TÜV NORD Umweltschutz
Fachgebiet Gefährliche Stoffe

TÜV NORD Umweltschutz

KURZ-BERICHT

über die Untersuchung einer Testflüssigkeit auf Schadstoffe

Auftraggeber:	Happy People UG Herr Ralf Steffan Lindwurmstrasse 5 80337 München
Messstelle:	TÜV NORD Umweltschutz GmbH & Co. KG Große Bahnstraße 31 22525 Hamburg
Bearbeiter:	Dipl.-Ing. Alexander Höhn Dipl.-Ing. Wilfried Schwampe
Telefon:	040/8557-2446
Telefax:	040/8557-2142
Datum des Berichtes:	12.02.2013
Berichtsumfang:	12 Seiten Bericht
Auftragsnummer:	112ARM091 / 8000641362

Nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 durch die DAkkS -Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH- akkreditiertes Prüflaboratorium (Registriernummer D-PL-14334-01-00).

Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.

DAkkS Deutsche Akkreditierungsstelle D-PL-14334-01-00

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

INHALTSVERZEICHNIS

Seite:

1. Auftrag 3
2. Untersuchungsmethoden 4
2.1 Untersuchung in einer Prüfkammer 4
2.2 Bestimmung flüchtiger, organisch-chemischer Substanzen in Luftproben 4
mit Thermodesorption und GC/MS (gemäß Arbeitsblatt AB283059) 4
2.3 Bestimmung von Formaldehyd in Luftproben; VDI 3862 Blatt 3 aus 09/99 5
2.4. Bestimmung von Nitrosaminen 5
2.5 Bestimmung von primären und sekundären Aminen, TÜV-Arbeitsblatt 283051 6
3. Probenahme und Ergebnisse 6
3.1 Bestimmung flüchtiger, organisch-chemischer Substanzen 6
in Luftproben mit Thermodesorption und GC/MS 6
3.2 Bestimmung flüchtiger, organisch-chemischer Substanzen in der Gasphase 8
3.3 Bestimmung Formaldehyd in der Gasphase und in der Testflüssigkeit 9
3.4 Bestimmung von Nitrosaminen 10
3.5 Bestimmung von Primären und sekundären Aminen 11
4. Zusammenfassung 12

1. Auftrag

Herr Ralf Steffan von der Happy People UG beauftragte die TÜV NORD Umweltschutz GmbH & Co. KG mit der Untersuchung der Testflüssigkeit „Happy-Liquid Menthol High 18 mg/ml Nicotin“. 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 Dampfentwicklung. 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 Analysentechnik 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 µg/m³.

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 Hydrazon. Das Hydrazon wird, abweichend von der VDI Methode, mit DNPH-Lösung (c = 0,1 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 ≤ 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 Analysenverfahren 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 eingestuften 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 Desoptionsapparatur 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 04.12.2013 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 **Litera tur** (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 Frag mente 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-**Daten bank** oder der TÜV- Nord **Raumluftdatenbank** sind dem analysierten **ähnlich**; typische Fragmente lassen Rückschlüsse auf eine Substanzklasse zu; man hat **keine** weiteren Informationen zum **Reten tionsindex**.

Untersuchung der Flüssigkeit mitttels GC-MS-Screening

Chromatogramm

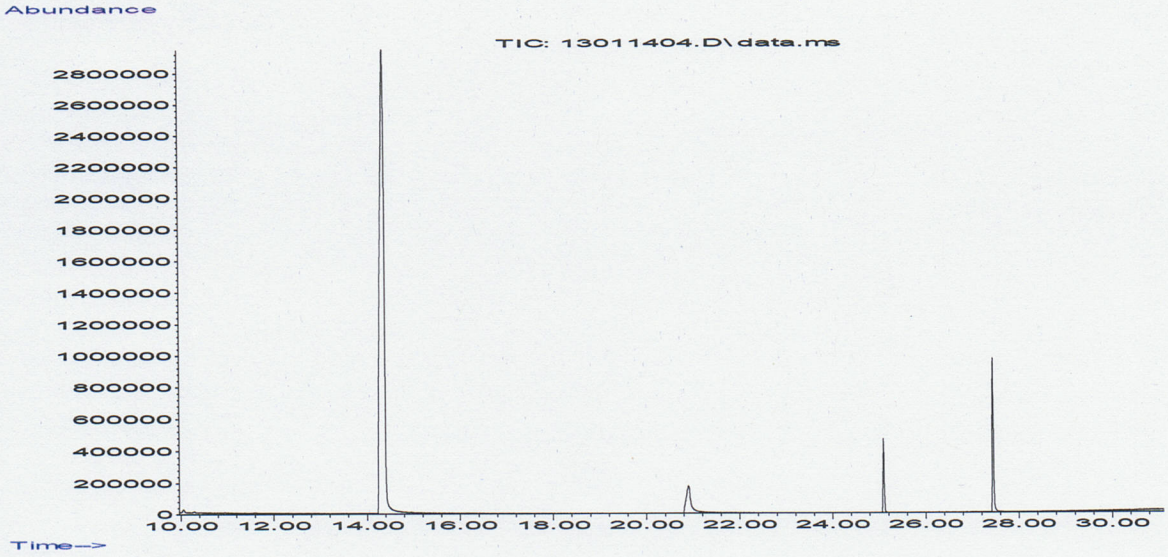

Tabelle: identifzierte Substanzen

Ret.-Zeit	Flächen-%	Substanz
14.378	83,1	1.2-Propandiol (Propylenglycol)
20.902	6,0	Glycerin
25.094	3,5	Menthol
27.445	7,5	Nicotin

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 den 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.

Untersuchung der Dampfphase mittels Headspace-GC-MS

Chromatogramm

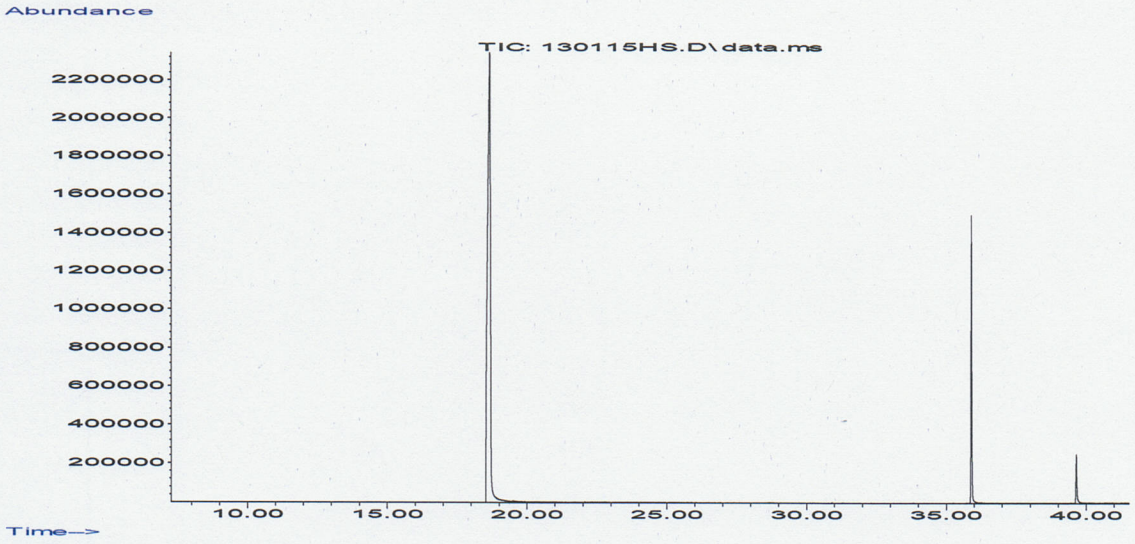

Tabelle: identifzierte Substanzen

Ret.-Zeit	Flächen-%	Substanz
18.673	80,4	1.2-Propandiol (Propylenglycol)
35.897	16,5	Menthol
39.646	3,1	Nicotin

3.3 Bestimmung Formaldehyd in der Gasphase und in der Testflüssigkeit

In der Gasphase bei 80°C betrug die Formaldehyd – Konzentration 20,7 µg/m^3. In der Testflüssigkeit lag die Formaldehyd Konzentration bei 0,005 µg/mg.

Bemerkung: Der aktuelle Richtwert für Formaldehyd in Innenräumen liegt bei 120 µg/m^3

3.4 Bestimmung von Nitrosaminen

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

Die absoluten Nachweisgrenzen der einzelnen N-Nitrosamine liegen zwischen 1,4 pg und 4,2 pg.

Somit waren die Konzentrationen in der Gasphase kleiner als 0,2 µg/m^3 und in der Testflüssigkeit kleiner als 0,07 µg/ml.

Auf folgende Nitrosamine wurde geprüft:
N-Nitrosodimethylamin(NDMA)
N-Nitrosoethylmethylamin (NMEA)
N-Nitrosodiethylamin(NDEA)
N-Nitrosodiisopropylamin(NDiPA)
N-Nitrosodipropylamin(NDPA)
N-Nitrososdibutylamin(NDBA)
N-Nitrosopiperidin(NPIP)
N-Nitrosopyrrolidin(NPYR)
N-Nitrosomorpholin(NMOR)

3.5 Bestimmung von Primären und sekundären Aminen

Amine	in der Gasphase µg/m³	Testflüssigkeit µg/ml
Methylamin	87,03	2
Di-n-Butylamin	24,36	4

Die sonstigen Amine lagen unterhalb der Nachweisgrenzen.

Die Bestimmungsgrenzen des Verfahrens betragen bei einem standartisiertem Probenahmevolumen von 0,1 m³:

	Konzentration [µg/m³]
Methylamin	**0,10**
Morpholin	**0,08**
Ethylamin	**0,13**
Dimethylamin	**0,06**
Pyrrolidin	**0,11**
2-Butylamin	**0,13**
i-Butylamin	**0,09**
1-Butylamin	**0,08**
t-Butylamin	**4,66**
Diethylamin	**0,10**
Anilin	**0,42**
Piperidin	**0,18**
N-Methylanilin	**0,13**
Cyclohexylamin	**0,23**
1,2-Diaminoethan	**0,04**
N-Ethylanilin	**0,43**
Dipropylamin	**0,08**
Piperazin	**0,05**
Di-i-Butylamin	**0,22**
Di-n-Butylamin	**0,06**

4. Zusammenfassung

Herr Ralf Steffan von der Happy People UG beauftragte die TÜV NORD Umweltschutz GmbH & Co. KG mit der Untersuchung der Testflüssigkeit „Happy-Liquid Menthol High 18 mg/ml Nicotin“. Nach Angaben des Auftraggebers wird diese Flüssigkeit zur Befüllung von elektrischen Zigaretten verwendet.

Die Messergebnisse der reinen Test-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