

1. Auftrag

Herr Olaf Meinert von der USR Rathje UG beauftragte die TÜV NORD Umweltschutz GmbH & Co. KG mit der Untersuchung der Testflüssigkeit „Valeo liquid menthol strong 24 mg/ml nikotin“.

Nach Angaben des Auftraggebers wird diese Flüssigkeit zur Befüllung von elektrischen Zigaretten verwendet. Es handelt sich bei dieser um eine Mischung aus unterschiedlichen Substanzen. Der Hauptbestandteil dieser Bestandteile sorgt für die Dampfbildung. Daneben sind dem Liquid noch Aromen und Nikotin zugesetzt.

Auftragsgemäß sollten die Testflüssigkeit auf folgende Inhaltstoffe untersucht werden.

- Formaldehyd
- VOC
- Amine
- Nitrosamine

Diese Untersuchungen sollten sowohl in der reinen Testflüssigkeit als auch in der Gasphase durchgeführt werden. Hierbei sollte die Testflüssigkeit wie in der zur Verfügung gestellten E-Zigarette auf 80°C erhitzt und dann die Inhaltstoffe der Flüssigkeit in der Luft bestimmt werden.

2. Untersuchungsmethoden

2.1 Untersuchung in einer Prüfkammer

Die Testflüssigkeit wurde in eine Prüfkammer aus Glas überführt, die auf 80 °C temperiert wurde. Die in der Testflüssigkeit enthaltenen organischen Verbindungen treten je nach Siedepunkt in die Gasphase über und nach einer Sättigungszeit von 30 min. erfolgt dann die Probenahme, wobei abgesaugte Gasphase durch Stickstoff ersetzt wurde. Durch diese Methode sollten die Zusammensetzung der Gase wie sie beim Rauchen eine E-Zigarette auftreten simuliert werden

Die Luft in der Prüfkammer wurde dann wie folgt beschrieben untersucht.

2.2 Bestimmung flüchtiger, organisch-chemischer Substanzen in Luftproben mit Thermodesorption und GC/MS (gemäß Arbeitsblatt AB283059)

Die Probenahmen für diese Untersuchung erfolgten gemäß VDI-Richtlinie 2100 Blatt 3. Nach dieser Richtlinie werden Luftproben aus der Luft durch ein mit TENAX gefülltes Sorptionsrohr gezogen. Organische Luftbegleitsubstanzen werden an dem TENAX adsorbiert und angereichert. Im Labor erfolgt nach Zugabe von internen Standards thermische Desorption und analytische Auswertung mittels Kapillar-Gaschromatographie-Massenspektroskopie. Diese Analysetechnik ermöglicht die Auftrennung sehr komplexer Stoffgemische.

An die Analyse schließt sich zunächst eine automatische Bibliothekssuche der erhaltenen Massenspektren über eine Wiley-Datenbank an, so dass man Identifizierungsvorschläge für die einzelnen Verbindungen erhält. Die eigentliche Auswertung erfolgt dann mit der TÜV Nord Raumluft-Datenbank. Es werden Retentionsindizes aus den nachgewiesenen Substanzen und denen der zugesetzten internen Standards erzeugt; ähnlich dem Kovats-Index. Es erfolgt eine Plausibilitätsprüfung der aus der elektronischen Datenbank hervorgegangenen Vorschläge der einzelnen Massenspektren zusammen mit den Retentionsindizes und damit die endgültige Identifizierung.

Eine halbquantitative Abschätzung der Einzelstoffkonzentrationen wird anhand der Signalflächen als Toluoläquivalente vorgenommen. Der Fehler bei diesem Verfahren ist substanzabhängig; bezogen auf ausgewählte Standardverbindungen (Aromaten) liegt er bei ca. 30 %. Die Nachweisgrenze beträgt, bezogen auf Toluol, ca. $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

2.3 Bestimmung von Formaldehyd in Luftproben

VDI 3862 Blatt 3 aus 09/99

Die Probenahme erfolgt durch Adsorption des im Probenahmemedium enthaltenen Formaldehyds an Silicagel, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtet ist. Formaldehyd reagiert an der Silicageloberfläche mit dem DNPH zu ihren korrespondierenden Hydrason. Das Hydrason wird, abweichend von der VDI Methode, mit DNPH-Lösung ($c = 0,1 \text{ mg/ml}$) vom Silicagel desorbiert.

Die quantitative Bestimmung des Formaldehyd erfolgt durch HPLC (High Performance Liquid Chromatographie) mit UV-Detektion bei 360 nm nach der Methode des externen Standards. Der analytische Verfahrensfehler beträgt $\leq 10\%$.

2.4 Bestimmung von Nitrosaminen

Die zu untersuchende Luft wird durch ein Sorptionsröhrchen mit einer Thermosorb -N-Sammelphase geleitet, wobei sich die N-Nitrosamine definiert anreichern.

Die Probenahme und anschließende Analytik erfolgte nach dem anerkannten Analyseverfahren der BGI 505-23 (Ausgabe 09/1992 Verfahren Nr. 4)

Das Analysenprinzip besteht aus der dynamischen Elution mit einem Dichlormethan/Methanol Gemisch der adsorbierten N-Nitrosamine und anschließender gaschromatographischer Analyse unter Verwendung eines Thermal Energy Analyzer (TEA)-Detektor. Bei der Messung werden folgende angeführten, als krebserregend eingestuft leichtflüchtigen N-Nitrosamine berücksichtigt

- N-Nitosodimethylamin
- N-Nitrosomethylethylamin
- N-Nitrosodiethylamin
- N-Nitrosodi-i-propylamin
- N-Nitrosodi-n-propylamin
- N-Nitrosodi-n-butylamin
- N-Nitrosopiperidin
- N-Nitrosopyrrolidin
- N-Nitrosomorpholin

Die Analysen erfolgten in unserem akkreditierten Kooperationslabor Deutsche Institut für Kautschuktechnologie e.V. Hannover.

2.5 Bestimmung von primären und sekundären Aminen

TÜV-Arbeitsblatt 283051

Die Probenahme erfolgt durch Adsorption des im Probenahmemedium enthaltenen Amine an oberflächenmodifiziertem Silicagel. Die Amine werden mit basischem Methanol (2% KOH in Methanol) in einer Desorptionsapparatur eluiert. Ein Aliquot der Probelösung wird mit 9-Fluorenylmethylchlorformiat (FMOC-Cl) zur Reaktion gebracht. Die Amine reagieren hiermit zu ihren korrespondierenden und stabilen Carbamaten. Die quantitative Bestimmung der Amine erfolgt durch HPLC mit UV-detektion bei 263nm und Fluoreszenz – Detektion bei 263_{ex}/323_{em} nm nach der Methode des externen Standards. Der analytische Verfahrensfehler wird auf <30% abgeschätzt.

3. Probenahme und Ergebnisse

Die Probenahme wurden von Herrn Dipl.-Ing. Alexander Höhn von der TÜV NORD Umweltschutz GmbH & Co. KG am 13.01.2012 vorgenommen.

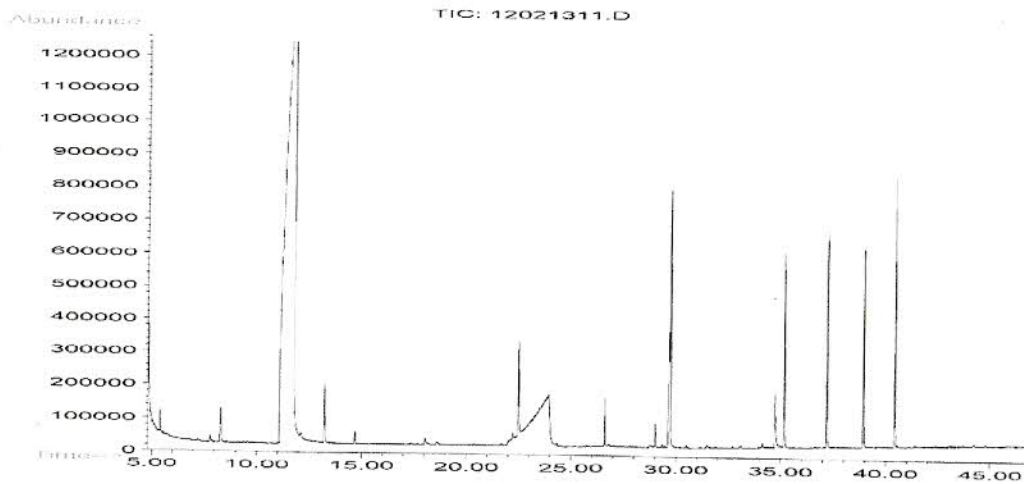
3.1 Bestimmung flüchtiger, organisch-chemischer Substanzen in Luftproben mit Thermodesorption und GC/MS

Die folgende Abbildung 1 zeigt das Totalionenstromchromatogramm (TIC) der Probenlösung. Unter dem TIC sind die flächengrößten Signale mit normierter Retentionszeit (RT), Identifizierungsnummer des Chemical Abstracts Service (CAS), Identifizierungsvorschlag und Konzentration [ng/Probe] in Toluoläquivalenten aufgelistet.

Erläuterungen zur Identifizierungstabelle:

- Eindeutiger Substanzname (z.B. Toluol): der **Retentionsindex** einer auf dem System vermessenen **Referenzsubstanz** und das **Massenspektrum** stimmen mit der analysierten Substanz überein.
- Eindeutiger Substanzname mit „?“ (z.B. ? 1-Butoxy-2-propanol): der **Retentionsindex** aus der **Literatur** (wenn vorhanden) und das **Massenspektrum** der elektronischen **WILEY-Datenbank** oder der TÜV- Nord **Raumluftdatenbank** stimmen mit der analysierten Substanz überein.
- Verbindungstyp mit „?“ (z.B. ? Essigsäureester) : das **Massenspektrum** der elektronischen **WILEY-Datenbank** oder der TÜV- Nord **Raumluftdatenbank** sind dem analysierten **ähnlich**; typische Fragmente lassen Rückschlüsse auf eine Verbindung zu; man hat **keine** weiteren Informationen zum **Retentionsindex**.
- Substanzklasse (z. B. C-4 Aromat): das **Massenspektrum** der elektronischen **WILEY-Datenbank** oder der TÜV- Nord **Raumluftdatenbank** stimmen mit dem analysierten **überein**; man hat **keine** weiteren Informationen zum **Retentionsindex**.
- Substanzklasse mit „?“ (z.B. ? C-12 Alkan) : das **Massenspektrum** der elektronischen **WILEY-Datenbank** oder der TÜV- Nord **Raumluftdatenbank** sind dem analysierten **ähnlich**; typische Fragmente lassen Rückschlüsse auf eine Substanzklasse zu; man hat **keine** weiteren Informationen zum **Retentionsindex**.

Die Identifizierung wurde durch das Ingenieurbüro Riemann durchgeführt.

Abbildung 1. Chromatogramm Lösung

Nr	RT	Index	CAS	Gew.%	Verbindung
1	4,24	559	64175	2,14	Ethanol
2	4,70	573		1,43	Artefakt
3	7,75	670		0,15	m/z=91,61,45
4	9,39	710		0,08	m/z=77,45
5	11,65	756	57556	73,40	1,2-Propandiol
6	12,11	765	108883	0,23	Toluol
7	14,68	819		0,41	Artefakt
8	18,01	890		0,11	?
9	18,58	902		0,08	? 2-Acetoxy-1-propanol
10	18,79	907		0,60	Artefakt
11	22,22	980	556672	0,34	Octamethylcyclotetrasiloxan
12	23,89	1024	56815	15,85	Glycerin
13	24,27	1034	106650	0,83	? Butandisäuredimethylester
14	26,60	1098		0,08	Ester
15	26,81	1104	93583	0,04	? Benzoessäuremethylester
16	27,05	1111	124196	0,04	Nonanal
17	27,82	1132	541026	0,04	Decamethylcyclopentasiloxan
18	28,80	1158	65850	0,08	Benzoessäure
19	29,03	1165	89805	0,38	Menthon

20	29,35	1174	491076	0,08	? Isomenthon
21	29,48	1177	491010	0,04	? Neomenthol
22	29,74	1185	89781	3,87	Dimenthol
23	30,52	1213	112312	0,08	Decanal
24	31,48	1247		0,08	Ester
25	31,91	1263	99490	0,04	? L-Carvon
26	33,09	1305		0,08	? Menthylacetat
27	34,13	1342	102761	0,08	? 1,2,3-Propantrioltriacetat
28	34,72	1363	54115	1,16	(-)-Nicotin
29	35,17	1379		0,04	Artefakt
30	44,19	1863	84742	0,04	Dibutylphthalat
31	44,81	1899	1731926	0,64	? Heptadecansäuremethylester
32	44,93	1906		0,26	Artefakt

3.2 Bestimmung flüchtiger, organisch-chemischer Substanzen

In der Gasphase

Ein Teil der Probe wurde mittels Headspace-GC-MS untersucht. Dazu wurde die Flüssigkeit mehrere Stunden bei 80 °C gehalten. Ein Aliquot wurde mit einer gasdichten Spritze aus dem Gasraum entnommen und in den Einlass des Gaschromatographen injiziert. Die Detektion der aufgetrennten Substanzen erfolgte in Scan-Modus des massenselektiven Detektors. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte anhand der zum Gerät gehörenden Spektrenbibliotheken Wiley 275 / NIST 05.

Valeo liquid, Gasphase 80°C

Chromatogramm

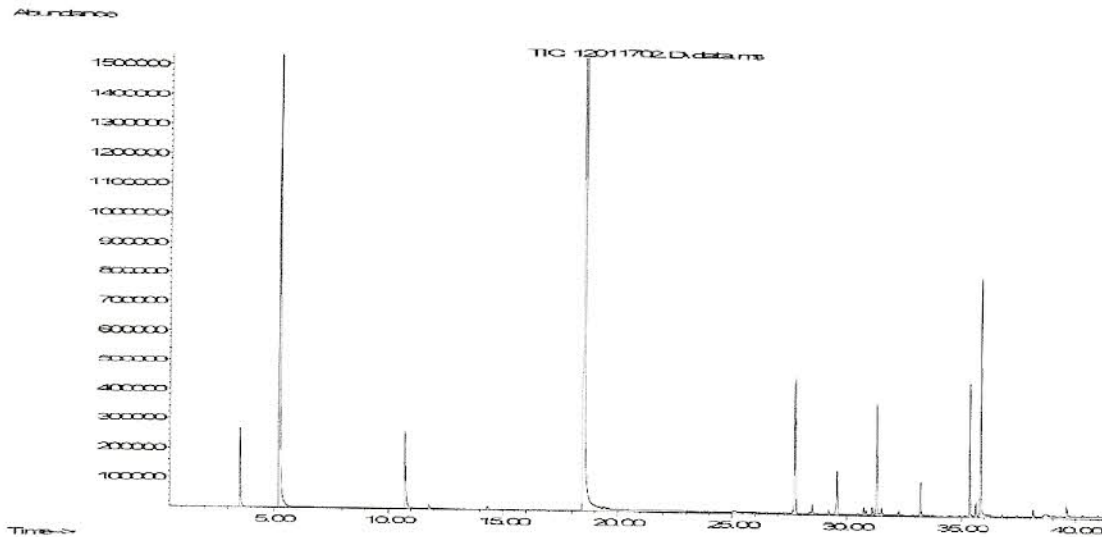


Tabelle: identifizierte Substanzen

Ret.-Zeit	Gewichts %	Substanz
5.234	26,1	Ethanol
10.736	3,3	2-Butanon (MEK)
11.794	0,2	Ethylacetat
14.346	0,1	3-Methyl-2-butanon
18.532	47,9	Propylenglycol
25.064	0,2	1-Acetoxy-2-propanol
27.736	4,6	alpha-Pinen
28.507	0,3	Camphen
29.225	0,1	4-Methylen-1-(1-methylethyl)bicyclo[3,1,0]hexan
29.578	1,5	beta-Pinen
30.742	0,2	1-Methyl-4-(1-methylethyl)-7-Oxabicyclo[2,2,1]heptan
31.312	3,4	Limonen
31.543	0,2	Eucalyptol
32.276	0,1	1-Methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadien
33.226	1,0	1-Methyl-4-(1-methylethyliden)-cyclohexen
35.365	3,5	5-Methyl-2-(1-methylethyl)-cyclohexanon
35.631	0,4	Isomeres von vorheriger Substanz
35.843	6,1	Menthol
38.150	0,2	Menthylacetat
39.605	0,4	Nicotin

3.3 Bestimmung Formaldehyd in der Gasphase und in der Testflüssigkeit

In der Gasphase bei 80°C betrug die Formaldehyd – Konzentration weniger als 0,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In der Testflüssigkeit lag die Formaldehyd Konzentration bei 0,004 $\mu\text{g}/\text{mg}$.

3.4 Bestimmung von Nitrosaminen

Die Konzentrationen aller N-Nitrosamine lagen unterhalb der Nachweisgrenzen sowohl in der Testflüssigkeit als auch in der Gasphase.

Die Nachweisgrenzen der einzelnen N-Nitrosamine liegen zwischen 1,5 pg/Probe und 3,6 pg/Probe.

Somit waren die Konzentrationen in der Gasphase kleiner als 0,16 ng/m^3 und in der Testflüssigkeit kleiner als 0,7 pg/ml.


4. Zusammenfassung

Herr Olaf Meinert von der USR Rathje UG beauftragte die TÜV NORD Umweltschutz GmbH & Co. KG mit der Untersuchung der Testflüssigkeit „Valeo liquid menthol strong 24 mg/ml nikotin“ die zur Befüllung von elektrischen Zigaretten verwendet wird.

Die Messergebnisse der reinen Flüssigkeit und der Gasphase bei 80°C sind im Kapitel 3 enthalten. Eine Bewertung der Ergebnisse wird auftragsgemäß von uns nicht durchgeführt und sollte bei Bedarf von einem Toxikologen erfolgen.



Dipl.-Ing. Alexander Höhn



Dipl.-Ing. Wilfried Schwampe

Sachverständige der
TÜV NORD Umweltschutz GmbH & Co. KG

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die genannten Prüfgegenstände.
Ohne schriftliche Genehmigung des Prüflaboratoriums ist eine auszugsweise Vervielfältigung des Prüfberichtes nicht gestattet