



HOGERE ZEEVAARTSCHOOL ANTWERPEN

NAUTISCHE FACULTEIT

Waswater analyse op chemicaliëntankers

Tim Hastir

Scriptie voorgedragen tot het behalen
van de graad van
Master in de Nautische Wetenschappen

Promotor: kapt. Kathy Speelman
academiejaar: 2019 - 2020

Woord vooraf

In 2009 ben ik als bachelor in de nautische wetenschappen afgestudeerd. Vervolgens ben ik mijn carrière begonnen op chemicaliëntankers. Om als eerste stuurman te kunnen varen moest ik mijn STCW '*Operational Level*' opwaarderen. In het academiejaar 2014-2015 gecombineerd met het varen heb ik mijn '*Management Level*' behaald.

Oktober 2018 eindigde mijn carrière op chemicaliëntankers. Terug thuis kwam ik op het idee om eindelijk mijn masterscriptie te maken. Tijdens het schoonmaken aan boord was analyse van waswater met behulp van een UV-spectrometer routine geworden. Als eerste stuurman viel het me op dat dit concept belangrijker werd, maar nog niet alom bekend was bij beginnende officieren, dus leek het me opportuun om mijn scriptie eraan te wijden.

Gaande weg het schrijven van deze scriptie realiseerde ik me dat ik ze beter geschreven had toen ik nog op chemicaliëntankers werkte. Dan had ik de mogelijkheid gehad om een beter empirisch onderzoek uit te werken. Nu kon ik zelf niet meer experimenteren met een UV-spectrometer tijdens het schoonmaken van ladingtanks.

Dit eindwerk was niet mogelijk zonder de steun en de medewerking van een aantal personen.

Eerst en vooral wil ik mijn vrouw, mijn kinderen en familie bedanken voor de steun en de aanmoedigen tijdens totstandkoming van deze scriptie.

Daarnaast wil ik mijn promotor kapt. Kathy Speelman bedanken voor de constructieve opmerkingen over mijn scriptie en de goede begeleiding.

Ook mijn vrienden wil ik bedanken voor alle interesse, steun, vriendschap, gezelligheid en soms noodzakelijke afleiding.

Samenvatting

Tankinspecties op chemicaliëntankers door middel van een 'wall-wash' test zijn tijdrovend en niet zonder risico. Slagen voor een 'wall-wash' inspectie geeft bevrachters niet de informatie die ze nodig hebben, met name een garantie dat de genomineerde lading geladen kan worden zonder risico op contaminatie met de vorige lading. Kan waswater analyse dan geen alternatief inspectieproces zijn dat veiliger is en betrouwbaardere informatie geeft?

In deze studie wordt onderzocht wat de tekortkomingen van 'wall-wash' tests zijn en of waswater analyse inderdaad een geschikt alternatief is.

Aan de hand van praktijkervaring van de chemicaliëntankerindustrie en literatuurstudie wordt dieper ingegaan op het concept van waswater analyse.

Deze studie toont uiteindelijk aan dat waswater analyse, ondanks een aantal tekortkomingen, een geschikt alternatief vormt voor tankinspecties en bijkomende voordelen heeft voor zowel de bevrachter, de bemanning als het milieu.

Waswater analyse wordt ondertussen als volwaardig inspectieproces door steeds meer bevrachters aanvaard. In de toekomst zal het belang van waswater analyse alleen maar toenemen tenzij er andere en betere inspectieprocessen worden ontwikkeld.

Abstract

Inspecting cargo tanks on board chemical tankers by means of the 'wall-wash' method can be time-consuming and not without risks. Successfully passing a 'wall-wash' test doesn't provide the charterer with a guarantee that the planned cargo can be loaded without any risk of it being contaminated. Could washwater analysis prove to be a safer alternative method and at the same time provide more reliable information?

In this research paper I describe the shortcomings and limitations of the 'wall-wash' method and I investigate whether washwater analysis can indeed be an alternative.

The research method used for this paper consists of practical experience of the chemical tanker industry and a study of relevant literature concerning the concept of washwater analysis.

In the end, this inquiry shows that washwater analysis can, despite its imperfections, offer the industry a viable alternative for cargo tank inspections. At the same time, this method offers additional advantages to the charterer, the vessels crew and the environment.

An increasing amount of charterers has meanwhile started to accept washwater analysis as a conclusive inspection process. As time goes by, the importance of washwater analysis as an inspection method will only increase, unless other -more superior- methods get developed.

Inhoud

Woord vooraf	i
Samenvatting.....	iii
Abstract.....	v
Inhoud	vii
Lijst van Figuren.....	xi
Lijst van Tabellen.....	xiii
Lijst van Afkortingen	xv
1. Inleiding	1
2. Tankreinigingsproces op chemicaliëntankers.....	3
2.1 Inleiding.....	3
2.2 Soorten tankreiniging.....	5
2.2.1 MARPOL 'Prewash' tankreiniging	5
2.2.2 Commerciële 'prewash' tankreiniging.....	6
2.2.3 Commerciële tankreiniging	6
2.3 Tankinspectie.....	9
3. Spectrometrie.....	11
3.1 Inleiding tot de spectrometrie	11
3.1.1 Golfkarakter	12
3.1.2 Deeltjeskarakter	15
3.1.3 Interactie van licht met deeltjes.....	17
3.1.4 Het elektromagnetische spectrum	19
3.2 UV/VIS moleculaire absorptiespectrometrie.....	21
3.2.1 De wet van Lambert-Beer	21
3.2.2 UV/VIS-spectrometrie in de organische chemie	23

3.3	De onderdelen van een UV/VIS–spectrometer	29
3.3.1	Stralingsbron.....	30
3.3.2	Monochromator	32
3.3.3	Kapfilter.....	34
3.3.4	Detector	35
3.3.5	Meetcel.....	38
4.	Stikstof.....	39
4.1	Inleiding.....	39
4.2	Explosie diagram	41
4.3	Gebruik van stikstof op chemicaliëntankers.....	44
4.4	Gevarenidentificatie	47
5.	Waswater analyse	51
5.1	Inleiding.....	51
5.2	‘Wall-wash’ analyse.....	52
5.3	Waswater analyse.....	59
5.3.1	Voorbeelden	62
5.3.2	Conclusie	68
5.4	L&I Wave II spectrometer.....	71
5.4.1	Inleiding	71
5.4.2	Welke chemicaliën kan de spectrometer detecteren?	72
5.4.3	Welke chemicaliën kan de spectrometer niet detecteren? ...	77
5.5	Procedure om een golfscan uit te voeren	78
5.5.1	Basisrichtlijnen	78
5.5.2	Interpretatie van de resultaten	82
5.5.3	Vreemde scan resultaten	84
5.6	Waswater analyse in de praktijk	90

5.6.1	Tank cleaning plan	90
5.6.2	Aandachtpunten tijdens het schoonmaken zelf.....	93
5.6.3	Hoe golfscans gebruiken tijdens het schoonmaken?.....	95
5.6.4	Wat zijn aanvaardbare waarden om de reinigingswerkzaamheden te stoppen?.....	96
5.7	Wat zijn de tekortkomingen van waswater analyse	98
5.7.1	Probleem van reproductie	98
5.7.2	Oplosbaarheid	100
5.7.3	Kritische vragen omtrent waswater analyse.....	101
6.	Conclusie	109
7.	Bibliografie	113

Lijst van Figuren

Figuur 1 Voortplanting van een lichtgolf.....	12
Figuur 2 Breking	14
Figuur 3 Absorptie en fluorescentie	18
Figuur 4 Het elektromagnetische spectrum (Golflengte uitgedrukt in m)	19
Figuur 5 Absorptie van straling door een oplossing in een cuvet.....	22
Figuur 6 Energieverschillen tussen grond- en aangeslagen toestand voor de verschillende typen elektronen	24
Figuur 7 Kalibratie grafiek van een hypothetisch absorberende molecule	28
Figuur 8 Conceptueel diagram van een enkel- en een dubbelstraal UV-VIS Spectrometer	29
Figuur 9 Rooster monochromator voor golflengtescheiding in het UV/VIS- golflengtegebied	32
Figuur 10 Golflengtegebied van de uit de monochromator tredende straling bij instellen van golflengte λ_i	33
Figuur 11 Fotocel	35
Figuur 12 Fotomultiplicator	37
Figuur 13 Explosie diagram	42
Figuur 14 'high velocity PV valve'	49
Figuur 15 'Wall-wash'	53
Figuur 16 Vierkante meter van een ladingtank.....	56
Figuur 17 UV-vingerafdruk van een willekeurig tankreinigingsproces	60
Figuur 18 UV-vingerafdruk van FAME	64
Figuur 19 UV-vingerafdruk van FAME na gebruik van een chemisch detergent.....	64
Figuur 20 UV-vingerafdruk van Acrylonitril	67
Figuur 21 UV-vingerafdruk van Acrylonitril in een 'Wall-wash'.....	68
Figuur 22 L&I Wave II spectrometer.....	71
Figuur 23 Overzicht van de identificeerbare chemische groepen.....	72
Figuur 24 UV-vingerafdruk van methanol	73

Figuur 25 UV-vingerafdruk van FAME in methanol	74
Figuur 26 UV-vingerafdruk van benzeen in methanol.....	75
Figuur 27 UV-vingerafdruk van fenol in methanol.....	76
Figuur 28 UV-vingerafdruk van aceton in methanol	77
Figuur 29 Navigeren door het display	78
Figuur 30 Monster cel van 10 mm en 40 mm.....	79
Figuur 31 Startscherm L&I Wave II	80
Figuur 32 LI Maritieme programma's	80
Figuur 33 UV-vingerafdruk van een referentie monster.....	81
Figuur 34 UV-vingerafdruk van een zelfde concentratie Styreen, Phenol en Benzeen in methanol.....	83
Figuur 35 UV-vingerafdruk van verschillende benzeen concentraties in methanol	83
Figuur 36 UV-vingerafdruk na 1 uur schoonmaken van fenol	84
Figuur 37 UV-vingerafdruk na het schoonmaken van fenol	85
Figuur 38 UV-vingerafdruk van zuivere methanol van een 40 mm cel	86
Figuur 39 UV-vingerafdruk van zuivere methanol van een monstercel dat verkeerd geplaatst werd	87
Figuur 40 UV-vingerafdruk van zuivere methanol van een monstercel dat bevuild is aan de buitenkant.....	87
Figuur 41 UV-vingerafdruk van zuivere methanol gecontamineerd met zweet.....	88
Figuur 42 UV-vingerafdruk van een benzeen wall-wash met water als referentiemonster	89
Figuur 43 UV-vingerafdruk van een benzeen wall-wash met methanol als referentiemonster	89
Figuur 44 Monsters nemen.....	93
Figuur 45 Referentiemonster van de tankreinigingslijn.....	94
Figuur 46 UV-vingerafdruk van styreen in methanol en water.....	95
Figuur 47 UV-vingerafdruk van octeen in water	99
Figuur 48 'Tank cleanliness certificate'	103
Figuur 49 FTIR Spectrometer met 2 verschillende ATR kristallen	107

Lijst van Tabellen

Tabel 1 Brekingsindex en snelheid voor verschillende materialen	14
Tabel 2 UV absorptie van verschillende chromoforen	25
Tabel 3 Voorbeelden van auxochrome groepen	26
Tabel 4 Persoonlijke beschermingsmiddelen te gebruiken bij het schoonmaken van fenol	91

Lijst van Afkortingen

- ACN Acrylonitril
- ACS American Chemical Society
- APHA American Public Health Association Color Scale
- CDI Chemical Distribution Institute
- CEFIC The European Chemical Industry Council
- DNV-GL Det Norske Veritas - Germanischer Lloyd
- DWT Deadweight Tonnage
- ETA Estimated Time of Arrival
- FAME Fatty Acid Methyl Esters
- FSS International Code for Fire Safety Systems
- ATR-FTIR Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform infrared spectroscopy
- FTU Formazine Turbidity Units
- HFO Heavy Fuel Oil
- IACS International Association of Classification Societies
- IAPH International Association of Ports and Harbors
- IBC International Code for the Construction and Equipment of Ships carrying Dangerous Chemicals in Bulk
- ICS International Chamber of Shipping
- IGP&I International Group of P&I Clubs
- IMO International Maritime Organization
- INTERTANKO International Association of Independent Tanker Owners
- IPTA International Parcel Tankers Association
- ISGOTT International Safety Guide for Oil Tankers and Terminals
- MARPOL International Convention for the Prevention of Pollution from Ships

- MEG Mono Ethylene Glycol
- MGO Marine Gasoil
- MOLCO More or less charterer option
- MSC Maritime Safety Committee
- MT Motor Tanker
- OCIMF Oil Companies International Marine Forum
- P&A Procedures & Arrangements Manual
- PT Permanganate time Test
- UV/VIS Ultraviolet / Visible
- UVT ultraviolet transmissie
- SIRE Ship Inspection Report Programme
- SOLAS International Convention for the Safety of Life at Sea
- STCW International Convention on Standards of Training, Certification and Watchkeeping for Seafarers

1. Inleiding

Sinds 2016 wordt er wereldwijd aan boord van chemicaliëntankers gebruikt gemaakt van UV/VIS- spectrometers om waswater monsters te analyseren tijdens het tankreinigingsproces. Door tijdens het schoonmaken verschillende monsters op verschillende tijdstippen te nemen kan men de vooruitgang van het schoonmaken opvolgen en vaststellen wanneer de tanks schoon zijn. Als een chemicaliëntanker langs de terminal komt om te laden bepaalt een surveyor aan de hand van een visuele tankinspectie en vaak bijhorende *'wall-wash'* of een schip laadklaar is. Tankinspecties zijn tijdrovend en niet zonder risico, aangezien ladingtanks *'enclosed spaces'* zijn. Is zo'n *'wall-wash'* wel zaligmakend? Is er geen veiliger alternatief? Een eventueel veiliger alternatief zou waswater analyse kunnen zijn.

Het concept werd oorspronkelijk bedacht om chemicaliëntankers een objectief hulpmiddel te geven bij het besluiten wanneer een tank schoon en laadklaar is, zodat deze voor aankomst in de laadhaven geïnterteerd kon worden. Zo kan dus de tijd langs de terminal, die nodig is om de te laden tanks te laten inspecteren en inerteerden uitgespaard worden. Naderhand heeft men ook ingezien dat waswateranalyse nog andere voordelen heeft, die verder in de scriptie besproken zullen worden.

In 2014 kwamen de eerste UV/VIS-spectrometers aan boord. Origineel werden ze enkel gebruikt om wall-wash analyses mee uit te voeren, maar na een tijd zag men ook het nut in van deze spectrometers voor waswater analyse. Als eerste stuurman aan boord van een chemicaliëntanker heb ik zelf deelgenomen aan het experimentele gebruik van spectrometers bij waswater analyse, in opdracht van een belangrijke klant. Omdat de resultaten zowel de klant als de rederij tevreden stelden, zijn we deze methode op de hele vloot als vast hulpmiddel bij het schoonmaken van tanks beginnen gebruiken.

Omdat dit concept nog niet alom bekend is, leek het me opportuun om mijn scriptie eraan te wijden, in de hoop beginnende officieren kennis te laten maken met deze methode. In mijn scriptie breng ik daarom volgende thema's naar voren:

Het eerste hoofdstuk handelt kort over het tankreinigingsproces op chemicaliëntankers.

Het tweede hoofdstuk gaat over spectrometrie. Naast een algemene inleiding tot de spectrometrie -met aandacht voor het golf- en deeltjeskarakter en de interactie van licht- komt de meer specifieke UV/VIS moleculaire absorptiespectrometrie aan bod. De wet van Lambert-Beer wordt uitgelegd en we bekijken hoe dit toegepast kan worden op organische chemie.

In het derde hoofdstuk ligt de focus op stikstof. De introductie van stikstof in de tankvaart wordt uiteengezet. Vervolgens wordt aandacht besteed aan het explosiediagram en welke invloed stikstof daarop heeft. Tenslotte kijken we naar het gebruik van stikstof op chemicaliëntankers.

In het vierde hoofdstuk wordt het concept van waswater analyse uitgelegd. Volgende zaken komen aan bod: inleiding tot het concept, Wall-wash analyse, voorbeelden en voordelen van het concept, welke chemicaliën kan een L&I wave II spectrometer detecteren en welke niet, hoe verloopt de procedure voor het nemen van een golfscan en hoe moet je de resultaten interpreteren. Vervolgens ga ik dieper in op waswater analyse in de praktijk en afsluiten doen we met de tekortkomingen van waswater analyse te overlopen.

Omdat dit concept ontwikkeld is door enkele commerciële bedrijven in samenwerking met bepaalde rederijen is de informatie errond niet zo toegankelijk. Rederijen die het concept mee hebben ontwikkeld hebben er commerciële voordelen mee en delen deze informatie niet zomaar. Het bleek dus niet evident om aan wetenschappelijk onderbouwde lectuur over dit onderwerp te geraken.

2. Tankreinigingsproces op chemicaliëntankers

2.1 Inleiding

Tankreiniging is een essentiële procedure die aan boord van chemicaliëntankers wordt uitgevoerd. Het wordt erkend als een potentieel gevaarlijke operatie en strenge voorzorgsmaatregelen moeten tijdens het hele proces in acht genomen worden. Samen met het ontgassen is dit waarschijnlijk de meest gevaarlijke operatie die routinematig wordt uitgevoerd op een chemicaliëntanker. Tijdens tankreiniging kunnen ladingdampen vrijkomen op het ladingdek. Al naar gelang welke lading er wordt schoongemaakt kunnen de dampen giftig, brandbaar of bijtend zijn (ICS, 2014).

Het is daarom van het grootste belang dat alle mogelijke voorzorgsmaatregelen worden genomen tijdens alle handelingen die verband houden met het reinigen van tanks. Alle handelingen moeten worden uitgevoerd volgens goedgekeurde procedures en voorschriften. De betrokken bemanning dient zich volledig bewust te zijn van de gevaren en de nodige voorzorgsmaatregelen. De gevolgen van een onbedoelde fout kunnen zeer ernstig en verstrekend zijn (ICS, 2014).

Alle schepen die gecertificeerd zijn voor het vervoer van schadelijke vloeistoffen in bulk moeten voorzien zijn van een '*Procedures and Arrangements (P&A) Manual*', goedgekeurd door de administratie van de vlag. Deze handleiding behandelt de mariene milieuaspecten van het verwijderen en afvoeren van reststoffen uit ladingtanks en beschrijft hoe deze handelingen moeten worden uitgevoerd. De '*P&A Manual*' dient in alle opzichten te worden nageleefd, met inbegrip van de uitvoering van de verplichte voorwasvoorschriften overeenkomstig MARPOL 73/78 bijlage II (ICS, 2014).

De kapitein is verplicht ervoor te zorgen dat het schip geen ladingresiduen of mengsels van resten met water in zee loost, tenzij dergelijke lozingen worden verricht met volledige inachtneming van de operationele procedures

die opgenomen zijn het '*P&A manual*', en dat de apparatuur die nodig is volgens het handboek voor een dergelijke ontlading gebruikt is (ICS, 2014).

De '*P&A manual*', samen met het '*Cargo Record Book*' en het '*Certificate of Fitness*', worden gecontroleerd door de vlagadministratie van het schip en door '*Port State Control*', teneinde te bevestigen dat de eisen van MARPOL-bijlage II volledig worden nageleefd (ICS, 2014).

MARPOL bijlage II verdeelt schadelijke vloeistoffen in bulk onder in 4 categorieën (IMO, 1973-1978):

- Categorie X: Schadelijke vloeistoffen. Deze stoffen vormen een groot gevaar voor de mariene hulpbronnen of de gezondheid van de mens wanneer zij bij het schoonmaken van de tanks in zee worden geloosd. Deze stoffen mogen niet in het mariene milieu worden geloosd.
- Categorie Y: Schadelijke vloeistoffen. Deze stoffen vormen een gevaar voor de mariene hulpbronnen of de gezondheid van de mens of brengen schade toe aan het comfort of aan andere vormen van rechtmatig gebruik van de zee wanneer zij bij het schoonmaken van de tanks in zee worden geloosd. De lozing van deze stoffen in het mariene milieu wordt beperkt in kwaliteit en kwantiteit.
- Categorie Z: Schadelijke vloeistoffen. Deze stoffen vormen een gering gevaar voor de mariene hulpbronnen of de gezondheid van de mens wanneer zij bij het schoonmaken van de tanks in zee worden geloosd. De lozing van deze stoffen in het mariene milieu wordt minder streng beperkt in kwaliteit en kwantiteit.
- Andere stoffen: Stoffen die zijn beoordeeld en die buiten categorie X, Y of Z vallen. Deze stoffen veroorzaken geen schade aan de mariene hulpbronnen, de gezondheid van de mens, het comfort of ander rechtmatig gebruik van de zee wanneer zij bij het schoonmaken van tanks in zee worden geloosd.

2.2 Soorten tankreiniging

Bij tankreiniging kan onderscheid gemaakt worden tussen: a) de onder MARPOL bijlage II verplichte 'prewash' tankreiniging, b) commerciële 'prewash' tankreiniging in opdracht van de bevrachter en c) de commerciële tankreiniging om de tanks klaar te maken voor de volgende lading.

2.2.1 MARPOL 'Prewash' tankreiniging

Een chemicaliëntanker is na het lossen van zijn annex 2 lading verplicht een 'prewash' uit te voeren in volgende gevallen (IMO, 1973-1978):

- De lading is een categorie X. Het schip zal alvorens de haven te verlaten onder toezicht van een Marpol surveyor een 'prewash' uitvoeren. Een Marpol surveyor kan een officiële (waterpolitie of andere overheidsdienst) of een niet-officiële instantie (Classificatie bureau, ...) zijn. De procedure hoe deze 'prewash' uitgevoerd moet worden vindt men terug in de 'P&A Manual' van het schip. De resulterende residuen worden geloosd in een ontvangstinstallatie.
- De lading is een categorie Y of Z en het lossen van de stof gebeurde niet in overeenstemming met de 'P&A Manual' van het schip. Een voorbeeld hiervan is wanneer het schip zijn tanks niet volledig leeg krijgt doordat het zijn tanks niet gestript krijgt. Dit kan zich voordoen wanneer de stripleiding geblokkeerd geraakt bij stollende ladingen. Dan moet het schip een 'prewash' uitvoeren onder toezicht van een Marpol surveyor alvorens de haven te verlaten. De resulterende residuen moeten worden geloosd in een ontvangstinstallatie.
- De lading is een categorie Y en heeft een hoge viscositeit of is stollend. Het schip zal alvorens de haven te verlaten onder toezicht van een Marpol surveyor een 'prewash' uitvoeren zoals beschreven in zijn 'P&A Manual'. De resulterende residuen worden geloosd in een ontvangstinstallatie.

Onder 'stollende stof' wordt verstaan een schadelijke vloeibare stof:

- Waarvan het smeltpunt $< 15^{\circ}\text{C}$ is en die bij het lossen gelost wordt bij een temperatuur van minder dan 5°C boven het smeltpunt; of

- Waarvan het smeltpunt $\geq 15^{\circ}\text{C}$ is en die bij het lossen gelost wordt bij een temperatuur van minder dan 10°C boven het smeltpunt.

Onder 'stof met een hoge viscositeit' wordt verstaan een schadelijke vloeistof van categorie X of Y met een viscositeit gelijk aan of groter dan 50 MPa.s bij de lostemperatuur.

Deze activiteiten worden op een passende wijze in het '*Cargo Record Book*' genoteerd en door Marpol surveyor mee ondertekend.

2.2.2 Commerciële 'prewash' tankreiniging

Na het lossen van de lading zal de bemanning langs de terminal in opdracht van de bevrachter een 'prewash' uitvoeren. Dit gebeurt bijvoorbeeld bij het lossen van fenol in Stade bij DOW Chemical. Fenol is een categorie Y en stollend. Zolang dit product bij een temperatuur van 10°C boven zijn smeltpunt gelost wordt, is een verplichte 'prewash' niet nodig. Een bepaald percentage van de totaal geloste hoeveelheid lading moet als 'prewash' volume afgegeven worden. Dit volume wordt verdeeld over al de te reinigen tanks. Zo kan men bereken hoelang iedere tank gereinigd moet worden met stoomcondensaat dat men van de terminal ontvangt. Het waswater wordt in een tank verzameld en als een geheel naar de terminal verpompt. De aanwezige fenol in het stoomcondensaat kan dan door DOW Chemical gerecupereerd worden. Deze activiteiten worden op een passende wijze in het '*Cargo Record Book*' genoteerd.

Een commerciële 'prewash' is zowel voor het milieu als de bemanning een positieve zaak. Minder fenol komt bij het commercieel tank reinigen in het milieu vrij. Door direct na het lossen de tanks al te wassen met heet stoomcondensaat geraken er geen pompen of afsluiters vast. Hierdoor doen er zich minder problemen voor bij het commercieel tank reinigen.

2.2.3 Commerciële tankreiniging

Deze tankreiniging wordt uitgevoerd om de tanks klaar te maken voor de volgende te laden lading. Reiniging kan langs de kade of ten anker gebeuren, al zal men in dit laatste geval het waswater aan boord moeten

houden. Daarom wordt er meestal op zee gereinigd wanneer men onderweg is. Men kan dan het waswater van annex 2 ladingen via de Marpol-leiding rechtstreeks overboord lozen als aan alle lozingsvoorwaarden voldaan wordt (IMO, 1973-1978):

1. Het schip bevindt zich niet in een '*Special Area*'. Een '*Special Area*' is een zeegebied dat omwille van zijn oceanografische en ecologische eigenschappen en het bijzondere karakter van het zeeverkeer extra beschermd wordt. Voor annex 2 stoffen is er maar een gebied, het Antarctisch gebied dat zich ten zuiden van de 60°S breedtegraad bevindt.
2. het schip is onderweg met een snelheid van ten minste 7 knopen in het geval van schepen met eigen aandrijving of ten minste 4 knopen in het geval van schepen zonder eigen aandrijving;
3. het lozen geschiedt onder de waterlijn door een onderwateruitlaat en het lozen gebeurt aan een snelheid die niet groter is dan de maximumsnelheid waarvoor de onderwateruitlaat is ontworpen;
4. het lozen geschiedt op een afstand van ten minste 12 zeemijl van het dichtstbijzijnde land en in water van ten minste 25 meter diep.

Alle reinigingsactiviteiten worden op een passende wijze in het '*Cargo Record Book*' genoteerd.

Commerciële tankreiniging is het laatste onderdeel van de huidige reis en vormt eigenlijk ook het eerste onderdeel van de volgende reis. Een reis bestaat vanuit het oogpunt van de lading uit: a) Schip laadklaar maken (stuwageplan, oplijnen van de tanks, ...), b) Laden, c) Lading monitoren, d) Lossen en e) Tankreiniging. Om het schip laadklaar te maken voor de volgende lading moet tijdens het tank reinigen rekening gehouden worden met wat de volgende lading zal zijn. Een aangepast tankreinigingsplan moet worden opgesteld zodat het schip laadklaar geraakt.

Van enkele chemische stoffen die tot bepaalde families behoren is bekend dat ze reageren met die van andere families wanneer ze in contact met

elkaar komen. Deze stoffen zijn incompatibel. Dergelijke reacties kunnen een invloed hebben op de kwaliteit van de stoffen en kunnen gevaarlijk zijn omdat ze de volgende gevolgen kunnen hebben: opwekking van giftige gassen, opwarmen van de vloeistoffen, beschadiging van de ladingtanks, brand en explosies veroorzaken. Meestal laten bevrachters het niet toe om een lading te laden die niet compatibel is met de vorige lading, maar soms wordt het toch toegelaten. Dan zal men de vorige lading extra grondig moeten verwijderen tijdens het tank reinigen (ICS, 2014).

Het succes van elke tankreiniging wordt over het algemeen gemeten aan het vermogen van een schip om in de kortst mogelijke tijd van de ene naar de andere ladingsklasse over te schakelen. Het uiteindelijke doel is dat er geen restanten van de vorige lading meer aanwezig zijn in de ladingtanks en het bijhorende pijpleidingsstelsel (Saini, 2019). Slaagt men er niet in om alle restanten te verwijderen, dan kan dit verregaande financiële en imago-gerelateerde gevolgen hebben voor het schip en de rederij omwille van het volgende:

- Het schip komt langs de laadterminal en wordt door de surveyor afgekeurd. Het schip zal dan langs de terminal of op zee extra moeten reinigen. De tijd die hiermee verloren gaat wordt niet vergoed door de bevrachter. De bevrachter kan de reis ook annuleren en doorgeven aan een ander schip.
- Het schip komt langs de laadterminal en wordt door de surveyor goedgekeurd. Het schip laadt een 1^{ste} voet lading en een monster wordt genomen voor analyse. Voldoet het monster niet aan de opgegeven exportspecificaties van de verlader en ervan uitgaand dat de lading binnen de specificaties valt wanneer deze aan boord wordt geladen. Dan zijn het de eigenaren van het schip die wettelijk verantwoordelijk zijn voor de verontreinigde lading (Johnson, 2013).

2.3 Tankinspectie

Wanneer een chemicaliëntanker langsrij komt in de laadhaven wordt het bezocht door een ladingsurveyor, die de volgende taken heeft:

- Schip voorzien van de temperatuur, dichtheid en correctiefactor van de te laden lading.
- Schip voorzien van een inhibitorcertificaat als de lading een inhibitor bevat.
- Schip voorzien van een verwarmingsinstructie als de lading op een bepaalde temperatuur gehouden moet worden.
- Schip informeren hoeveel er geladen gaat worden als de bevrachter dit mag bepalen (MOLCO, More or less charterer option).
- Controleren hoe het schip zijn laatste 3 ladingen heeft gereinigd en wat zijn 3 laatste ladingen waren. Zoals eerder vermeld mogen voor bepaalde ladingen bepaalde ladingen niet voorkomen in de laatste 3 ladingen omwille van incompatibiliteit of commerciële redenen.
- Tankinspectie uitvoeren, visueel en aan de hand van een 'wall-wash'. Als het schip goedgekeurd wordt stelt hij een 'clean tank certificate' op.
- Monsters nemen na het laden van de 1^{ste} voet en bij het voltooien van het laden.
- Na afloop van het laden stelt hij een ullagerapport op en vergelijkt dit met de scheepsmeting. Aan de hand van zijn ullagerapport en bijkomstige waltankmetingen wordt de 'Bill of Lading' van de lading opgesteld.

Voor het schip kan laden moeten de tanks geïnspecteerd worden door de surveyor. Alvorens men deze mag inspecteren moet er een 'enclosed spaces' vergunning opgesteld worden. Dit houdt in dat de atmosfeer in alle tanks gemeten moet worden, dat bepaald veiligheidsmateriaal (perslucht, tankevacuatiemateriaal, ...) klaar moet staan voor direct gebruik en dat bemanningsleden de inspectie mee moeten begeleiden (ICS, 2014). Dit alles zorgt ervoor dat tankinspecties tijdrovend en niet zonder risico zijn.

Stel MT Anneliese Essberger is genomineerd om ethanol te laden. Ethanol is een zuivere lading en het is daarom een standaard procedure om al de te laden tanks te keuren aan de hand van een '*wall-wash*' zeker als de vorige lading niet zuiver was, bijvoorbeeld pygas. Ethanol heeft een 'laag vlampunt' en moet daarom omwille van de veiligheid onder stikstof vervoerd worden. Op een schip als de Anneliese Essberger zijn er 18 ladingtanks en als deze allemaal grondig geïnspecteerd moeten worden door de surveyor aan de hand van een '*wall-wash*', kan men ervanuit gaan dat de gehele inspectie zeker 2 uur in beslag neemt, inclusief het bovenvermelde papierwerk. Vervolgens moeten de '*wall-wash*' monsters naar een labo gebracht worden en geanalyseerd worden, wat ook gemakkelijk 2 uur kan duren. Als de monsters slagen voor de analyse kan de bemanning starten met het inerten van de ladingtanks. Al naar gelang het stikstofdebiet dat men heeft en tot welk percentage het zuurstofgehalte gereduceerd moet worden zal het inerten zeker 12 uur in beslag nemen. Dus voor het schip kan starten met het laden zijn er minstens 16 uur verstreken.

Het inerten van de ladingtanks is enorm tijdrovend. Als een schip uitgerust is met een stikstofgenerator kan men dit doen op zee wanneer men onderweg is naar de laadhaven en zo veel tijd langs de terminal uitsparen. Maar als de tanks geïnerterd zijn kunnen ze niet meer geïnspecteerd worden bij aankomst. Hoe kan men dan objectief bepalen of de tanks schoon zijn? Een alternatief inspectieproces is daarom van essentieel belang om betrouwbaardere informatie te verkrijgen of een ladingtank geschikt is voor het laden van de volgende genomineerde lading. Waswater analyse is zo een alternatief.

3. Spectrometrie

3.1 Inleiding tot de spectrometrie

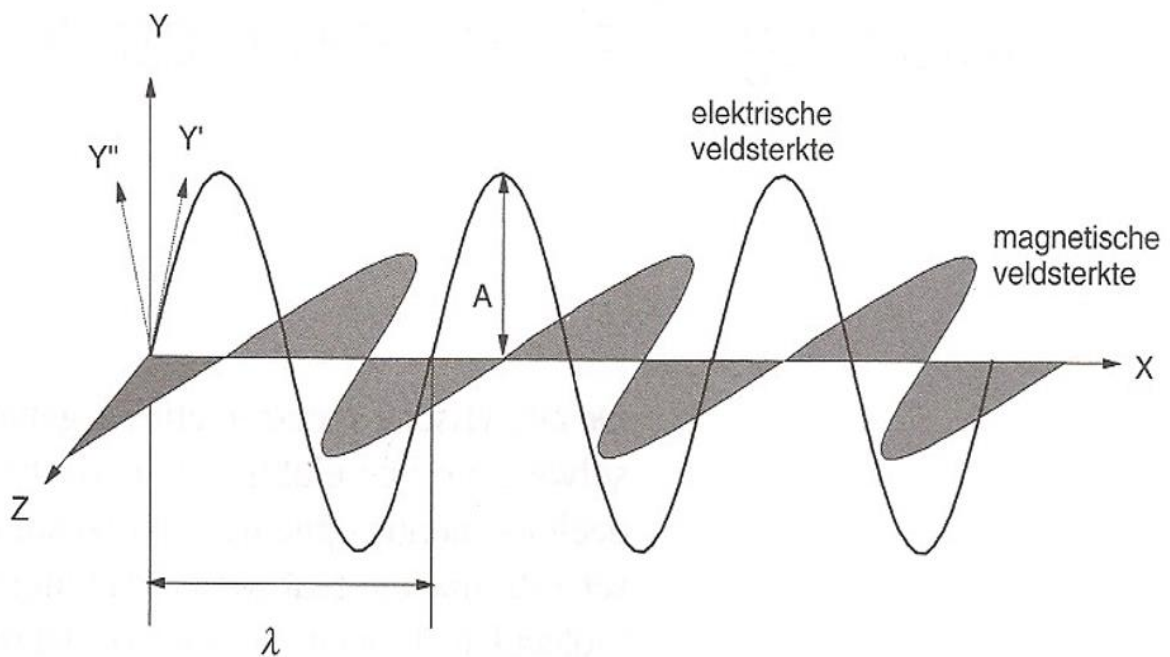
De analytische spectrometrie is gebaseerd op het meten van de wisselwerking van elektromagnetische straling met materie, waarbij deeltjes energie opnemen of uitzenden. De elektromagnetische straling die geabsorbeerd of uitgezonden wordt wanneer atomen, moleculen of ionen van een monster overgaan van de ene toestand van energie, impuls en impulsmoment in een andere wordt gemeten. Elk soort atoom, ion en molecuul vertoont een geheel unieke en karakteristieke interactie met elektromagnetische straling (Vollebregt & de Loos, 2009).

De atoomspectrometrie is vooral gebaseerd op veranderingen in de elektron-energie, terwijl in de molecuulspectrometrie ook veranderingen in de rotatie- en vibratie-energie plaatsvinden. De weergave van de intensiteit van de geabsorbeerde of geëmitteerde straling als functie van de energie van de straling wordt een spectrum genoemd. De interpretatie van spectra levert fundamentele kennis over de materie die bij de interactie met de straling betrokken is en vormt ook de basis van de kwalitatieve en kwantitatieve analysetechnieken (Vollebregt & de Loos, 2009).

Een bekend voorbeeld van elektromagnetische straling is het licht dat mensen met hun ogen kunnen zien. De vraag: 'Wat is licht?' is eigenlijk op twee verschillende manieren te beantwoorden. Als we praten over de terugkaatsing van een lichtstraal op een spiegel, de beeldvorming door lenzen en de buiging aan zeer nauwe openingen, dan stellen we ons licht voor als een golfverschijnsel. Maar als we in de spectrometrie de verschijnselen verklaren die optreden bij het opwekken van straling of de absorptie van straling, vatten we elektromagnetische straling op als een stroom deeltjes, fotonen genaamd. Elektromagnetische straling heeft dan ook een dualistisch karakter, namelijk deze van een golf en een deeltje (Vollebregt & de Loos, 2009).

3.1.1 Golfkarakter

Figuur 1 laat een lichtstraal zien die zich beweegt in de X-richting. In de Y-richting, loodrecht op de voortplantingsrichting, verandert een elektrisch veld voortdurend van grootte. Hiermee is een magnetisch veld gekoppeld dat loodrecht op het elektrische veld staat en in de bijhorende Z-richting met dezelfde frequentie grootte wisselt. Men spreekt van een transversale lopende elektromagnetische golf (Vollebregt & de Loos, 2009). Deze golfbeweging wordt gekenmerkt door de volgende gootheden:



Figuur 1 Voortplanting van een lichtgolf

Bron: Vollebregt & de Loos (2009)

- Het vlak XY van de elektrische lichtgolf heet het polarisatievlak en Y is de polarisatierichting van de golf.
- De maximale grootte van het elektrische veld heet de amplitude, aangegeven met A.
- De sterkte of de intensiteit van het licht is evenredig met het kwadraat van de amplitude, $I \sim A^2$.

- Het aantal malen per seconde dat het elektrische veld maximaal wordt heet de frequentie ν [s^{-1} of Hz].
- De afstand die door de lichtgolf is afgelegd als een volledige trilling is uitgevoerd heet de golflengte λ [m].
- De afstand die de lichtgolf per seconde aflegt heet de voortplantingssnelheid c [m/s]. Aangezien er per seconde ν trillingen worden uitgevoerd, die elk een afstand λ beslaan, geldt:

$$c = \nu \lambda \quad (1)$$

In vacuüm is lichtsnelheid c gelijk aan $2,9979248 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, wat gewoonlijk wordt afgerond tot $3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Meestal wordt er echter niet in het vacuüm gemeten. Dit heeft als gevolg dat c/n gebruikt moet worden. Waarbij n de brekingsindex van het medium is waarin gemeten wordt (Lingeman, 1995). De brekingsindex n van een bepaald materiaal is de verhouding van de lichtsnelheid in vacuüm tot de snelheid c_x in een bepaalde materie (Douglas, 2009).

$$n = \frac{c}{c_x} \quad (2)$$

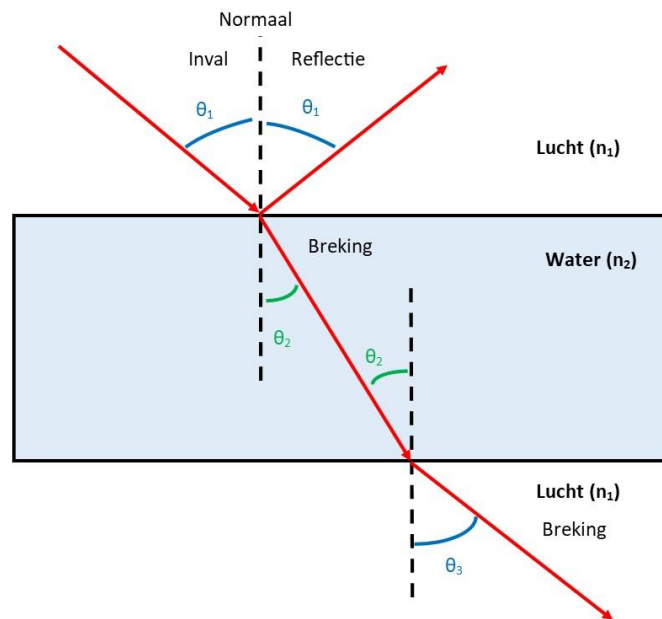
De brekingsindex is nooit kleiner dan 1 en is enigszins afhankelijk van de golflengte van het licht. In tabel 1 worden voor een aantal materialen de waarden gegeven. In lucht is de snelheid van het licht slechts een fractie kleiner. In andere transparante materialen zoals glas en water is de snelheid altijd kleiner dan in vacuüm. Dat licht in materie langzamer beweegt dan in vacuüm kan worden verklaard op het atomaire niveau als gevolg van absorptie en vernieuwde emissie van het licht door atomen en moleculen van het materiaal (Douglas, 2009).

Tabel 1 Brekingsindex en snelheid voor verschillende materialen

Bron: bewerkt van Douglas (2009)

Materiaal	n voor licht met $\lambda = 589 \text{ nm}$	$C_x (10^8 \text{ m.s}^{-1})$
Vacuüm	1,00	3
Lucht	1.0003	2,9999
Water	1,33	2,2556
Kwartsglas	1,46	2,0548
Diamant	2.42	1,2397

Eigenschappen zoals breking en reflectie worden uit het golfkarakter van het licht verklaard. Als een lichtstraal onder een hoek verschillend van loodrecht invalt op het grensvlak, verandert de lichtstraal bij het binnengaan van het nieuwe medium van richting. Deze verandering van richting wordt breking genoemd.



Figuur 2 Breking

Bron: bewerkt van Douglas (2009)

In Figuur 2 is een lichtstraal te zien die van lucht naar water gaat en vervolgens terug naar lucht gaat. Hoek θ_1 is de hoek die de invallende straal maakt met de normaal op het grensvlak en wordt de invalshoek genoemd. Hoek θ_2 is de brekingshoek, de hoek die de gebroken straal maakt met de normaal op het grensvlak. Hoek θ_3 is eveneens een brekingshoek die ontstaat wanneer de lichtstraal van het water terug in de lucht komt. De lichtstraal breekt bij het ingaan van het water naar de normaal toe. Dit is altijd het geval wanneer de straal een medium binnengaat waar de brekingsindex groter is en dus de snelheid van het licht kleiner is. Als het licht vervolgens het water weer verlaat en terug in de lucht komt, komt het in een medium waarvan de brekingsindex kleiner is. De Snelheid van het licht wordt groter en de straal breekt van de normaal af (Douglas, 2009).

Bevat de invallende lichtbundel verschillende golflengtes dan krijgt elke golflengte bij de overgang naar een ander medium een eigen voortplantingsrichting. Dit verschijnsel heet dispersie en wordt toegepast in een prisma (Vollebregt & de Loos, 2009). Een prisma kan wit licht scheiden in een regenboog van 7 kleuren: rood, oranje, geel, groen, blauw, indigo en violet. Men noemt ze de spektraalkleuren (Piessens, 1977). Dit komt doordat de brekingsindex van een materiaal afhangt van de golflengte. Wit licht is een mengsel van alle zichtbare golflengtes en bij inval op een prisma worden de verschillende golflengtes in verschillende mate gebroken. Voor korte golflengtes is de brekingsindex het grootst en wordt dus violet licht het meest afgebogen. Rood licht heeft de grootste golflengte en dus de kleinste brekingsindex en wordt dus het minste afgebogen (Douglas, 2009).

3.1.2 Deeltjeskarakter

We kunnen een stralingsbundel ook voorstellen als een stroom 'energiepakketjes' die fotonen worden genoemd. Een stralingsbundel is dus in zekere zin te vergelijken met een elektrische stroom die bestaat uit een groot aantal voortbewegende 'ladingseenheden' of elementairladingen.

Elementairladingen worden echter gedragen door deeltjes, bijvoorbeeld elektronen, terwijl fotonen zelfstandig voortbewegen. Een bundel straling met frequentie ν bestaat uit fotonen met een energie E waarvoor geldt:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = pc \quad (4)$$

E is uitgedrukt in Joules [J] of elektron Volts waarbij $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$. h is de constante van Planck [$6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$] en c is de lichtsnelheid in vacuüm. De energie van een foton neemt toe met de frequentie en is dus omgekeerd evenredig met de golflengte van de straling. Licht met frequentie ν bestaat dus uit fotonen met energie E (Vollebregt & de Loos, 2009).

Een foton spreidt zijn energie niet uit over de ganse middenstof zoals bijvoorbeeld watergolven dit doen, maar blijft al voortbewegend een gebonden bundeltje golven. Het kan dus insgelijks als een deeltje worden beschouwd met een bepaalde snelheid, massa en energie. Een foton of lichtdeeltje voert steeds een golf mee, het heeft dus geen middenstof nodig. Is zijn energie voldoende groot om een elektron uit een metaal los te rukken dan komen er foto-elektronen vrij. Is de energie te klein dan worden er geen foto-elektronen gevormd, hoe groot ook het aantal invallende fotonen mogen zijn (Piessens, 1977).

Behalve energie heeft elektromagnetische straling ook een impuls p . De energie en de impuls van het foton hangen samen met de frequentie en de golflengte van de elektromagnetische straling, waarbij geldt: $p = h/\lambda$. Het impulsmoment staat loodrecht op de voortplantingsrichting (Vollebregt & de Loos, 2009).

Het deeltjeskarakter van elektromagnetische straling blijkt vooral uit verschijnselen die te maken hebben met het opwekken van straling, de

absorptie van straling en de detectie van straling. Als materiedeeltjes straling absorberen worden er fotonen van een bepaalde energie of impuls onttrokken aan de stralingsbundel. De opname en afgifte van stralingsenergie is gebonden aan eenheden van een bepaalde grootte. Het foton is in feite het 'kwantum' van elektromagnetische energie en impuls en wordt volledig bepaald door de frequentie van de straling. Het 'kwantum' is de kleinste, ondeelbare hoeveelheid van een grootheid die bij een interactie betrokken kan zijn (Vollebregt & de Loos, 2009).

3.1.3 Interactie van licht met deeltjes

De interactie van licht met een molecule kan op verschillende manieren plaatsvinden: Transmissie, absorptie, reflectie, breking, verstrooiing en luminescentie.

Reflectie, breking en verstrooiing zijn storende processen in de spectroscopie en treden op aan de grensvlakken: lucht-kwarts, kwarts-vloeistof, enz. Om deze storende interacties te minimaliseren moet het verschil in brekingsindex tussen de verschillende materialen zo klein mogelijk gehouden worden en moet het licht altijd zo loodrecht mogelijk ingestraald worden op de doorstroomcel.

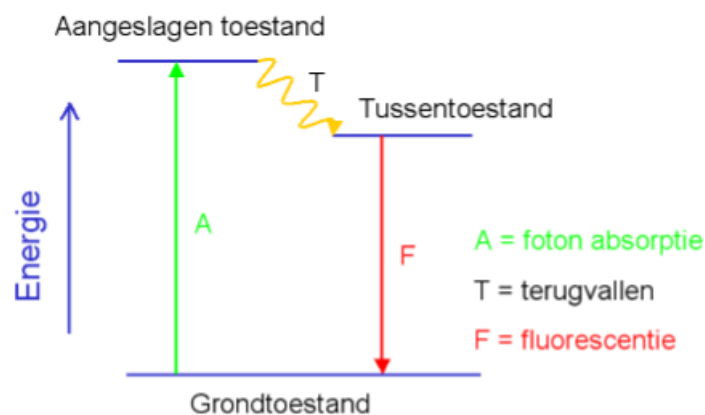
Bij absorptie van een foton door een molecuul, wordt de energie hiervan verhoogd en komt het molecuul in een aangeslagen toestand. De levensduur van een aangeslagen toestand is relatief erg kort (Lingeman, 1995).

Een molecuul, ion of atoom kan bepaalde golflengten licht absorberen en de andere golflengten niet. Welke golflengten dit zijn hangt af van het soort molecuul, ion of atoom. Een belangrijk feit is dat alle deeltjes altijd streven naar een zo laag mogelijke energie. Normaalgesproken bevindt een molecuul, ion of atoom zich met zijn elektronen dan ook in de zogeheten grondtoestand, de toestand van laagste energie. Het is door toevoeging van energie, bijvoorbeeld in de vorm van licht, mogelijk om in een toestand van

hogere energie te komen, een zogeheten aangeslagen toestand. De golflengten licht die kunnen zorgen dat een deeltje in een aangeslagen toestand terecht kan komen zijn specifiek voor dat bepaalde deeltje en de absorptie kan alleen plaatsvinden als de energie van een foton overeenkomt met het energieverval tussen de grondtoestand (E_g) en een aangeslagen toestand (E_a) (Meijer & Baars, 2008).

$$\Delta E = E_a - E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (5)$$

Ieder atoom of molecuul heeft op deze manier een (groot) aantal karakteristieke energieovergangen (ΔE) om elektronen in aangeslagen toestanden te brengen (Meijer & Baars, 2008).



Figuur 3 Absorptie en fluorescentie

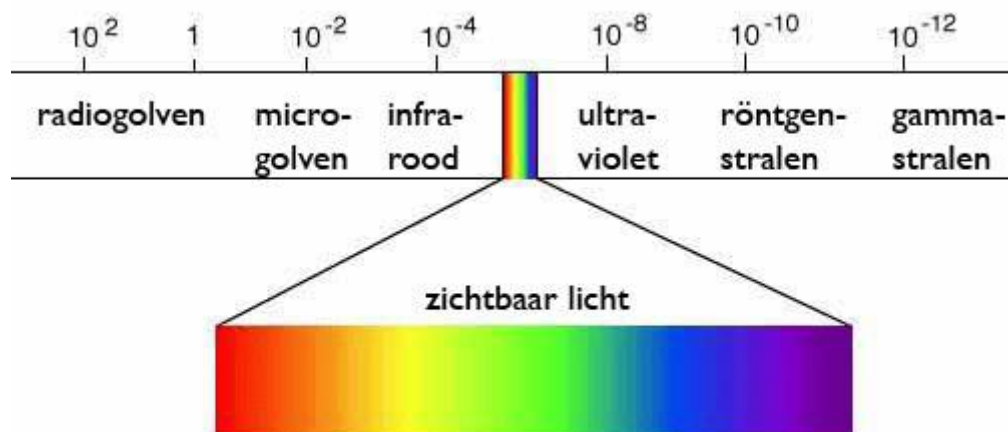
Bron: Meijer & Baars (2008)

Wanneer een deeltje terug naar zijn grondtoestand keert, komt de energie die erin gestopt is ook weer vrij. Dit kan op verschillende manieren gebeuren. Eén manier is dat het deeltje eerst terugvalt naar een tussentoestand en daarna pas terugvalt naar de grondtoestand waarbij er een foton met een

lagere energie en dus kleinere golflengte uitgezonden wordt. Dit proces wordt fluorescentie genoemd. In figuur 3 absorbeert een deeltje een foton (A) en gaat naar een aangeslagen toestand. Het deeltje valt eerst terug (T) naar de tussentoestand en valt daarna terug (F) naar de grondtoestand onder de uitzending van een foton met een lagere energie (Meijer & Baars, 2008).

3.1.4 Het elektromagnetische spectrum

Alles in de natuur met een temperatuur boven de 0 Kelvin (-273 graden Celsius) zendt elektromagnetische straling uit. Deze elektromagnetische straling hebben wetenschappers geclassificeerd naar de uitgezonden golflengte/frequentie en ingedeeld in het elektromagnetische spectrum. Een gedeelte van deze elektromagnetische straling kunnen we zien met onze ogen. Dit gedeelte noemen we "zichtbaar licht", maar dit is slechts een zeer klein deel van het gehele elektromagnetische spectrum. Elektromagnetisch spectrum is de verzamelnaam voor alle mogelijke frequenties van de elektromagnetische straling. Het spectrum wordt verdeeld in de volgende gebieden (Vollebregt & de Loos, 2009):



Figuur 4 Het elektromagnetische spectrum (Golflengte uitgedrukt in m)

Bron: Ingangsexamen geneeskunde (2020)

1. γ -straling: Deze hebben de kortste golflengte, namelijk tussen 0,001 en 0,01 nm (nm is gelijk aan 10^{-12} m) en dus de grootste energie-inhoud. Gammastraling wordt ook ioniserende straling genoemd, omdat ze voldoende energetisch is om een elektron uit de buitenste schil van een atoom weg te slaan. Hierdoor krijgt het atoom in totaal een positieve lading in plaats van een neutrale lading, het atoom wordt geïoniseerd en wordt een ion. Dergelijke ionen zijn zeer reactief en blootstelling kan onherstelbare schade aanrichten aan levende organismen. Ze worden soms gebruikt om micro-organismen in voedsel te doden.
2. X-stralen of röntgenstralen: zijn stralen met een golflengte tussen 0,01 en 1 nm. Ze behoren evenals de gammastralen tot de ioniserende stralen, en kunnen leiden tot schade aan DNA. Toch zijn ze iets minder schadelijk dan de gammastralen. X-straling komen vrij als een elektron overgaat van een hogere naar een lagere baan tussen de binnenste elektronenparen van een atoom. X-straling geeft kwalitatieve en kwantitatieve informatie over de elementen die in een materiaal aanwezig zijn.
3. UV/VIS straling: zijn stralen met een golflengte tussen 10 en 1000 nm. Deze straling speelt een rol bij overgangen van de valentie-elektronen in vrije atomen en van de bindingselektronen in moleculen naar onbezette banen van hogere energie. Ultraviolet [UV] heeft een golflengte van 190-380 nm en zichtbare straling [VIS] heeft een golflengte van 380-780 nm.
4. Infrarood-straling: zijn stralen met een golflengte tussen 1000 en 25000 nm. Deze straling is betrokken bij trillingen van atomen in een molecuul.

3.2 UV/VIS moleculaire absorptiespectrometrie

De UV/VIS [ultraviolet/Visible]-spectrometrie is gebaseerd op de absorptie van straling door moleculen of ionen in het ultraviolette [UV: 190-380 nm] en zichtbare [VIS: 380-780 nm] golflengtegebied. De UV/VIS-spectrometrie wordt soms ook aangeduid met namen als spectrofotometrie en fotometrie. Stoffen die zichtbare straling absorberen vertonen een kleur, bijvoorbeeld permanganaat. Men spreekt dan ook wel van colorimetrie. UV/VIS -spectrometrie wordt vooral in kwantitatieve analyses op stoffen die dubbele bindingen bevatten toegepast (Vollebregt & de Loos, 2009).

3.2.1 De wet van Lambert-Beer

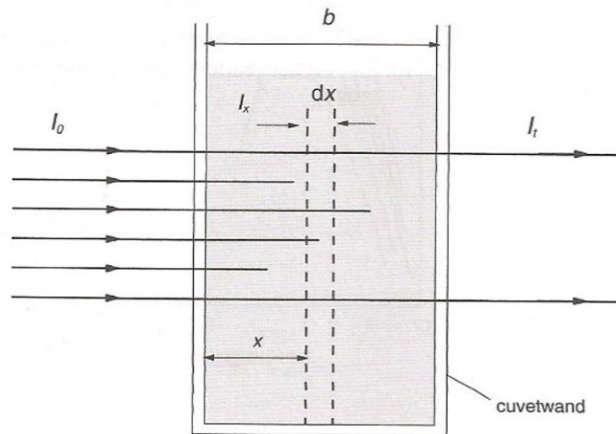
In zijn eenvoudigste vorm bestaat een UV/VIS -spectrometer uit de volgende onderdelen: een stralingsbron, een monochromator, een meetcel waarin zich de monsteroplossing bevindt en een detector om de intensiteit van de doorgelaten bundel te registreren. In figuur 5 wordt de primaire intensiteit I_0 van de stralingsbundel door absorptie van fotonen in de monsteroplossing verzwakt tot I_t . De verzwakking van de van de lichtbundel ten gevolge van absorptie is door Lambert en Beer beschreven als (Vollebregt & de Loos, 2009):

$$-\frac{dI_x}{dx} = k c I_x \quad (6)$$

Met: dI_x is de afname van de intensiteit I_x , gemeten op positie x over de afstand dx .

c is de concentratie van de absorberende component.

k is een evenredigheidsconstante.



Figuur 5 Absorptie van straling door een oplossing in een cuvet

Bron: Vollebregt & de Loos (2009)

Na integratie volgt hieruit:

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI_x}{I_x} = -k c \int_0^b dx \quad (7)$$

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = kcb \quad (8)$$

Met: I_0 is de opvallende intensiteit.

I_t is de doorgelaten intensiteit.

b is de weglengte [dikte van de cuvet].

Transmissie:

De transmissie [T] is gedefinieerd als de fractie van het opvallende licht dat doorgelaten wordt door het monsteroplossing (Lingeman, 1995).

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (9)$$

De transmissie loopt van 0 [totale absorptie] tot 1 [geen absorptie].

Extinctie:

De extinctie [E] is gedefinieerd als uitdoving en wordt gebruikt als maat voor de absorptie [A]. Een hoge extinctie betekent een hoge absorptie (Lingeman, 1995).

$$E = \log_{10} \frac{1}{T} = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = \epsilon bc = A \quad (10)$$

Met: ϵ is de molaire extinctiecoëfficiënt [l/(mol . cm)].

c is de concentratie van de absorberende component [mol/l]

b is de weglengte of padlengte [dikte van de cuvet] [cm]

De extinctie wordt ingevoerd om een grootheid te verkrijgen die evenredig is met de concentratie zodat met een lineaire kalibratiecurve gewerkt kan worden. De molaire extinctiecoëfficiënt varieert van 10 voor zwakke absorberende stoffen tot 20.000 voor sterk absorberende stoffen. Omdat in het algemeen de molaire extinctiecoëfficiënt varieert met de golflengte geldt bovenstaande vergelijking alleen strikt voor monochromatische straling (Vollebregt & de Loos, 2009).

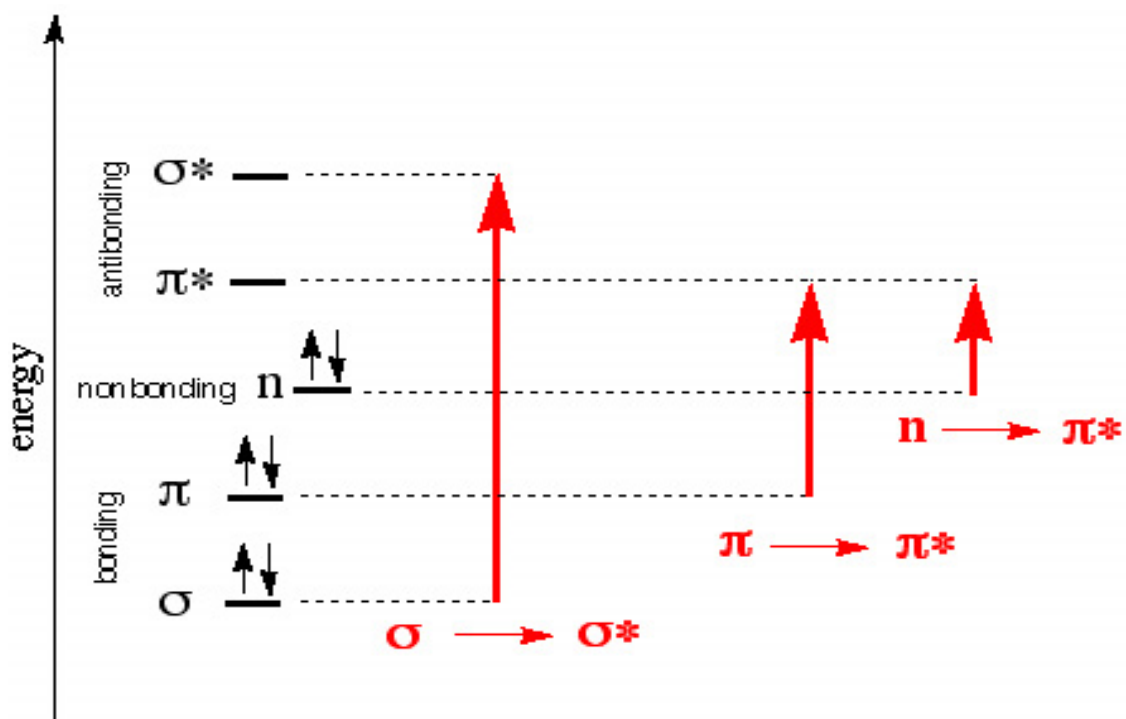
3.2.2 UV/VIS–spectrometrie in de organische chemie

In organische moleculen komen drie soorten elektronen voor (Lingeman, 1995):

- σ -elektronen: deze vormen enkele bindingen, bijvoorbeeld de C-C- en C-H-bindingen in alkanen.
- π -elektronen: deze worden aangetroffen in dubbele bindingen, bijvoorbeeld CH₂=CH₂ of benzeen. Een dubbele binding bestaat dus uit twee σ -elektronen en twee π -elektronen. Een drievoudige binding bestaat uit twee σ -elektronen en vier π -elektronen.

- n-elektronen of niet-gebonden elektronen: deze worden aangetroffen op hetero-atomen zoals N, O, S en de halogenen, bijvoorbeeld CH₃-O-CH₃ of CH₃-NH₂.

Bij absorptie van straling gaan de elektronen over van de grondtoestand naar een aangeslagen toestand, dat wil zeggen: de σ - en de π -elektronen gaan van een bindende elektronenbaan over naar een antibindende ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ en $\pi \rightarrow \pi^*$) baan. n-elektronen hebben geen overeenkomstige n*-baan beschikbaar en gaan naar een σ^* of π^* -baan (Figuur 6). De energiever verschillen tussen grond- en aangeslagen toestand zijn verschillend voor de verschillende typen elektronen. De energiever verschillen zijn het grootst voor σ -elektronen, en het kleinst voor de n-elektronen. Dus $\sigma \rightarrow \sigma^*$ overgangen liggen in het kortgolvlige UV gebied en n \rightarrow n* overgangen in het langgolvlige UV gebied (Lingeman, 1995). Iedere overgang wordt gekarakteriseerd door de molaire extinctiecoëfficiënt ϵ die bij een bepaalde golflengte maximaal is (Vollebregt & de Loos, 2009).



Figuur 6 Energieverschillen tussen grond- en aangeslagen toestand voor de verschillende typen elektronen

Bron: UCLA Chemistry & Biochemistry Department, 2020

Tabel 2 laat zien dat er in sommige moleculen meerdere overgangen mogelijk zijn, met verschillende extinctiecoëfficiënten. Het gedeelte van een molecuul dat verantwoordelijk is voor de absorptie van licht wordt de chromofoor genoemd. In het hoofdstuk waswater analyse worden de belangrijkste chromofoorgroepen meer in detail besproken.

Tabel 2 UV absorptie van verschillende chromoforen

Bron: bewerkt van Lingeman (1995) & Edwards (2010).

Chromofoor	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (l/(mol . cm))	Type overgang	Groep
$\sim C - C \sim$	150	groot	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alkaan
$\sim C = C \sim$	180	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Alkeen
$\sim C \equiv C \sim$	170	3000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Alkyn
$-O -$	180	2500	$n \rightarrow \sigma^*$	Ether
$-N -$	190	3000	$n \rightarrow \sigma^*$	Amine
$\sim C = O$	160	16 000	$n \rightarrow \sigma^*$	Carbonyl
	190	900	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	290	100	$n \rightarrow \pi^*$	
$CH_3 - C = O - CH_3$	185	1000	$n \rightarrow \sigma^*$	Keton
	280	15	$n \rightarrow \pi^*$	
$CH_3 - C = O - H$	180	groot	$n \rightarrow \sigma^*$	Aldehyde
	295	15	$n \rightarrow \pi^*$	
C_6H_6 Benzeen	184	60000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Aromaat
	204	7400	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	255	204	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Water	165	1480	$n \rightarrow \sigma^*$	
Methanol	185	150	$n \rightarrow \sigma^*$	

Uit tabel 2 kunnen een aantal conclusies worden getrokken (Lingeman, 1995):

- De grootste energieovergangen - en dus de hoogste ϵ -waarden zijn te vinden bij de $\sigma \rightarrow \sigma^*$ overgangen gevolgd door de $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ en tenslotte de $n \rightarrow \pi^*$ overgangen.
- De ϵ -waarde wordt kleiner naar mate de maximum golflengte van absorptie groter is bij één en dezelfde chromofoor. Duidelijk waarneembaar bij de carbonyl groep.
- Enkele bindingen kunnen zelden worden gemeten met behulp van UV-VIS spectroscopie (< 200 nm).

Alle moleculen waarin dezelfde chromofoor in een gelijksoortige omgeving voorkomt geven een absorptieband bij vrijwel dezelfde golflengte en met vrijwel dezelfde intensiteit. Komen in een molecuul onafhankelijk van elkaar meerdere chromoforen voor, dan is het spectrum de som van de spectra van de afzonderlijke chromoforen. Substitutie met atomen of atoomgroepen die vrije elektronenparen bevatten maar zelf niet in het UV-gebied absorberen blijkt vaak te leiden tot een verschuiving van het absorptiemaximum naar grotere golflengte en/of verandering van de intensiteit. Dergelijke atomen of atoomgroepen worden auxochromen genoemd (Lingeman, 1995). In tabel 3 worden enkele voorbeelden van auxochrome groepen gegeven.

Tabel 3 Voorbeelden van auxochrome groepen

Bron: bewerkt van Lingeman (1995).

Verbinding	Auxochroom	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (l/(mol . cm))
Benzeen C ₆ H ₆		254	230
Tolueen C ₆ H ₅ -CH ₃	-CH ₃	262.5	270
Fenol C ₆ H ₅ -OH	-OH	270	1450
Aniline C ₆ H ₅ -NH ₂	-NH ₂	280	1430

Behalve substitutie met auxochromen heeft ook vergroten van het geconjugeerde systeem een verschuiving van het absorptiemaximum naar grotere golflengte tot gevolg. Een geconjugeerd systeem is een systeem

van atomen in een organische verbinding met afwisselend enkele bindingen en dubbele bindingen. De verschuivingen worden verklaard door een verandering van de energieniveaus in de desbetreffende moleculen. In geconjugeerde systemen is het energieverval tussen het hoogste bezette niveau en het laagste onbezette niveau kleiner dan in een geïsoleerd systeem (Lingeman, 1995).

Bij de voorbereiding van een monster voor UV/VIS-analyse moeten meerdere factoren in aanmerking worden genomen. De drie belangrijkste factoren zijn de meetcel, de concentratie en het te gebruiken oplosmiddel. Er zijn ook nog andere factoren die het resulterende spectrum kunnen beïnvloeden zoals temperatuur, pH en instrumentele parameters, zoals bandbreedte (Edwards & Alexander, 2010).

Oplosmiddel

Het is zeer belangrijk om het juiste oplosmiddel te kiezen. Het beste oplosmiddel is datgene dat in staat is om het monster volledig op te lossen, dat inert is en niet interageert met het monster en dus geen verstoring veroorzaakt van de elektronische structuur. Bovendien mag het oplosmiddel niet absorberen in de regio waar het monster zal absorberen. Soms is het belangrijk om een oplosmiddel te gebruiken met een hoog oplossend vermogen, zoals water, ethanol, enz. Oplosmiddelen moeten zeer zuiver zijn, omdat de aanwezigheid van onzuiverheden het spectrum zal beïnvloeden, hetzij door hun eigen absorptie, hetzij door interactie met de opgeloste stof (Salman, 1999).

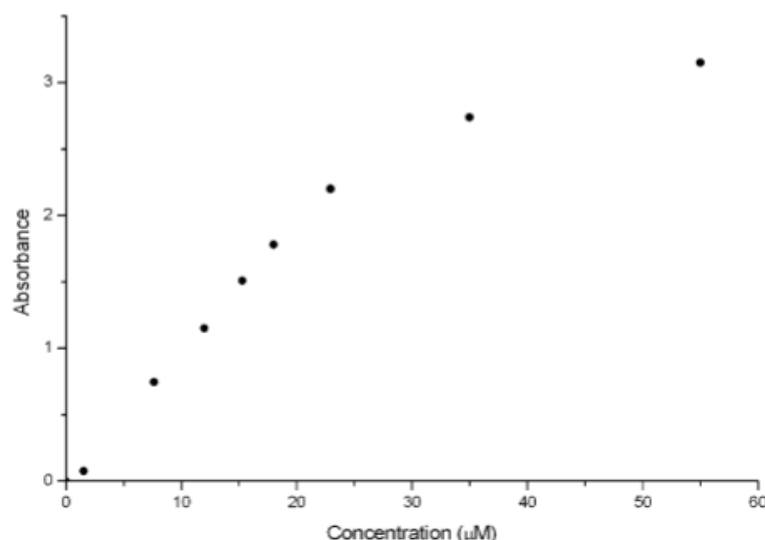
Geschikte oplosmiddelen voor UV/VIS-spectrometrie aan boord zijn onder andere water (λ_{\max} 165 nm), methanol (λ_{\max} 210 nm) en aceton (λ_{\max} 330 nm). De ligging van de absorptiebanden wordt, evenals de intensiteit en de vorm, beïnvloed door het oplosmiddel (Vollebregt & de Loos, 2009).

Aan boord wordt water als oplosmiddel gebruikt wanneer men waswater analyse uitvoert. Water absorbeert niet in de regio waar de belangrijkste chromofore groepen absorberen die men wil meten tijdens het

schoonmaken. Methanol wordt als oplosmiddel gebruikt bij wall-wash analyses en veroorzaakt weinig absorptie omdat het de kleinste koolstofketen is (Essberger, 2017).

Concentratie

De concentratie van het monster is zeer belangrijk vanwege de detectiemogelijkheden van het instrument. Om een detecteerbaar signaal te verkrijgen moet een voldoende geconcentreerd monster worden gebruikt. Bij te hoge concentraties echter kunnen zich een reeks chemische en instrumentele problemen voordoen en daarom is het een vuistregel om ervoor te zorgen dat de absorptiewaarden niet meer dan 2 bedragen. Om de molaire extinctiecoëfficiënt ϵ te bepalen wordt de extinctie van een reeks verdunde monsters gemeten. Een plot van de extinctie tegenover de concentratie geeft een lineaire grafiek waarvan de ordinaat door de oorsprong intercepteert. Dit is enkel van toepassing als het concentratiebereik binnen het gebied ligt dat aan de wet van Lambert-Beer gehoorzaamt (zie formule 10). Wanneer de absorptie waardes groter zijn dan 2, is de grafiek niet meer lineair en de wet van Lambert-Beer niet meer toepasbaar.



Figuur 7 Kalibratie grafiek van een hypothetisch absorberende molecule

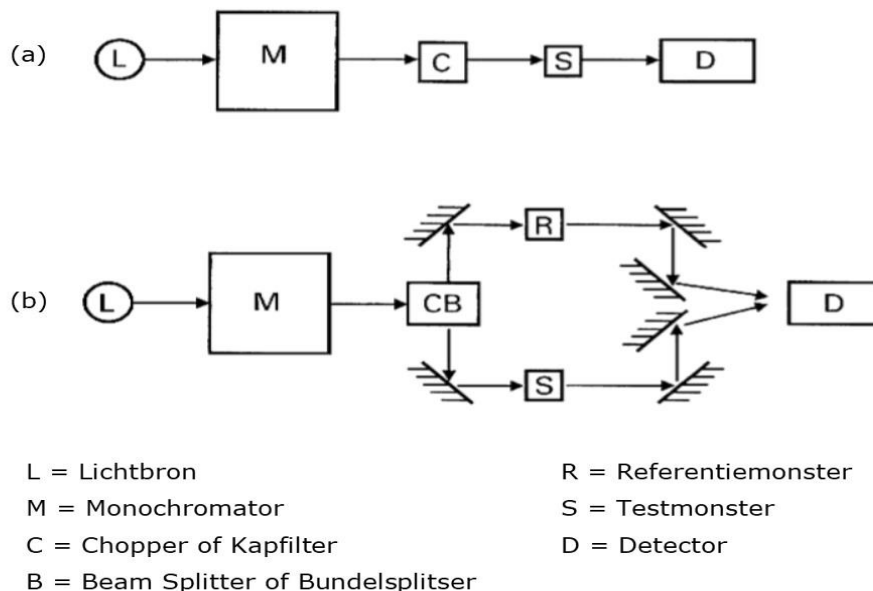
Bron: Edwards & Alexander (2010)

Figuur 7 toont een plot van een hypothetische molecule. De wet van Lambert-Beer is hier alleen geldig bij een concentratie tussen 0 en 20 μM (Edwards & Alexander, 2010).

De richtingscoëfficiënt van dit diagram is gelijk aan de molaire extinctiecoëfficiënt ϵ vermenigvuldigt met de padlengte b . Als de padlengte bekend is, kan ϵ dus gemakkelijk worden bepaald door de berekende richtingscoëfficiënt te delen door de padlengte. Als ϵ eenmaal is bepaald voor een cel met een bekende padlengte, kan de concentratie van een onbekend monster worden bepaald met behulp van een eenvoudige meting van de absorptie (Edwards & Alexander, 2010).

3.3 De onderdelen van een UV/VIS-spectrometer

Een UV/VIS-spectrometer bestaat uit verschillende onderdelen die een voor een besproken zullen worden. Figuur 8 geeft weer uit welke onderdelen een enkel- (a) en een dubbelstraal (b) UV-VIS spectrometer bestaat.



Figuur 8 Conceptueel diagram van een enkel- en een dubbelstraal UV-VIS Spectrometer

Bron: bewerkt van Tranter (2010)

De eenvoudigste uitvoering van een UV-VIS spectrometer is een enkelstraal instrument. Hierin wordt de doorgelaten lichtintensiteit gemeten en deze wordt vergeleken met een aparte meting waarbij de cuvet gevuld is met alleen het oplosmiddel, het referentiemonster. Men meet na elkaar het oplosmiddel ter bepaling van de opvallende intensiteit I_0 en de monsteroplossing ter bepaling van de doorgelaten intensiteit I_t . Doordat zowel de lampintensiteit als de detector gevoeligheid kunnen veranderen met de golflengte moet iedere I_t meting voorafgegaan worden door een I_0 meting bij dezelfde golflengte. Een enkelstraal instrument is dus zeer geschikt voor nauwkeurige metingen bij één golflengte. Het opnemen van spectra is echter een tijdrovende zaak (Vollebregt & de Loos, 2009).

Wil men een geheel spectrum doormeten, ofwel een golflengtescan maken, dan gebruikt men liever een automatische dubbelstraal spectrometer. De stralingsbundel valt op een bundelsplitser. Dat is een snel draaiende schijf die voor de helft spiegelend is en voor de andere helft open. Valt de bundel op de spiegelende zijde dan treedt hij door de referentiecuvet en valt de bundel op de open zijde dan passeert hij de monstercuvet. Door de stralingsbundel op deze manier te splitsen valt op de detector afwisselend straling die de referentiecuvet is gepasseerd of straling die de monstercuvet is gepasseerd. Doordat telkens I_t en de bijhorende I_0 waarde gemeten worden, kan in het hele golflengtegebied direct de extinctie bepaald worden (Vollebregt & de Loos, 2009).

3.3.1 Stralingsbron

Al naargelang welk golflengtegebied men nodig heeft, maakt men gebruik van de volgende type lampen:

- **Wolfram gloeilamp:** deze zendt straling uit in het golflengtegebied van 350 nm tot 2600 nm. De intensiteit is maximaal in het zichtbare golflengtegebied en neemt snel af in het ultraviolet. Het bestaat uit een glazen ballon waarin zich een draad bevindt van zuiver wolfram die door een elektrische stroom wordt verhit tot een temperatuur van ongeveer

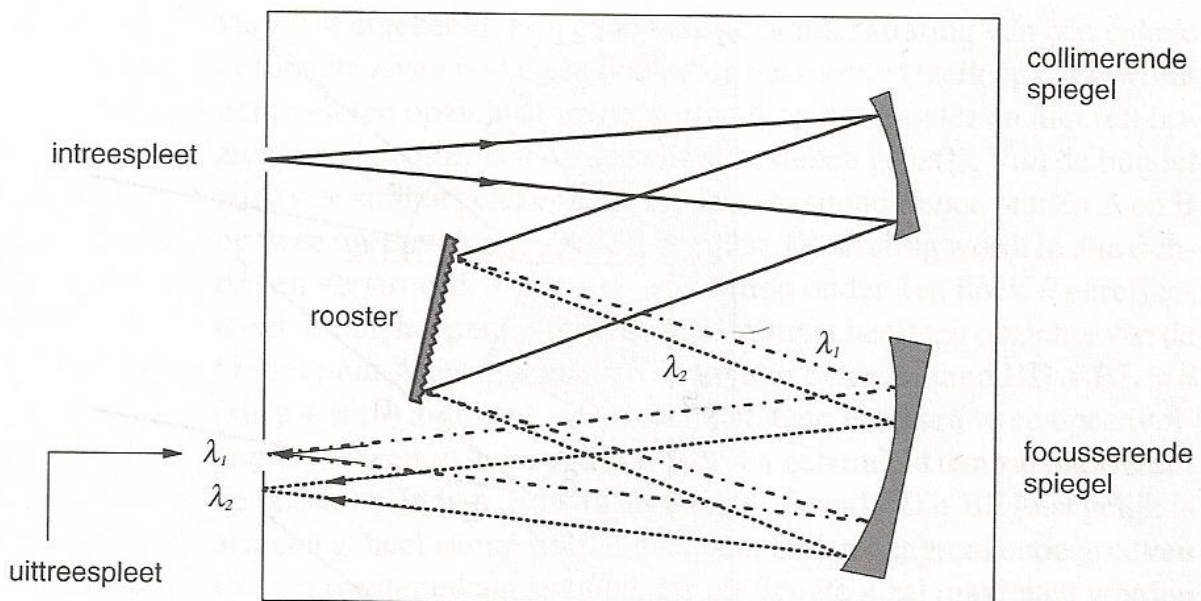
2800 K (Vollebregt & de Loos, 2009). Bij veroudering nemen de lichtintensiteit en kleurtemperatuur van de lamp af door het neerslaan van wolfram op het omhulsel (Lingeman, 1995).

- Waterstoflamp of Deuteriumlamp: deze zendt straling uit in het golflengtegebied van 185 nm tot 350 nm. Dit spectrum in het UV-golflengtegebied kan verkregen worden via een ontlading in een Waterstoflamp of Deuteriumlamp. Bij golflengtes kleiner dan 350 nm zendt de waterstoflamp een intensief continu spectrum uit, afkomstig van moleculair waterstof. De maximale intensiteit ligt bij 280 nm. Aan de lage kant wordt het golflengtegebied begrensd door het venstermateriaal van de lamp: uviol glas 240 nm, kwarts 200 nm of fused silica 185 nm (Vollebregt & de Loos, 2009). De lamp bestaat uit twee elektroden, die zich binnen een omhulsel bevinden in een deuterium of waterstof atmosfeer. Nadat de kathode via een verwarmingsmechanisme op temperatuur is gebracht, wordt tussen de beide elektroden een spanning van ongeveer 100 V aangelegd. Hierdoor ontstaat een elektronentransport, dat de aanwezige deuterium- of waterstofmoleculen aanslaat en dissocieert. Bij recombinitie van de deuterium- of waterstofatomen en -ionen treedt emissie van straling op. Een deuteriumlamp heeft ongeveer een driemaal zo hoge lichtopbrengst als een waterstoflamp, maar zijn duurder en hebben een beperktere levensduur van ongeveer 500 uur (Lingeman, 1995).
- Lasers: zijn een vrij recente techniek. Ze hebben het voordeel van een zeer hoge stralingsintensiteit en een zeer kleine bandbreedte te hebben. Ze bestaan met variabele golflengte, bijvoorbeeld één voor het gebied van 285 tot 400 nm. Het grote nadeel van lasers is dat ze zeer kostbaar zijn en hun levensduur beperkt is (Lingeman, 1995). In tegenstelling tot het licht dat door traditionele thermische of lichtgevende bronnen wordt uitgestraald is bij een laserstraal alle kracht gefixeerd in een bepaalde richting binnen een smal hoekbereik. Aangezien de straal zich langzaam uitbreidt bij de voortplanting, is zijn divergentie klein, vaak van de orde van een milliradiaal. Een direct gevolg hiervan is dat de stralingssterkte,

gemeten in watt (W) per oppervlakte-eenheid (cm²) per ruimtehoek (steradiaal) veel groter is. Bovendien is laserlicht zeer monochromatisch, wat betekent dat de spectrale golflengte die wordt verspreid, klein is (Magnusson, 1999).

3.3.2 Monochromator

De meeste stralingsbronnen leveren een continu spectrum over een tamelijk groot golflengtegebied. Het is echter belangrijk om de absorptie van straling te meten bij één golflengte of bij een aantal golflengten afzonderlijk. Daartoe moet de straling naar golflengte worden gescheiden met behulp van een monochromator. Deze bestaat uit een dispergerend (kleur schiftend) element in combinatie met een in- en een uitreespleet en een aantal spiegels en/of lenzen (Lingeman, 1995).



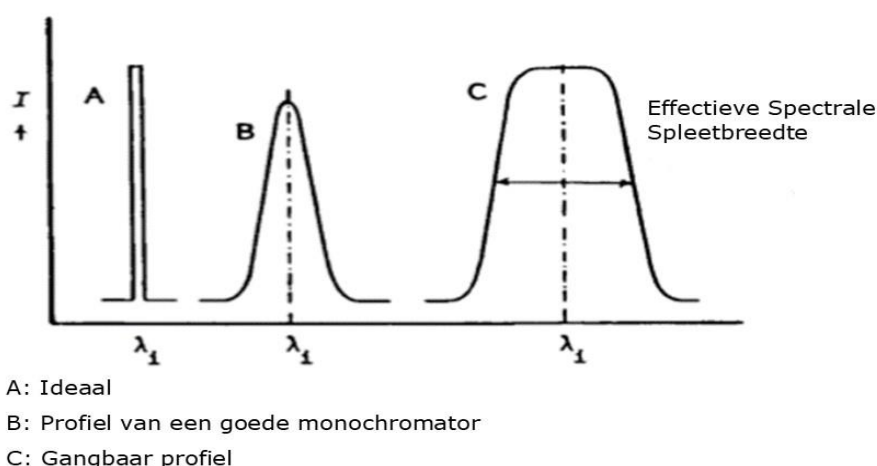
Figuur 9 Rooster monochromator voor golflengtescheiding in het UV/VIS-golflengtegebied

Bron: Vollebregt & de Loos (2009)

In figuur 9 wordt het werkingsprincipe van een monochromator weergegeven. Een stralingsbundel valt op een nauwe spleetvormige opening. De intreespleet staat in het brandpunt van een collimatorspiegel die de divergerende bundel omzet in een evenwijdige bundel. Deze bundel valt op het diffractierooster dat straling van verschillende golflengtes in alle

richtingen stuurt. Ten gevolge van interferentie wordt de oorspronkelijke bundel gescheiden in een aantal bundels die elk straling bevatten van een enkele golflengte en een andere hoek met de opvallende bundel maken. Elke bundel wordt door een tweede holle spiegel gefocusseerd in het vlak van de uittreespleet. In het vlak van de uittreespleet ontstaat als het ware naast elkaar voor iedere golflengte een lijnvormig beeld van de intreepseet. Afhankelijk van de stand van het rooster passeert straling van een bepaalde golflengte de uittreespleet (Vollebregt & de Loos, 2009).

In het UV gebied worden in het algemeen meer spiegels dan lenzen gebruikt. De kwaliteit van het reflecterende oppervlak is zeer belangrijk. Voor de dispersie kunnen prisma's en roosters worden gebruikt, waarbij door draaiing van het dispergerende element steeds straling met een andere golflengte door het monster kan worden gestuurd. Met filters wordt een beperkt golflengtegebied afgezonderd en is voor elke golflengte waarbij men wil meten een ander filter nodig. De kwaliteit van een monochromator wordt bepaald door de stralingsopbrengst, de effectieve spectrale spleetbreedte en de hoeveelheid strooilicht. Onder de spectrale spleetbreedte verstaat men de breedte van het golflengtegebiedje dat bij instellen van een bepaalde golflengte wordt doorgelaten (Figuur 10).



Figuur 10 Golflengtegebied van de uit de monochromator tredende straling bij instellen van golflengte λ_i

Bron: bewerkt van Lingeman (1995)

De effectieve spectrale spleetbreedte is het golflengtegebiedje waarin de intensiteit van de doorgelaten straling tenminste gelijk is aan de helft van de intensiteit in het maximum (Lingeman, 1995).

Het licht dat de monochromator verlaat moet zodanig gemanipuleerd worden dat alleen het licht van de gewenste golflengte de doorstroomcel bereikt. De intreespleet selecteert het energiegebiedje dat doorgelaten wordt en dat dus de cel bereikt. De spleetbreedte kan niet in alle detectoren worden gevarieerd. Het is echter een bijzonder belangrijke parameter, omdat hoe groter de spleet des te groter de hoeveelheid energie die het te analyseren monster bereikt. Een grote spleet verbetert de signaal-ruisverhouding (S/N) van het instrument en dus de gevoeligheid. Er moet echter een compromis worden gevonden tussen een betere gevoeligheid en een slechtere selectiviteit bij het verder openen van de spleet (Lingeman, 1995). In de praktijk kunnen we de spleetbreedte niet willekeurig klein maken omdat er steeds voldoende straling door de monochromator moet vallen om de detector achter de uittreespleet te activeren (Vollebregt & de Loos, 2009). De meeste apparaten hebben een zodanige spleetbreedte dat een golflengtegebiedje van ongeveer 6 nm wordt doorgelaten. Het resultaat is een goede gevoeligheid zonder dat de selectiviteit significant wordt aangetast (Lingeman, 1995).

3.3.3 Kapfilter

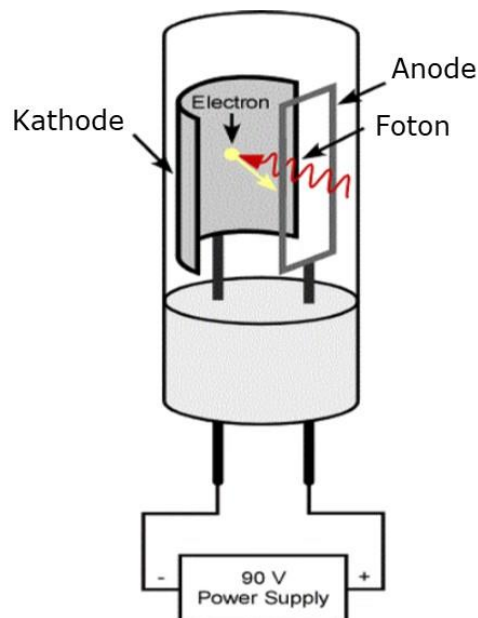
In de UV/VIS-spectrometrie worden wat scheidend vermogen betreft geen hoge eisen gesteld. In goedkopere fotometers worden kleurfilters toegepast. Een kleurfilter voor een bepaalde golflengte bestaat uit een kapfilter dat alle straling van kleinere golflengtes tegenhoudt en een kapfilter dat alle straling van grotere golflengtes tegenhoudt. Alleen het gewenste tussenliggende golflengtegebiedje van 20 tot 70 nm wordt doorgelaten (Vollebregt & de Loos, 2009).

3.3.4 Detector

De functie van een UV-VIS detector is het omzetten van een lichtsignaal in een elektrisch signaal. idealiter moet de detector reageren in een breed golflengtebereik, reageren met een hoge gevoeligheid en met weinig ruis, een lineair responsbereik hebben en snel reageren (Passos & Saraiva, 2019).

- Vacuümfotocel

De fotocel bestaat uit een kathode, vaak in de vorm van een halve cilinder, en een staafvormige anode als as van de cilinder. Het geheel is opgesloten in een glazen of kwarts omhulsel. De kathode is bedekt met een dun laagje caesium dat gelegeerd is met antimoon en waaraan bovendien nog wat zilver en zilveroxide is toegevoegd. De werking berust op het foto-elektrisch effect. Voor ieder foton, dat op de kathode valt wordt een elektron vrijgemaakt. Dit elektron wordt vervolgens door het over de fotocel aangelegde spanningsverschil van bijvoorbeeld 90 V naar de anode getransporteerd (Figuur 11).



Figuur 11 Fotocel

Bron: bewerkt van Lab-training.com (2015)

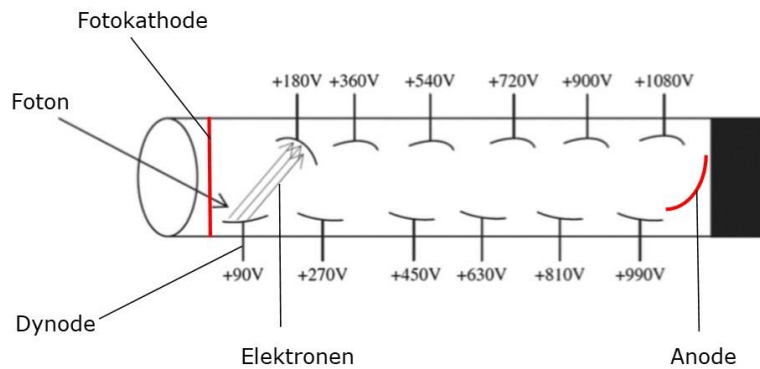
De zo ontstane stroom, ongeveer 10 pA, kan na versterking worden gemeten en is evenredig met de hoeveelheid op de kathode vallende straling. Omdat de kathode ook zonder dat er straling opvalt elektronen emitteert, moet altijd worden gecorrigeerd voor deze zogenaamde donkerstroom. De spectrale gevoeligheid van de fotocel hangt af van het gebruikte kathodemateriaal. Om het gehele gebied van 200 tot 1.000 nm te kunnen bestrijken worden meestal twee fotocellen gebruikt, die naar de ligging van hun gevoeligheidsmaximum blauw respectievelijk rood gevoelig worden genoemd. Men treft ze tegenwoordig alleen nog aan in oudere en zeer eenvoudige instrumenten (Lingeman, 1995).

- Fotomultiplicatorbuizen

De Fotomultiplicatorbuizen berusten op hetzelfde principe als de vroeger veel gebruikte fotocel. Ze bevat echter een aantal hulp elektroden, zogenaamde dynoden, die tussen de kathode en de anode zijn geplaatst en die een versterking van het signaal geven met een factor 10^6 tot 10^7 . Het oppervlak van de dynode is bedekt met een laagje caesium-antimoon of met beryllium-koper. Het spanningsverschil tussen de verschillende dynoden is 70 tot 100 V. Voor elk elektron dat een dynode treft worden vier tot vijf zogenaamde secundaire elektronen uitgezonden. Dit proces herhaalt zich bij elke dynode, zodat uiteindelijk een hoge versterkingsfactor wordt verkregen (Figuur 12). Uiteindelijk gaat er een stroom lopen van enkele μA tot mA (Lingeman, 1995). De verkregen stroom kan dan door een eenvoudige versterker omgezet worden in een elektrische spanning die gemeten kan worden en doorgegeven aan een recorder of computer (Vollebregt & de Loos, 2009).

Fotomultiplicatorbuizen zijn zeer gevoelig en lineair over een grootgebied. Er treedt echter gemakkelijk beschadiging op als er teveel straling op de detector valt, bijvoorbeeld daglicht. Fotomultiplicatorbuizen hebben een hoge spanning nodig (ca. 1 kV), die bovendien stabiel moet zijn. De

gevoeligheid kan worden vergroot door de dynodespanning te verhogen. Dit heeft als bezwaar dat daarmee ook de donkerstroom wordt vergroot (Lingeman, 1995).



Figuur 12 Fotomultiplicator

Bron: bewerkt van Passos & Saraiva (2019)

- Diode-array detector

Deze bestaat uit een aantal silicium fotodiodes die in een rij naast elkaar gezet worden. Fotodiodes bevatten een PN-junctie of halfgeleiderovergang die straling absorbeert. Een diode bestaat uit een P- en een N-kristal. Beide kristallen worden samen gevoegd waardoor een PN junctie ontstaat. De geleidbaarheid van een diode is evenredig met de intensiteit van de erop vallende straling. Bij deze wijze van detectie wordt het rooster achter de monsterruimte geplaatst. De door het rooster verspreide straling komt op de siliciumdioden terecht, die elektronisch worden afgetast. Voor elke golflengte waarbij men wil meten is er een diode (Lingeman, 1995). Iedere fotodiode werkt als een onafhankelijke detector voor een klein golflengtegebiedje dat ook wel meetkanaal genoemd wordt (Vollebregt & de Loos, 2009). Op deze wijze kan zeer snel een spectrum worden verkregen. De siliciumdiode is in principe minder gevoelig dan de fotomultiplicatorbuizen maar heeft geen spanningsbron nodig (Lingeman, 1995).

3.3.5 Meetcel

UV-VIS spectra worden meestal opgenomen met behulp van rechthoekige cellen (cuvetten) die het mogelijk maken het monster te plaatsen in de lichtstraal met een gedefinieerde padlengte, meestal 1 cm. Alternatieve ontwerpen van cellen bestaan met een breed scala aan padlengtes gaande van 0,001 tot 10cm. Cuvetten worden zo ontworpen dat het licht loodrecht op het oppervlak door de celwanden gaat en dat, afhankelijk van het te bestuderen golflengtegebied, verschillende soorten cellen kunnen worden gebruikt. Cuvetten worden meestal gemaakt van hoogwaardig gesmolten kwarts, dat optisch geschikt en transparant is over een breed scala aan golflengten langer dan 170nm. Naast kwarts wordt ook glas (transparant op $\lambda > 300\text{nm}$) of plastic (transparant is in het zichtbare gebied) gebruikt waar nodig, het laatste vaak op een wegwerpmanier (Edwards & Alexander, 2010).

4. Stikstof

4.1 Inleiding

In 1980 gingen voor tankers vanaf 100.000 DWT de SOLAS-vereisten van kracht omtrent het aan boord hebben van een inert gassysteem. De SOLAS-amendementen, die vanaf 1981 in voege traden, verminderden de drempel tot 20.000 DWT (OCIMF, 2017).

Naar aanleiding van 2 incidenten die zich in 2004 voordeden, waarbij door explosies in ladingtanks twee chemicaliëntankers verloren gingen, werd een intersectorale werkgroep (Inter-Industry Working Group) opgericht die uit volgende leden bestond: ICS, IAPH, IACS, CEFIC, OCIMF, INTERTANKO, IPTA en IGP&I (MSC, 2006). Deze werkgroep werd in het leven geroepen om onderzoek te doen naar branden en explosies in vrachtruimten van olie- en chemicaliëntankers (DNV-GL, 2015).

In 2006 werden de bevindingen voorgelegd aan de Maritieme Veiligheidscommissie (MSC 81/8/1 en MSC 81-INF.8) van de IMO. De werkgroep had 35 incidenten onderzocht die zich in de afgelopen 25 jaar hadden voorgedaan. Haar bevindingen en opmerkingen waren de volgende (MSC, 2006):

- In 75% van de incidenten was het schip bezig met het reinigen, ontluchten of gasvrij maken van de tanks.
- In 63% van de incidenten waren competentie- en opleidingskwesties de oorzakelijke factoren.
- In 38% van de incidenten werd vastgesteld dat de vooropgestelde procedures niet werden nageleefd.
- In 31% van de incidenten werd blijkbaar de tankatmosfeer van niet-inerte tanks niet geëvalueerd of gecontroleerd.
- In 81% van de gevallen was er sprake van een ontsteking binnen de ladingtank.
- Geen van de incidenten deed zich voor tijdens het gebruik van inert gas.

- In 75% van de incidenten betrof het schepen van minder dan 20.000 DWT.
- 71% van de incidenten deden zich voor op zee.
- 73% van de incidenten hadden betrekking op ladingen die onder bijlage II van MARPOL vallen.

Het rapport van de intersectorale werkgroep werd door de IMO-afgevaardigden bestudeerd en was van invloed op het debat dat leidde tot de goedkeuring van de SOLAS-amendementen in 2014. Deze amendementen hielden in dat de DWT-eisen voor de installatie van een inert gassysteem op tankers van 20.000 DWT naar 8.000 DWT gingen. De amendementen zijn van toepassing op olie- en chemicaliëntankers die op of na 1 januari 2016 zijn gebouwd. De wijzigingen hebben geen terugwerkende kracht voor bestaande tankers die vóór 1 januari 2016 zijn gebouwd (OCIMF, 2017). De wijzigingen zijn opgenomen in SOLAS Ch.II-2 (IMO, 1974), de IBC-code (IMO, 2007) en de FSS-code Ch.15 (IMO, 2015).

Vanaf 1 januari 2016 zijn er dus nieuwe regels geïmplementeerd met betrekking tot het inert maken van chemicaliëntankers met stikstof. Dit zal ongetwijfeld het risico op een explosie tijdens het lossen, laden en schoonmaken van ontvlambare chemische ladingen verlagen. De introductie van stikstofgas brengt evenwel eigen risico's met zich mee. Stikstof is namelijk kleurloos, geurloos en verstikkend en wordt vaak de 'stille doder' genoemd (CDI, 2012).

Rookgas, inert gas gegenereerd door de verbranding van brandstoffen, werd door de olie-industrie aan boord van olietankers geïntroduceerd als een oplossing tegen tankexplosies. Door het zuurstofgehalte binnen de tank veilig te verlagen tot onder het niveau dat nodig is om de verbranding te ondersteunen zou een explosie niet meer kunnen plaatsvinden. Vervolgens zijn door de IMO in het kader van het SOLAS-verdrag regels ontwikkeld voor de installatie en het gebruik van inerte gassystemen (CDI, 2012).

4.2 Explosie diagram

Een mengsel van koolwaterstofgas en lucht kan niet ontbranden, tenzij de samenstelling ervan binnen het spectrum ligt van gas in lucht concentraties die bekend staan als het 'brandbare bereik' of 'flammable range' (ICS/OCIMF, 2006).

De ondergrens van dit spectrum staat bekend als de 'onderste ontvlambaarheidsgrens' of 'lower flammable limit'. Wanneer de koolwaterstofconcentratie van een mengsel kleiner is dan deze ondergrens, is er onvoldoende koolwaterstofgas aanwezig om een verbranding te ondersteunen. De bovengrens van het 'brandbare bereik' staat bekend als de 'bovenste ontvlambaarheidsgrens' of 'upper flammable limit'. Wanneer de koolwaterstofconcentratie van een mengsel groter is dan deze bovengrens is de koolwaterstofconcentratie zodanig groot dat het mengsel onvoldoende lucht heeft om een verbranding te ondersteunen (ICS/OCIMF, 2006).

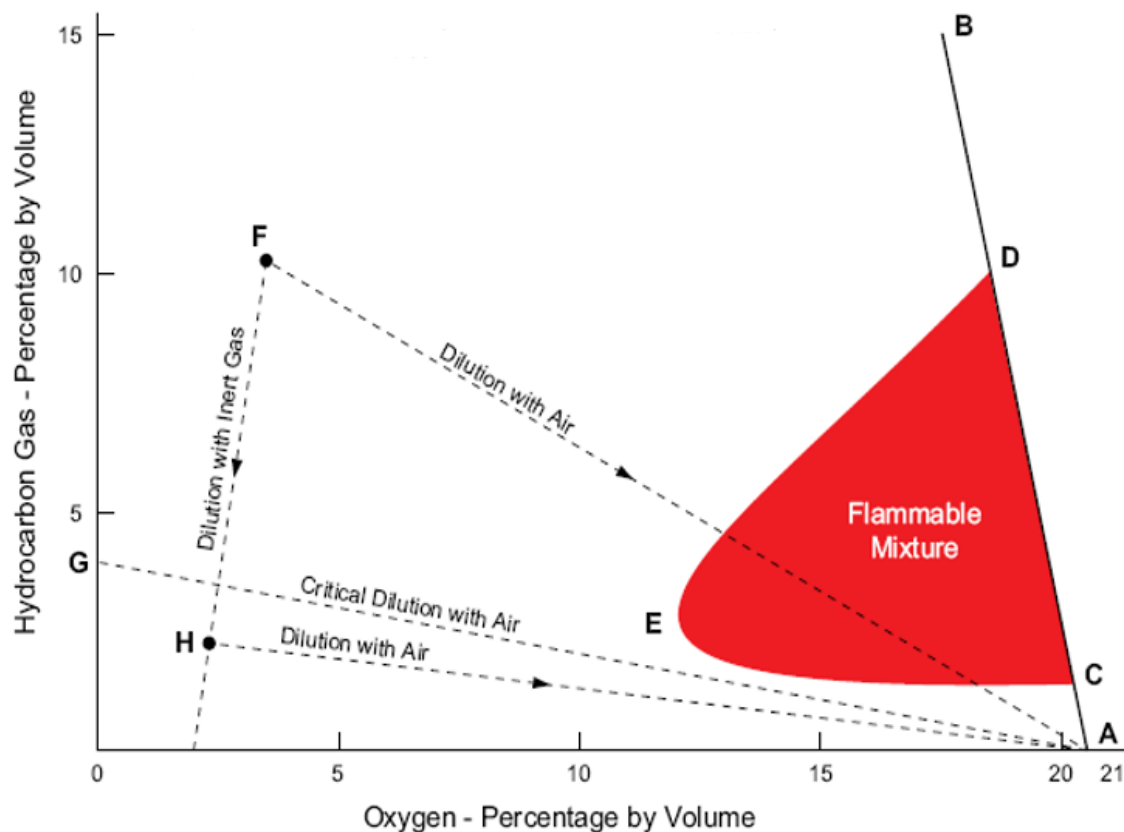
Wanneer inert gas¹ aan een mengsel van koolwaterstofgas en lucht wordt toegevoegd, heeft dit tot doel om een verhoging van de onderste ontvlambare grensconcentratie en een verlaging van de bovenste ontvlambare grensconcentratie te creëren. Deze effecten worden geïllustreerd in Figuur 13. Elk punt van het diagram geeft een mengsel van koolwaterstofgas, lucht en inert gas weer. De y-as geeft het gehalte koolwaterstoffen weer in volumeprocent² en de x-as het gehalte zuurstof in volumeprocent (ICS/OCIMF, 2006).

Mengsels van Koolwaterstof en lucht zonder inert gas liggen op de lijn AB, waarvan de helling de vermindering van het zuurstofgehalte aangeeft naarmate het koolwaterstofgehalte toeneemt. Punten links van AB staan

¹ Inert gas : een gas (Stikstof) of een mengsel van gassen (rookgas) dat onvoldoende zuurstof bevat om de verbranding van koolwaterstoffen te ondersteunen (ICS, s.a.).

² Volumeprocent: is een maat voor de concentratie van een stof in een mengsel (ICS/OCIMF, 2006)

voor mengsels waarvan het zuurstofgehalte door toevoeging van inert gas verder wordt verlaagd (ICS/OCIMF, 2006).



Figuur 13 Explosie diagram

Bron: ICS/OCIMF (2006)

De onderste en bovenste ontvlambaarheidsgrens voor koolwaterstofgas in lucht worden weergegeven door de punten C en D. Naarmate het gehalte aan inert gas toeneemt, veranderen de grenzen van de ontvlambare mengsels. Dit wordt aangegeven door de lijnen CE en DE, die uiteindelijk samenkomen op het punt E. Alleen de mengsels die worden vertegenwoordigd door punten in het rode gebied binnen de lus CED zijn in staat om te branden (ICS/OCIMF, 2006).

Veranderingen in de samenstelling door toevoeging van lucht of inert gas worden weergegeven door bewegingen langs rechte lijnen. Deze lijnen zijn

ofwel gericht op het punt A (zuivere lucht), ofwel op een punt op de as van het zuurstofgehalte. Dergelijke lijnen worden weergegeven voor het gasmengsel dat wordt vertegenwoordigd door het punt F (ICS/OCIMF, 2006).

Uit de figuur blijkt dat naarmate inert gas wordt toegevoegd aan koolwaterstof/lucht-mengsels (lijn AB) het 'brandbare bereik' geleidelijk afneemt tot het zuurstofgehalte een niveau bereikt dat over het algemeen ongeveer 11% van het volume bedraagt en waarbij geen enkel mengsel kan branden. Vandaar dat bij het inerten naar een veilig inert gasmengsel het een algemene richtlijn is om het zuurstof volume percentage tot onder de 8% te brengen. Zo bouwt men een veiligheidsmarge in (ICS/OCIMF, 2006)

Wanneer een inert mengsel, zoals weergegeven door het punt F, door lucht wordt verdund, beweegt de samenstelling ervan zich langs de lijn FA. Blijft men lucht toedienen, dan zal het mengsel uiteindelijk in het rode gebied van de ontvlambare mengsels terecht komen. Dit betekent dat alle inerte mengsels in het gebied boven de lijn GA, de 'kritische verdunningslijn', door een brandbare toestand gaan als ze met lucht worden gemengd. Dit kan bijvoorbeeld gebeuren na het schoonmaken wanneer men te tanks begint te ventileren. De mengsels onder de lijn GA, zoals weergegeven door punt H, worden bij verdunning niet ontvlambaar. Om veilig van een mengsel, zoals weergegeven door F, over te gaan naar een mengsel zoals weergegeven door H, moet men F verdunnen met extra inert gas (ICS/OCIMF, 2006).

4.3 Gebruik van stikstof op chemicaliëntankers

Door de hoge kwaliteitseisen voor veel chemicaliën werd rookgas niet geschikt geacht voor gebruik op chemicaliëntankers. Chemicaliëntankers werden vrijgesteld van de verplichting om te voldoen aan de SOLAS IG regels, mits ze aan bepaalde voorwaarden voldeden (CDI, 2012).

Als een chemicaliëntanker stikstof nodig had, werd dit voornamelijk door de walinstallatie voorzien. Maar door de ontwikkeling van efficiënte stikstofgeneratoren begon men meer en meer chemicaliëntankers met deze apparatuur te voorzien (CDI, 2012).

Stikstof wordt al vele jaren gebruikt op chemicaliëntankers. Bijvoorbeeld om het zuurstofgehalte in lege tankruimten en soms zelfs in aangrenzende lege ruimten te verlagen bij het vervoer van bepaalde chemicaliën die nadelig kunnen worden beïnvloed door zuurstof. Dit gebeurt om veiligheidsredenen, bijvoorbeeld om te voorkomen dat er een brandbare atmosfeer ontstaat (bijv. propyleenoxide) of om de kwaliteit van de lading (bijv. hexaan) te vrijwaren (ICS, 2014).

Stikstof is Inert, niet brandbaar, niet-toxisch, kleurloos, reukloos, smaakloos en marginaal lichter dan lucht. Stikstof maakt 78% deel uit van de atmosfeer, de rest bestaat voor 21% uit zuurstof (O₂) en 1% uit andere stoffen. Een verhoogde CO₂-concentratie in de longen van een persoon is de biologische trigger om te inhaleren. Stikstofverstikking doodt door die trigger te elimineren.

Stikstof is geclassificeerd als een verstikkend middel, wat betekent dat het zuurstof in hoge concentraties verdringt en een zuurstofarme (< 21%) atmosfeer creëert zonder significante fysiologische effecten. De ademhaling wordt gestimuleerd en gecontroleerd door koolstofdioxide (CO₂) in de longen. Naarmate het CO₂-gehalte toeneemt, sturen de hersenen een boodschap om de ademhaling te verhogen. Wanneer het CO₂-niveau daalt, zal de ademhaling ook afnemen om de juiste balans te behouden. Maar, 100% N₂ verdringt CO₂ en O₂ volledig en bij gebrek aan een CO₂-signaal

naar de hersenen bestaat de stimulans om te ademen niet meer (CDI, 2012).

Gedurende vele jaren hebben zich stikstof gerelateerde incidenten voorgedaan, zowel aan de wal als aan boord van schepen. Deze incidenten leidden al te vaak tot dodelijke slachtoffers wanneer individuen ruimtes betraden waar de atmosfeer door stikstof was vervangen (CDI, 2012).

Sinds 2016 wordt er meer en meer stikstof in de maritieme chemische industrie gebruikt, zowel aan de wal als aan boord. Omwille van ongelukken in het verleden eisen meer en meer bevrachters dat schepen -welke een lading met een 'laag vlampunt'³ willen laden- langs zij komen in de laadhaven met geïnerteerde te laden tanks. Het 'laag vlampunt' is de laagste temperatuur waarbij een bepaalde stof tot ontbranding kan komen als deze stof in contact is geweest met een ontstekingsbron. Volgens de IMO zijn chemische ladingen met een 'laag vlampunt': ladingen met een vlampunt dat kleiner is dan 60°C, of elke lading met een vlampunt gelijk aan of hoger dan 60°C die bij een temperatuur van 10°C onder het vlampunt of hoger wordt vervoerd (ICS, 2014).

Momenteel is er echter nog geen uniformiteit of voldoende kennis in de chemische sector omtrent het inerten van 'laag vlampunt' ladingen en stellen er zich verschillende problemen of bedenkingen voor:

- Zo kan een schip een lading met een 'laag vlampunt' laden zonder dat de tanks geïnerteerd zijn voor bevrachter A. Vervolgens bijladen voor bevrachter B, welke wel vereist dat elke 'laag vlampunt' lading geïnerteerd is. Zo wordt het schip dus verplicht om de lading van bevrachter A te inerten. Als er voldoende tijd is tussen haven A en B

³ 'Low Flashpoint': Flashpoint staat voor vlampunt en is de laagste temperatuur van een vloeistof waarbij een kleine vlam een vlammeende vlam over het oppervlak van de vloeistof activeert, wat duidt op de aanwezigheid van een brandbaar gas/lucht-mengsel boven de vloeistof (ICS, 2014).

is dit maar een kleine extra moeite, maar als de reistijd maar kort is kan dit conflicten geven met de werk en rusttijden.

- Vaak voldoet niet iedereen in de logistieke keten aan de vereisten. Zo kan een schip volledig geïnerteerd een 'laag vlampunt' lading laden en eens onderweg de druk in de tanks opvolgen en indien nodig terug opdrukken met stikstof, zodat het zuurstofgehalte niet terug kan toenemen. Vervolgens zal het schip in de loshaven aankomen en dan de lading overpompen in een ander zeeschip dat niet geïnerteerd is. In de meeste havens is het verplicht om overslag gesloten te doen, met als gevolg dat het schip dat lost de atmosferische lucht van het te laden schip ontvangt. Beide schepen krijgen dus een potentieel gevaarlijke gas/lucht mengsel in hun tanks.
- Bepaalde ladingen kunnen polymeriseren, zoals bijvoorbeeld styreen. Styreen is een reactief monomeer, dat veel reacties ondergaat van een onverzadigde verbinding (zoals toevoeging) en van een aromatische verbinding (zoals vervanging). Polymerisatie vindt over het algemeen plaats door middel van een reactie van vrije-radicalen die thermisch of katalytisch worden geïnitieerd. De vorming van polymeren gebeurt langzaam, zelfs bij omgevingstemperaturen en wordt versneld bij hoge temperaturen. Om het monomeergehalte in stand te houden, wordt de polymerisatiereactie om zowel kwalitatieve als veiligheidsredenen vertraagd of geremd door fenol-inhibitoren. De meest gebruikte inhibitor is tertiair-butylcatechol (4-tert-butylcatechol (TBC) of p-tert-butylcatechol. De polymerisatiereactie is exotherm en kan, indien ingeperkt, hevig worden. Als de warmte niet wordt verwijderd, kan de bulktemperatuur van het styreen zodanig stijgen dat de polymerisatie zichzelf in stand houdt en zeer snel verloopt. Hierbij komen grote hoeveelheden warmte vrij en het volume neemt toe.

Een inhibitor moet op een bepaald minimumniveau worden gehouden om polymeervorming te voorkomen. De aanwezigheid van opgeloste zuurstof is nodig om de inhibitor goed te laten functioneren. Styreen heeft echter een 'laag vlampunt', namelijk 31°C (Plastics Europe, 2018).

Verschillende bevrachters eisen dus dat na het laden van de styreen, het zuurstofgehalte onder de 8% wordt gebracht, maar boven de 3% blijft om de inhibitor te laten functioneren. Gedurende de reis zal de bemanning het zuurstofgehalte nauwkeurig moeten opvolgen. Sommige terminals eisen dat de styreen lading vervolgens gelost wordt zonder gas-retour, maar onder stikstof. Dat wil zeggen: terwijl het schip een tank leegpompt wordt de vrije ruimte boven de lading opgevuld met stikstof. Dit is niet zonder risico aangezien het zuurstofgehalte in de tank verder zal afnemen en de inhibitor slecht of niet meer zal functioneren.

4.4 Gevarenidentificatie

Aan de eigenschappen van stikstof zijn specifieke risico's verbonden. Enkele van de algemene gevaren zijn onder meer (CDI, 2012):

- Er is geen waarschuwing wanneer een atmosfeer zuurstofgebrek vertoont als gevolg van stikstofverplaatsing.
- Elke inademing van stikstof kan leiden tot bewustzijnsverlies en mogelijk tot de dood.

De volgende gevaren zijn geïdentificeerd bij stikstof-operaties:

- Zuurstofarme omgeving: wordt meestal geassocieerd met zuurstofgebrek in 'enclosed spaces'. 'Enclosed spaces' zijn ruimtes welke moeilijk toegankelijk zijn, onvoldoende geventileerd zijn en niet ontworpen zijn voor een continue bezetting door personen. De atmosfeer in een gesloten ruimte kan zuurstofarm zijn of verrijkt zijn met zuurstof en/of ontvlambare en/of giftige gassen of dampen bevatten, waardoor er een risico voor het leven bestaat (ICS, s.a.).
- Inhalatie van stikstof is mogelijk, zelfs wanneer men in open lucht staat (ICS, 2014).
- Een te hoge druk van ladingtanks door ongecontroleerde / buitensporige hoeveelheden stikstof kan lijden tot beschadiging van de ladingtanks (ICS, 2014).

- Plotseling / Onverwacht vrijkomen van druk bij het openen van tanks die onder 'druk' staan met stikstof (ICS, 2014).

Deze bovenvermelde gevaren hebben er toe geleid dat de 'Chemical Distribution Institute'⁴ of kortweg CDI aanbevelingen heeft opgesteld omtrent het gebruik van stikstof (CDI, 2012):

- Stikstof moet worden gebruikt als inert gas bij laad-, los- en reinigingsoperaties van ladingtanks welke chemische ladingen bevatten met een 'laag vlampunt'. Volgens de IMO zijn chemische ladingen met een 'laag vlampunt': ladingen met een vlampunt dat kleiner is dan 60°C, of elke lading met een vlampunt gelijk aan of hoger dan 60°C die bij een temperatuur van 10°C onder het vlampunt of hoger wordt vervoerd.
- In elke situatie waarin stikstof wordt gebruikt moeten de juiste veiligheidsmaatregelen worden getroffen.
- Bepaalde zelf-reactieve chemische ladingen zoals bijvoorbeeld styreen en acrylnitril bevatten zuurstofafhankelijke inhibitoren. Deze inhibitoren voorkomen dat de lading zou polymeriseren. Het is dus van uiterst belang dat het zuurstofgehalte gehandhaafd wordt op of boven het minimumniveau dat vereist is voor de zuurstofafhankelijke inhibitoren. Het minimale zuurstofgehalte kan men terugvinden op het inhibitor-certificaat. Het gebruik van stikstof tijdens het vervoer, het lossen en het reiniging van de tanks moet dan ook strikt worden gecontroleerd om ervoor te zorgen dat het zuurstofgehalte binnen de juiste grenzen blijft. Wanneer men dus stikstof gaat gebruiken bij een zuurstofafhankelijke lading is het van groot belang om een risico evaluatie op te maken. Zo

⁴ CDI is naar Nederlands recht opgericht als een stichting zonder winstoogmerk. Het is geen handelsvereniging; het is non-profit, niet-commercieel en vrij van politieke beïnvloeding. CDI is in 1994 opgericht door de chemische industrie en staat ten dienste van de chemische bedrijven die er lid van zijn en heeft de volgende doelstellingen: 1) voortdurend verbeteren van de veiligheid, beveiliging en kwaliteitsprestaties van het zeetransport en de opslag; 2) de ontwikkeling van de beste praktijken op het gebied van zeetransport en de opslag van chemische producten; 3) Het monitoren van de huidige en toekomstige internationale wetgeving en het verstrekken van ervaring, kennis en advies aan de wetgevers; 4) leveren van betrouwbare en consistente inspectiegegevens (CDI, 2020).

worden eventuele risico's en oplossingen om deze risico's te beperken geïdentificeerd.

- Het ontluchten van ladingstanks mag alleen uitgevoerd worden met behulp van het goedgekeurde ontluchtingssysteem op het schip. Op chemicaliëntankers is iedere tank voorzien van een gecontroleerd ontluchtingssysteem dat uitgerust is met druk-/vacuümventielen. Deze ventielen of kleppen beperken het vacuüm of de druk in de tank. De positie waar de druk-/vacuümventielen geplaatst moeten worden op het dek wordt beschreven in de IBC code 8.3.4 en 8.3.5.



Figuur 14 'high velocity PV valve'

Bron: HI-SEA (2020)

Het ontluchten van tanks kan gebeuren via (IMO, 2007):

- het gecontroleerd ontluchtingssysteem beschreven in de IBC code 8.3.4 en 8.3.5; of
- een gecontroleerd ontluchtingssysteem dat uitgerust is met '*high velocity PV Valve*' of 'hoge snelheid' drukventiel. Zo'n ventiel heeft een verticale uitstroomsnelheid van ten minste 30 m/s die tijdens

het gasvrij maken wordt gehandhaafd en bevindt zich ten minste 2 m boven het niveau van het ladingtankdek; of

- een gecontroleerd ontluchtingssysteem dat uitgerust is met '*high velocity PV Valve*' of 'hoge snelheid' drukventiel dat een verticale uitstroomsnelheid van ten minste 20 m/s handhaaft en voorzien is van de nodige bescherming zodat een vlam nooit in het ontluchtingssysteem kan geraken. Dit systeem bevindt zich ten minste 2 m boven het niveau van het ladingtankdek.

5. Waswater analyse

5.1 Inleiding

Bij waswater analyse gaat men uit van het concept dat het te analyseren water de volgende weg heeft afgelegd: doorheen de tankschoonmaakmachines, langs de tankwanden en het tankvlak, via de pompvergaarbak in het pijpleidingsysteem tot bij een drain aan het manifold. Als het water hier aan voldoet, kan men er vanuit gaan dat het sample de toestand weergeeft van het totale tankoppervlak en het aansluitende pijpleidingsysteem (Essberger, 2018).

Door de kwaliteit van het waswater te meten tijdens het reinigen van de tank kan men vaststellen wanneer de ladingtanks en -leidingen vrij zijn van de vorige lading. Alle onderdelen van de ladingtank en pijpleiding moeten schoon zijn, niet alleen de onderste zichtbare delen van de tank waar een wall-wash inspectie kan plaatsvinden (Essberger, 2018).

Wanneer het waswater schoon is, is dit in principe het punt waar de routinematige reiniging van de tank kan stoppen. Dit betekent niet noodzakelijkerwijs dat de ladingtank klaar is voor het laden van de volgende genomineerde lading. Er moet inderdaad rekening worden gehouden met eventuele specifieke kwaliteitseisen voor de volgende lading. Bijvoorbeeld: moet de tank nagewassen worden met gedemineraliseerd water? Maar, heel vaak is de hoeveelheid extra schoonmaakwerk minimaal, wanneer de vorige lading volledig is verwijderd uit alle onderdelen van het ladingssysteem aan boord van het schip (Essberger, 2018).

De hamvraag is dus: als schepen in staat zijn om met succes gebruik te maken van waswateranalyse om vast te stellen of hun ladingtanks en leidingen schoon en vrij zijn van de laatste lading, kan dan dezelfde methode worden gebruikt in plaats van de traditionele 'wall-wash' om de geschiktheid van de ladingtank vóór het laden te bepalen (Johnson, 2017)? Om deze vraag te kunnen beantwoorden, moeten de voor- en nadelen van elk proces zorgvuldig worden afgewogen.

Het concept was oorspronkelijk bedacht om chemicaliëntankers een hulpmiddel te geven bij het besluiten wanneer een tank schoon en laadklaar is, zodat deze voor aankomst in de laadhaven geïnerteerd kon worden. Zo kan dus de tijd langs de terminal, die nodig is om de te laden tanks te laten inspecteren en inerteeren uitgespaard wordt (Essberger, 2018).

Naderhand heeft men ook ingezien dat waswateranalyse nog andere voordelen heeft, die verderop besproken zullen worden.

5.2 'Wall-wash' analyse

Op dit moment wordt de '*wall-wash*' analyse gezien als de strengste pre-belading inspectie. Bij een wall-wash wordt een oplosmiddel, vaak methanol, op de schotten van de ladingtank gespoten, opgevangen in een monsterfles (Figuur 15) en vervolgens getest om te voldoen aan een reeks vooraf bepaalde testspecificaties. Maar hoe betrouwbaar is dit proces en welke informatie levert het eigenlijk op?

Volgende bedenkingen kunnen gemaakt worden:

- Ten eerste, en door het ontwerp, is een '*wall-wash*' een willekeurig proces. Omdat het onmogelijk is om een procedure te schrijven die precies en nauwkeurig bepaalt van welke plaatsen van een ladingtank een methanol monster genomen moet zijn. Vooral wanneer geen twee ladingtanks hetzelfde zijn (Tanker Operator, 2007).
- Ten tweede is de '*wall-wash*' zeer subjectief. Twee verschillende inspecteurs zullen altijd dezelfde ladingtank met verschillende ogen zien. Bovendien, als een groep van 10 inspecteurs zou worden gevraagd om in één ladingtank een '*wall-wash*' uit te voeren, dan zouden er 10 verschillende wall-wash monsters te analyseren zijn. En welke zou juist zijn? Elke inspecteur zou zeggen dat zijn monster het meest representatief was, maar het is gewoon niet kwantificeerbaar (Tanker Operator, 2007).

- Ten derde heeft een 'wall-wash' geen tot weinig juridische waarde. Als een 'wall-wash' willekeurig en subjectief is, volgt daaruit dat deze niet reproduceerbaar is. Omdat een 'wall-wash' niet reproduceerbaar is, heeft deze eigenlijk geen tot weinig juridische waarde in het geval van een claim bij een verontreiniging van de lading, tenzij kan worden aangetoond dat de surveyor nalatig heeft gehandeld (Johnson, 2008). Als een schip bijvoorbeeld een 'wall-wash' passeert en vervolgens voldoen de geladen eerste voet(en) niet aan de opgegeven exportspecificaties van de verlader, ervan uitgaand dat de lading binnen de specificaties valt wanneer deze aan boord wordt geladen. Dan zijn het de eigenaren van het schip die wettelijk verantwoordelijk zijn voor de verontreinigde lading (Johnson, 2013).



Figuur 15 'Wall-wash'

Bron: bewerkt van Tanker Operator (2007)

Willekeurig, subjectief, niet-reproduceerbaar, juridisch waardeloos, en wat zegt het ons eigenlijk?

Een 'wall-wash' inspectie is eigenlijk alleen representatief voor willekeurige delen van de onderste 2 a 3 meter van een ladingtank. In het beste geval komt dit overeen met 10 - 15% van het inwendige oppervlak van de tank.

Maar in werkelijkheid wordt minder dan 1% van het totale inwendige oppervlak van de tank geanalyseerd met een wall-wash. Dus meer dan 99% van de ladingtank wordt niet getest. Dit deel van de ladingtank is dus onbekend (Johnson, 2017).

Toch is het passeren van dit monster van groot belang, het maakt het verschil tussen het laden van het schip of afgekeurd werkloos liggen.

Als meer dan 99% van de ladingtank niet getest wordt, kan men zich afvragen waarom er niet meer ladingen off-specificatie zijn? Het antwoord hierop is het 'verdunning effect'. Het 'verdunning effect' is de kwantificering van de relatie tussen oppervlakteverontreiniging en hoe deze verontreiniging wordt verdund in het volledig geladen volume van de lading (Johnson, 2017).

Zodra dit concept wordt herkend en begrepen, wordt het duidelijk dat een 'wall-wash' inspectie beperkte tot geen waarde heeft om te bepalen of een ladingtank geschikt is om te laden of niet.

Een verdunningsfactor voor een bepaalde ladingtank kan als volgt worden berekend (Johnson, 2017):

Stel we hebben een ladingtank met de volgende afmetingen 10 M x 10 M x 10 M, dan heeft deze ladingtank een totaal intern oppervlakte van $6 \times 10 \text{ M} \times 10 \text{ M} = 600 \text{ M}^2$ en een volume van 1000 M^3 .

Als het dan mogelijk was om elke vierkante meter van deze tank te wassen met 0,5 L methanol, dan zou het totale volume van het wall-wash monster $600 \times 0,5 \text{ L} = 300 \text{ L} = 0,3 \text{ M}^3$ zijn.

Als dit 'wall-wash' monster vervolgens werd verdund in de volledig beladen tank, dan krijgen we de volgende verdunningsfactor van de ladingtank: $1000 \text{ M}^3 / 0,3 \text{ M}^3 = 3333$.

Voor een typische 'High Purity Standard'⁵ chemische lading gelden de volgende specificaties (INTERTANKO, 2017):

Kleur (ASTM D 1209) ⁶	10 APHA maximum
Chlorides	2 ppm maximum
Vorige Lading	100 ppm maximum
Koolwaterstoffen (ASTM D 1722) ⁷	Slagen voor ASTM D 1722 of 1 FTU. Er vanuit gaan dat 1 FTU de ASTM D 1722 test doorstaat (Johnson, 2013).

Als we de verdunningsfactor toepassen op deze specificaties, dan zou een wall-wash monster de volgende levels van verontreiniging mogen hebben:

Kleur	33330 APHA
Chlorides	6666 ppm maximum

⁵ 'High Purity Standard' is een van de 4 schoonmaakstandaarden die aan boord van chemicaliëntankers gebruikt worden. Deze standaarden werden door INTERTANKO (International Association of Independent Tanker Owners) opgesteld. De 3 overige standaarden zijn: 'Visually Clean Standard', 'Water White Standard' en 'Ultra High Purity Standard'. Om aan de 'High Purity Standard' te voldoen moet de ladingtank droog, reukloos, vrij zijn van visuele resten van de vorige lading en moet een wall-wash monster een aantal tests doorstaan (INTERTANKO, 2017).

⁶ Deze testmethode beschrijft een procedure voor het visueel meten van de kleur van hoofdzakelijk lichtgekleurde vloeistoffen. APHA" staat voor American Public Health Association Color Scale, de organisatie die verantwoordelijk is voor de originele definitie en implementatie van deze visuele kleurenschaal als standaardmethode voor het beoordelen van de waterkwaliteit. deze test wordt gebruikt als maatstaf voor de zuiverheid in de water-, chemische-, olie-, kunststof- en farmaceutische industrie. Deze schaal dient om het verschijnen van sporen van geelheid te kwantificeren, welke een visuele indicator van productdegradatie door blootstelling aan licht of warmte is en om de aanwezigheid van onzuiverheden te bepalen (Hunterlab, 2019).

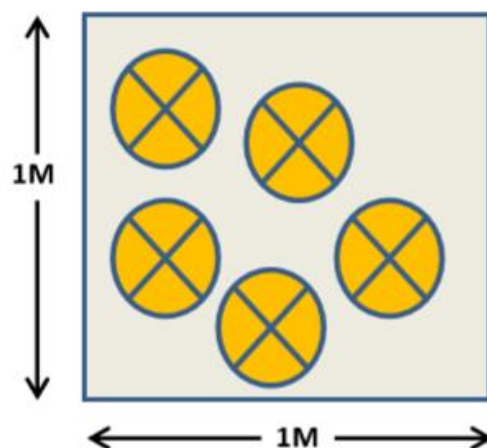
⁷ Deze testmethode bepaalt de aanwezigheid van in water onoplosbare stoffen (koolwaterstoffen). Als het watermengsel van het monster na 30 minuten geen koolwaterstoflaag heeft en vrij is van troebelheid of turbiditeit net zoals het blanco, heeft het monster de test doorstaan. Troebelheid is de mate van verstrooiing of absorptie van licht in een vloeistof, veroorzaakt door de aanwezigheid van niet opgeloste deeltjes. Eenvoudig gezegd is het de mate van helderheid van een vloeistof. In de loop van de tijd zijn er verschillende eenheden voor troebelheid ontstaan gebaseerd op de naam van de uitvinder of methode van meten of kalibreren (Iven, 2020). Een veel gebruikte eenheid is FTU (Formazine Turbidity Units)

Vorige Lading 333300 ppm maximum

Koolwaterstoffen 3333 FTU

Voldoet een 'wall-wash' monster aan deze waarden, dan kan de lading in theorie met succes worden geladen. Want dergelijk extreem verontreinigingsniveau heeft geen invloed op de kwaliteit van de volledig geladen lading. Een dergelijk verontreinigingsniveau zal men echter in een 'wall-wash' monster nooit vinden.

Daarnaast en misschien wel een van de meest over het hoofd geziene onderdelen van 'wall-wash' inspecties, is de gebruikte hoeveelheid oplosmiddel en het oppervlak van de ladingtank dat gewassen wordt. De industriestandaarden en -praktijken schrijven voor dat een vierkante meter van de ladingtank moet worden gewassen met 500 ml oplosmiddel, maar heel vaak wordt noch het volume van het oplosmiddel, noch het oppervlak gemeten, maar dit heeft een enorme invloed op de uiteindelijke resultaten van de wall-wash (Johnson, 2014).



Figuur 16 Vierkante meter van een ladingtank

Bron: Johnson (2017).

Figuur 16 stelt een vierkante meter van een ladingtank voor van waaruit het 'wall-wash' monster wordt genomen. De gele cirkels stellen de verontreiniging op het oppervlak van de ladingtank voor en deze verontreiniging wordt volledig verwijderd tijdens het 'wall-wash' proces. De

verontreiniging kan van alles zijn, bijvoorbeeld anorganische chloriden, met een concentratie van 10 mg per M².

Als we op 5 plekken monsteren en we gebruiken voor elk monster 0,5 L methanol. Dan hebben we een totaal monster volume van 2,5 L methanol. Alle anorganische chloriden zijn dus in 2,5 L methanol opgelost. Dit betekent dat het 'wall-wash' monster 10 mg/2,5 L of 4 mg/L of 4ppm anorganisch chloride zou bevatten (Johnson, 2017).

Stel dat we het volume van de ingezamelde methanol reduceren tot 1 L, dan wordt het volume waarin de anorganische chloriden kunnen oplossen verminderd. Hierdoor verandert de concentratie van anorganische chloriden in het uiteindelijke 'wall-wash' monster in 10 mg/L of 10 ppm.

Verminderen we het volume van de ingezamelde methanol verder tot 250 ml, dan krijgen we een concentratie van anorganische chloriden in het uiteindelijke 'wall-wash' monster van 40 mg/L of 40 ppm.

De concentratie van anorganische chloriden op het oppervlak van de ladingtank is constant. De enige factor die verandert is het volume van het wasmiddel dat is opgevangen (Johnson, 2014).

Welk antwoord is dus juist? 4ppm? 10 ppm? 40 ppm?

Wall-wash inspecties worden slechts om één reden opgelegd en dat is om gerustheid te krijgen dat een bepaalde ladingtank geschikt is om een volgende genomineerde lading te laden. Maar eigenlijk is dit gewoon niet haalbaar. Het passeren van de 'wall-wash' inspectie garandeert niet dat de volgende lading met succes kan worden geladen (Johnson, 2014). Als de lading toch verontreinigd raakt, is de eigenaar of exploitant van het schip altijd wettelijk verantwoordelijk, mits de kwaliteit van de lading die op het schip wordt geladen binnen de specificaties valt (Johnson, 2013).

De overgrote meerderheid van de 'wall-wash' monsters worden getest op niet-specifieke verontreinigingen zoals bijvoorbeeld koolwaterstoffen,

chlorides, PT (Permanganate time) Test⁸ en kleur. Een aanvaardbaar inspectieresultaat impliceert dat de ladingtank vrij is van verkleuring, geen koolwaterstoffen bevat en geen verontreiniging bevat die door kaliumpermanganaat kan worden geoxideerd. Maar dit betekent niet dat de ladingtank vrij is van de vorige lading. De meest voorkomende groep lading die bij een 'wall-wash' test door de mazen van het net glipt zijn aromaten. Deze aromaten zijn over het algemeen de meest ongewenste verontreinigingen in niet-aromatische chemische ladingen (Johnson, 2017).

Conclusie

Voor een schip om eender welke 'wall-wash' standaard te bereiken, zijn er vele gevolgen en repercussies:

- a) Meervoudige ladingtank betreding door zowel de bemanning van het schip als de surveyor (Johnson, 2015).
- b) Mogelijke overmatige CO₂-uitstoot tijdens het reinigen van de tank (Johnson, 2014).
- c) Mogelijke overmatige lozing van schoonmaakchemicaliën (Johnson, 2014).
- d) Overdadig schoonmaken kan de coating van ladingtanks beschadigen (Johnson, 2008).

Het passeren van een 'wall-wash' inspectie heeft eigenlijk maar één gevolg en dat is om positief te bevestigen dat een schip klaar is om de volgende genomineerde lading te laden. Maar zoals aangetoond is dit niet haalbaar. Een 'wall-wash' inspectie is niet alleen ondoeltreffend, tijdrovend en duur, maar ook gevaarlijk. Telkens er iemand in een lading tank afdaalt is dit niet zonder risico, want lading tanks zijn 'enclosed spaces'. Bovendien kan een

⁸ Deze methode dient als middel om de aanwezigheid van onzuiverheden in alcoholen, zoals methanol en ethanol, of ketonen op te sporen. Stoffen die reageren met kaliumpermanganaat in neutrale oplossingen reduceren het tot mangaandioxide, waardoor de oplossing van roze-oranje tot geel-oranje kleurt. Bij de permanganaat test moet de tijd gemeten worden die nodig is om de kleur van de testoplossing te veranderen in die van permanganaat (Miracle, 2020).

wall-wash een vals positief resultaten opleveren, waardoor een lading geladen wordt die onvermijdelijk verontreinigd raakt (Johnson, 2017).

Slagen voor een '*wall-wash*' inspectie geeft de bevrachter niet de informatie die ze nodig hebben, en dat is een garantie dat de genomineerde lading geladen kan worden zonder risico op contaminatie met de vorige lading. Het 'verdunding effect' is wat ervoor zorgt dat chemische ladingen geladen kunnen worden zonder dat ze vervuild raken, en niet de '*wall-wash*' specificaties. In de toekomst kunnen schepen zich beter richten op het effectief verwijderen van de vorige lading tijdens het schoonmaken en niet alleen proberen de '*wall-wash*' inspectie te doorstaan (Johnson, 2017).

Eigenaars en bevrachters moeten rekening houden met de laatste lading en accepteren dat schepen, specifiek gecoate schepen, in sommige gevallen gewoon niet voldoende kunnen schoongemaakt worden om het risico van besmetting van de volgende lading weg te nemen. De enige manier om de kwaliteit van de te beladen lading te waarborgen is door ze niet te laden. Bijvoorbeeld het laden van methanol in een schip met organisch gecoate ladingtanks die als laatste lading toluen had (Johnson, 2017).

Een alternatief inspectieproces is daarom van essentieel belang om veel betrouwbaardere informatie te verkrijgen of een ladingtank geschikt is voor het laden van de volgende genomineerde lading. Waswater analyse is zo een alternatief.

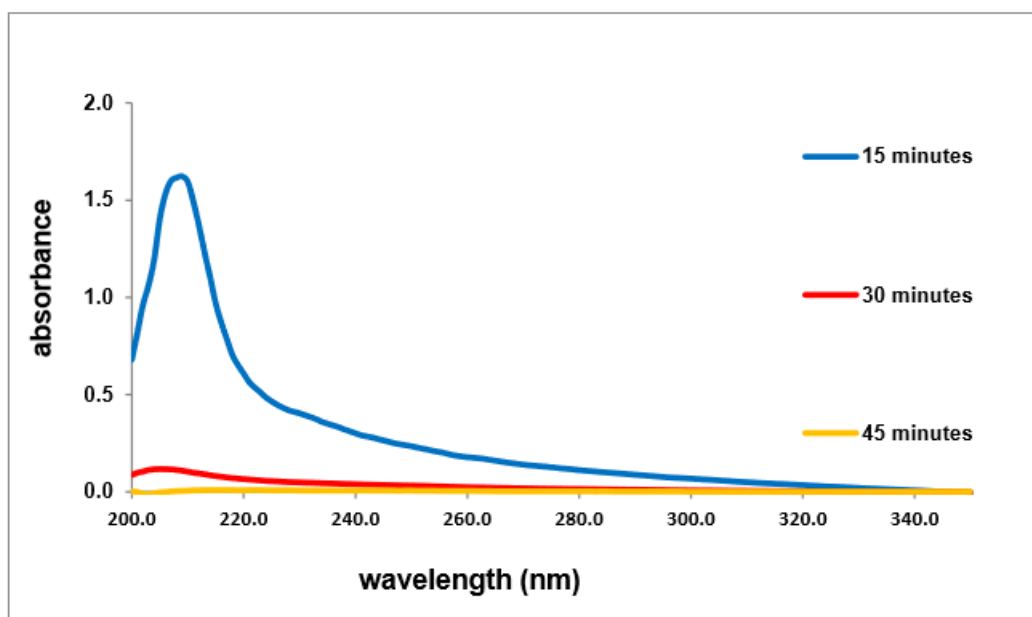
5.3 Waswater analyse

Waswater analyse is het tegenovergestelde van '*wall-wash*' analyse. Bij waswater analyse gaat het om de identificatie van wat er tijdens het tankreinigingsproces uit de ladingtanks / coating wordt verwijderd. Terwijl bij een wall-wash analyse na de tankreiniging onderzocht wordt wat er achterblijft. Wanneer er geen sporen meer zijn van de vorige lading in het waswater, kan het reinigen van de tank worden gestopt, omdat het verder

wassen van de ladingtank geen schonere tank zal opleveren (Johnson, 2017).

Figuur 17 toont het UV-vingerafdruk welk kenmerkend is voor eender welk tankreinigingsproces en laat alleen maar zien wat er tijdens de tankreiniging gebeurt.

Na 15 minuten schoonmaken is er nog steeds een duidelijke deviatie in de grafiek die betrekking heeft op de aanwezigheid van vorige lading in het waswater.



Figuur 17 UV-vingerafdruk van een willekeurig tankreinigingsproces

Bron: Johnson (2017)

Na 30 minuten is de deviatie aanzienlijk verbeterd. Wat betekent dat de hoeveelheid vorige lading die in het waswater aanwezig was aanzienlijk is verminderd, maar nog steeds aanwezig is.

Na 45 minuten is de grafiek bijna een vlakke lijn. Dit betekent dat de kwaliteit van het water dat uit de ladingtank wordt geloosd dezelfde is als de kwaliteit van het water dat in de tank wordt gepompt. Met andere woorden, er is geen reinigingseffect meer.

Dit is een relatief vereenvoudigde samenvatting van de waswateranalyse, maar het principe is hetzelfde voor elke tankreiniging op eender welk schip. De hoeveelheid restanten die na het schoonmaken op of in de huid van de ladingtank achterblijft, wordt veel minder relevant. Omdat alle ladingtanks en ladinglijnen vrij moeten zijn van de vorige lading voordat de waswatermonsters schoon zijn (Johnson, 2017).

Waswater analyse wordt ook gebruikt om de reiniging van de tank te controleren zonder dat de ladingtank door een bemanningslid betreden moet worden. Een tankreinigingsplan bestaat gewoonlijk uit verschillende stappen. Elke stap moet worden bevestigd opdat deze voltooid is voor men aan de volgende stap kan beginnen. Zonder waswateranalyse en in de overgrote meerderheid van de gevallen vereist deze bevestiging dat ten minste één bemanningslid in de ladingtank moet gaan (Johnson, 2017).

Met behulp van waswateranalyse, door te kijken naar de opeenvolgende UV-vingerafdrukken, kan elke stap van het reinigingsproces worden bewaakt. Hierdoor moet niemand nog de ladingtank betreden en wordt er kostbare tijd uitgespaard, aangezien de analyse per waswatermonster minder dan een minuut in beslag neemt. Wanneer de grafiek een "vlakke lijn" wordt of niet meer verandert tussen opeenvolgende monsters, is dit de trigger dat de reinigingsstap moet worden gewijzigd of dat de tankreiniging kan worden gestopt. Als deze trigger kan worden gebruikt om een tankreinigingsstap vroegtijdig te wijzigen, omdat er niet langer sprake is van een positief reinigings-effect, is er een aanzienlijke tijdwinst en minder brandstofverbruik. Minder brandstofverbruik betekent ook minder belasting van het milieu (Johnson, 2017). Voor eigenaars waarvan de vloot een grote ladingrotatie heeft, bijvoorbeeld hier in de Europese wateren, kan dit een groot verschil uitmaken.

Stel dat een gemiddelde chemische tanker 0,75 MT per uur aan HFO/MGO verbruikt in de ketel en de hulpmotoren om warm water en elektriciteit te

produceren voor tankreiniging. MGO kost gemiddeld rond de 630 \$⁹ per ton en het verbranden van 1 MT MGO produceert ongeveer 3,17 MT CO₂. Dit betekent dat er elk uur dat men warm reinigt men 472 \$ brandstofkosten heeft en er ongeveer 2,4 MT CO₂ in de atmosfeer wordt uitgestoten.

Als een schip twee uur per maand aan warm water reiniging kan besparen, wordt het jaarlijkse HFO/MGO verbruik van dat schip met 18 MT verminderd. Wat direct overeenkomt met ongeveer 57 MT CO₂ minder uitgestoten en een brandstofbesparing van 11340 \$.

5.3.1 Voorbeelden

Volgende voorbeelden zijn alle werkelijke cases waarin waswater analyse is gebruikt in plaats van de traditionele laadhaveninspectie, of waarin een lading direct na een 'verboden' voorgaande lading is geladen.

A) Van FAME naar Ethylacetaat schoonmaken

FAME (Fatty Acid Methyl Esters) zijn esters van vetzuren. De fysieke kenmerken ervan liggen dichterbij die van fossiele dieselbrandstoffen dan die van zuivere plantaardige oliën. Een mengsel van FAME wordt gewoonlijk biodiesel genoemd. Het is niet giftig en biologisch afbreekbaar (European Biofuels Technology Platform, 2020).

Ethylacetaat is een van de eenvoudigste carboxyl esters en werd voor het eerst gesynthetiseerd uit ethanol en azijnzuur. Het is een heldere vloeistof met een zoete en fruitige geur. Ethylacetaat is een veelgebruikt oplosmiddel, vooral voor verven, vernissen, lakken, reinigingsmengsels en parfums (ACS, 2019)

⁹ Prijs die gemiddeld betaald werd in mei 2019 voor een ton MGO. Een jaar later zijn de prijzen door de COVID-19 crisis aanzienlijk lager en betaalt men slechts 265 \$ per ton. Alle berekeningen zijn echter met de prijs van mei 2019 gemaakt.

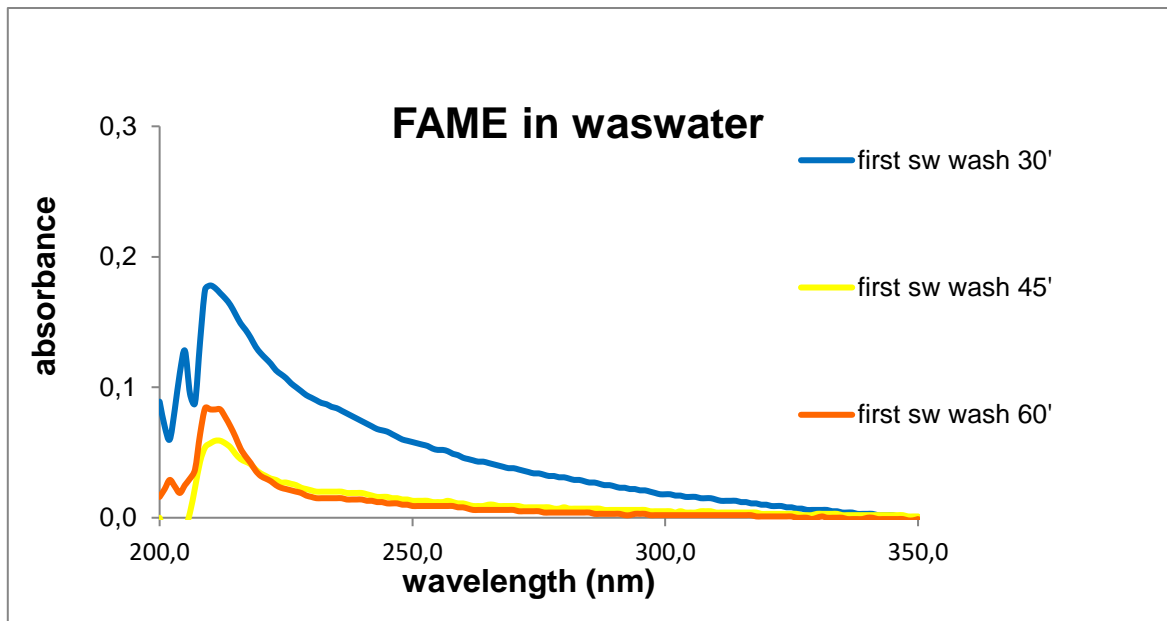
Voor de bevrachter stond FAME op de lijst van 'verboden laatste ladingen' voor het laden van ethylacetaat, omdat eventueel aanwezige FAME restanten een significante negatieve invloed hebben op de kwaliteit van de ethylacetaat. Maar vanwege verschillende omstandigheden en de bereidheid om mee te werken aan het waswater procedé werd het schip onder de verantwoordelijkheid van de eigenaar geaccepteerd om Ethylacetaat te laden. De ladingtank was voorzien van een epoxy-fenolcoating (Johnson, 2017).

Overeengekomen werd dat de tankreinigingsprocedure gebaseerd zou zijn op een van de door de industrie aanvaarde richtlijnen, namelijk deze van MIRACLE¹⁰ (Essberger, 2017):

- i.) 2 uur reiniging met zeewater bij 50°C.
- ii.) 1 uur recirculatie met een chemisch detergent.
- iii.) 2 uur reiniging met zeewater bij 75°C.

Figuur 18 toont het UV-vingerafdruk van het wassen met zeewater op 50°C. Na 30 minuten wassen is er nog steeds een duidelijke afwijking in de grafiek, wat betekent dat het wassen nog steeds sporen van de vorige lading verwijdert. Na 45 minuten was er een verbetering ten opzichte van de 30 minuten, maar nog steeds het bewijs dat er FAME aanwezig was, dus het schoonmaken ging door. Na 60 minuten was er bijna geen verschil meer tussen dit monster en het op 45 minuten genomen. Met andere woorden, het reinigingseffect was gestopt. Er waren nog duidelijk sporen van FAME in het water, maar het wassen van zeewater op 50°C alleen kon deze restanten niet meer verwijderen (Johnson, 2017).

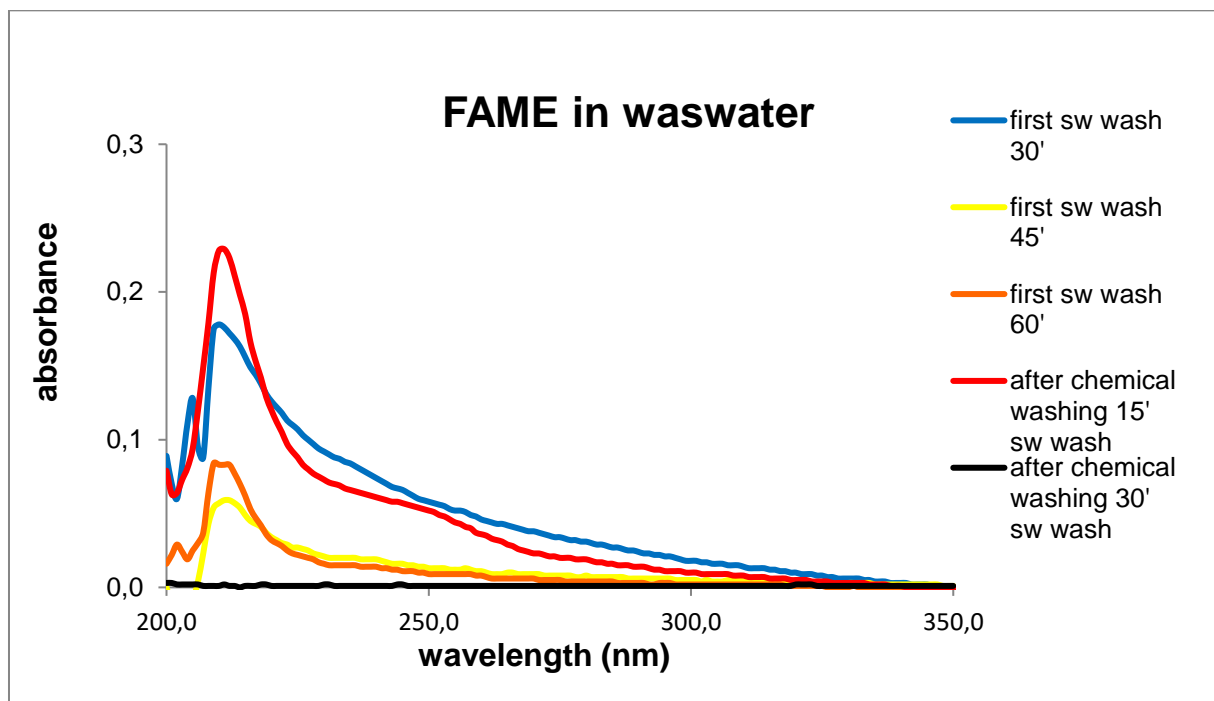
¹⁰ Tankreinigingsgids en ladingdatabase van chemserve-marine. Het bestaat uit voorstellen voor tankreiniging en bijbehorende vrachtgegevens voor de ladingen die zijn opgenomen in bijlage I en II van MARPOL. Het bevat ook een uitgebreid informatiegedeelte over de volledige theoretische achtergrond van tankreiniging. De databank wordt regelmatig bijgewerkt en verbeterd met nieuwe wettelijke voorschriften en nieuwe schoonmaakervaringen (Chemserve-marine, 2020).



Figuur 18 UV-vingerafdruk van FAME

Bron: Bewerkt van Essberger (2017)

Vervolgens werd de tank gedurende een uur verder schoongemaakt met een chemisch detergent (0.5% CTC) dat werd rond gerecirculeerd, alvorens met zeewater van 75°C gedurende 2 uur na te spoelen (Johnson, 2017).



Figuur 19 UV-vingerafdruk van FAME na gebruik van een chemisch detergent

Bron: Bewerkt van Essberger (2017)

In Figuur 19 toont de rode grafiek het monster van het waswater dat 15 minuten in de spoelcyclus met zeewater van 75°C is genomen. Hierop is duidelijk te zien dat de kwaliteit van het waswatermonster is verslechterd ten opzichte van het laatste monster dat aan het einde van het wassen met zeewater van 50°C is genomen. Dit is echter niet onverwacht, want de chemische recirculatie werd specifiek uitgevoerd om de laatste sporen van FAME te verwijderen die niet meer konden worden verwijderd door zeewater alleen te gebruiken (Johnson, 2017).

Ook moet worden opgemerkt dat de monsters die tijdens het spoelen zijn genomen ook de aanwezigheid van het detergent in het waswater kunnen aantonen als deze nog aanwezig was. In dit geval is de vorm van de grafiek kenmerkend voor FAME, wat erop wijst dat er geen sporen van het wasmiddel aanwezig zijn. Maar in een situatie waarin het detergent bij een te hoge concentratie werd gebruikt en / of niet met succes werd weggespoeld, zou dit in de waswatermonsters waar te nemen zijn (Johnson, 2017).

Na 30 minuten in de spoelcyclus met zeewater van 75°C werd een nieuw monster genomen. De zwarte vlakke grafiek geeft aan dat er geen sporen van FAME of detergent meer in het waswater aanwezig waren en dat de tankreiniging gestopt kon worden (Johnson, 2017).

De ladingtank werd vervolgens door de bemanning visueel geïnspecteerd, gespoeld met zoetwater, gedweild, gedroogd. De genomineerde lading van ethylacetaat werd met succes geladen ondanks het feit dat FAME als product op de verboden 'laatste ladinglijst' stond (Johnson, 2017).

Bovendien had het schip 2,5 uur (1 uur zeewaterwassing op 50°C en 1½ uur zeewaterwassing op 75°C) uitgespaard op de geplande tankreinigingsprocedure, zonder dat de efficiëntie van de reiniging eronder te lijden had. Deze uitgespaarde 2,5 uur vormen het equivalent aan een

vermindering van ongeveer 5,9 MT CO₂ en een brandstof besparing van 1181\$.

B) Van Acrylonitril naar MEG '*fibre grade*' schoonmaken

Voor de bevrachter stond Acrylonitril op de lijst van 'verboden laatste ladingen' voor het laden van MEG '*fibre grade*'. Bovendien is het standaardprocedure om een '*wall-wash*' test uit te voeren alvorens MEG '*fibre grade*' te laden (Johnson, 2017).

Acrylonitril (ACN) is een vluchtige giftige vloeistof met een prikkelende geur. Het is ontvlambaar. De stof is oplosbaar in water en verdampt snel. Het is een belangrijke basis voor de vervaardiging van plastics.

MEG (Mono Ethylene Glycol) '*fibre grade*' is een belangrijke grondstof voor industriële toepassingen. Een primaire toepassing van MEG is de productie van polyester (PET) harsen, films en vezels. Daarnaast is MEG belangrijk bij de productie van antivriesmiddelen, koelmiddelen en oplosmiddelen (Shell, 2020). Het is een geurloze, kleurloze, zoet smakende, viskeuze vloeistof. MEG is een zuivere, gevoelige lading. De volgende kwaliteitsparameters zijn essentieel: water, ultraviolet transmissie (UVT) en chloride. MEG is hygroscopisch, d.w.z. dat het gemakkelijk water uit de atmosfeer zal absorberen. De ongewenste aanwezigheid van aromatische koolwaterstofsoorten (benzeen, toluen, xyleen, enz.) heeft een aanzienlijk nadelig effect op de UVT-parameter (De Jager, 2016).

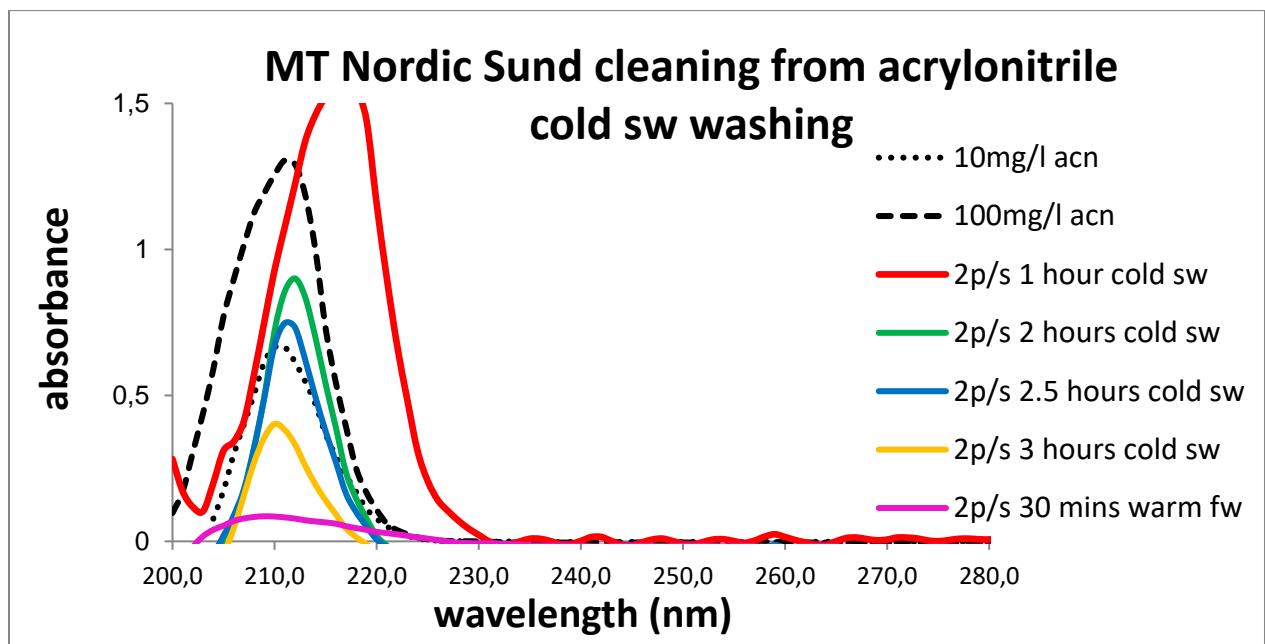
De bevrachter had een langdurige relatie met de eigenaar van het schip en accepteerde het schip voor het laden van de MEG '*fibre grade*', onder de volledige verantwoordelijkheid van de eigenaar en zonder dat er een '*wall-wash*' test werd uitgevoerd. De lading zou worden gestuwd in twee roestvrijstalen ladingtanks, COT 2P/S (Johnson, 2017).

Miracle beveelt eenvoudigweg aan bij het overschakelen van ACN naar MEG om 40 tot 60 minuten te wassen met zeewater op omgevingstemperatuur en vervolgens de tank te stomen.

Beide tanks werden gelijktijdig gereinigd en het waswater werd bemonsterd aan de 'cross-over' klep op nummer 2 manifold.

Figuur 20 laat heel duidelijk zien dat 40 tot 60 minuten wassen met zeewater op omgevingstemperatuur niet voldoende was om alle vorige lading te verwijderen. Het schoonmaken duurde 3 uur, totdat de concentratie acrylonitril in het water tot onder de 10 ppm was gezakt. Op dat moment werden de tanks nog eens 30 minuten lang gewassen met zoet water van 60°C (roze grafiek), waardoor de ACN concentratie in het water daalde tot ongeveer 1 ppm (Johnson, 2017).

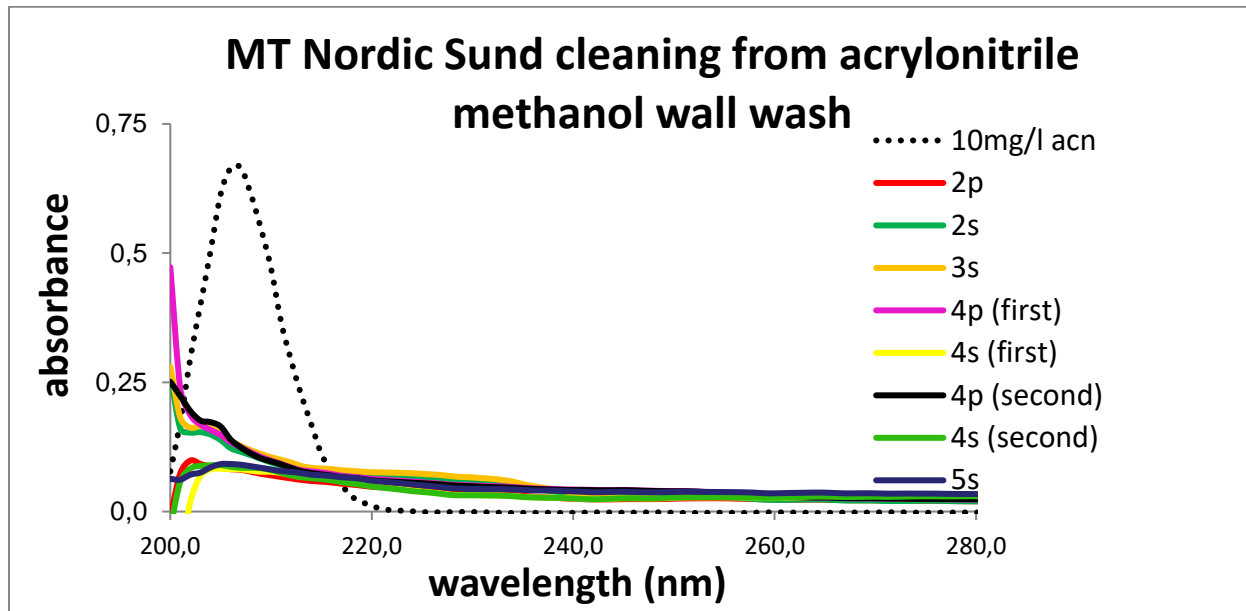
Aangezien het normaal standaardprocedure is om een wall-wash test uit te voeren alvorens MEG 'fibre grade' te laden, voerde het schip zelf ook een 'wall-wash' test uit in beide ladingtanks. Beide monsters werden geanalyseerd op dezelfde manier als de waswatermonsters, om specifiek te zoeken naar de aanwezigheid van acrylonitril (Johnson, 2017).



Figuur 20 UV-vingerafdruk van Acrylonitril

Bron: Bewerkt van Essberger (2017)

Uit Figuur 21 blijkt duidelijk dat er geen acrylonitril op het oppervlak van de schotten aanwezig was. Nordic Sund laadde en loste zonder problemen de MEG 'fibre grade' lading (Johnson, 2017).



Figuur 21 UV-vingerafdruk van Acrylonitril in een 'Wall-wash'

Bron: Bewerkt van Essberger (2017)

5.3.2 Conclusie

Als de bemanning weet dat hun ladingtanks en -lijnen volledig vrij zijn van de vorige lading dankzij een doelgerichte en nauwkeurige analyse van hun waswater, en als erkend en geaccepteerd wordt dat een 'wall-wash' test niet alleen tekortkomingen vertoont, maar ook niet garandeert dat het aangewezen schip geschikt is om te laden, is het duidelijk dat het niet langer essentieel is om een 'wall-wash' test in de haven te ondergaan alvorens een lading te laden (Johnson, 2017).

Met dit in het achterhoofd is het voor een schip dus absoluut haalbaar volledig laadklaar in de laadhaven aan te komen: de ladingtanks volledig schoon en droog en geïnerteerd met stikstof, mits het schip is uitgerust met een stikstofgenerator (Johnson, 2017).

Waswateranalyse heeft de volgende voordelen:

- Verhoogde veiligheid: Tanks moeten minder bezocht worden door bemanningsleden ('*wall-wash*') en surveyors. Tanks zijn '*Enclosed Spaces*', ze betreden is niet zonder risico (Johnson, 2017).
- Milieu: vaak heeft men de neiging om veel te lang te schoonmaken, zeker als een product niet goed gekend is. Dankzij de analyse van waswater kan men dit voorkomen. Sneller klaar betekent, minder brandstof verbruik en minder uitstoot van schadelijke uitlaatgassen (Johnson, 2017).
- Geoptimaliseerd verbruik van reinigingschemicaliën. Een UV-spoor van een waswater monster toont duidelijk aan wanneer men van reinigingsmethode moet veranderen. Zo voorkomt men het onnodig gebruik van dure reinigingschemicaliën (INTERTANKO, 2017).
- Efficiënter werken: voorheen wanneer men dacht dat een tank schoon was moest men eerst deze tank enkele uren ventileren alvorens men een '*wall-wash*' kon nemen om na te gaan of een tank voldoende schoon was om een bepaalde lading te laden. Was de tank niet schoon genoeg, moest alles (hulpmotoren, ketel) terug opgestart worden en moesten bepaalde personen (pompman, matrozen en machinist van wacht) terug opgetrommeld worden om terug te beginnen schoonmaken.
- Schepen uitgerust met een stikstofgenerator welke genomineerd zijn om een brandbare chemische lading te laden, kunnen alle ladingtanks op zee reeds inert maken, ongeacht of dit verplicht is of niet, wat uiteindelijk de veiligheid van de laadoperatie voor zowel het schip als de terminal aanzienlijk vergroot (Johnson, 2017).
- Schepen gaan aanzienlijk hun tijd langs de terminal kunnen reduceren. Een schip zal afmeren, aansluiten en direct kunnen laden. Tijd welke verloren gaat aan tankinspecties, '*wall-wash*' analyses en het inerten van ladingtanks kan vermeden worden (INTERTANKO, 2017).
- Veel betere logistiek voor de ladingsleveranciers. Wanneer een schip een ETA (*Estimated Time of Arrival*) geeft voor de laadhaven, weten de

verladings/bevrachters dat het schip klaar is voor de lading. Er is geen risico meer dat de ladingtanks eens langs zij worden afgekeurd, waardoor er 'dode tijd' ontstaat. De ladingtanks moeten niet opnieuw worden geïnspecteerd en/of handmatig worden gereinigd vooraleer een herinspectie plaatsvindt. Terminal operatoren kunnen dus efficiënter gebruik maken van hun laadsteigers en op jaarbasis meer schepen verwerken en zullen minder claims krijgen van schepen die klaar zijn om te laden of te lossen, maar wachten op een vrije steiger (Essberger, 2017).

- Er zijn ook mogelijkheden om bevrachters positief te beïnvloeden in termen van eerdere vrachtgeschiedenis. Eigenaars kunnen met behulp van waswateranalyse bevrachters overhalen om toch bepaalde ladingen te laten laden ondanks voorafgaande ladingen welke op de verboden 'laatste ladinglijst' staan (Johnson, 2017).

Door deze voordelen beginnen meer rederijen hun schepen uit te rusten met een spectrometer om waswateranalyse uit te voeren. Met als officiële redenen: meer veiligheid, minder betreden van ladingtanks door zowel de bemanning als de surveyors en meer bescherming van het milieu door een kortere reiniging en minder brandstof verbruik (Essberger, 2018).

Afgezien van deze redenen, is de belangrijkste reden voor het uitvoeren van waswateranalyse dat de klanten het willen en zij erop willen vertrouwen. De reden hiervoor is heel eenvoudig: het schip voert een goedgekeurde analyse uit waaruit blijkt dat de bevrachter alle maatregelen heeft genomen om ervoor te zorgen dat zijn klanten aan het eind een kwaliteitsproduct ontvangen. Simpel gezegd, het is een kwestie van de juiste zorg om verzekeringstechnische en juridische problemen te voorkomen. Door het uitvoeren van een waswateranalyse volgens de industriestandaard laat u zien dat de tank in alle opzichten klaar is om de lading te ontvangen zonder schade aan de kwaliteit van het product (Essberger, 2018).

5.4 L&I Wave II spectrometer

5.4.1 Inleiding

Verschillende reders maken vandaag de dag gebruik van de L&I Wave II spectrometer (Figuur 22). Dit model heeft de volgende voordelen (Schimmel, 2019):

- Relatief goedkoop - geen operationele kosten.
- Snelle analyse reactie.
- Identificeert specifieke groepen van verontreinigende stoffen, met inbegrip van de concentratie.
- Identificeert contaminanten die momenteel onzichtbaar zijn voor het menselijk oog.
- Identificeert of de tanks klaar zijn om geladen te worden of dat er extra reiniging nodig is.

Deze spectrometer is uitgerust met verschillende programma's. Wat de gebruiker in staat stelt het toestel te gebruiken bij waswater analyse als bij traditionele wall-wash testen zoals daar zijn (Essberger, 2016):

- Chlorides in methanol of water van 0.1 – 10.0 ppm.
- PT (Permanganate time) Test volgens ASTM D 1363.
- APHA-kleur in overeenstemming met ASTM D 1209.
- Koolwaterstoffen (Water immiscibiliteit) volgens ASTM D 1722.



Figuur 22 L&I Wave II spectrometer

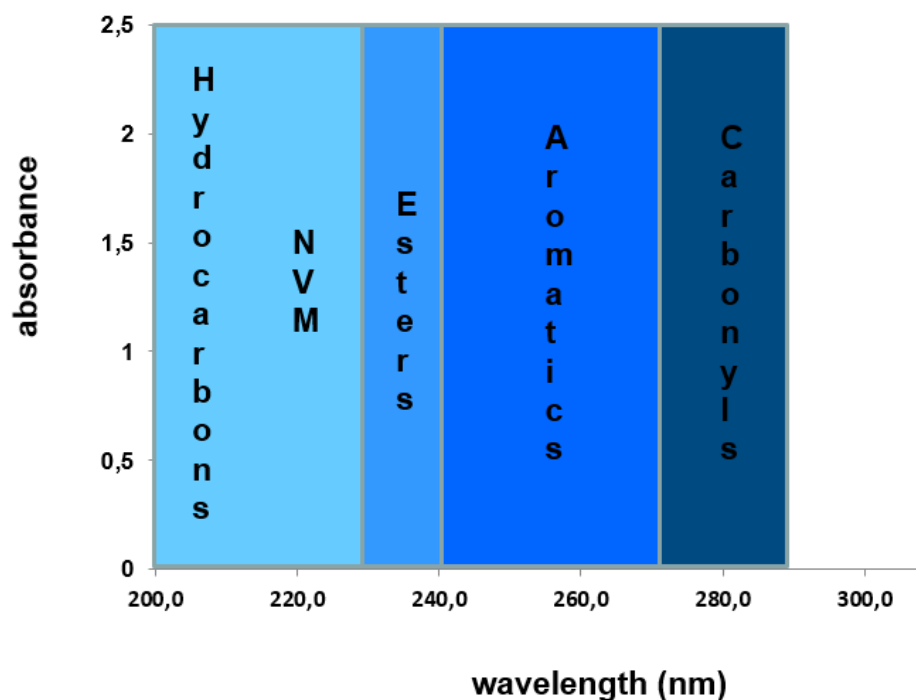
Bron: Bewerkt van L&I Maritime (2020)

5.4.2 Welke chemicaliën kan de spectrometer detecteren?

Elk chemisch product absorbeert een verschillende hoeveelheid UV licht, waardoor ieder product zijn eigen unieke UV-vingerafdruk heeft. Dit maakt het mogelijk om een databank van gestandaardiseerde UV-grafieken voor bepaalde chemische producten en hun concentratie aan boord te plaatsen. Deze UV-grafieken kunnen dan tijdens het schoonmaken door de bemanning als referentie gebruikt worden (Schimmel, 2019).

Een UV-curve geeft de operator de aanwezigheid weer van bepaalde chemische groepen (Figuur 23):

- Hydrocarbons en NVM: Koolwaterstoffen en niet-vluchtige materie
- Esters
- Aromatics: Aromaten
- Carbonyls: Carbonylen



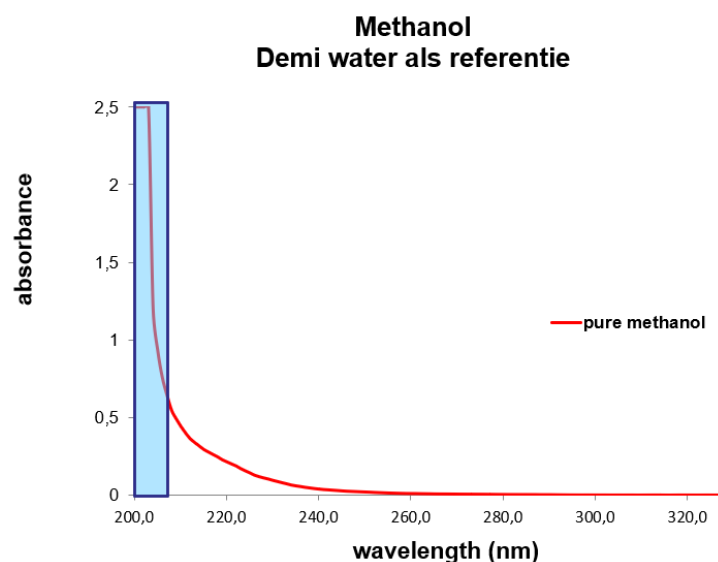
Figuur 23 Overzicht van de identificeerbare chemische groepen

Bron: Bewerkt van Essberger (2017)

In één testmonster kan meer dan één chemische groep worden geïdentificeerd, waardoor de operator kan bepalen of de reiniging succesvol was en vooral of er meer reiniging nodig is om aan een bepaalde norm te voldoen. Het is dus bij aanvang van het schoonmaken belangrijk dat men de exacte chemische groepsspecificatie van de lading kent, zodat men tijdens het schoonmaken de juiste UV-curven gebruikt als referentie. Aan boord is normaal een databank aanwezig met verschillende UV-curven. Elke UV-curve bestaat gewoonlijk uit 2 of 3 verschillende grafieken die overeenkomen met verschillende concentraties. Aan de hand hiervan kan de operator een idee krijgen van de concentratie die nog aanwezig is in zijn testmonster (Schimmel, 2019).

Koolwaterstoffen

Koolwaterstoffen worden gemeten bij een golflengte van 200nm-240nm. Hoe breder de piek, hoe langer de koolwaterstofketen. Methanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$), welke slechts één koolstof heeft, vertoont de kleinste piek. Smeermiddelen, minerale oliën en plantaardige oliën welke zeer lange koolwaterstofketens hebben kunnen zeer brede pieken produceren. De piekbreedte/hoogte is gerelateerd aan de concentratie (Essberger, 2017).



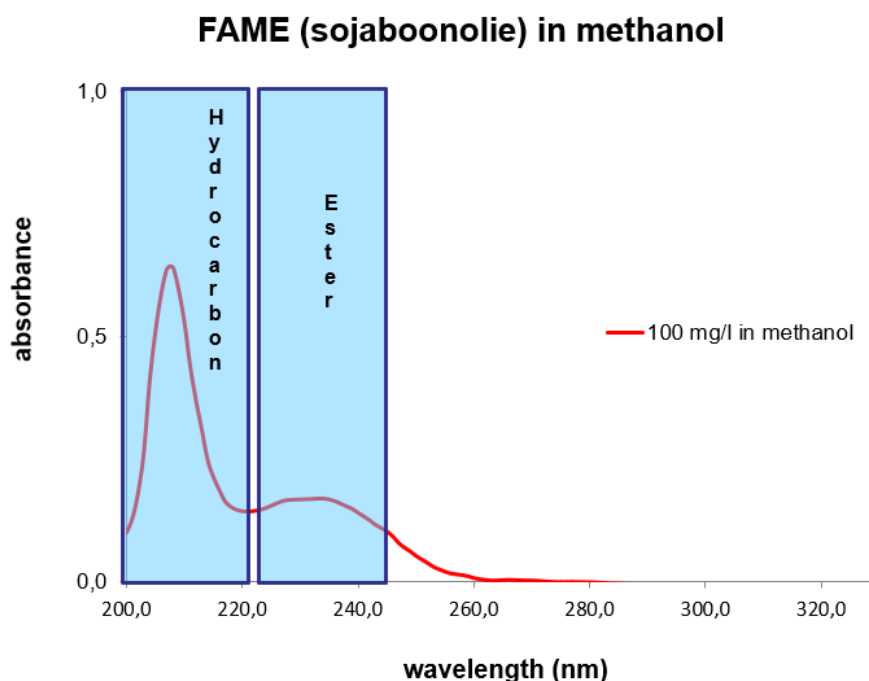
Figuur 24 UV-vingerafdruk van methanol

Bron: Bewerkt van Essberger (2017)

Doordat methanol maar één koolstof heeft is zijn UV-vingerafdruk betrekkelijk onbeduidend. Dit helpt ons om de aanwezigheid van verontreinigingen in methanol wall-wash monsters te identificeren, omdat er zeer weinig UV-interferentie van de methanol zelf is (L&I Maritime, 2018). Figuur 24 verteld ons dat er tussen 200 en 210nm een bepaalde UV-activiteit is die alleen betrekking kan hebben op: de CH₃ groep en de OH groep van methanol. Als we een methanol 'wall-wash' monster op dezelfde manier analyseren en we de typische 'gladde' methanol curve krijgen, kunnen we zeggen dat het monster van de 'wall-wash' zuivere methanol is. En dus bijgevolg de ladingtank schoon is om te laden (L&I Maritime, 2018).

Esters

Esters worden gemeten bij een golflengte van 230nm-240nm (Essberger, 2017). Meest voorkomende is FAME, Fatty Acid Methyl Ester. In Figuur 25 zijn 2 pieken waar te nemen, namelijk die van de koolwaterstoffen en die van de esters.

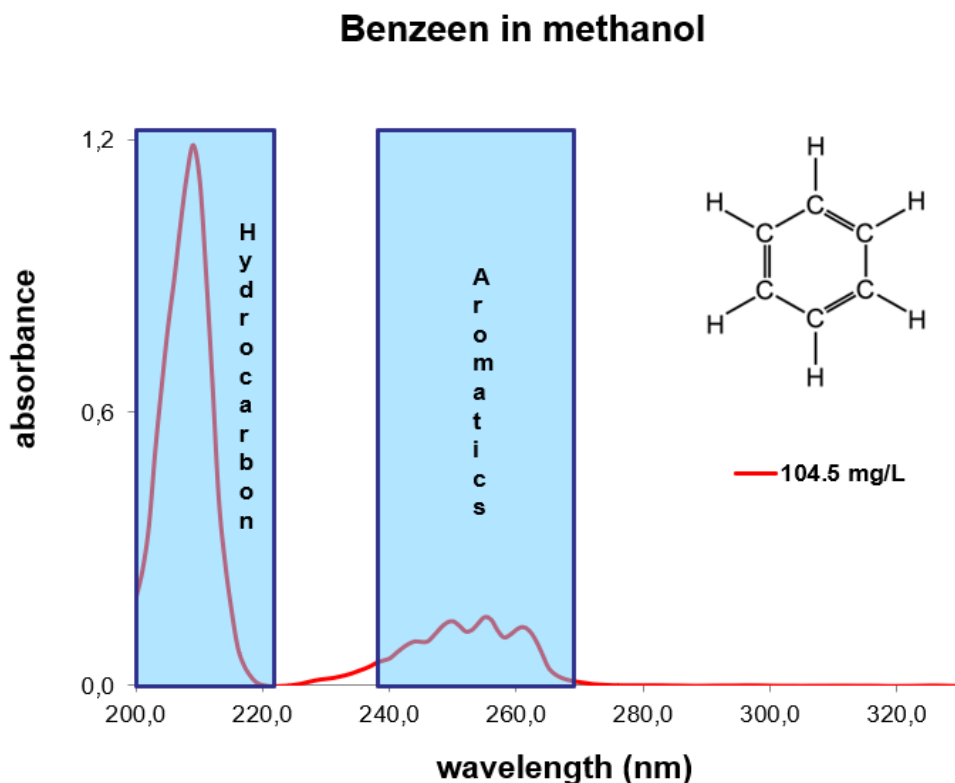


Figuur 25 UV-vingerafdruk van FAME in methanol

Bron: Bewerkt van Essberger (2017)

Aromaten

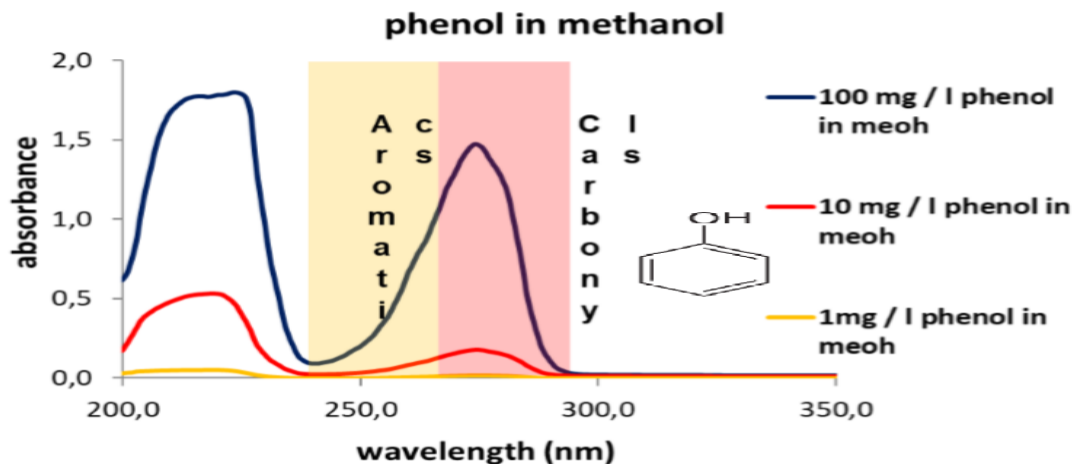
Aromaten zijn zeer toxisch en hebben een pertinente geur die een negatieve invloed kan hebben op de te laden lading. Hierdoor willen de meeste bevrachters dat de tanks van het schip aromatisch vrij zijn. Aromaten worden gemeten bij een golflengte van 240nm-270nm. Aromaten zijn koolwaterstoffen met een gesloten koolstofatoomketen (cyclisch), zoals benzeen (C_6H_6) welke de eenvoudigste aromatische verbinding is (Figuur 26). Wat we zien zijn twee gebieden met een zeer sterke activiteit, namelijk tussen 200 en 220nm en tussen 240 en 260nm. De activiteit tussen 200 en 220nm houdt rechtstreeks verband met het feit dat benzeen een zuiver koolwaterstof is. De activiteit tussen 240 en 260nm houdt rechtstreeks verband met de aanwezigheid van de benzeenring. Binnen deze regio zien we ook drie afzonderlijke pieken en dit is alleen zichtbaar bij zuivere benzeen (Schimmel, 2019).



Figuur 26 UV-vingerafdruk van benzeen in methanol

Bron: Bewerkt van Essberger (2017)

Zuivere aromatische producten zullen een piek hebben tussen deze golflengten, maar de activiteit kan worden verplaatst tot 280nm. Een typisch voorbeeld hiervan is fenol, dat aromatisch is, maar de aromatische activiteit wordt verplaatst als gevolg van de OH-groep op het fenol (Figuur 27) (Schimmel, 2019).

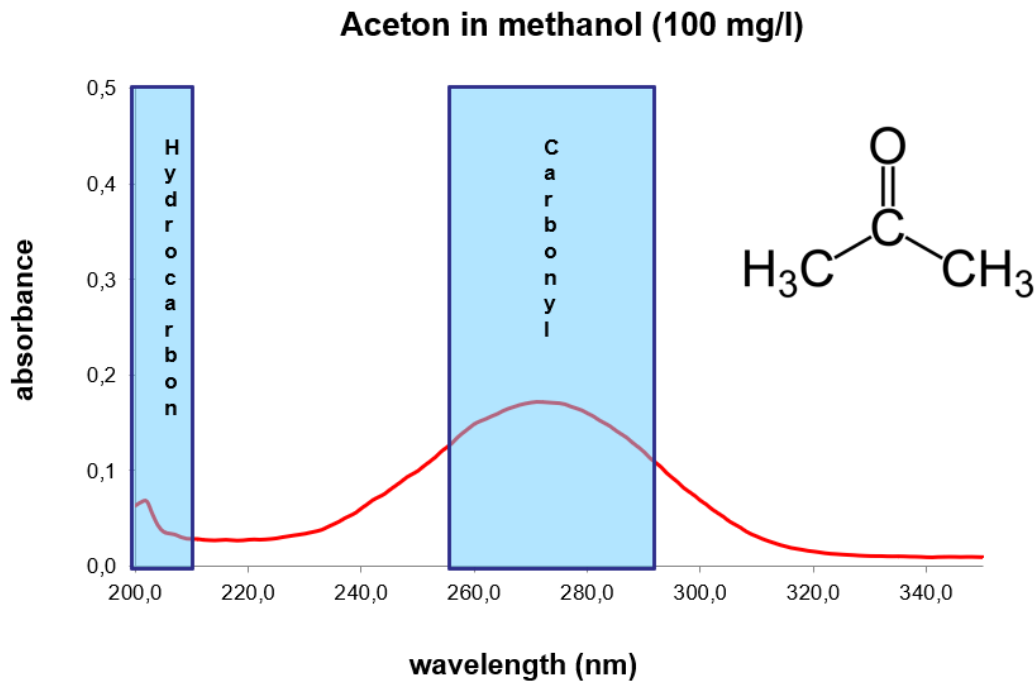


Figuur 27 UV-vingerafdruk van fenol in methanol

Bron: Bewerkt van Schimmel (2019)

Carbonylen

Een carbonylgroep (C=O) is een functionele groep die bestaat uit een koolstofatoom dat met een dubbele binding covalent gebonden is aan een zuurstofatoom. Het koolstofatoom uit de carbonylgroep zit met twee enkelvoudige bindingen verbonden aan de rest van het molecuul. Indien de carbonylgroep is geplaatst tussen een waterstofatoom en een koolstofatoom, noemt men de combinatie een aldehyde. Als de carbonylgroep is geplaatst tussen twee koolstofatomen spreekt men over een keton (Figuur 28). Een carbonylgroep vertoont UV-activiteit bij ongeveer 275 nm. De piek is niet scherp en kan zich van 260nm-290nm uitspreiden, maar is zeer karakteristiek en gemakkelijk te identificeren (Schimmel, 2019).



Figuur 28 UV-vingerafdruk van aceton in methanol

Bron: Bewerkt van Essberger (2017)

5.4.3 Welke chemicaliën kan de spectrometer niet detecteren?

De volgende stoffen en/of groepen van stoffen zijn niet aantoonbaar met een golfscan (Essberger, 2018):

- Anorganische zuren en alkaliën, bijvoorbeeld natriumhydroxide, kaliumhydroxide, zwavelzuur, fosforzuur, enz. De aanwezigheid van residuen van deze ladingen kan daarentegen wel worden aangetoond met een pH-test. Waarden tussen 6 en 8 wijzen op een aanvaardbare aanwezigheid van eerdere zuren of alkaliën. Waarden <6 of >8 wijzen op een substantiële aanwezigheid van de laatste lading.
- Gechloreerde koolwaterstoffen, bijvoorbeeld ethyleendichloride of tetrachloorkoolstof. Sommige van deze stoffen kunnen wel worden gedetecteerd in een methanol 'wall-wash' maar niet in waswater.
- Cyclohexaan, door de perfecte atoomstructuur zijn de sporen van deze lading niet waarneembaar met een golfscan.

5.5 Procedure om een golfscan uit te voeren

5.5.1 Basisrichtlijnen

Instrument opstarten

Een L&I Wave II werkt zowel op 120 of 240V. Voor het toestel opgestart wordt moet men zeker zijn dat de cel houder leeg is en het verbonden is met een USB kabel met een computer welke voorzien is van het programma PVC. Tijdens het opstarten voert het toestel een reeks zelf-kalibraties uit. Als er zich problemen voordoen tijdens het opstarten, worden deze op de display getoond en wordt de gebruiker geadviseerd hoe deze te verhelpen (L&I Maritime, 2018).

Navigeren door het display

De bediening van het instrument gebeurt via eenvoudige bestands gestuurde menu's. De navigatie door de schermen en methoden gebeurt door de juiste numerieke toetsen en de groene 'accept' of rode 'cancel' toets te gebruiken (Figuur 29) (L&I Maritime, 2018).



Figuur 29 Navigeren door het display

Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

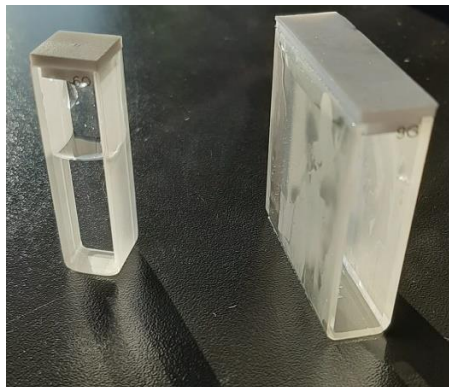
Door op de rode toets te drukken, kan de gebruiker in het menu ook een stap /pagina terug gaan of de huidige bewerking afbreken (L&I Maritime, 2018).

De toets blauwe OA/100%T toets is voor het op nul stellen van het instrument en wordt dus gebruikt bij het meten van het referentie monster (L&I Maritime, 2018).

De groene toets neemt een meting of accepteert de huidige optie (L&I Maritime, 2018).

Monster cellen

Er zijn 2 soorten cellen voorzien (Figuur 30). Een cel heeft de vorm van een rechthoek en heeft een lengte van 40mm. Deze cel uit glas wordt gebruikt bij 'zichtbaar' spectraal werk, d.w.z. testen die bijvoorbeeld uitgevoerd worden op een wall-wash. Voorbeelden hiervan zijn: test op chlorides, kleur en koolwaterstoffen. Deze cel past volledig in de cel houder. De andere cel heeft de vorm van een vierkant met een lengte van 10mm en wordt gebruikt bij 'UV' spectraal werk. Deze cel is gemaakt uit kwarts en bevat 2 overstaande doorzichtige wanden en 2 overstaande troebele wanden. Kwarts is zeer delicaat en moet dus met grote zorgvuldigheid behandeld worden. Wanneer deze cel gebruikt wordt moet de doorzichtige kanten blootgesteld zijn aan het lichtpad en moet de cel geplaatst worden in de rechterkant van de cel houder (L&I Maritime, 2018).

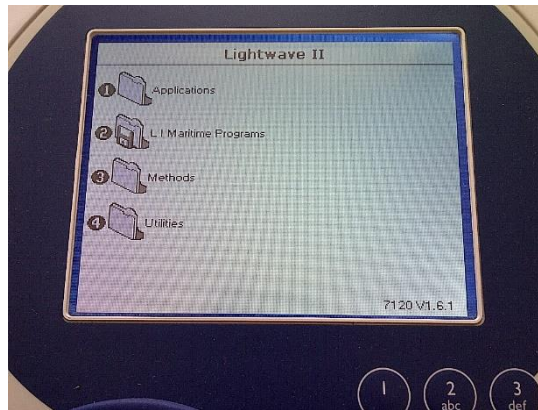


Figuur 30 Monster cel van 10 mm en 40 mm

Bron: eigen werk

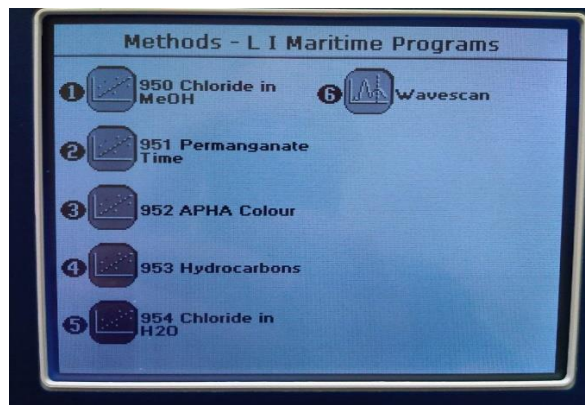
Procedure

- 1) Start het instrument. Na enkele seconden en als alle zelfcontroles worden geaccepteerd, is het instrument gekalibreerd en klaar voor gebruik. Een scherm met vier bestanden wordt weergegeven (Figuur 31) (L&I Maritime, 2018).



Figuur 31 Startscherm L&I Wave II
Bron: Bewerkt van Essberger (2016)

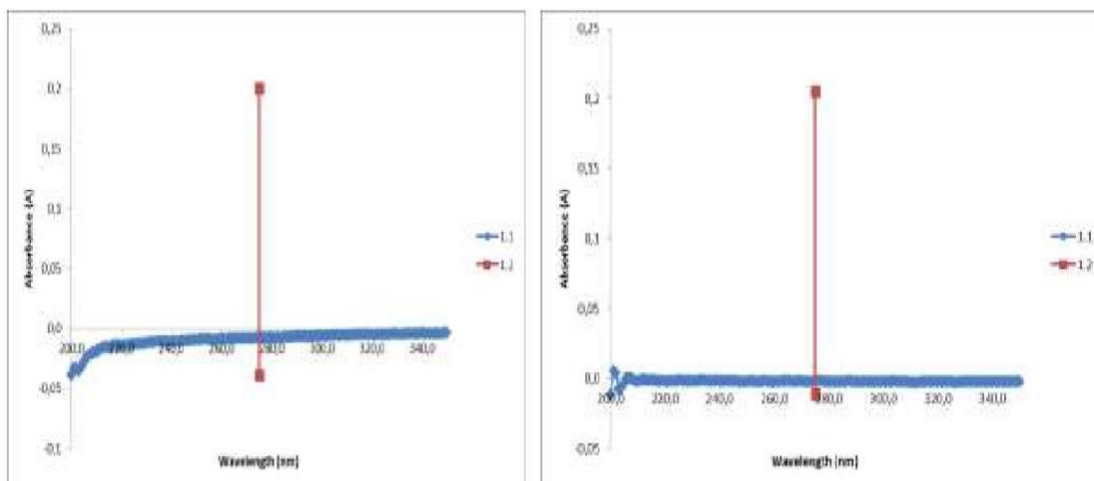
- 2) Druk op knop nummer 2 getiteld "LI Maritieme programma's". Een scherm met zes bestanden wordt weergegeven (Figuur 32). De eerste 5 programma's zijn de testen die uitgevoerd kunnen worden bij het analyseren van een traditionele wall-wash (L&I Maritime, 2018).



Figuur 32 LI Maritieme programma's
Bron: Bewerkt van Essberger (2016)

- 3) Druk op knop nummer 6, getiteld "wavescan". Hierbij worden de instellingen van het toestel als volgt: golflengte 200-350nm en absorptie 0-2,5A (L&I Maritime, 2018).
- 4) Vul de 10mm kwarts cel met het referentie monster. Methanol van laboratoriumkwaliteit voor wall-wash analyse en tankreinigingswater (zoet of zee) voor waswateranalyse. Dit vertegenwoordigt de referentie of blanco monster waarmee alle testmonsters worden vergeleken (L&I Maritime, 2018).
- 5) Druk op de blauwe knop om het instrument op nul te zetten. Een blanco grafiek wordt nu gezien met een golflengte in nm over de 'x'-as van 200 - 350nm en lichtabsorptie of -transmissie van 0 - 2,5A of 0 - 100%T over de 'y'-as (L&I Maritime, 2018).

Druk vervolgens op de groene knop voor een daadwerkelijke analyse op die manier kunt u de nauwkeurigheid van de apparatuur controleren. Een grafiek als deze van figuur 33 zou men moeten verkrijgen (Essberger, 2018).



Figuur 33 UV-vingerafdruk van een referentie monster

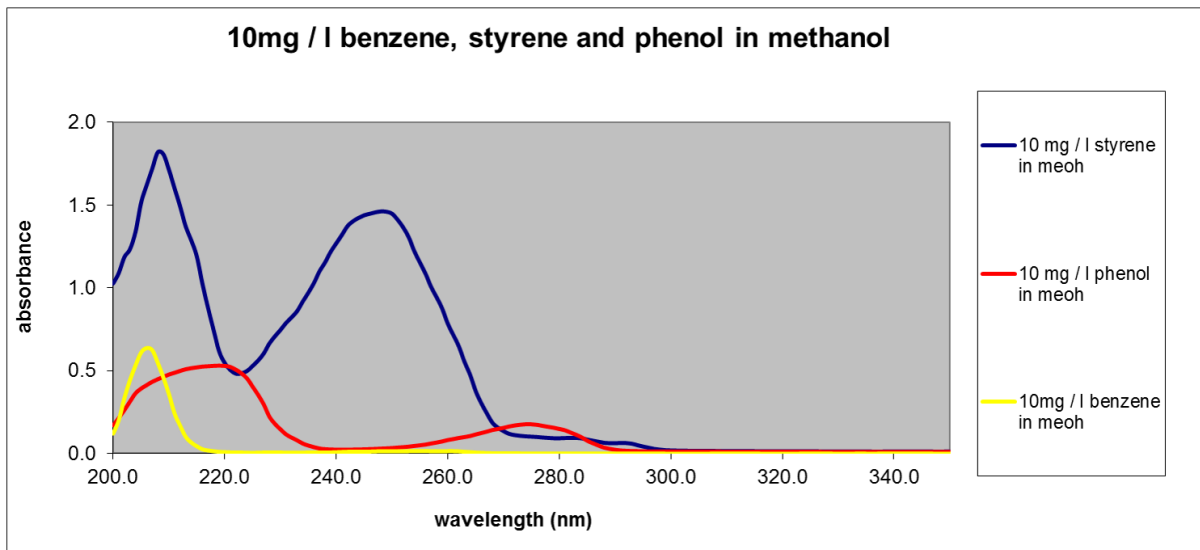
Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

- 6) Verwijder de kwarts cel en gooi het referentie monster weg. Spoel de cel goed uit en zorg ervoor dat de cel van binnen en van buiten goed schoon is (L&I Maritime, 2018).
- 7) Vul de cel met het monster dat u wilt analyseren. Zorg ervoor dat de cel ook aan de buitenkant droog en schoon is en dat er geen luchtbelletjes aanwezig zijn binnenin de vloeistof. Luchtbelletjes kun je laten verdwijnen door met je nagel op de zijkant van de cel te tikken. Voer de scan uit met de groene monster knop. Nadat de scanresultaten op het scherm van de meter verschijnen zou het rapport ook op het PC-scherm zichtbaar moeten zijn (L&I Maritime, 2018).
- 8) Ga verder met de volgende analyse, maar houdt er rekening mee dat een verversing van het referentiemonster (nul monster) nodig kan zijn na een paar metingen. Dit is vooral van toepassing als de laatste kalibratie van het apparaat lang geleden is uitgevoerd (L&I Maritime, 2018) of de samenstelling van het waswater verandert tijdens het schoonmaken. Dit laatste gebeurt voornamelijk wanneer men op een rivier schoonmaakt die onderhevig is aan grote getijdeverschillen, zoals bijvoorbeeld de Elbe.

5.5.2 Interpretatie van de resultaten

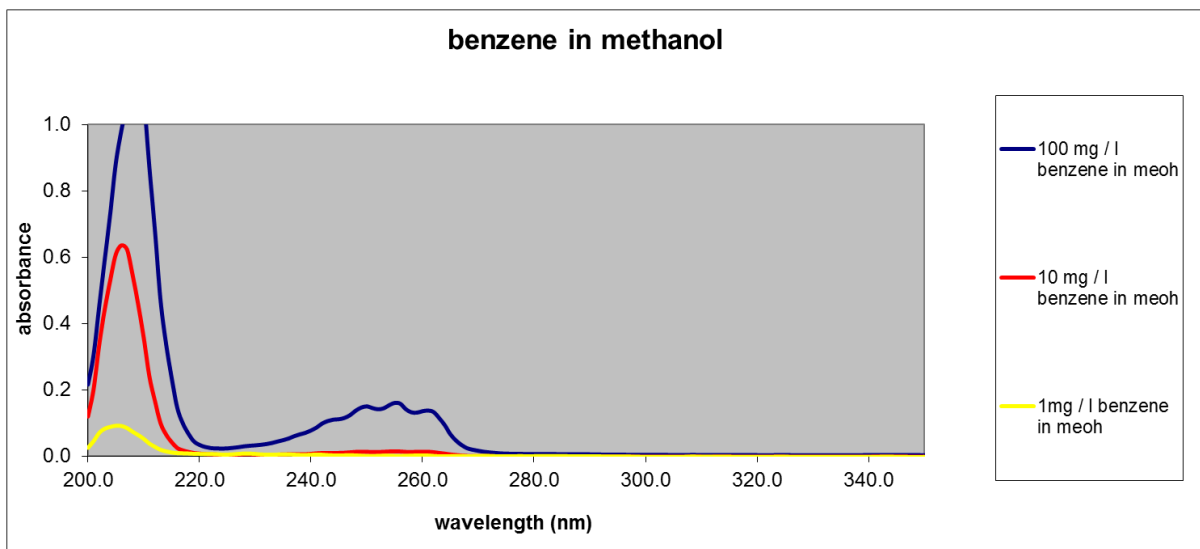
Hoe dichterbij de grafiek zich bij een vlakke lijn bevindt, hoe dichterbij het wall-wash of waswatermonster zich bij het zuivere methanol of schoon water bevindt. Eventuele verontreinigingen in het testmonster worden weergegeven als een afwijking in de vorm van pieken ten opzichte van de vlakke lijn. De positie van de pieken is specifiek voor de aard van de verontreiniging. Figuur 34 toont aan dat dezelfde concentratie aan verschillende verontreinigingen geen dezelfde grafieken oplevert qua piekvang en vorm. Verschillende ladingen hebben verschillende resultaten (L&I Maritime, 2018). Verschillende concentraties van een zelfde verontreiniging geven een verschillende piekvang. Aan de hand van

referentiegrafieken kan men de concentratie van een monster bepalen (Figuur 35).



Figuur 34 UV-vingerafdruk van een zelfde concentratie Styreen, Phenol en Benzeen in methanol

Bron: Bewerkt van Essberger (2016)



Figuur 35 UV-vingerafdruk van verschillende benzeen concentraties in methanol

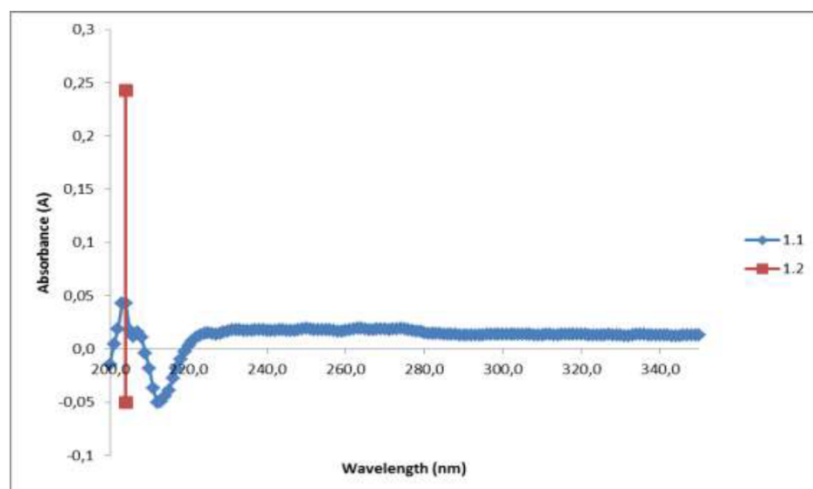
Bron: Bewerkt van Essberger (2016)

5.5.3 Vreemde scan resultaten

Het apparaat zal u niet vertellen wat schoon is en wat niet. Het zal slechts het referentiemonster met het te analyseren monster vergelijken en vertellen hoeveel ze verschillen. In sommige gevallen kunnen echter vreemde scanresultaten leiden tot enige twijfel over de interpretatie van de resultaten en wat dit kan betekenen (Essberger, 2018). Voorbeelden hiervan vindt men in onderstaande grafieken.

a) Een grafiek van een effectief gereinigde tank

In figuur 36 zien we een golfscan van een monster dat werd genomen na een uur heet schoonmaken van fenol. Het monster werd genomen aan een drain ter hoogte van het manifold. Kijken we naar de absorptie waarden dan zien we dat bij 280 nm de typische piek van fenol ontbreken, er is enkel een horizontale lijn te zien van 0,02 A. De tank en de leidingen ervan zijn dus schoon.



Figuur 36 UV-vingerafdruk na 1 uur schoonmaken van fenol

Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

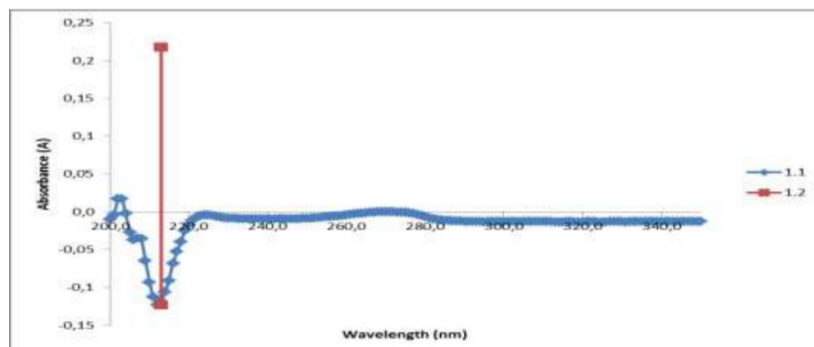
Maar wat stellen de twee kleine pieken van 0,05 tot -0,05 A voor tussen 200 en 220 nm? Dat is de onnauwkeurigheid van het apparaat en/of de deviatie van het referentiemonster (Essberger, 2018). Als men dit resultaat krijgt is het raadzaam om het instrument terug opnieuw op nul stellen met

het referentiemonster. Dit bekomt men door de blauwe OA/100%T toets te gebruiken. Vervolgens kan men dan terug het monster meten.

Een piek onder de nullijn (absorptie met een negatieve waarde), betekent dat het monster dat men analyseert schoner is dan het referentiemonster. Dit kan voorkomen wanneer bijvoorbeeld de drain aan de tankreinigingslijn niet lang genoeg doorgespoeld is na het overschakelen van zeewater naar zoetwater of er nog restanten zijn van een chemisch detergent in de lijn.

b) Apparatuur afwijking

In figuur 37 zien we een golfscan van een monster dat werd genomen wanneer het schoonmaken van fenol klaar was. Het monster werd genomen aan een drain ter hoogte van het manifold. Vanaf 220 nm is de lijn ongeveer nul, er is dus geen aantoonbare vervuiling aanwezig.



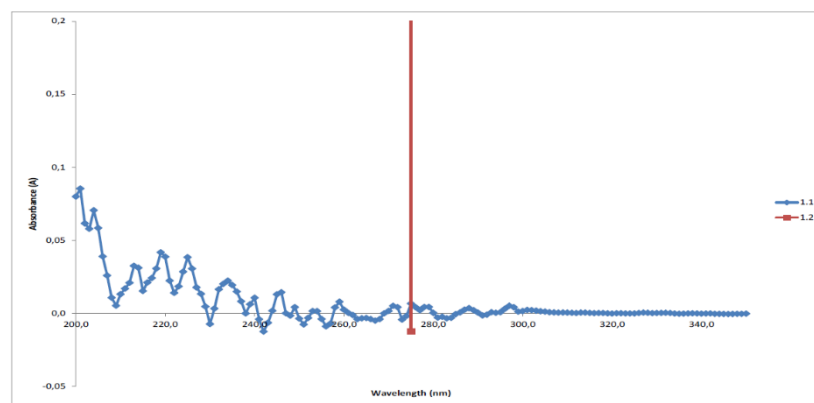
Figuur 37 UV-vingerafdruk na het schoonmaken van fenol

Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

Maar wat stelt de negatieve piek van 0,12 A voor bij 210 nm? De nauwkeurigheid van het apparaat. Of beter gezegd, het gebrek daaraan. Ook hier is het raadzaam om het instrument terug opnieuw op nul stellen met het referentiemonster en vervolgens kan men dan terug het monster meten. In de meeste gevallen zal het apparaat zijn nauwkeurigheid terugkrijgen en een meer rechte lijn dicht bij de waarde van de nul-absorptie tonen (Essberger, 2018).

c) Gebruik van de verkeerde cel

De spectrofotometer wordt geleverd met twee soorten cellen - de rechthoekige 40 mm glas cel en de vierkante 10 mm kwarts cel. Alleen de 10 mm cel mag gebruikt worden voor UV-golfscans. Als de 40 mm glas cel wordt gebruikt voor een UV-scan krijgt men een resultaat zoals in figuur 38 weergegeven. Als referentiemonster werd zuivere methanol gebruikt en dezelfde zuivere methanol werd als te onderzoeken monster gebruikt. Wanneer men de verkeerde cel gebruikt bij het maken van een UV-scan, zal iedere keer de verkregen grafiek heel anders zijn. Daarom is het gebruik van de verkeerde cel niet gemakkelijk te identificeren aan de hand van een grafiek alleen (Essberger, 2018).

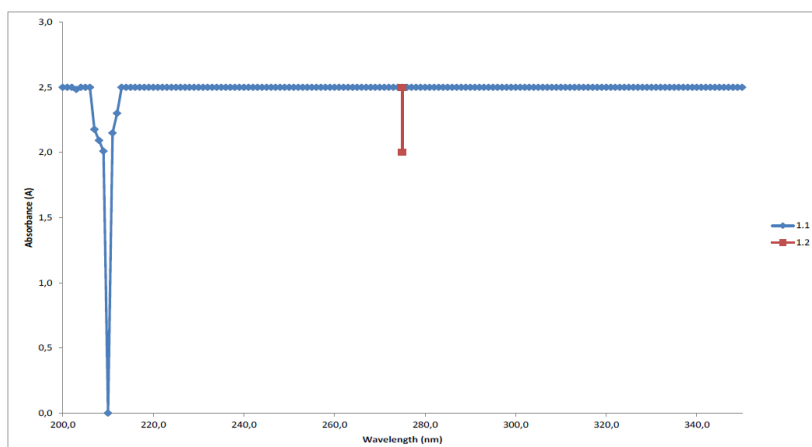


Figuur 38 UV-vingerafdruk van zuivere methanol van een 40 mm cel

Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

d) Verkeerde plaatsing van de 10 mm monstercel

Een 10 mm monstercel heeft twee transparante wanden en twee troebele wanden. Als het men de cel verkeerd plaatst in het toestel, dat wil zeggen met het licht dat niet door de transparante wanden gaat, maar door de troebele, krijgt men het resultaat afgebeeld in figuur 39. Als referentiemonster werd methanol gebruikt en de zelfde methanol werd onderzocht (Essberger, 2018).

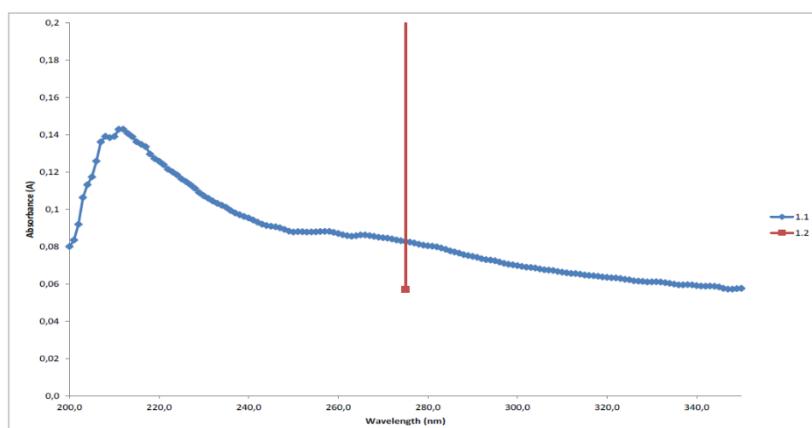


Figuur 39 UV-vingerafdruk van zuivere methanol van een monstercel dat verkeerd geplaatst werd

Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

e) Vingerafdruk op de 10 mm monstercel

Figuur 40 toont een scan van zuivere methanol waarvan de wanden van de monstercel zijn bevuild met vingerafdrukken. Dit werd gedaan onder laboratoriumcondities met schone handen. indien dit gedaan zou zijn onder andere condities met vuilere of zweterige handpalmen zou het resultaat meer uitgesproken zijn (Essberger, 2018).

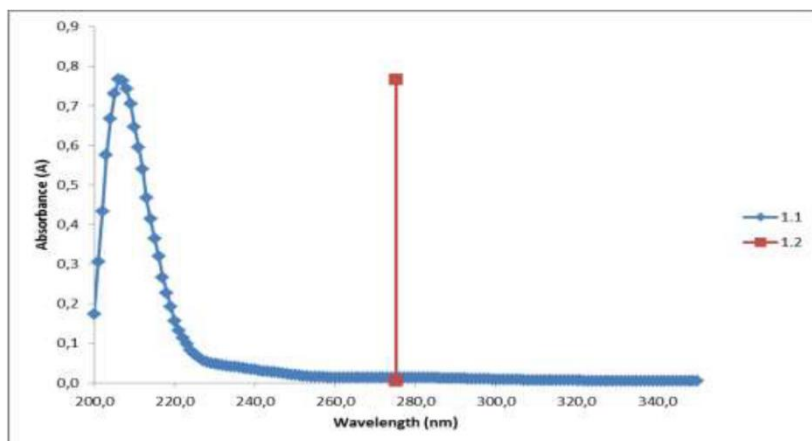


Figuur 40 UV-vingerafdruk van zuivere methanol van een monstercel dat bevuild is aan de buitenkant

Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

f) Monster vervuilt met zweet

Figuur 41 toont een scan van zuivere methanol welke gecontamineerd is met zweet. Referentiemonster bestond uit zuivere methanol. Vervolgens werd de monstercel afgedicht met een vinger die gecontamineerd was met zweet en een paar keer geroteerd (Essberger, 2018).

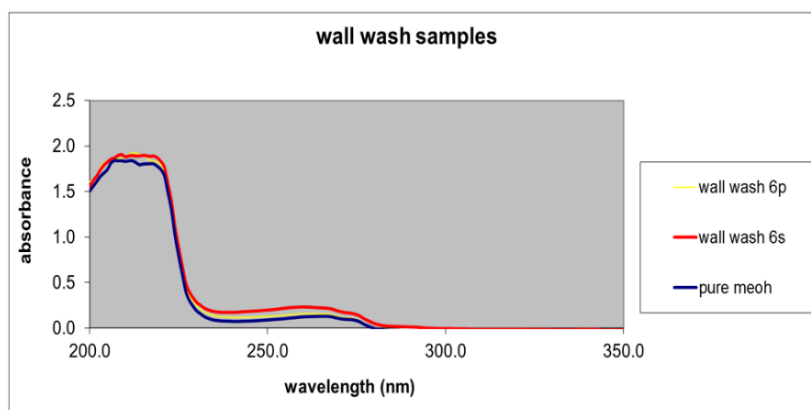


Figuur 41 UV-vingerafdruk van zuivere methanol gecontamineerd met zweet

Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

g) Verkeerde referentiemonster

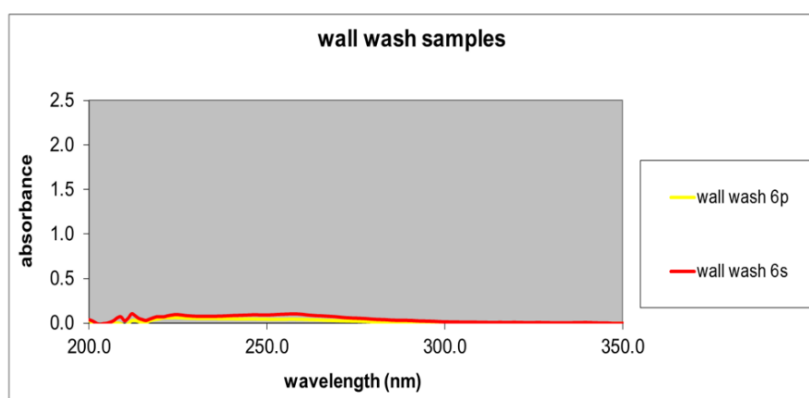
Figuur 42 toont een scan van een wall-wash na het schoonmaken van CT 6P en 6S van benzeen. Als referentie monster werd water gebruikt. We zien voor beide monsters dat er koolwaterstoffen gemeten worden, maar de typische activiteit van de benzeen ring tussen 240 en 260nm ontbreekt. Maken we ook een scan van zuivere methanol (blauwe lijn), dan krijgen we eigenlijk een identieke curve (Essberger, 2016).



Figuur 42 UV-vingerafdruk van een benzeen wall-wash met water als referentiemonster

Bron: Bewerkt van Essberger (2016)

Figuur 43 toont een scan van 6P en 6S met als referentiemonster zuivere methanol. Nu is duidelijk zichtbaar dat beide tanks schoon zijn.



Figuur 43 UV-vingerafdruk van een benzeen wall-wash met methanol als referentiemonster

Bron: Bewerkt van Essberger (2016)

Uit deze voorbeelden kunnen we dus concluderen dat volgende zaken belangrijk zijn:

- Geregeld het toestel opnieuw op nul stellen met het referentiemonster.
- Gebruik het correcte referentiemonster. Vergelijk geen appels met peren. Gebruik voor je referentiemonster altijd het zelfde medium (zeewater, zoetwater, methanol, recirculerende vloeistof, ...) als je te analyseren monster.

- Juiste monstercel gebruiken wanneer men een UV-scan uitvoert en deze correct in het toestel plaatsen.
- Draag latex wegwerp handschoenen wanneer je scans gaat maken.
- Zorg ervoor dat je monstercel proper is binnenin alvorens het op te vullen met een te onderzoeken monster. Gebruik de bijgeleverde dop om de cel af te dichten. Maak de wanden van de monstercel schoon voor dat je deze in het toestel plaatst.

5.6 Waswater analyse in de praktijk

5.6.1 Tank cleaning plan

De kapitein en de 1^{ste} stuurman zijn verantwoordelijk voor de tankreiniging. Alle stadia van de operatie moeten op een veilige manier worden uitgevoerd, overeenkomstig de fysische en chemische kenmerken van elke afzonderlijke chemische stof (Saini, 2019).

Alvorens men kan starten met het reinigen van de ladingtanks moet er een '*Tank cleaning plan*' of 'tankreinigingsplan' opgesteld worden door de 1^{ste} stuurman en goedgekeurd worden door de kapitein. Dit plan moet dan worden uitgelegd tijdens een meeting aan al bemanningsleden die deelnemen tijdens het schoonmaken. Elk deelnemend bemanningslid moet duidelijk begrepen hebben wat de verschillende stappen zijn in het reinigingsproces en zich bewust zijn van zijn of haar verantwoordelijkheden en taken (IMO, 1978). Op zo'n meeting komen volgende zaken aanbod (Saini, 2019):

- Welke tank(s) moet(en) er worden schoongemaakt?
- Welke lading moet er worden schoongemaakt?
- Welke grote risico's zijn er tijdens het schoonmaken? Is de lading ontvlambaarheid, bijtend, reactiviteit of giftig? Kan deze heftig reageren met lucht of water? Zijn de te schoonmaken ladingen compatibel?

- Welke persoonlijke beschermingsmiddelen moeten gebruikt worden tijdens welke fase van het reinigen. Bijvoorbeeld Fenol¹¹ schoonmaken:
 - a) kritische fases: Fases waarbij de kans dat men in contact kan komen met de lading groot zijn. Voorbeelden hiervan zijn: aankoppelen van de Marpol-slang, openen van drains of tank 'trunks'.
 - b) Normale fases: fases waarbij de kans dat men in contact kan komen met de lading klein zijn.

Tabel 4 Persoonlijke beschermingsmiddelen te gebruiken bij het schoonmaken van fenol

Bron: eigen werk

	Kritische fases	Normale fases
Chemicaliënpak	X	X
'chemical mask shield'		X
Chemische handschoenen	X	X
Chemische laarzen	X	X
Perslucht set en 'spray mask'	X	
PEG blusser stand-by op dek	X	X
Persoonlijke gas meter	X	X

¹¹ De gevaren van fenol zijn tweevoudig. Het is zowel corrosief als giftig. Vloeibare fenol kan de huid binnendringen met een efficiëntie die ongeveer gelijk is aan die van inademing. Fenol heeft een verdovend effect en kan ernstige brandwonden veroorzaken die niet onmiddellijk pijnlijk of zichtbaar zijn. Het kan permanent oogletsel en blindheid veroorzaken. Een snelle en onmiddellijke ontsmetting van de huid is van cruciaal belang om de absorptie van fenol tot een minimum te beperken. Verwijder snel besmette kleding en veeg de blootgestelde zones onmiddellijk en herhaaldelijk af met polyethyleenglycol (PEG). De behandeling moet worden voortgezet totdat er geen waarneembare geur van fenol meer aanwezig is. Als PEG niet beschikbaar is, kan men ook water gebruiken zoals een nooddouche. Water zal de fenol oplossen. Belangrijk hierbij is dat men grote hoeveelheden water op een korte tijd toebrengt, zodat de fenol snel oplost (Cornell university, 2010).

- Naar waar moet het reinigingswater moet afgevoerd worden? Gaan de 'slops' in een tank of rechtstreeks overboord via de Marpol-leiding?
- De intervallen voor het meten van explosieve/giftige gassen tijdens het wassen/gasvrij maken van de tank.
- Duur van de reiniging.

Gewoonlijk wordt een '*Tank cleaning plan*' opgesteld gebaseerd op de ervaring die de eerste stuurman heeft met het eerder schoonmaken van het te reinigen product. Meeste stuurmannen bezitten een schoonmaakboekje waarin voor verschillende producten reinigingsmethoden staan vermeld. Deze kennis is een mix van eigen ervaring en doorgegeven kennis. Sommige rederijen zoals Stolt hebben deze informatie verzameld en hebben een eigen databank met reinigingsmethoden opgesteld en over hun vloot verdeeld.

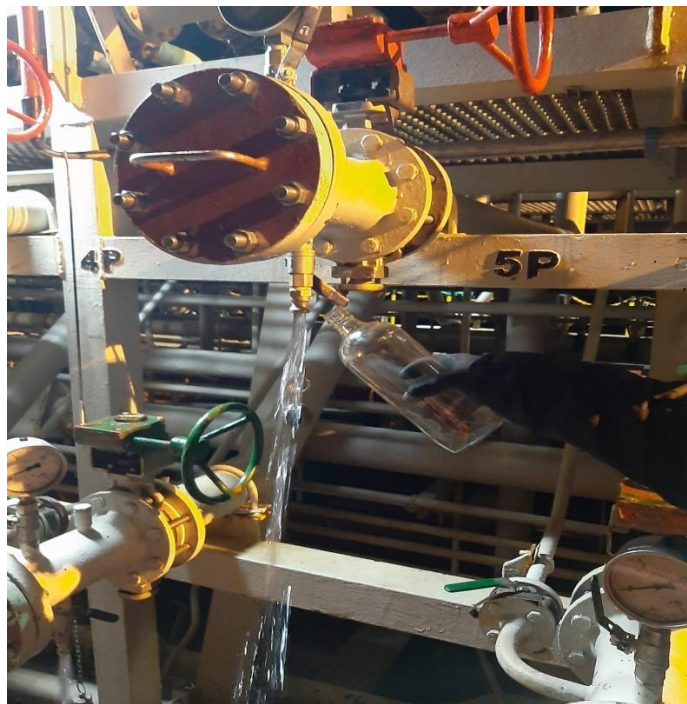
Er bestaan ook software pakketten zoals Miracle en Milbros¹² die tegen betaling aan boord geïnstalleerd kunnen worden. Deze software bevat alle mogelijke informatie omtrent vrachtbehandeling en tankreiniging en zijn een handig hulpmiddel bij het opstellen van een '*Tank cleaning plan*'. Zeker als het te reinigen product onbekend is voor de bemanning. Het enige nadeel aan deze software pakketten is dat ze vaak overdrijven in tijdsduur voor elke stap in het '*Tank cleaning Plan*'. Met als gevolg dat het schoonmaken overdreven lang duurt. Dit heeft een negatieve invloed op de bemanning (vermoeidheid), het milieu en de rendabiliteit van het schip. Door gebruik te maken van waswater analyse kan een aanzienlijke hoeveelheid tijd uitgespaard worden tijdens het schoonmaken.

¹² Milbros biedt de volgend informatie aan: a) Product informatie, b) Cargo en Coating Compatibiliteit, c) Regelgeving en Wettelijke gegevens, d) Tankreiniging en e) Gezondheid en veiligheid (Milbros, 2020). Het grote pluspunt dat Milbros aanbied is dat men als reder continu zelf documenten (schoonmaakplannen, UV-referentiegrafieken, ...) kan toevoegen aan de databank. Na het schoonmaken van een lading kan men zijn ervaringen en opmerkingen makkelijk doorgeven aan de collega's van de vloot. Op die manier kan het schoonmaken op de gehele vloot geoptimaliseerd worden. Wanneer een nieuw product vervoerd wordt, kan de databank van UV-referentiegrafieken direct aangepast worden.

5.6.2 Aandachtpunten tijdens het schoonmaken zelf

De belangrijkste punten zijn de volgende:

- Tijdens het schoonmaken zal men verschillende samples op verschillende tijdstippen moeten nemen om de vooruitgang van het schoonmaken op te volgen. Eén monster dat wordt genomen aan het einde van een gepland reinigingsplan biedt geen ruimte voor het optimaliseren van het tankreinigingsproces (Schimmel, 2019).
- Op het einde, wanneer de tanks schoon en nagespoeld zijn met zoetwater, moet er van iedere tank een monster genomen worden als eventueel bewijs (Figuur 44). Dit monster geeft namelijk de eindtoestand van de tank weer.



Figuur 44 Monsters nemen

Bron: eigen werk

Daarom is het belangrijk om de monsterflessen goed te markeren en te inventariseren (Essberger, 2018). Best gebruikt men hiervoor 500 ml glazen monsterflessen met een schroefdop en worden deze bewaard in een geschikte monsterkast uit het directe zonlicht (Nunez, 2017). Van deze monsters moet ook een UV-vingerafdruk gemaakt worden en deze

moet digitaal opgeslagen worden als bewijs. Bevrachters of surveyors kunnen deze grafieken te allen tijde opvragen.

- Neem het referentiemonster uit de tankreinigingslijn in de buurt van de tankreinigingsmachines van de tank die wordt gereinigd (Figuur 45). Uit een afvoer of een extra vrije aansluiting op de lijn. Op deze manier test men het eigenlijke water dat via de reinigingsmachines in de tank komt. Een referentiemonster in de buurt van de pompkamer nemen bij het reinigen van de tanks 1p/s is niet erg representatief (Essberger, 2018).



Figuur 45 Referentiemonster van de tankreinigingslijn

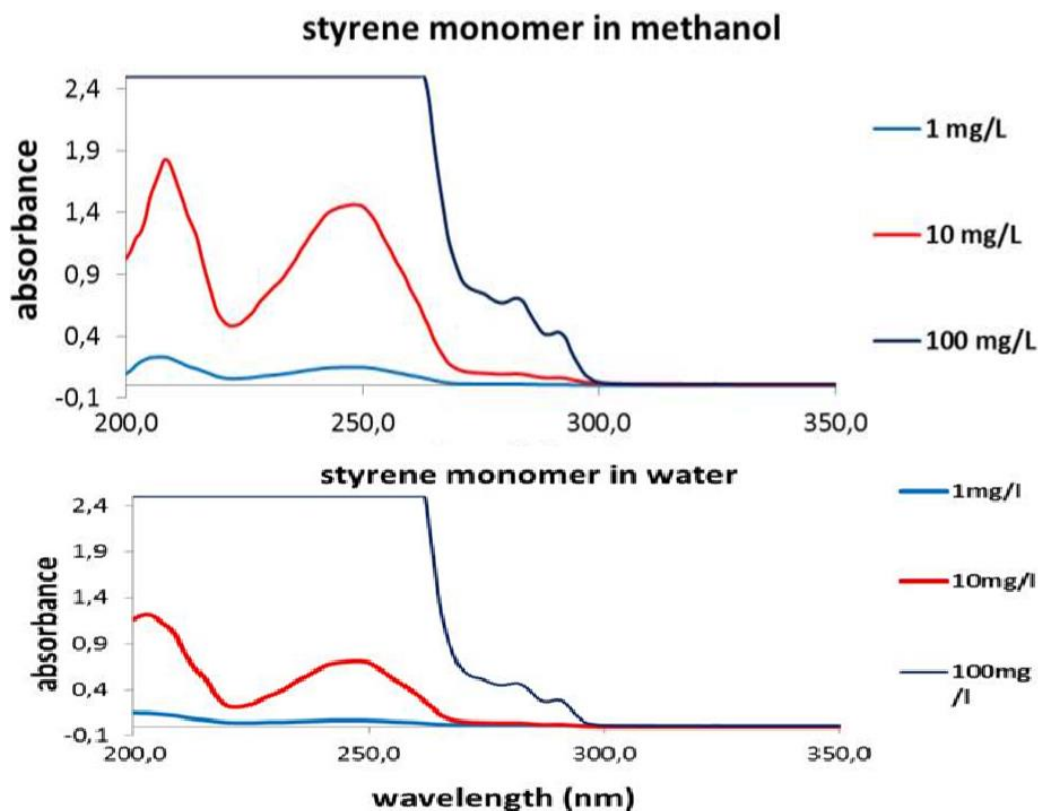
Bron: eigen werk

- Wanneer men waswater analyseert, is het belangrijk om dat te doen tegen het juiste referentiemonster. Als men recirculatie doet met chemicaliën die aan het recirculatiewater zijn toegevoegd, moet het referentiemonster bestaan uit het recirculatiewatermengsel vóór de recirculatie. Als men dit niet doet, kunnen de resultaten misleidend zijn (Schimmel, 2019).
- Neem het geteste monster zo ver mogelijk van de tank. Dus als men bijvoorbeeld tanks 3p/s-4p/s schoonmaakt en het water via de gemeenschappelijke lijn naar de Marpol-leiding afvoert, kan men best

een monster nemen aan een drain vlakbij waar de gemeenschappelijke lijn verbonden is met de Marpol-slang. Door daar een monster te nemen controleert men ook of de gemeenschappelijke lijn schoon is (Essberger, 2018).

5.6.3 Hoe golfscans gebruiken tijdens het schoonmaken?

Er zijn meestal 2 sets van UV-referentiegrafieken aan boord. Een set die gebruikt moet worden bij 'wall-wash' analyse en een andere bij waswater analyse. De 'wall-wash' set toont de verontreinigingen in methanol en de waswater set toont de verontreiniging in water. De verontreiniging in methanol en in water zal een gelijkaardige curve vertonen, maar de waarden zelf zullen verschillend zijn (Figuur 46).



Figuur 46 UV-vingerafdruk van styreen in methanol en water

Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

Verschillende concentraties zullen uiteraard verschillende krommen creëren en de veranderingen zullen niet lineair zijn. Niettemin kunnen de grafieken worden gebruikt als indicatie als de potentiële vervuiler bekend is (Essberger, 2018).

Tijdens het reinigen van een tank is het niet noodzakelijkerwijs van belang om te weten hoe de verontreiniging in de grafiek moet worden weergegeven. Het verkrijgen van een waarde met een significante absorptie is voldoende om ons te vertellen dat de tank nog niet schoon is. Aangezien het water dat door en uit de tank gaat vuiler is dan het water dat uit de zee komt. Dit betekent dat er eenvoudigweg verontreinigingen uit de tanks en leidingen worden opgepikt en dat verdere reiniging noodzakelijk is. Zodra de waarden op de grafieken echter tot een acceptabel niveau zijn gedaald, kan men overwegen om de tankreiniging te stoppen. Zelfs als men niet de tijdspanne heeft bereikt die men gewend is te gebruiken voor deze specifieke reiniging (Essberger, 2018).

5.6.4 Wat zijn aanvaardbare waarden om de reinigingswerkzaamheden te stoppen?

Voor bepaalde bevrachters, zoals DOW, kan tankreiniging worden gestopt wanneer de vervuiling van het waswater onder de 100 ppm van de laatste lading daalt (Nunez, 2017). Voor andere bevrachters ligt deze grens lager en is deze afhankelijk van de mate van reinheid die moet worden bereikt.

In het algemeen kan men stellen als de grafiek de absorptiegraad $\leq 0,1A$ weergeeft, dat de tank schoon is. Als men een waarde meet van $\leq 0,05A$, dan kan de tankreiniging onmiddellijk worden stopgezet. Omdat er ook nog met zoet water nagespoeld moet worden. Als de grafiek waarden $\geq 0,25A$ toont, dan is de tank voor zeer zuivere ladingen zeker niet schoon genoeg. Dit is van toepassing op niet-DOW ladingen, want daar ligt de 100 ppm lijn vaak boven de $0,25A$ (Essberger, 2018).

Golfscans zijn er om objectief aan te tonen of de reiniging bijna voltooid is of dat we nog steeds door moeten gaan. Dit kan zeer nuttig zijn wanneer tijd van essentieel belang is en het dan mogelijk is om de lengte van de tankreiniging te verkorten ten opzichte van de normale lengte op basis van persoonlijke ervaring (Essberger, 2018).

Zodra de grafiek een lijn vertoont die bijna horizontaal is met waarden die dicht bij de nul aanliggen, worden er geen verontreinigingen meer door het water opgepikt. Dit betekent simpelweg dat de reiniging geen effect meer heeft op de tank en betekent dus niet automatisch dat de tank visueel schoon is. Er kunnen verkleuringen en ladingrestanten achterblijven, welke met behulp van chemisch reinigingsmiddelen verwijderd moeten worden (Essberger, 2018).

Bij het reinigen met chemicaliën is dit te zien in de grafiek (zie voorbeeld Van FAME naar Ethylacetaat schoonmaken), die eerst klimt (het oppakken van verontreinigingen) en vervolgens daalt of gelijk blijft. Wanneer de grafiek begint te dalen of gelijk blijft, kunnen we overschakelen naar alleen water voor het verwijderen van de reinigingschemicaliën.

Speciale aandacht moet gegeven worden aan het reinigen van vluchtige ladingen. Dit zijn producten met een dampspanning welke groter is dan 5 mBar bij 20°C. Dergelijke ladingen produceren aanzienlijke hoeveelheden damp tijdens het schoonmaken van tanks. Er is vastgesteld dat deze damp kan bijdragen tot een hoger dan verwachte concentratie van de lading in het laatste waswater monster. Verder onderzoek heeft uitgewezen dat tijdens het reinigen van VAM (Vinyl acetaat monomeer), butylacrylaat, styreen monomeer, propyleenoxide, methanol, ethylalcohol, isopropyl alcohol en MEC (Methyleen chloride), zelfs als het laatste waswatermonster meer dan 100 mg/L (tot een maximum van 250 mg/L) van de vorige lading bevat, er geen restanten van de vorige lading op de schotten of in de ladinglijnen achterblijven nadat de ladingstank veilig is geventileerd en volledig gasvrij is (Nunez, 2017).

5.7 Wat zijn de tekortkomingen van waswater analyse

5.7.1 Probleem van reproductie

Zoals reeds eerder vermeld is een verband tussen een bepaalde stof en de hoeveelheid absorptie bij een bepaalde golflengte. Dit is de zogenaamde molaire extinctiecoëfficiënt. Het mooie van dit natuurkundige verschijnsel is dat het gebruikt kan worden om de stofconcentraties te bepalen. Dit is de reden waarom een UV/VIS-spectrometer zo veel gebruikt wordt voor de analyse van waterige monsters in verschillende industrieën (van Os, 2019).

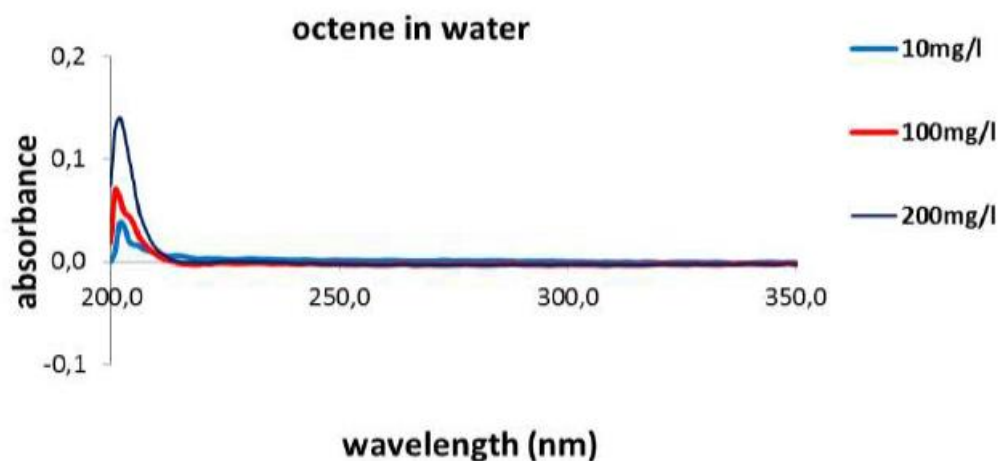
Het feit dat de molaire extinctiecoëfficiënt voor elke stof een fysische constante is, zorgt ervoor dat het UV/VIS-apparaat geen deel uit maakt van de vergelijking. Elk UV/VIS-apparaat moet dus hetzelfde resultaat geven, mits alle andere parameters hetzelfde zijn. Daarom is het belangrijk dat de procedures voor het nemen en behandelen van monsters bekend zijn. Met inbegrip van andere parameters die van invloed kunnen zijn op een meting, zoals de temperatuur en het oplosbare medium (van Os, 2019).

Waswater scans worden vergeleken met een referentiescans, welke in een laboratorium worden gemaakt. Om de scan van een waswater monster correct te kunnen vergelijken met een referentiescan, is het belangrijk dat deze scan volgens de standaardpraktijk van het laboratorium worden uitgevoerd. Zoals uit de fysica blijkt, moet elk UV/VIS-apparaat dus hetzelfde resultaat geven, aangezien alle parameters bekend zijn (van Os, 2019).

Dit vermogen tot reproductie is een van de pijlers van de wetenschappelijke methode en belangrijk voor het beoordelen van waarnemingen. De wetenschappelijke hypothese is verifieerbaar en kan als theorie worden gebruikt totdat het tegendeel is bewezen en geverifieerd (van Os, 2019).

Hier ligt nu de kern van de zaak. Proberen bestaande referentiescans van bepaalde stoffen te dupliceren leverde verschillende resultaten op, waardoor de scans niet konden worden geverifieerd (van Os, 2019).

Een van de problemen is het feit dat er referentiescans bestaan van stoffen die niet of zeer slecht oplosbaar zijn in water. Desalniettemin kunnen referentiescans worden gevonden van niet in water oplosbare stoffen, zoals bijvoorbeeld deze van octeen (Figuur 47), tot 200 ppm, terwijl de maximale oplosbaarheid van octeen bij omgevingstemperatuur minder dan 6 ppm is (van Os, 2019).



Figuur 47 UV-vingerafdruk van octeen in water

Bron: Bewerkt van Essberger (2018)

Wanneer men een stof probeert op te lossen boven deze maximale oplosbaarheidswaarde, heeft deze de neiging om op water te drijven, omdat het soortelijk gewicht ervan lager is dan water, wat resulteert in een oplossing met een maximaal opgeloste stof en waarschijnlijk een onbekende hoeveelheid gedispergeerde of gesuspendeerde stof (van Os, 2019).

Een ander gevonden probleem was dat sommige stoffen een troebel mengsel vormen in water. Het meten van een troebele oplossing is onbetrouwbaar, omdat deze zowel licht absorbeert als ook licht verstrooit, waardoor de troebelheid wordt gemeten in plaats van de absorptie.

Troebelheid is vooral te zien bij plantaardige en minerale oliestoffen en mengsels van producten (van Os, 2019).

5.7.2 Oplosbaarheid

Rekening houdend met bovenstaande opmerkingen moet er een duidelijk onderscheid gemaakt worden tussen twee soorten ladingen en het gebruik van de UV/VIS-spectrometer bij de analyse van waswater (van Os, 2019):

- In water oplosbare stoffen/ladingen.
- Niet of slecht in water oplosbare stoffen/ladingen.

Voor in water oplosbare stoffen kan de analyse van waswater worden gebruikt om te bepalen of een tank schoon is. Door waswater te meten met de UV/VIS-spectrometer, kan men continu het proces monitoren en kan men tijd besparen. Omdat water het medium is en de stof in water oplost, is de tank schoon als de gemeten stof/lading onder een bepaalde waarde ligt. De analyse van het waswater en de UV/VIS-grafieken zouden hiervoor een uitstekend hulpmiddel kunnen zijn. Hoewel het onduidelijk blijft wat de bepaalde acceptatiewaarde van elke stof is (van Os, 2019).

De analyse van waswater van niet in water oplosbare stoffen is minder of niet geschikt om te bepalen of een tank schoon is. Het bepalen van de concentratie van niet-wateroplosbare stoffen/ladingen is niet nauwkeurig mogelijk bij concentraties die hoger zijn dan de maximale oplosbaarheid in water. In de meeste gevallen worden deze soort stoffen niet alleen met water gereinigd en wordt er ook een circulatiereiniging uitgevoerd met een chemisch detergent. In dergelijke gevallen kan de analyse van het waswater helpen om het gebruik van water vóór de circulatiereiniging te verlagen (zie voorbeeld: Van FAME naar Ethylacetaat schoonmaken) (van Os, 2019).

5.7.3 Kritische vragen omtrent waswater analyse

Rond het concept van waswater analyse kan men een aantal kritische vragen formuleren:

- Wat moet de normen zijn omtrent monstervoorbereidingen of beter gezegd het analyseprotocol? En wie moet deze normen vaststellen (van Os, 2019)? Momenteel zijn er enkele bedrijven zoals L&I Maritime en Marine Care die het concept van waswater analyse commercieel aanbieden aan rederijen. Deze bedrijven zorgen voor de levering van de UV/VIS-spectrometer aan boord, organiseren seminars waar bemanningsleden worden opgeleid en voorzien de rederijen en hun schepen van handleidingen en referentiescans. Van samenwerking tussen deze bedrijven is niet echt spraken, wat een universeel analyseprotocol niet ten goede komt.
- Bij welke gemeten concentratie van een waswater monster van een bepaalde stof kan de tankreiniging gestopt worden en de tank als 'schoon' worden beschouwd (van Os, 2019)? Het antwoord hierop hangt af van verschillende factoren:
 - Bevrachters: sommige bevrachters zoals DOW hanteren 100 ppm als maximale aanwezige concentratie. Andere bevrachters willen geen restanten in de monsters waardoor een absorptiegraad $\leq 0,1$ A moet worden verkregen. Reisinstructies van de bevrachters zouden deze waarden moeten vermelden.
 - Welk product moet er geladen worden en wat is de laatste lading? Gaat men een minder 'zuiver' product laden zoals LARD¹³, dan kan de aanwezigheid van restanten van bijvoorbeeld NEXBASE¹⁴ geen kwaad.
 - Dampspanning van de stof: Bij vluchtige stoffen kan men bij hogere gemeten concentraties stoppen en de rest weg ventileren.

¹³ LARD is dierlijk vet afval dat op een hoge temperatuur vervoerd word en kan gebruikt worden om biobrandstoffen en smeermiddelen van te produceren.

¹⁴ NEXBASE is een smeerolie

- Hoe verhoudt de scan zich tot de resultaten van een eventuele '*wall-wash*' analyse (van Os, 2019)? Zelf heb ik nooit meegemaakt dat wanneer de te laden tanks schoon waren volgens waswater analyse deze tanks later afgekeurd werden in de laadhaven na een '*wall-wash*' uitgevoerd door een surveyor.
- Welke juridische waarde hebben waswater scans? Normaal gezien worden de te laden tanks door een surveyor visueel geïnspecteerd en wordt er al dan niet een '*wall-wash*' monster genomen voor analyse. Een surveyor is een neutraal persoon die zowel de belangen van de bevrachter als die van het schip behartigd. Bij waswater analyse worden de monsters genomen door een bemanningslid, welke geen neutraal persoon is. Een monster kan makkelijk verdund worden aan boord, zodat de UV-scan wel voldoet aan de eisen van de bevrachter. Dit is dan ook de 'achilleshiel' van het concept. Daarom laten bevrachters bij aankomst een document als '*Tank cleanliness certificate*' ondertekenen door de kapitein of 1^{ste} stuurman. Zo'n certificaat moet dan in eer en geweten ingevuld worden. Figuur 48 toont een certificaat waar de volgende informatie gegeven moet worden: Welke tank? Wat was de vorige lading? Wat wordt er nu in geladen? Welke methode werd er gebruikt om de tank te keuren? Welke hoeveel of wat werd er gemeten? Welke concentratie chlorides werd er gemeten? Zoals eerder vermeld heeft een '*wall-wash*' geen tot weinig juridische waarde. Als een schip bijvoorbeeld een '*wall-wash*' passeert en vervolgens voldoen de geladen eerste voet(en) niet aan de opgegeven exportspecificaties van de verlader. Dan zijn het de eigenaren van het schip die wettelijk verantwoordelijk zijn voor de verontreinigde lading (Johnson, 2013). Als bij waswater analyse de geladen eerste voet(en) niet aan de opgegeven exportspecificaties van de verlader voldoen, gaan de eigenaren van het schip ook hier wettelijk verantwoordelijk zijn voor de verontreinigde lading.

Tank Cleanliness Certificate

Vessel: _____ Date: _____ Voy. No. _____

Port: _____ Terminal: _____ Cargo No. _____

This is to confirm that prior to the commencement of loading, the following cargo tanks have been cleaned according to procedure using equipment in good condition and under qualified supervision:

*Cargo Tank	Previous Cargo	Cargo Loading	Measuring Device (Draeger, UV, pH, Other)	Reading	Inorganic Chloride (ppm) Max 100ppm

Washing water samples from the following cargo tanks have been specifically tested for previous cargo via the noted detection method. All cargo tanks and associated lines/pumps have been found to be clean and acceptable to receive the noted cargo.

* If tanks and lines were washed separately, they the tank and line should be entered on separate rows.

CHOFF NAME

CHOFF SIGNATURE

Figuur 48 'Tank cleanliness certificate'

Bron: Bewerkt van Nunez (2017)

- Moeten standaard reinigingsprocedures en analysemethoden per stof, beschikbaar en transparant zijn voor iedereen? Een van de drijfveren van waswater analyse is om een veiliger proces voor de bemanning en de surveyors te creëren door middel van het minder betreden van ladingtanks (van Os, 2019). Het overgrote deel van de chemicaliën rederijen heeft het concept van waswater analyse reeds geïntroduceerd op hun vloot. Rederijen zoals J.T. Essberger waren jaren geleden pioniers bij het in gebruik nemen van het concept omwille van verschillende factoren. Een van de belangrijkste factoren was dat het een concurrentieel voordeel gaf. Ze konden aan bevrachters zoals DOW aantonen dat ze schoon waren en zo de tijd langs zij de laadsteiger verkorten. Surveyors moesten niet meer elke tank betreden voor inspectie en schepen uitgerust met een stikstofinstallatie konden hun ladingtanks op zee reeds inert maken. Als een bevrachter moet kiezen

welke reder zijn lading mag vervoeren zijn er verschillende zaken die van belang zoals, laatste lading, CDI/SIRE inspectie resultaten, gevraagde vrachtgeld, ervaringen uit het verleden, enz. Als 2 scheepseigenaars hierop ongeveer evengood scoren kan de tijd die nodig is langsij de laadsteiger doorslaggevend zijn.

Rederijen zijn commerciële bedrijven en zomaar kennis delen met elkaar zal niet snel gebeuren tenzij het door een overkoepelend orgaan opgelegd of aangemoedigd zou worden. Specifiek voor het transport van chemicaliën zou CDI hierin een voortrekkers rol kunnen spelen.

- Welk type tankmateriaal komt in aanmerking voor de toegepaste methode? Coatings hebben de neiging om ladingresiduen vast te houden, wat mogelijk van invloed is op de metingen van het waswater (van Os, 2019). Dow Chemical aanvaard waswater analyse enkel voor schepen die uitgerust zijn met RVS ladingtanks (Nunez, 2017).
- Is er geen alternatief voor een UV/VIS spectrometer? Men zou ook een infrarood spectrometer kunnen gebruiken. Deze kan opgedeeld worden in twee soorten: golflengte dispersieve IR-spectrometers en Fourier transform IR-spectrometers (FTIR). Deze werken met het infrarode deel van het elektromagnetisch spectrum. De wet van Lambert-Beer is ook hier van toepassing. De extinctie is evenredig met de laagdikte en de concentratie van de absorberende stof (Vollebregt & de Loos, 2009). Wanneer een molecuul infraroodstraling absorbeert, trillen zijn chemische bindingen. De bindingen kunnen zich uitrekken, samentrekken en buigen. Moleculen trillen op specifieke frequenties, zodat verschillende moleculen op verschillende frequenties trillen. IR-spectroscopie is een geweldige methode voor de identificatie van verbindingen, vooral voor de identificatie van functionele groepen zoals bijvoorbeeld C=O, N=O, Daarom kunnen we groepsfrequenties gebruiken voor structurele analyse. Groepsfrequenties zijn trillingen die geassocieerd worden met bepaalde functionele groepen. Het is mogelijk om een functionele groep van een molecuul te identificeren door de

trillingsfrequentie op een IR-spectrum te vergelijken met een IR-gegevensbank (Osibanjo, Curtis & Lai, 2019).

IR-spectroscopie heeft ten opzichte van UV/VIS- spectroscopie de volgende voordelen:

- Hoge resolutie: De resolutie van een prisma spectrometer is slechts ongeveer 3 cm^{-1} , maar de resolutie van een infraroodspectrometer is veel hoger. Bijvoorbeeld de resolutie van FTIR spectrometer zou $0,1\text{-}0,005\text{ cm}^{-1}$ kunnen zijn (Osibanjo, Curtis & Lai, 2019).
- Breed scala aan toepassingen: Infraroodspectroscopie kan worden gebruikt om bijna alle organische verbindingen en sommige anorganische verbindingen te analyseren. Het heeft een breed toepassingsgebied in zowel de kwalitatieve analyse als de kwantitatieve analyse. Ook heeft het monster van de Infraroodspectroscopie geen fasebeperkingen. Het kan gas, vloeistof of vaste stof zijn (Osibanjo, Curtis & Lai, 2019).
- Grote hoeveelheid informatie: Infraroodspectra kan ons veel structurele informatie geven, zoals het type verbinding, de functionele groep van de verbinding, enzovoort (Osibanjo, Curtis & Lai, 2019).

IR-spectroscopie heeft ten opzichte van UV/VIS- spectroscopie de volgende nadelen:

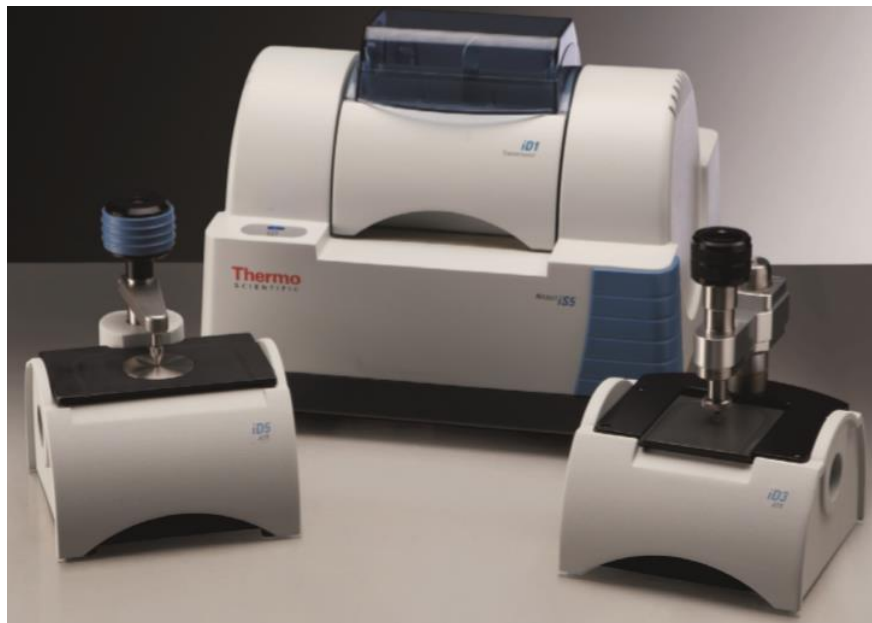
- Monsterbeperking: Sommige oplosmiddelen, bijvoorbeeld water, absorberen dusdanig zelf sterk infrarood dat het erg moeilijk is om spectra van daarin opgeloste stoffen te verkrijgen. Zwakke en matig sterke absorptie van het oplosmiddel kan men compenseren door als referentie een cuvet te gebruiken met alleen het oplosmiddel. Bij FTIR kan het spectrum van het oplosmiddel gebruikt worden als achtergrond. Als de compensatie niet geheel in orde is geeft dit al snel stoorpieken in het spectrum, die men ten

onrechte aan de te meten stof kan toeschrijven. De absorptiespectra van een groot aantal oplosmiddelen zijn bekend. Een oplosmiddel mag niet reageren met de te meten stof en mag het venstermateriaal van de cuvet niet aantasten (Vollebregt & de Loos, 2009).

- Cuvetten: Een belangrijke beperking vormt het feit dat veel gewone constructiematerialen zelf IR-straling absorberen. Monstervaatjes hebben vensters gemaakt van halogeniden van de alkali- en aardalkalimetalen. Deze materialen zijn niet alleen duur maar ook erg kwetsbaar. Ze zijn niet bestand tegen water en waterdamp. Tegenwoordig wordt ook wel gebruikgemaakt van micro poreus polymeer materiaal als wegwerp cuvet (Vollebregt & de Loos, 2009).
- Spectrum complicatie: Het IR-spectrum is zeer gecompliceerd en de interpretatie is afhankelijk van veel ervaring (Osibanjo, Curtis & Lai, 2019).
- Kwantificering: Infraroodspectroscopie werkt goed voor de kwalitatieve analyse van een grote verscheidenheid aan monsters, maar de kwantitatieve analyse kan onder bepaalde omstandigheden, zoals zeer hoge en lage concentraties, beperkt zijn (Osibanjo, Curtis & Lai, 2019).
- Aankoopkost: een UV/VIS spectrometer is goedkoper in aankoop dan een FTIR spectrometer.

Bij FTIR kan water dus niet als oplosmiddel gebruikt worden, waardoor het dus niet geschikt is bij waswater analyse (Vollebregt & de Loos, 2009). Men kan een FTIR spectrometer wel aanpassen tot een ATR-FTIR (Figuur 49) door het te voorzien van een ATR-kristal. ATR staat voor Attenuated Total Reflectance of 'verzwakte totale reflectie'. Dit kristal bestaat vaak uit een materiaal als germanium dat doorzichtig is in een breed gebied van het infrarood en tegelijk een hoge brekingsindex heeft. Op het kristal kan men een druppel of wat korrels van het te onderzoeken

materiaal aanbrengen. De infraroodbundel wordt via de achterzijde het kristal ingeschoten en treedt na totale weerkaatsing ook weer aan deze zijde uit, verzwakt door de absorptie die in het opgebrachte materiaal heeft plaatsgevonden. Op deze manier is het mogelijk spectra te verkrijgen van moleculen in media zoals water, die het infraroodlicht zelf bijzonder sterk absorberen. Voor oplossingen met een lagere concentratie is het ook mogelijk een element te gebruiken waar de bundel meerdere malen een totale reflectie met hetzelfde monster ondergaat. Dit verhoogt de kans op de gewenste absorptie (WikipediaBegrip, 2020).



Figuur 49 FTIR Spectrometer met 2 verschillende ATR kristallen

Bron: Bewerkt van Thermofisher (2020).

Een ATR-FTIR spectrometer zou een alternatief kunnen zijn bij waswater analyse, maar is duurder in aankoopprijs dan een UV/VIS spectrometer. Bovendien is een ATR-kristal ook duurder in vervanging dan een kwarts cuvet. Wanneer men een tank reinigt weet men welke lading erin zit, het is dus niet nodig om een toestel te gebruiken dat zeer kwalitatief is.

6. Conclusie

Tankinspecties met behulp van een 'wall-wash' test zijn tijdrovend en niet zonder risico, aangezien ladingtanks 'enclosed spaces' zijn. Toch zijn deze inspecties voor het schip en de rederij van essentieel belang aangezien het passeren van deze test, het verschil maakt tussen het laden van het schip of afgekeurd werkloos liggen. Is zo'n 'wall-wash' wel zaligmakend?

Een 'wall-wash' is willekeurig, subjectief, niet-reproduceerbaar, juridisch waardeloos, en wat zegt het ons eigenlijk? De overgrote meerderheid van de 'wall-wash' monsters worden getest op niet-specifieke verontreinigingen zoals bijvoorbeeld koolwaterstoffen, chlorides, PT-Test en kleur. Een aanvaardbaar inspectieresultaat impliceert dat de ladingtank vrij is van verkleuring, geen koolwaterstoffen bevat en geen verontreiniging bevat die door kaliumpermanganaat kan worden geoxideerd. Maar dit betekent niet dat de ladingtank vrij is van de vorige lading. Slagen voor een 'wall-wash' inspectie geeft de bevrachters niet de informatie die ze nodig hebben, met name een garantie dat de genomineerde lading geladen kan worden zonder risico op contaminatie met de vorige lading. Het 'verdunningseffect' is wat ervoor zorgt dat chemische ladingen geladen kunnen worden zonder dat ze vervuild raken, en niet de 'wall-wash' specificaties.

Bestaat er dan geen alternatief inspectieproces dat veiliger is en betrouwbaardere informatie geeft om te kunnen oordelen of een ladingtank geschikt is voor het laden van de volgende genomineerde lading? Waswater analyse is zo een alternatief. Het biedt een onafhankelijk platform om objectief de conditie van de ladingtanks te bevestigen.

Als de bemanning dankzij een doelgerichte en nauwkeurige analyse van hun waswater weet dat hun ladingtanks en -lijnen volledig vrij zijn van de vorige lading, is het voor een schip dus absoluut haalbaar volledig laadklaar in de laadhaven aan te komen: de ladingtanks volledig schoon en droog en geïnerteerd met stikstof, mits het schip is uitgerust met een

stikstofgenerator. Naast tijdwinst en meer veiligheid heeft waswater analyse ook een positieve impact op het milieu door een kortere reiniging met als gevolg minder brandstofverbruik. Bemanningen die niet zo ervaren zijn in het schoonmaken hebben de neiging om rigoureus vast te houden aan de tijden die voor elke stap in het tankreinigingsproces zijn opgegeven door tankreinigings softwarepakketten zoals Miracle en Milbros. Dit heeft een negatieve invloed op de bemanning (vermoeidheid), het milieu en de rendabiliteit van het schip. Door gebruik te maken van waswater analyse kunnen ze veel efficiënter schoonmaken.

Om efficiënt gebruik te maken van een UV-spectrometer is het belangrijk dat de bemanning goed opgeleid is. Ze moeten duidelijk weten voor welke producten ze het toestel kunnen gebruiken, hoe ze het best monsteren en metingen uitvoeren en ze moeten op een juiste wijze de resultaten kunnen interpreteren, zoals bijvoorbeeld bij vluchtige ladingen.

Waswater analyse is geen wondermiddel. Het zal niet helpen als een bemanning niet weet hoe het een bepaalde lading moet schoonmaken. Het geeft geen richtlijnen over hoe men moet schoonmaken, deze kan men vinden in tankreinigings softwarepakketten. Het vervangt zeker niet de ervaring en zorg van de bemanning bij het schoonmaken van de ladingtanks. Een UV-spectrometer zal je niet vertellen wat schoon is en wat niet. Het zal slechts het referentiemonster met het te analyseren monster vergelijken en vertellen hoeveel ze verschillen.

Waswater analyse heeft een aantal tekortkomingen. Bijvoorbeeld het probleem van reproductie van referentiescans van stoffen die niet of zeer slecht oplosbaar zijn in water. Een ander probleem is dat dat sommige stoffen een troebel mengsel vormen in water. Het meten van een troebele oplossing is onbetrouwbaar. Bij waswater analyse worden de monsters genomen door een bemanningslid, welke geen neutraal persoon is. De resultaten van het monster hebben daarom weinig juridische waarde.

Voor in water oplosbare stoffen kan de analyse van waswater worden gebruikt om te bepalen of een tank schoon is. Door waswater te meten met de UV/VIS-spectrometer, kan men continu het proces monitoren en kan men tijd besparen. De analyse van waswater van niet in water oplosbare stoffen is minder of niet geschikt om te bepalen of een tank schoon is. Het bepalen van de concentratie van niet-wateroplosbare stoffen is niet nauwkeurig mogelijk bij concentraties die hoger zijn dan de maximale oplosbaarheid in water.

Omdat waswater analyse ontwikkeld is door enkele commerciële bedrijven in samenwerking met bepaalde rederijen is de informatie errond niet zo toegankelijk. Onafhankelijke studies omtrent dit concept ontbreken. Klopt alles wel wat ze beweren? Voor in water oplosbare stoffen denk ik van wel, daar heb ik aan meegewerkt tijdens een experiment. Door te kijken naar opeenvolgende UV-vingerafdrukken kon men de evolutie van het reinigingsproces duidelijk volgen en zien wanneer de tank schoon was. Bij niet-wateroplosbare stoffen heb ik mijn twijfels of men de evolutie van het reinigingsproces duidelijk kan volgen zoals weergegeven in figuur 17 en 18 bij het schoonmaken van FAME. Verder onderzoek, uitgevoerd door een onafhankelijk instituut -zoals bijvoorbeeld de HZS- naar het concept is dan ook aangewezen.

Waswater analyse wordt als volwaardig inspectieproces door steeds meer bevrachters aanvaard, zeker voor ladingen met een 'laag vlampunt'. Uit veiligheidsoverwegingen wordt het vervoer van zulke ladingen veel meer gedaan onder stikstof. Om tijd langs zij de laadterminal uit te sparen verwacht men dan ook dat schepen laadklaar onder stikstof aanmeren en hierdoor kan een traditionele tankinspectie niet meer plaatsvinden. In de toekomst zal het belang van waswater analyse alleen maar toenemen tenzij er andere en betere inspectieprocessen ontwikkeld worden. Denk hierbij bijvoorbeeld aan tankinspecties met drones.

7. Bibliografie

- ACS (2019). Ethyl Acetate. Verkregen 23 maart 2020, van <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/e/ethyl-acetate.html>.
- CDI (2014). *CDI Best Practice Recommendation Regarding the use of Nitrogen*, 1st edition. Verkregen 23 maart 2020, van https://www.cdi.org.uk/uploads/CDI-Best_Practice.pdf.
- Chemserve-marine (2020). Products and Services – Miracle. Verkregen 23 maart 2020, <https://www.chemserve-marine.com/products-and-services/>
- *Cornell university (2010). Phenol First Aid*. Verkregen 15 april 2020, van https://ehs.cornell.edu/lab-research-safety/Documents/Phenol_First_Aid_and_PPE.pdf
- De jager, P. (2016). Carriage of sensitive chemical cargoes. *Standard Safety Tankers, May 2016*, p11-13. Verkregen 23 maart 2020, van <https://www.standard-club.com/media/2150483/standard-safety-tankers-may-2016.pdf>
- DNV-GL (2015). New requirements to Inert Gas Systems. *Technical update No. 01, 2015 / January*. Verkregen 23 maart 2020, van <https://www.dnvgl.com/news/new-requirements-to-inert-gas-systems-44348>.
- Douglas, C.G. (2009). *Natuurkunde deel 2: Elektriciteit, Magnetisme, Optica en moderne fysica*. Amsterdam, Nederland: Pearson Education Benelux.
- Edwards, A. & Alexander, B. (2010). Organic Applications of UV-Visible Absorption Spectroscopy. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 2nd edition*, p2030-2039.
- Essberger, J.T. (2018). *Chemical cargo – Spectrophotometer / UV Scan Results Manual, 2nd revision*.

- Essberger, J.T. (2017). Responsible Tank Cleaning. Inhouse training given by L&I Maritime [Powerpoints].
- Essberger, J.T. (2016). UV Spectrometer – How to use. Inhouse training given by L&I Maritime [Powerpoints].
- European Biofuels Technology Platform (2020). Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Fact Sheet. Verkregen 23 maart 2020, van <http://www.etipbioenergy.eu/fact-sheets/fatty-acid-methyl-esters-fame-fact-sheet?highlight=WyJmYW1lII0=>.
- HI-SEA (2020). High Velocity PV Valve. Verkregen 27 mei 2020, van <http://www.hiseamarine.com/high-velocity-pv-valve-6247.html>
- Hunterlab (2019). APHA = Pt-Co = Hazen Color. Verkregen 23 maart 2020, van <https://support.hunterlab.com/hc/en-us/articles/201482609-APHA-Pt-Co-Hazen-Color>.
- International Chamber of Shipping /OCIMF (2006). *International Safety Guide for Oil Tankers and Terminals* (Fifth Edition). London, United Kingdom: Witherby & CO.
- International Chamber of Shipping (2014). *Tanker Safety Guide Chemicals* (Fourth Edition). London, United Kingdom: Marisec Publications.
- International Chamber of Shipping (s.a.). *Guidance on Enclosed Space Entry and Rescue*. Verkregen 19 maart 2020, van [https://www.ics-shipping.org/docs/default-source/resources/document-b---guidance-on-enclosed-space-entry-and-rescue-\(based-on-ics-tanker-safety-guide---chemicals\)28F7B3075079.pdf?sfvrsn=0](https://www.ics-shipping.org/docs/default-source/resources/document-b---guidance-on-enclosed-space-entry-and-rescue-(based-on-ics-tanker-safety-guide---chemicals)28F7B3075079.pdf?sfvrsn=0).
- International Maritime Organization (1973-1978). *International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL) 1973-1978, as amended*. London, United Kingdom: IMO.
- International Maritime Organization. (1974). *International Convention for the Safety of Life at Sea (SOLAS) 1974, as amended*. London, United Kingdom: IMO.

- International Maritime Organization. (1978). *International Convention on Standards of Training, Certification and Watchkeeping for Seafarers (STCW) 1978, as amended*. London, United Kingdom: IMO.
- International Maritime Organization (2007). *International Code for the Construction and Equipment of Ships carrying Dangerous Chemicals in Bulk (IBC Code)*. London, United Kingdom: IMO.
- International Maritime Organization (2015). *International Code for Fire Safety Systems (FSS Code)*. London, United Kingdom: IMO.
- Ingangsexamen geneeskunde (2020). Elektromagnetisch spectrum: eigenschappen en bronnen. Verkregen 10 februari 2020, van <https://ingangsexamen-geneeskunde.be/training-sheet/elektromagnetisch-spectrum-eigenschappen-bronnen/>
- INTERTANKO (2017). *Cargo Tank Cleanliness Standards for Chemical Tankers*. Rev.1, 2017.
- Iven (2020). Troebelheid. Verkregen 23 maart 2020, van <https://www.inven.nl/troebelheid>.
- Johnson, G (2008). The Science of Cargo Tank Cleaning. *Tanker Operator, August/September 2007*, p57-59.
- Johnson, G (2013). Tank cleaning - question the process. Verkregen 23 maart 2020, van <http://www.tankeroperator.com/CategoriesWiseNewsDisplay.aspx?NewsId=5283&NewsCategoryType=CategoryWise&TypeID=33>
- Johnson, G (2014). Commercial pressure is strangling the chemical tanker market. Verkregen 23 maart 2020, van <http://www.tankeroperator.com/CategoriesWiseNewsDisplay.aspx?NewsId=5984&NewsCategoryType=TopicsWise&TypeID=2>.
- Johnson, G. (2015). Wall wash is dead. Long live washing water samples. *Tanker Operator, March 2015*, p34-36.
- Johnson, G. (2017). *Responsible Tank Cleaning – Washing Water Analysis*. Verkregen 23 maart 2020, van <http://limaritime.com/Files/2017%20May%20Responsible%20tank%20cleaning.pdf>.

- Lab-training.com (2015). Characteristics of UV-VIS Spectrophotometric detectors. Verkregen 05 maart 2020, van <https://lab-training.com/2015/06/20/characteristics-of-uv-vis-spectrophotometric-detectors/>
- Lingeman, H. (1995). Spectroscopie: SPECTROSCOPISCHE DETECTIE IN DE VLOEISTOFCHROMATOGRAPHIE: Theorie, Apparatuur, Interpretatie en Toepassingen: Deel I, *Extract, volume 2*, p7-19.
- Lingeman, H. 1995. Spectroscopie: SPECTROSCOPISCHE DETECTIE IN DE VLOEISTOFCHROMATOGRAPHIE: Theorie, Apparatuur, Interpretatie en Toepassingen: Deel II, *Extract, volume 3*, p7-15.
- L&I Maritime (2018). *L&I WAVE II Quick user guide*.
- L&I Maritime (2020). Products - Portable UV/Vis Spectrophotometer. Verkregen 23 maart 2020, van <http://limaritime.com/products.htm>.
- Magnusson, R. (1999). Light Sources and Optics. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 2nd edition*, p1158-1168.
- Meijer, W. & Baars, R. (2008). *Lesbrief: Fluorescentie en pH*. Onderwijsinstituut Scheikunde, Universiteit Utrecht, Nederland. Verkregen 23 maart 2020, van <https://www.uu.nl/file/9725/download?token=3bL2hj9K>
- Miracle (2020). Permanganate Time Test. Verkregen 23 maart 2020, van <http://miracle.chemserve.eu/CleaningSeminar/Search?s=PTT>.
- MSC (2006). *Study on incidents of explosions on chemical and product tankers, MSC 81/8/1*. Verkregen 23 maart 2020, van <https://mtsd.dk/media/pdf/imo/MS20081INF.8-Study%20on%20incidents%20of%20explosions%20on%20chemical%20and%20product%20tankers.pdf>
- OCIMF (2017). *Inert Gas Systems: The use of inert gas for the carriage of flammable oil cargoes, 1st edition*. Verkregen 23 maart 2020, van <https://www.ocimf.org/media/61325/Inert-Gas-Systems-the-use-of-inert-gas-for-the-carriage-of-flammable-oil-cargoes.pdf>.

- Os, T (2019). Making Sense of wash water analysis – Part 1. *Tanker Operator*, July/August 2019, p36-37.
- Osibanjo R., Curtis R. & Lai Z. (2019). Infrared: Theory. Verkregen 3 mei 2020, van [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory)
- Passos, M.L.C. & Saraiva, M.L.M.F.S. (2019). Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. *Measurement*, volume 135, p896-904.
- Piessens, B. (1977). *Natuurkunde*. Gent, België: E. Story-Scientia.
- Plastics Europe (2018). *Styrene Monomer: Safe Handling Guide*. Verkregen 23 maart 2020, van <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/542-styrene-monomer-safe-handling-guide>.
- Saini, G (2019). Effective tank cleaning while in operation. *Tanker Operator*, July/August 2019, p38-40.
- Salman, R. (2009). Chemical Reactions Studied by Electronic Spectroscopy. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2nd edition, p246-252.
- Schimmel, I. (2019). *GEFO - Cargo Operating Manual - L&I-Wave II Photspectrometer procedure*, edition 0.
- Shell (2020). Ethylene glycols. Verkregen 19 maart 2020, van <https://www.shell.com/business-customers/chemicals/our-products/ethylene-gycols.html>.
- *Tanker Operator* (2007). Purity beyond imagination. *Tanker Operator*, May 2007, p27-29.
- Thermofisher (2020). *FT-IR spectroscopy made for teaching chemistry*. Verkregen 3 mei 2020, van <https://www.thermofisher.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD%20Doc>

uments/Catalogs%20&%20Brochures/Molecular%20Spectroscopy/FTIR
/FTIR%20Spectrometers/D19550~.pdf

- Tranter, G. (2010). UV-Visible Absorption Spectrometers. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 2nd edition*, p2877-2880.
- UCLA Chemistry & Biochemistry Department (2020). Theory of Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy. Verkregen 10 februari 2020, van http://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv_vis_tetracyclone.html.html
- Vollebregt & de Loos (2009). *Spectrometrische Analysetechnieken*. Arnhem, Nederland: Syntax Media.
- WikipediaBegrip. (2020). Attenuatie van de totale reflectie. Verkregen 3 mei 2020, van https://nl.wikipedia.org/wiki/Attenuatie_van_de_totale_reflectie