

Vysoká škola chemicko-technologická Praha Centrální laboratoře VŠCHT Praha

166 28 Praha 6, Technická 5

Tel.: +420 220443812; Fax.: +420 224 310 682; E-mail: ivan.viden@vscht.cz

PROTOKOL č. 007/09

GC-MS rozbor elektronických cigaret pro fy Garant
(Ing. Jaroslav Šabatka)

Předmět zprávy : Stanovení těkavých organických látek (VOC) v kapalně a plyně fázi 4 vzorků elektronických cigaret.

Místo zkoušek : Laboratoř hmotnostní spektrometrie CL VŠCHT Praha

Zadavatel : Ing. Jaroslav Šabatka – GARANT, Schodová 4, 785 01 Šternberk

Objednatel : ing. Jaroslav Šabatka

Počet stran : 4

Datum vystavení protokolu : 13. listopadu 2009

Odpovědný řešitel : Doc. Ing. Ivan Viden, CSc.

Práci provedli : Doc. Ing. Ivan Viden, CSc., Ing. Jiří Kosina

Centrální laboratoře VŠCHT Praha	Objednávka: 22. 9. 2009	Počet listů : 4 List číslo : 2
Objednatel: ing. Jaroslav Šabatka – GARANT, Šternberk	Název zprávy: GC-MS rozborů elektronických cigaret.	

1 Úvod

Dle objednávky ze dne 22. 9. 2009 byly provedeny rozborů kapalné a plynné fáze čtyř vybraných vzorků elektronických cigaret. Každý ze vzorků byl vybaven vlastním atomizérem, aby se zabránilo kontaminaci mezi vzorky. Vzorky byly označeny Clasic0, Clasic11, Clasic11 bez PG a Clasic24. Pro kontrolu byly ještě analyzovány vzorky Clasic16 a Vanilka11.

2 Popis pracovního postupu analýzy a přístrojového vybavení

A. Kapalná fáze

Analýzy vzorku byly prováděny nástřikem alikvotního podílu kapaliny, kterou se plní kontejnery pro elektronické cigarety, do GC-MS systému (DSQ II, Thermo, USA) za použití separační křemenné kapilární kolony SLB5MS (Supelco, USA) teplotním programem od 40 °C do 290 °C, nástřik split 1 : 8. Identifikace nalezených látek byly provedeny interpretací naměřených hmotnostních spekter.

B. Plynná fáze

Prvotním problémem bylo nalezení vhodného režimu odběru vznikajícího kouře. Nejprve jsme se snažili změřit pomocí termočlánku teplotu uvnitř cigarety při spuštění atomizéru. Dále jsme sestrojili zařízení, ve kterém jsme umístili skleněnou trubičku zakončenou kapilárou do elektrické pícky a po vnesení alikvotního podílu zkoumané kapaliny jsme trubičku napojenou na proud vzduchu vsunuli do předehřáté pícky. Vznikající kouř jsme odebírali na dvě v sérii zapojené sorpční trubičky - nejprve na kokosovým aktivním uhlím naplněnou sorpční trubičku Orbo 32 (Supelco) a dále na za ní napojenou tepelně desorpční trubičku naplněnou Tenaxem TA (vlastní příprava včetně aktivace na VŠCHT). Po provedení prvotních analýz se ukázaly dvě skutečnosti: Tepelně desorpční trubička, která je velice citlivá, byla „přehlcena“ 1,2-propandiolem; dále pak jsme usoudili, že takto nastavený režim by nemusel odpovídat skutečnosti při reálném kouření cigarety.

Proto jsme zkonstruovali jinou sestavu, odpovídající realitě. Na obrázku 1



Obrázek 1. Sestava pro odběr kouře z elektronické cigarety.

je znázorněn průběh celého experimentu. Elektronická cigareta je připojena přes sorpční Orbo 32 trubičku k membránovému čerpadlu modré barvy, které je napájeno ze sítě; režim zapínání a vypínání čerpadla regulovala obsluha zapínáním a vypínáním vypínače na trojzásuvkové prodlužovací lince tak, aby proces simuloval skutečné kouření.

Centrální laboratoře VŠCHT Praha	Objednávka: 22. 9. 2009	Počet listů : 4 List číslo : 3
Objednatel: ing. Jaroslav Šabatka – GARANT, Šternberk	Název zprávy: GC-MS rozborů elektronických cigaret.	

Obrázky 2 a 3 ukazují situaci při „hořící“ a „nehořící“ cigaretě.



Obrázky 2 a 3. „Nehořící“ a „hořící“ cigareta s napojenou Orbo 32 trubičkou.



Výfuk z čerpadla byl potom veden do bubnového mokrého plynoměru, abychom mohli zjistit množství pročerpaného vzduchu během experimentu. Ve většině případů se hodnota pohybovala okolo 5 litrů pročerpaného vzduchu.

Orbo-trubička s nasorbovanými látkami byla potom v laboratoři zpracována běžným způsobem, tedy extrakcí sirouhlíkem. Alikvotní podíl extraktu byl potom analyzován na GC-MS tandemu obdobným způsobem, jako tomu bylo při analýze samotné kapaliny.

3 Výsledky zkoušek

A. Kapalná fáze

Obrázek 4 ukazuje TIC-záznamy všech 4 vzorků postupně nad sebou - odzdoła se jedná o vzorky Clasic0, Clasic11, Clasic11 bez PG a Clasic24. V obrázku je popis nalezených sloučenin.

Obrázek 5 ještě pro úplnost ukazuje úplný začátek analýzy, kde se u všech vzorků nachází ethanol, scan cca 762 (vzduch a voda vznikají v systému).

Závěry jsou následující:

1. Obsah nikotinu skutečně roste úměrně s uvedenou hodnotou, tedy v pořadí odzdoła - žádný nikotin ve vzorku Clasic0, větší množství u vzorků 11 a 11 bez PG a největší koncentrace u vzorku 24.

Centrální laboratoře VŠCHT Praha	Objednávka: 22. 9. 2009	Počet listů : 4 List číslo : 4
Objednatel: ing. Jaroslav Šabatka – GARANT, Šternberk	Název zprávy: GC-MS rozborů elektronických cigaret.	

2. Vzorky Clasic11 a 11 bez PG obsahují relativně malé množství 1,2-propandiolu, ale zato celou škálu glykolů počínaje diethylenglykolem (scan 1935, resp. 1919), dále triethylenglykol (scany 2726 a 2714), tetraethylenglykol (3399, resp. 3396), pentaethylenglykol (3966), hexaethylenglykol, též zvaný hexagol (4467) a konečně heptaethylenglykol (scan 4924). Čísla scanů korespondují s čísly na vrcholku chromatografických píků v obrázku 4.
3. Vzorky Clasic0 a 24 naopak obsahují značné množství 1,2-propandiolu a žádné ethylenglykoly.
4. U všech vzorků byl dále nalezen glycerin (scan 2250 až 2365).
5. Žádné zdraví škodlivé látky typu persistentních organických polutantů či různých těžkých nebezpečných látek s výjimkou nikotinu nalezeny nebyly.

B. Plynná fáze

Obrázek 6 ukazuje TIC-záznamy čtyř proměřovaných vzorků. Na první pohled je zřetelné, že vedle sirouhlíku (scan cca 790), což je extrakční činidlo pro extrakci trubičky Orbo32, se zde ve větší koncentraci nalézá pouze nikotin (scan 2650). Zajímavé je, že i u vzorku Clasic0 se v kouři nachází malá koncentrace nikotinu. Protože v kapalně fázi u tohoto vzorku nikotin zaznamenaný nebyl, vysvětlení je jediné. Jeho koncentrace v kapalně fázi oproti 1,2-propandiolu je natolik nízká, že nebyl zaznamenaný. Při zplynění ovšem tato látka se odpařuje daleko lépe než glykoly a podobné sloučeniny, a proto jej u tohoto vzorku zaznamenáme.

V dalším kroku jsme ještě analyzovali minoritní složky nalezené v kouři. Obrázek 7 ukazuje část TIC záznamu uvedeném vcelku na obrázku 6, tato část obsahuje stopy 1,2-propandiolu, jeho množství bylo podobně jako v kapalně fázi největší u vzorků Clasic0 a 24, rozdíl oproti zbývajícím vzorkům Clasic11 však není tak velký jako v kapalně fázi.

Následující část TIC-záznamu na obrázku 8 zachycuje retenční časy zhruba od sedmé do patnácté minuty (osa x), kde byly nalezeny některé naprosto stopové složky. U vzorku Clasic24 to byl 1-acetoxy-2-propanol (scan 1320), 2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran (scan 1583) a nějaký rozvětvený alkan (scan 2407). U vzorku Clasic11 rovněž rozvětvené alky (scany 1807 a 2406), dále menthylacetát (scan 2467) a triacetin (scan 2553).

Poslední část TIC-záznamů na obrázku 9 ukazuje přítomnost zcela nepatrných stopových množství n-alkanů (scany 2925, 3381 a 3787), jejichž koncentrace je natolik nízká, že nelze ani určit jejich molekulovou hmotnost.

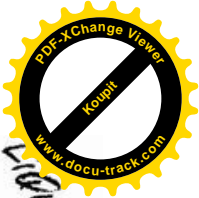
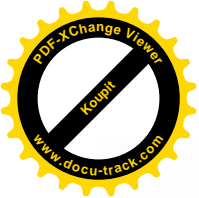
Protože jsem začal mít pochybnosti o osudu kyslíkatých látek typu glykolů apod. v kouři (nebot' v kapalně fázi se vyskytovaly v poměrně velkém množství), provedli jsme ještě extrakci sorpční Orbo 32 trubičky methanolem. Tento nestandardní postup odhalil zmiňované kyslíkaté látky. Na obrázku 10 je TIC-záznam analýzy vzorku Clasic0, kde jasně dominuje 1,2-propandiol (podobně jako v kapalně fázi), dále byly identifikovány glycerin a menší kvanta triethylen- a tetraethylenglykolu. Stejně tak jako při extrakci sirouhlíkem bylo identifikováno i malé množství nikotinu (!).

Závěrečný obrázek 11 ukazuje ještě analýzy sirouhlíkových extraktů dvou vzorků: v horní části obrázku Vanilka11 a uprostřed Clasic16; spodní část záznamu je čistý sirouhlík, který byl použit pro extrakce.

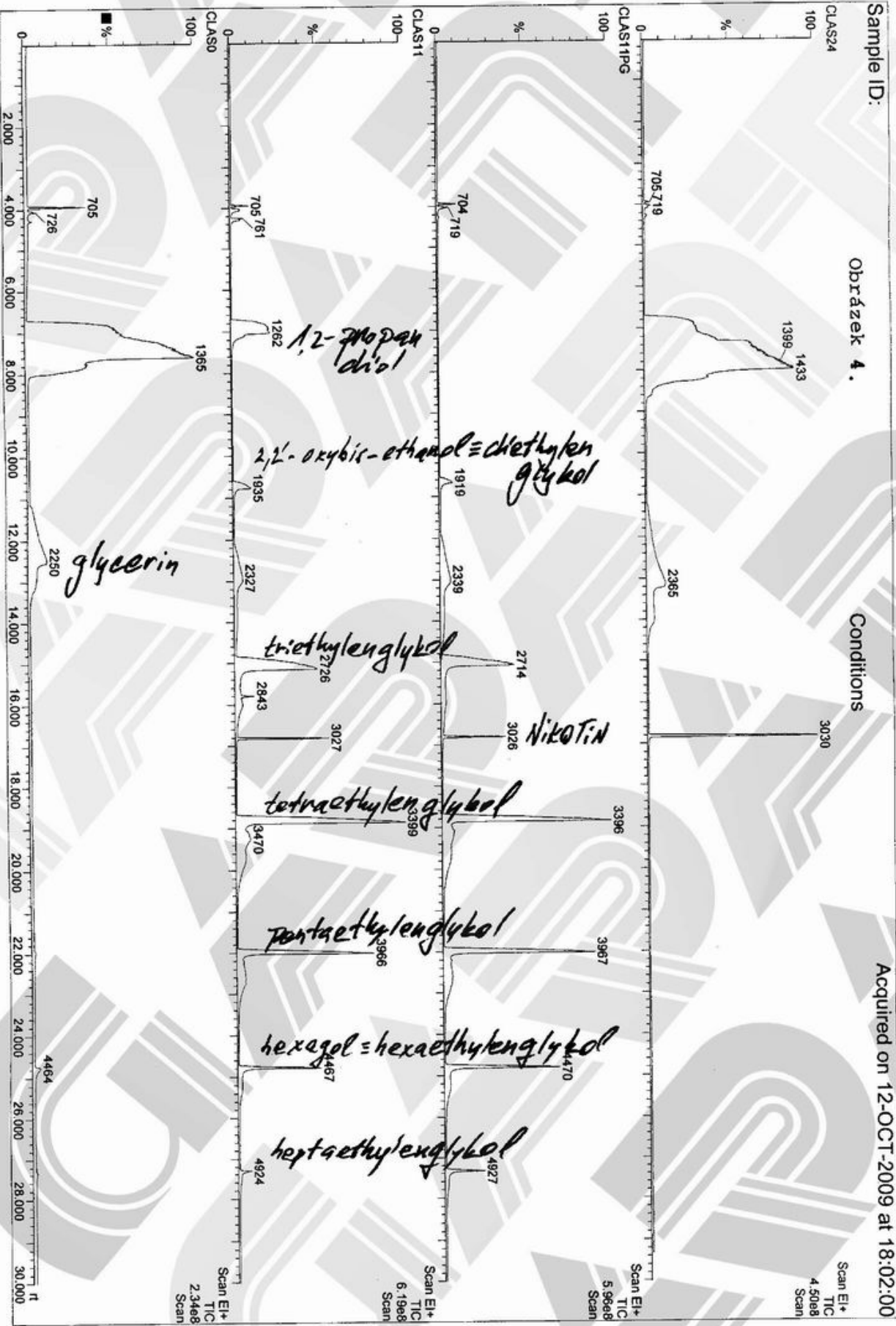
Závěr: Ani v jednom z analyzovaných vzorků v plynném stavu, tedy ve vzniklém kouři, nebyly nalezeny kromě nikotinu zdraví nebezpečné látky.

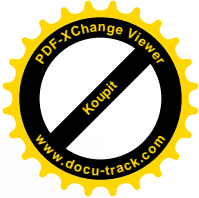
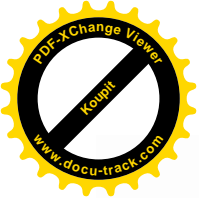
V Praze, dne 13. 11. 2009

Doc. Ing. Ivan Viden, CSc.



120010





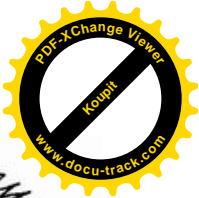
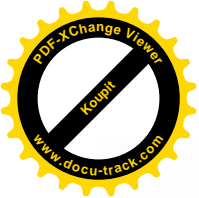
Sample ID:

Obrázek 5.

Conditions

Acquired on 12-OCT-2009 at 15:31:00





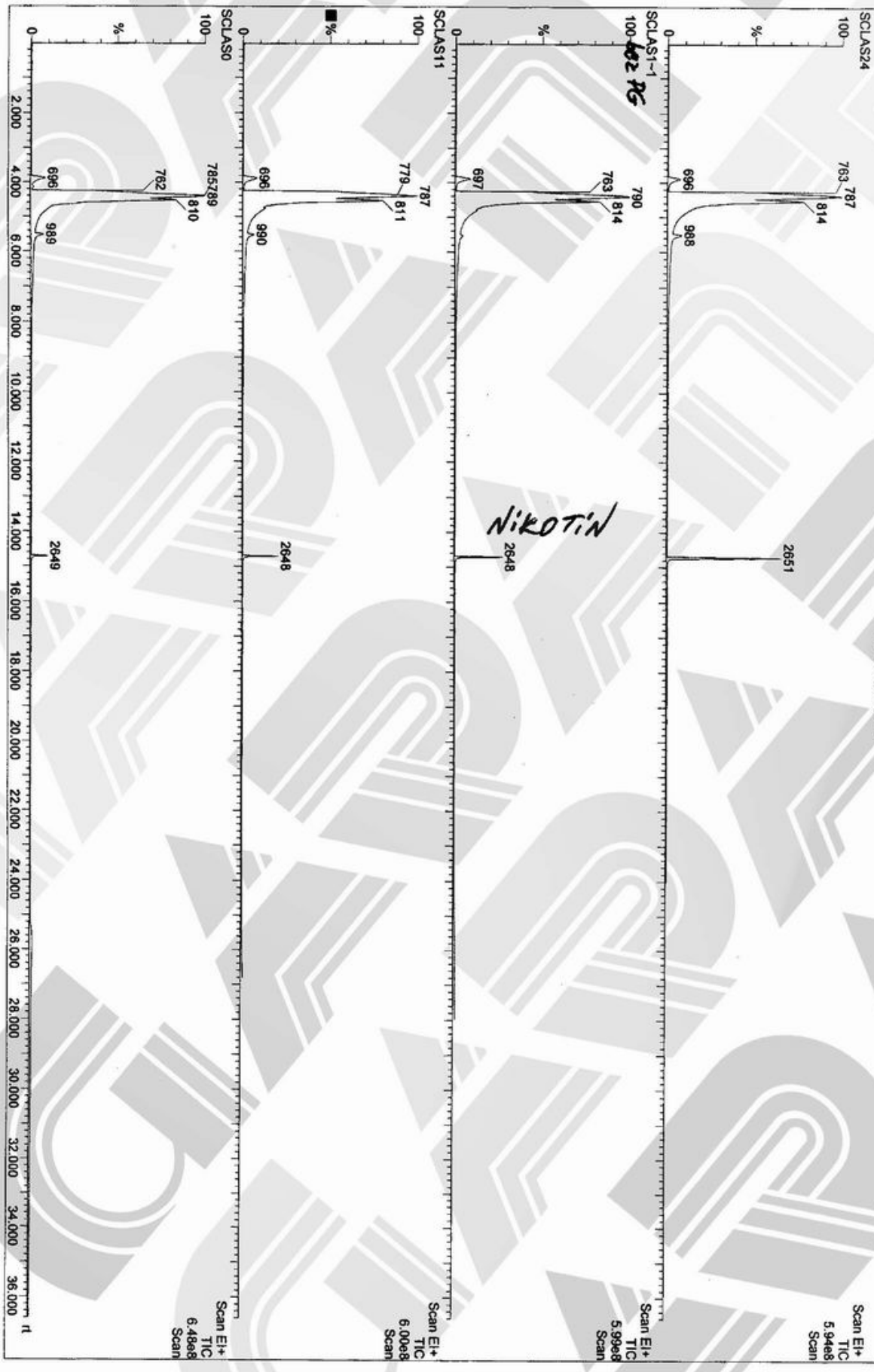
SMOKE

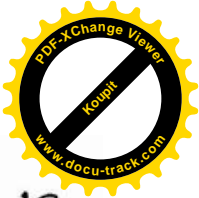
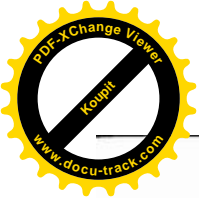
Sample ID:

Obrázek 6.

Conditions

Acquired on 14-NOV-2009 at 10:00:00





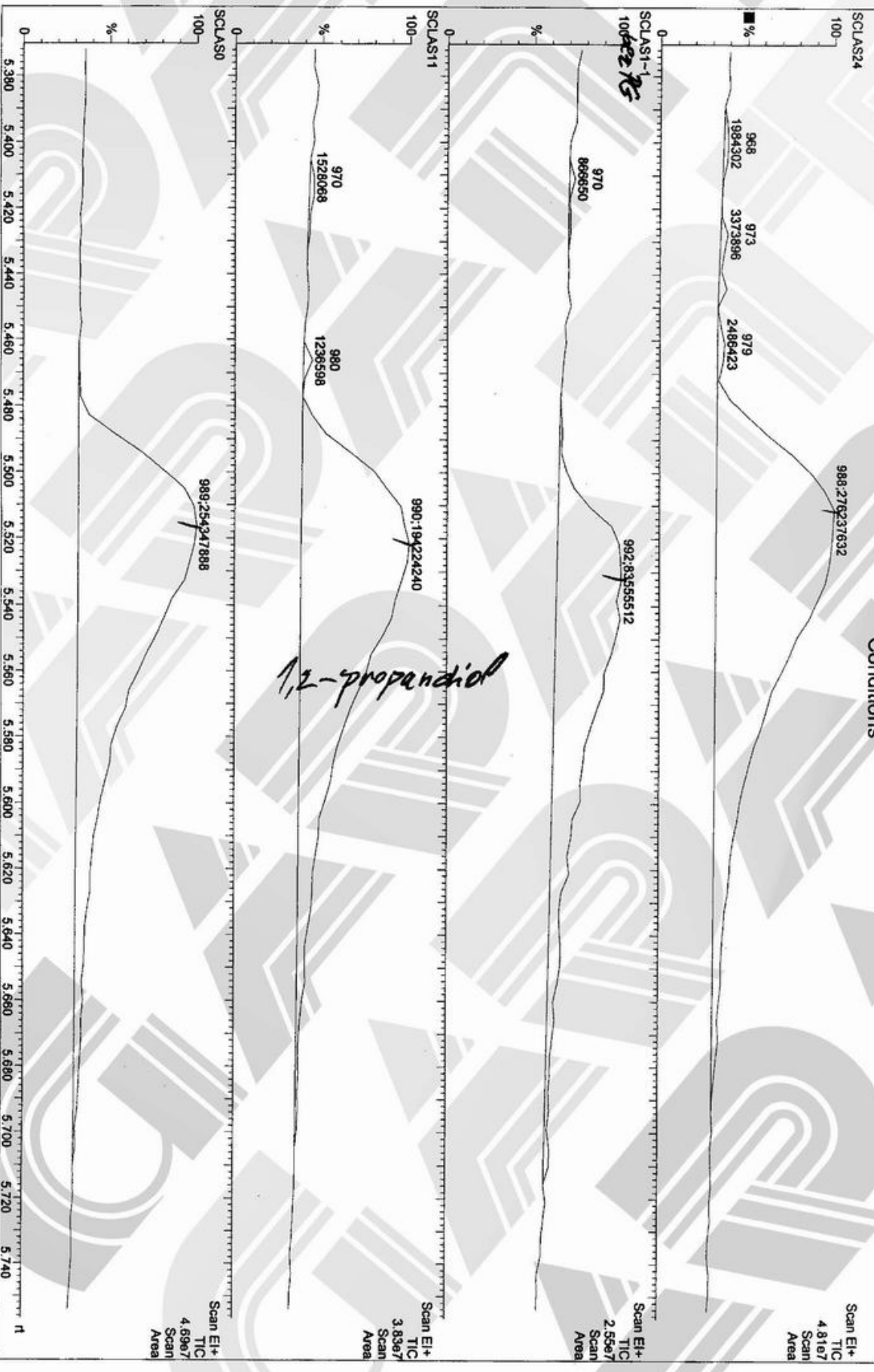
SPALE

Sample ID:

Obrázek 7.

Conditions

Acquired on 14-NOV-2009 at 10:34:00

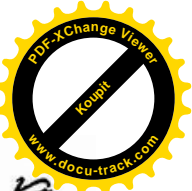


Scan E1+ TIC 4.8167 Scan Area

Scan E1+ TIC 2.55e7 Scan Area

Scan E1+ TIC 3.83e7 Scan Area

Scan E1+ TIC 4.69e7 Scan Area



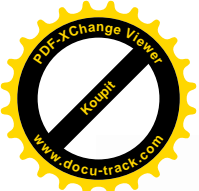
SHAKE

Sample ID:

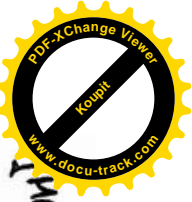
Obrázek 8.

Conditions

Acquired on 14-NOV-2009 at 10:34:00



www.docu-track.com



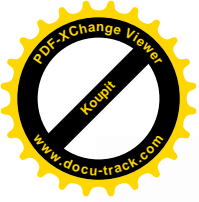
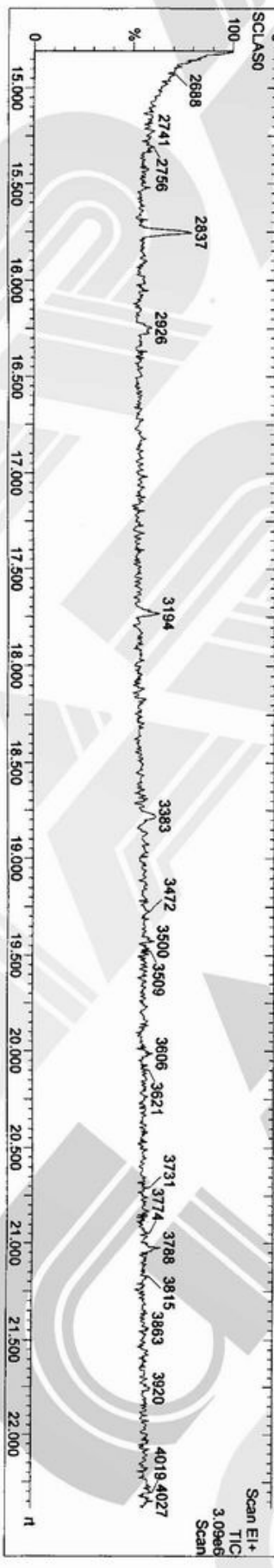
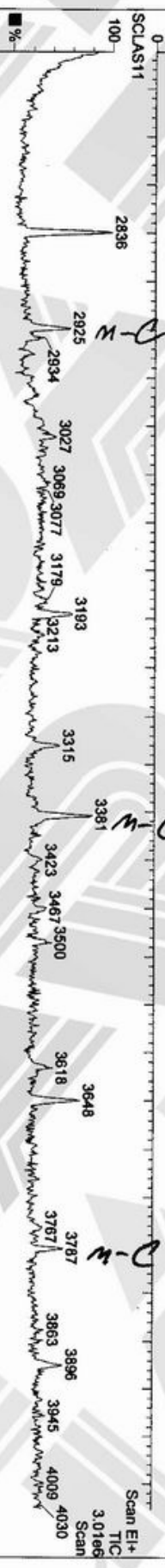
1 MOLE

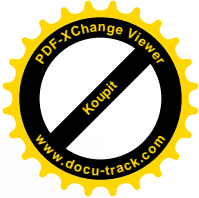
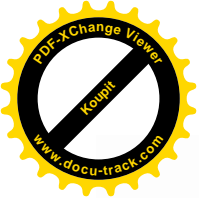
Sample ID:

Obrázek 9.

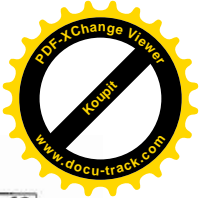
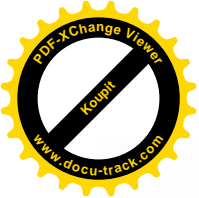
Conditions

Acquired on 14-NOV-2009 at 10:00:00





Scan E1+
TIC
6.81e8
Scan



Sample ID:

Obrázek 11.

Conditions

Acquired on 11-NOV-2009 at 10:27:00

