
Economic Commission for Europe**Inland Transport Committee**

19 July 2019

English

Working Party on the Transport of Dangerous Goods**Joint Meeting of Experts on the Regulations annexed to the European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Inland Waterways (ADN) (ADN Safety Committee)****Thirty-fifth session**

Geneva, 26-30 August 2019

Item 3 (c) of the provisional agenda

Implementing the European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Inland Waterways (ADN): interpretation of the Regulations annexed to ADN

Calibration of gas detection systems with n-hexane and gas detectors**Transmitted by EBU/ESO****I. Introduction**

1. With the new ADN-2019, new requirements lead to new practical problems regarding gas detection systems and portable gas detectors. Dräger, one well known gas detection and safety equipment manufacturer / supplier in inland vessels in western Europe, has contacted the barging industry associations. After intensive contact and having held two meetings, the following problems have risen, which have been addressed by Dräger in detail in a letter attached, available in English, German and Dutch.
2. EBU/ESO would like to share the following topics, with their corresponding concerns. A brief summary of the relevant problems is written below.

II. Gas detection systems

3. Gas detection systems shall be calibrated with n-hexane or with the most critical substance on the tanker's vessel substance list (ADN 1.2 Definition, 9.1.0.12.3, 9.3.x.12.4 (over pressure) and 9.3.x.17.6 (service spaces), 7.2.2.6 and 7.x.3.51.7)
4. The threshold level of the sensors shall be set at not more than 10 % of the LEL of n-Hexane.
5. Gas detection systems shall be appropriate at least for use in zone 1, explosion group IIC and temperature class T6.

Problems marked:

(a) The most critical substance

It is not clear which substance of the vessel substance list is to be considered as 'the most critical'. Nor is it clear who is responsible or even allowed to state what the most critical substance should be. "Critical" seems to be read as 'very low-lowest explosion level' and to be indicated in g/m³. N-hexane reaches a LEL from a concentration of 35 g/m³.

Unfortunately, there is no uniform list available with a ranking of "critical substances". N-hexane should be representative for the most substances, it seems to be an exemption if any product has lower values (for example CS₂).

(b) Sensors unsuitable for liquid testing

Not all detector-sensors of the gas detection systems can be tested/calibrated with a liquid (like n-hexane). It is well known that the industry on shore (oil companies, chemical suppliers, storage facilities, factories, etc.) use methane (CH₄) or propane (C₃H₈) as regular calibration gases.

It is known that n-hexane is a practical ‘worst case scenario’ calibration liquid and also propane is often used in the past as a regular calibration gas. According to Dräger, it is important to keep other alternatives open.

(c) Negative influence of lower alarm settings

The combination of both lowering the threshold level from 20 to 10 % LEL and to prescribe n-hexane as calibration gas (instead of propane, methane) might lead to a number of extra alarm cases, as this works ‘double’.

The industry on shore uses 10% LEL.

(d) T6-temperature class

T6-temperature class sensors are required, while the most parts of the barges equipment have to be T4. Not all manufacturers are able to deliver ex-sensors of T6. It might be considered to provide more time for manufacturers to let their sensors certify for temperature class T6 instead of T4.

III. Portable gas detectors**(a) The most critical substance**

This topic is exact the same as mentioned under **II** (“Gas detection systems”). It should be clear which calibration gas/liquid should be used.

(b) Sensors unsuitable for liquid calibration

Not all detector-sensors can be tested with a liquid calibration, like n-hexane. It is well known that the industry on shore (oil companies, chemical suppliers, storage facilities, factories, etc.) use methane (CH₄) as regular and representative calibration gas. According to Dräger, it is important to keep other alternatives open, such as methane.

IV. Proposal

6. EBU/ESO consider this topic as quite specific and technical. EBU/ESO propose to ask the ADN Safety Committee to mandate the Informal Working Group of Substances to investigate the situation and are very willing to cooperate to find solutions in the ADN for these practical “alarms”.

Appendix 1

Centraal Bureau Rijn- en Binnenvaart
Vasteland 78
3011 BN ROTTERDAM
T.a.v. M. Zevenbergen

DATUM
29-03-2019

DIRECT NUMMER
+31 (0) 10 - 2952 747

FAXNUMMER
+31 (0) 10 - 2952 709

E-MAIL
Fop.mooyaart@draeger.com

Betreft: Gasdetectie

INTERNET
www.draeger-mo.com

Geachte heer Zevenbergen,

Maandag 11 maart jl. hebben mocht ik bij u op kantoor spreken over de stationaire en portable gasdetectie volgens het ADN 2019.

Hierin worden een aantal eisen beschreven welke kunnen leiden tot ongewenste situaties.

Stationaire gasdetectie.

In het ADN 2019 staat beschreven:

*„**Gasspüranlage:** Eine dauerhaft stationär arbeitende Messeinrichtung mit direkt messenden Sensoren, mit der rechtzeitig bedeutsame Konzentrationen brennbarer Gase unterhalb ihrer UEG gemessen werden können und bei Überschreiten eines Grenzwertes ein Alarm ausgelöst werden kann. Sie muss zumindest auf n-Hexan kalibriert sein. Die Ansprechschwelle der Sensoren beträgt höchstens 10 % der UEG von n-Hexan.*

.....

Eine Gasspüranlage, welche folgende Bedingungen 1. bis 4. erfüllt ist mit dem Lüftungssystem verbunden:

- 1. sie ist mindestens für den Betrieb in Zone 1 Explosionsgruppe II C, Temperaturklasse T6 geeignet*
- 2. sie hat Messstellen*
 - in den Ansaugöffnungen der Lüftungssysteme und*
 - direkt unterhalb der Oberkante des Türsüills der Eingänge.*
- 3. ihre T90-Zeit ist kleiner oder gleich 4 s,“*

Het stellen van de T90 tijd op 4 seconden of minder, is enkel realiseerbaar door gebruik te maken van infraroodsensoren. Er zijn zeer weinig fabrikanten die aan deze eisen kunnen voldoen.

Tot voor kort werd het merendeel van deze installaties gekalibreerd op propaan en was de 1^e alarmgrens op 20% van de onderste explosiegrens ingesteld. Gezien het feit dat de onderste explosiegrens van propaan 1.7 vol.% (in lucht) bedraagt en deze waarde van hexaan 1.0 vol. % (in lucht) bedraagt en het halveren van de alarmgrenzen van 20% LEL naar 10% LEL, is al een snellere reactietijd bewerkstelligd.

Kalibratiegas

In ADN 7.2.2.6 is beschreven dat als de scheepsstoffenlijst stoffen bevat, waarvoor hexaan niet representatief is als kalibratiegas, de gasdetectie-installatie moet worden gekeurd op basis van de meest kritische stof van de scheepsstoffenlijst.

Hier ontstaan 3 praktische problemen:

- 1) Het is onduidelijk wat deze “meest kritische stof van de scheepsstoffenlijst” is; welke indicatoren worden hiervoor gehanteerd en wie stelt dit vast?
- 2) Van de in gebruik zijnde en beschikbare sensoren is het overgrote deel niet geschikt om te kalibreren door middel van een vloeistofkalibratie, die nodig is bij dergelijke stoffen met een lagere dampspanning (dampen in plaats van gassen). Hexaan wordt gezien als een prima geschikt kalibratiegas.
- 3) Door het verlagen van de alarmgrenzen en het gebruik van hexaan in plaats van propaan als kalibratiegas is reeds een reactieversnelling van alarmering gecreëerd. Door het gebruik van een kritischer kalibratiegas kan de kans ontstaan dat alarmen onterecht (te vroeg) afgaan en genegeerd zullen worden.

Temperatuurklasse

Daarnaast wordt ook geschreven dat de sensoren moeten voldoen aan de temperatuur klasse T6 (85° C) terwijl voor de overige apparatuur ten hoogstens temperatuur klasse T4 (135° C) vereist wordt. Het is onduidelijk waarom aan deze apparatuur hogere eisen gesteld wordt dan aan overige apparatuur.

Portable gasdetectie.

In het ADN 2019 staat beschreven:

„Gasspürgerät: Ein tragbares Gerät, mit dem bedeutsame Konzentrationen brennbarer Gase unterhalb der UEG gemessen werden können und welches die Konzentration dieser Gase eindeutig anzeigt. Gasspürgeräte können sowohl als Einzelmessgeräte als auch als Kombinationsmessgeräte zur Messung von brennbaren Gasen und Sauerstoff ausgeführt sein. Das Gerät muss so beschaffen sein, dass auch Messungen möglich sind, ohne die zu prüfenden Räume zu betreten. Die Ansprechschwelle der Sensoren beträgt höchstens 5 % der UEG des kritischsten Stoffes der Schiffsstoffliste bei Tankschiffen bzw. der Ladung bei Trockengüterschiffen.“

Er wordt beschreven dat de sensor gekalibreerd moet zijn op de meest kritische stof van de scheepsstoffenlijst van het schip.

Hierbij doen zich de volgende problemen op:

1. Het is onduidelijk wat deze meest kritische stof van de scheepsstoffenlijst is; welke indicatoren worden hiervoor gehanteerd en wie stelt dit vast?
2. Van de in gebruik zijnde en beschikbare sensoren is het overgrote deel niet geschikt om te kalibreren door middel van een vloeistofkalibratie, die nodig is bij dergelijke stoffen met een lagere dampspanning (dampen in plaats van gassen). Methaan is gebruikelijk kalibratiegas, zie punt 3;
3. Katalytische explosiesensoren hebben als “geboortegas” methaan en infra-roodexplosiesensoren hebben als “geboortegas” propaan. Door het kalibreren van sensoren op andere gassen dan deze geboortegassen zullen de sensoren uiteindelijk niet meer gevoelig zijn op hun geboortegas. Dit zal een gevaarlijke situatie opleveren omdat de explosiemeter dan ten onrechte aangeeft dat er geen explosieve gassen aanwezig zijn terwijl deze er wel zijn.

De alarmgrens is gehalveerd van 10% LEL naar 5% LEL, waardoor er in een eerder stadium alarm gegeven zal worden. Hierdoor lijkt het wisselen van kalibratiegas niet noodzakelijk.

In het geval dat een explosiesensor wel gekalibreerd wordt op de meest kritische stof van de scheepsstoffenlijst, moet rekening gehouden worden met het feit dat de explosiemeter zeer vaak een onterecht alarm zal geven bij alle andere stoffen. Dit kan leiden tot het negeren van de alarmen.

Aanbevelingen:

Dräger beveelt aan:

- 1) Het terugbrengen van Temperatuurklasse T6 naar T4 voor wat betreft de stationaire gasdetectieapparatuur;
- 2) Hexaan als kalibratiegas te gebruiken en niet de meest kritische stof van de scheepsstoffenlijst;
- 3) Methaan als kalibratiegas voor draagbare gasdetectieapparatuur te gebruiken en niet de meest kritische stof van de scheepsstoffenlijst

Fop Mooyaart



Appendix 2

Centraal Bureau Rijn- en Binnenvaart
Vasteland 78
3011 BN ROTTERDAM
T.a.v. M. Zevenbergen

DATUM
01-05-2019

DIRECT NUMMER
+31 (0) 10 - 2952 747

FAXNUMMER
+31 (0) 10 - 2952 709

E-MAIL
Fop.mooyart@draeger.com

INTERNET
www.draeger-mo.com

Re: Gas detection

Dear Mr. Zevenbergen ,

On Monday 11 March, I spoke with you at your office about stationary and portable gas detection in accordance with the ADN 2019. This specifies a number of requirements that could lead to undesirable situations.

Stationary gas detection

In the ADN 2019, it is specified that:

“Gas detection system: means a steady state monitoring system with direct-measuring sensors capable of detecting in time significant concentrations of flammable gases at concentrations below their (LEL) and capable of activating the alarms when a limiting value is exceeded. It has to be calibrated at least for n-Hexane. The threshold level of the sensors shall be set at not more than 10% of the LEL of n-Hexane

.....

A gas detection system confirming to conditions 1. To 4. below is connected to the ventilation system:

- 1. It is appropriate at least for use in zone 1, explosion group IIC and temperature class T6*
- 2. It is equipped with sensors;*
 - on the suction inlets of the ventilation system; and*
 - directly below the top edge of the sill of the entrance doors;*
- 3. Its T90 response time is lower than or equal to 4 s;”*

Setting the T90 time to 4 seconds or less can only be achieved through the use of infra-red sensors. There are very few manufacturers who can satisfy these requirements.

Until recently, the majority of these systems was calibrated for propane, and the 1st alarm limit was set at 20% of the lower explosion limit. Considering the fact that the lower explosion limit of Propane is 1.7 vol. % (in air) and this value for Hexane is 1.0 vol. % (in air) and halving the alarm limits from 20% LEL to 10% LEL, a faster response time is already put into effect.

Calibration gas

ADN 7.2.2.6 specifies that when the vessel substance list contains substances for which Hexane is not representative as a calibration gas, the gas detection system must be calibrated according to the most critical substance in the vessel substance list.

3 practical problems arise here:

- 4) It is unclear what this “most critical substance in the vessel substance list” is; what indicators are employed for this, and who defines this?
- 5) Of the sensors that are available and in use, the vast majority are not suitable for calibration by means of a liquid, which is necessary for such substances that have a lower vapour pressure (vapours instead of gases). Hexane is regarded as an excellently suitable calibration gas.
- 6) By lowering the alarm limits and using Hexane as a calibration gas instead of Propane, an accelerated alarm response time is already created. If a more critical calibration gas is used, the possibility may arise that alarms are triggered falsely (too early) and will be ignored.

Temperature class

In addition, it is specified that the sensors must comply with temperature class T6 (85° C), while temperature class T4 (135° C) is the highest required for the other equipment. It is unclear why higher requirements are demanded for this equipment than for the other equipment.

Portable gas detection

In the ADN 2019, it is specified that:

“Gas detector means a portable device allowing measurement of any significant concentrations of flammable gases below the LEL and which clearly indicates the concentration of such gases. Gas detectors may be designed for measuring flammable gases only, but also for measuring both flammable gases and oxygen. This device shall be so designed that measuring is possible without the necessity of entering the spaces to be checked.

.....

The maximum detection level of the sensors is 5% of the LEL of the most critical substance in the vessel substance list for tank vessel or the cargo for dry cargo vessels.”

It is specified that the sensor must be calibrated according the most critical substance in the ship’s vessel substance list.

This raises the following problems:

4. It is unclear what this most critical of the substances accepted for carriage on the vessel is; what indicators are employed for this, and who defines this?
5. Of the sensors that are available and in use, the vast majority are not suitable for calibration by means of a liquid, which is necessary for such substances that have a lower vapour pressure (vapours instead of gases). Methane is the usual calibration gas; see point 3.
6. Catalytic explosion sensors have Methane as their “birth gas”, and infra-red explosion sensors have Propane as their “birth gas”. If sensors are calibrated to different gases than these birth gases, the sensors will eventually be no longer sensitive to their birth gas. This will give rise to a

dangerous situation because the gas detector will falsely indicate that no explosive gases are present, while they are in fact present.

The alarm limit is halved from 10% LEL to 5% LEL, which means that an alarm will be given at an earlier stage. It would therefore appear that changing the calibration gas is not essential.

In the event that an explosion sensor is calibrated according to the most critical substance in the vessel substance list, one must take into account the fact that the gas detector will falsely and very frequently give an alarm with all other substances. This can lead to the alarms being ignored.

Recommendations:

Dräger recommends as follows:

- 4) To restore Temperature Class T6 to T4 as regards the stationary gas detection equipment;
- 5) To use Hexane as a calibration gas, and not the most critical substance in the vessel substance list;
- 6) To use Methane as a calibration gas for portable gas detection equipment, and not the most critical substance in the vessel substance list

Fop Mooyaart



Appendix 3

Betreff: Gasmesssysteme

Sehr geehrter Herr Zevenbegen,

am Montag, dem 11. März, hatte ich die Gelegenheit, mit Ihnen über stationäre und mobile Gasspürsysteme nach ADN 2019 zu diskutieren.

Dieses Übereinkommen beschreibt eine Reihe von Anforderungen, die zu unerwünschten Situationen führen können.

Stationäre Gasspüranlage

Im ADN 2019 wird beschrieben:

*„**Gasspüranlage:** Eine dauerhaft stationär arbeitende Messeinrichtung mit direkt messenden Sensoren, mit der rechtzeitig bedeutsame Konzentrationen brennbarer Gase unterhalb ihrer UEG gemessen werden können und bei Überschreiten eines Grenzwertes ein Alarm ausgelöst werden kann. Sie muss zumindest auf n-Hexan kalibriert sein. Die Ansprechschwelle der Sensoren beträgt höchstens 10 % der UEG von n-Hexan.“*

Die Einstellung der T90-Zeit auf 4 Sekunden oder weniger ist nur mit Hilfe von Infrarotsensoren möglich. Es gibt nur sehr wenige Hersteller, die diese Anforderungen erfüllen können.

Bis vor kurzem wurden die meisten dieser Anlagen auf Propan kalibriert und die erste Ansprechschwelle wurde auf 20 % der unteren Explosionsgrenze festgelegt. Die unteren Explosionsgrenzen von Propan (1,7 Vol. % in Luft) und von Hexan (1,0 Vol. % in Luft) sowie die Halbierung der Ansprechschwelle von 20 % UEG auf 10 % UEG führen bereits zu einer schnelleren Reaktionszeit.

Kalibriergas

In ADN 7.2.2.6 wird beschrieben, dass, wenn die Schiffsstoffliste Stoffe enthält, für die Hexan nicht als Kalibriergas repräsentativ ist, das Gasmesssystem bezüglich der kritischsten UEG der zur Beförderung im Schiff zugelassenen Stoffe kalibriert werden muss.

Daraus ergeben sich drei praktische Probleme:

- 7) Es ist unklar, was diese „kritischsten UEG der zur Beförderung im Schiff zugelassenen Stoffe“ sind. Welche Indikatoren werden verwendet und wer legt sie fest?
- 8) Die meisten der verwendeten und verfügbaren Sensoren sind nicht für eine Kalibrierung mittels Flüssigkeitskalibrierung geeignet, die für solche Substanzen mit einem niedrigeren Dampfdruck (Dämpfe statt Gase) erforderlich ist. Hexan gilt als ein sehr geeignetes Kalibriergas.
- 9) Die Absenkung der Ansprechschwelle und die Verwendung von Hexan anstelle von Propan als Kalibriergas führt bereits zu einer Beschleunigung der Alarmreaktion. Die Verwendung eines kritischeren Kalibriergases erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass Alarme versehentlich (zu früh) ausgelöst und ignoriert werden.

Temperaturklasse

Darüber hinaus wird beschrieben, dass die Sensoren der Temperaturklasse T6 (85 °C) entsprechen müssen, während für die anderen Geräte eine maximale Temperaturklasse T4 (135 °C) erforderlich ist. Es ist unklar, warum diese Geräte höheren Anforderungen unterliegen als andere Geräte.

Tragbare Gasspürgeräten

Im ADN 2019 wird beschrieben:

„Gasspürgerät: Ein tragbares Gerät, mit dem bedeutsame Konzentrationen brennbarer Gase unterhalb der UEG gemessen werden können und welches die Konzentration dieser Gase eindeutig anzeigt. Gasspürgeräte können sowohl als Einzelmessgeräte als auch als Kombinationsmessgeräte zur Messung von brennbaren Gasen und Sauerstoff ausgeführt sein. Das Gerät muss so beschaffen sein, dass auch Messungen möglich sind, ohne die zu prüfenden Räume zu betreten. Die Ansprechschwelle der Sensoren beträgt höchstens 5 % der UEG des kritischsten Stoffes der Schiffsstoffliste bei Tankschiffen bzw. der Ladung bei Trockengüterschiffen.“

Es wird beschrieben, dass der Sensor auf die kritischste Substanz in der Schiffsstoffliste kalibriert werden muss.

Dabei ergeben sich die folgenden Probleme:

7. Es ist unklar, was diese „kritischsten UEG der zur Beförderung im Schiff zugelassenen Stoffe“ sind; welche Indikatoren werden verwendet und wer legt sie fest?
8. Die meisten der verwendeten und verfügbaren Sensoren sind nicht für eine Kalibrierung mittels Flüssigkeitskalibrierung geeignet, die für solche Substanzen mit einem niedrigeren Dampfdruck (Dämpfe statt Gase) erforderlich ist. Methan ist ein übliches Kalibriergas, siehe Abschnitt 3.
9. Katalytische Explosionssensoren haben Methan als „Geburtsgas“ und Infrarot-Explosionssensoren haben Propan als „Geburtsgas“. Durch die Kalibrierung von Sensoren auf andere Gase als diese Geburtsgase werden die Sensoren schließlich nicht mehr empfindlich auf ihre Geburtsgase reagieren. Dies führt zu Gefahrensituationen, da das Explosionsmessgerät dann fälschlicherweise anzeigt, dass keine explosiven Gase vorhanden sind, obwohl diese eigentlich anwesend sind.

Die Ansprechschwelle wurde von 10 % UEG auf 5 % UEG halbiert, sodass der Alarm zu einem früheren Zeitpunkt ausgelöst wird. Daher erscheint es nicht notwendig, ein anderes Kalibriergas zu verwenden.

Wenn ein Explosionssensor auf den kritischsten Stoff in der Schiffsstoffliste kalibriert wurde, muss berücksichtigt werden, dass das Explosionsmessgerät sehr häufig einen Fehlalarm bei allen anderen Stoffen auslösen wird. Dies kann dazu führen, dass Alarmer ignoriert werden.

Empfehlungen:

Dräger empfiehlt folgende Maßnahmen:

- 7) Reduzierung der Temperaturklasse T6 auf T4 für stationäre Gasmesssysteme;
- 8) Hexan als Kalibriergas verwenden anstelle der kritischsten Substanz in der Schiffsstoffliste;
- 9) Methan als Kalibriergas für tragbare Gasspürgeräten verwenden anstelle der kritischsten Substanz in der Schiffsstoffliste.

Fop Mooyaart


