's uitgewerkt
- Parameterwaardes vastgesteld:
 - Scenario's van lekkage (volume vloeistof, contaminatie)
 - Kenmerken van de werkruimte (ruimtevolume, toegevoerde verse lucht)
 - Stofeigenschappen (dichtheid, verdampingsconstante)

Methode

Verdampingsconstante (Alpha)

IH Mod Support File:

3 If you have Alpha for Some Substances and Relative Evaporation Rate Data ...

Another type of data relevant available is called *Relative Evaporation Rate*
It is the evaporation rate in a lab test compared to butyl acetate or ether

Source used :



Alpha for butyl acetate is 0.011 /min (Keil 2003)

	Evap Rate But. Ac. =1	estimated α
Acetone	6,3	$6.3 * 0.011 = 0.069$
Toluene	1,9	$1.9 * 0.011 = 0.021$
Methyl alcohol	3,5	$3.5 * 0.011 = 0.039$

SDS Chloroform:

Melting point	: -64 °C
Freezing point	: No data available
Boiling point	: 61 °C
Critical temperature	: 263 °C
Critical pressure	: 54702 hPa
Flash point	: No data available
Relative evaporation rate (butyl acetate=1)	: 11.6
Relative evaporation rate (ether=1)	: 1.9
Flammability (solid, gas)	: No data available

Component (CAS)	Evap Rate	Alpha
Acetonitril (75-05-8)	5,8	0,064
Chloroform (67-66-3)	11,6	0,128
Isopropylalcohol (67-63-0)	2,3	0,025
Methanol (67-56-1)	5,9	0,065

Evap Rate: Evaporation Rate (BuAc=1)

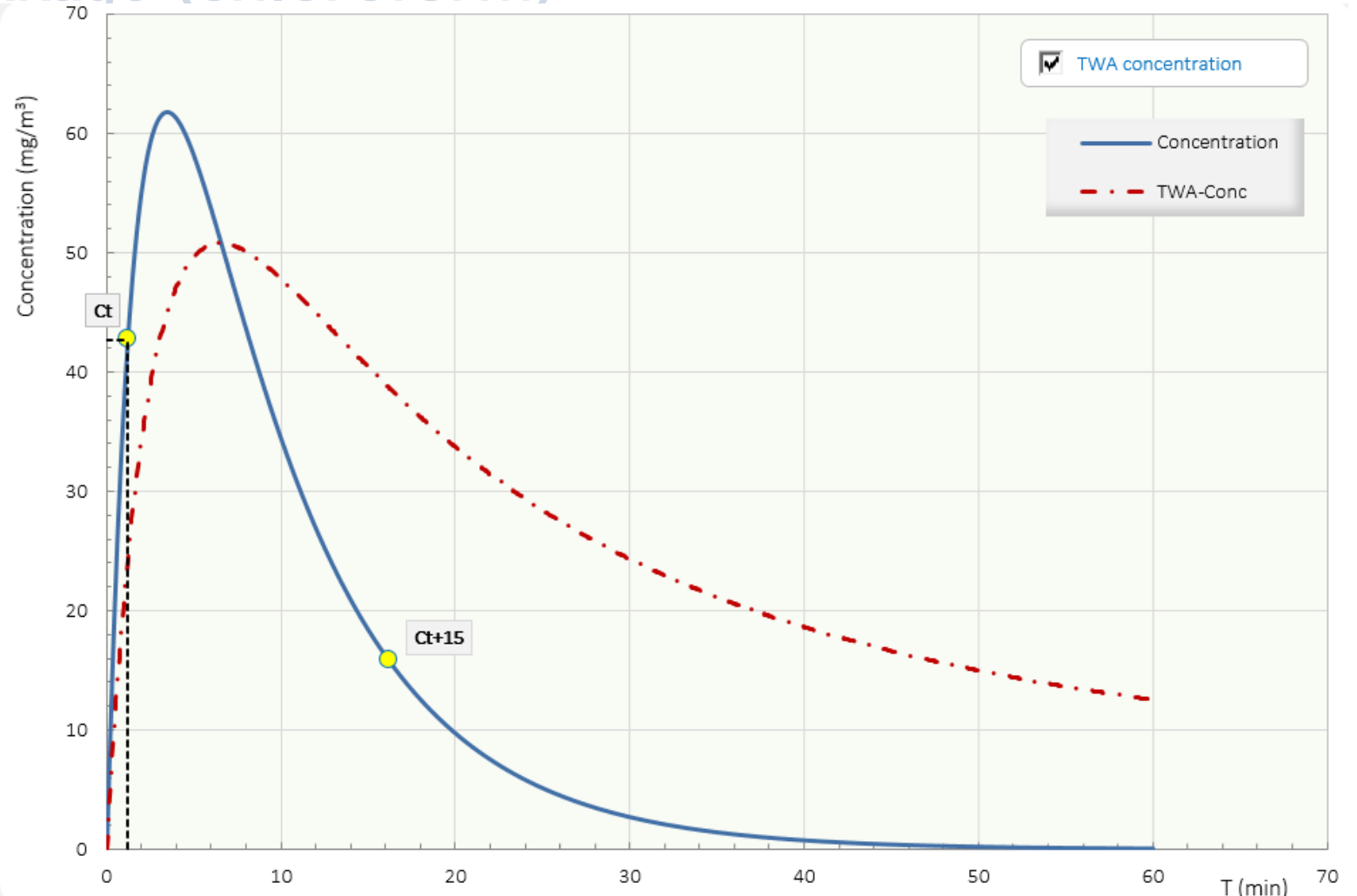
Alpha = (evaporation rate* Alpha BuAc 0,011)

Resultaten

Scenario 1 - Directe lekkage (chloroform)

	Maximum Value	Value
Room supply/exhaust air rate	50 m ³ /min	39,5 m ³ /min
Initial liquid mass	30000 mg	29700 mg
Evaporation rate constant	0,128	0,128
Room volume	75 m ³	72 m ³
Contaminant concentration at Tzero	0 mg/m ³	0 mg/m ³
Maximum time for simulation	60 min	

t	Ct	TWA, Ct to Ct+15
1,2 min	42,7 mg/m ³	39,9 mg/m ³
	Tmax	Cmax
	3,46 min	61,8 mg/m ³



Resultaten

Scenario 1 - Directe lekkage

Geschatte luchtconcentraties

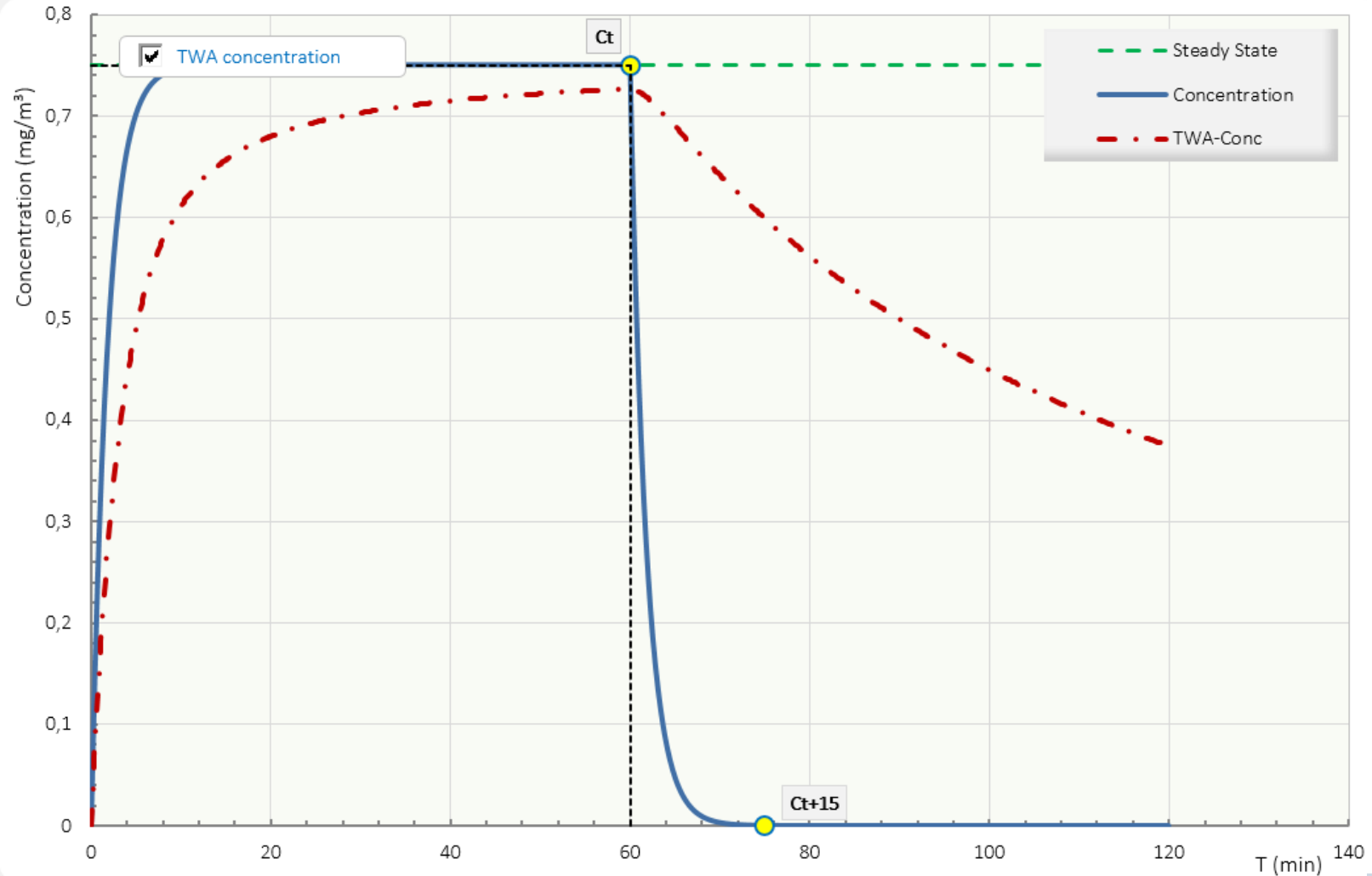
Stof	<i>C_{max}</i>	<i>T_{max}</i>	<i>C_{max}</i> 15-min TGG	
	(in mg/m ³)	(in min)	(in mg/m ³)	(in % GW)
Acetonitril	19	4,4	15	45
Chloroform	62	3,5	40	160
Isopropylalcohol	8,4	6,0	7,6	0,8
Methanol	20	4,4	16	1,4

Toetsingswaarde	
15-min TGG	Herkomst
34	Duitsland, AGS/DFG
25	Wettelijk NL
1000	Duitsland, AGS/DFG
1080	Duitsland, AGS

Resultaten

Scenario 2 - Continue lekkage (chloroform)

	Maximum Value	Value
Contaminant mass emission rate	30 mg/min	29,7 mg/min
Room supply/exhaust air rate	40 m ³ /min	39,6 m ³ /min
Room volume	75 m ³	72 m ³
Contaminant concentration at Tzero	0 mg/m ³	0 mg/m ³
Contaminant concentration in supply air	0 mg/m ³	0 mg/m ³
Loss mechanism value (fraction/min)	0,0%	
Maximum time for simulation	120 min	
Time at the end of generation	60 min	
<i>t</i>	60 min	
<i>Ct</i>	0,75 mg/m ³	
<i>TWA, Ct to Ct+15</i>		0,0932 mg/m ³
Potential steady state estimate	0,75 mg/m ³	
Mass emitted to time <i>t</i>	1780 mg	



Resultaten

Scenario 2 - Continue lekkage

Geschatte luchtconcentraties

Stof	<i>C steady state</i>	
	(in mg/m ³)	(in % GW)
Acetonitril	0,4	1,1
Chloroform	0,8	15
Isopropylalcohol	0,4	0,1
Methanol	0,4	0,3

Toetsingswaarde	
8-uur TGG	Herkomst
34	Wettelijk NL
5	Wettelijk NL
650	GR advies 1993
133	Wettelijk NL

Conclusie

Gezondheidsrisico door blootstelling


- *Continue lekkage*: gezondheidseffect niet verwacht
- *Directe lekkage*: worst case 100% chloroform: C_{max} (15-min TGG) = 160% GW
- Gezondheidsrisico?
- Kritische toxicologische effect?
 - Lever- en nierschade
- Onderbouwing van de 15-min TGG advieswaarde?

Rapport inzake grenswaarde Chloroform

Gezondheidskundig advies van de
Werkgroep van Deskundigen ter
vaststelling van MAC-waarden

RA 7/87

Conclusie

CAS-nr: 67-66-3	Chloroform	CHCl₃	 Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport				
Synoniemen: trichloormethaan, methaantrichloride, R20 (Engels.: chloroform)							
Interventiewaarden		10 min.	30 min.	1 uur	2 uur	4 uur	8 uur
Voorlichtingsrichtwaarden	VRW (mg/m³)	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Alarmeringsgrenswaarden	AGW (mg/m³)	580	400	320	250	200	150
Levensbedreigende waarden	LBW (mg/m³)	29.000	20.000	16.000	12.000	9.900	7.900

Toxicologische eigenschappen

Effecten bij inhalatoire blootstelling:

Onder AGW: irritatie

AGW → LBW: effect op de ongeboren vrucht, irritatie, hoofdpijn, duizeligheid, misselijkheid, hartritmestoornissen, hypotensie, levernecrose, bewustzijnsdaling

Boven LBW: sterfte

LET OP: De afwezigheid van een VRW betekent niet dat blootstelling onder de AGW zonder effecten is.

- *Directe lekkage* van 100% chloroform:
 C_{max} (10-min TGG) = 48 mg/m³ (8% AGW)
- Ondergrens reversibel effect?
- **Conclusie: reversibel effect (irritatie) is niet uitgesloten**
- **Advies t.a.v. betreden ruimte**

Discussie

Gehanteerde methode en toetsingswaarden

- IHMOD
 - Juist toegepast?
 - Validiteit
 - Andere aandachtspunten?
- Inschatting risico
 - Interpretatie normoverschrijding
 - Gebruik interventiewaarden

Lekkage in het lab

Een rekenkundige benadering van een chemische spill