

## On the use of Carbograph 5TD as adsorbent for sampling VVOCs: Validation of an analytical method

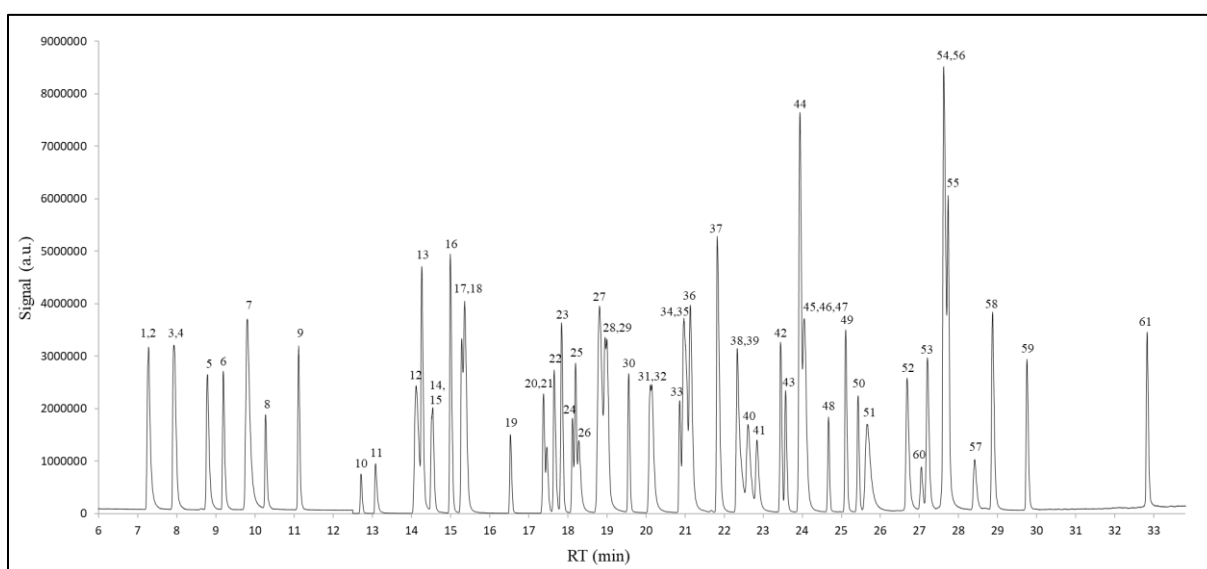
Morgane Even, Elevtheria Juritsch, Matthias Richter\*

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

\*Corresponding author: [matthias.richter@bam.de](mailto:matthias.richter@bam.de)

### SUPPLEMENTARY MATERIAL

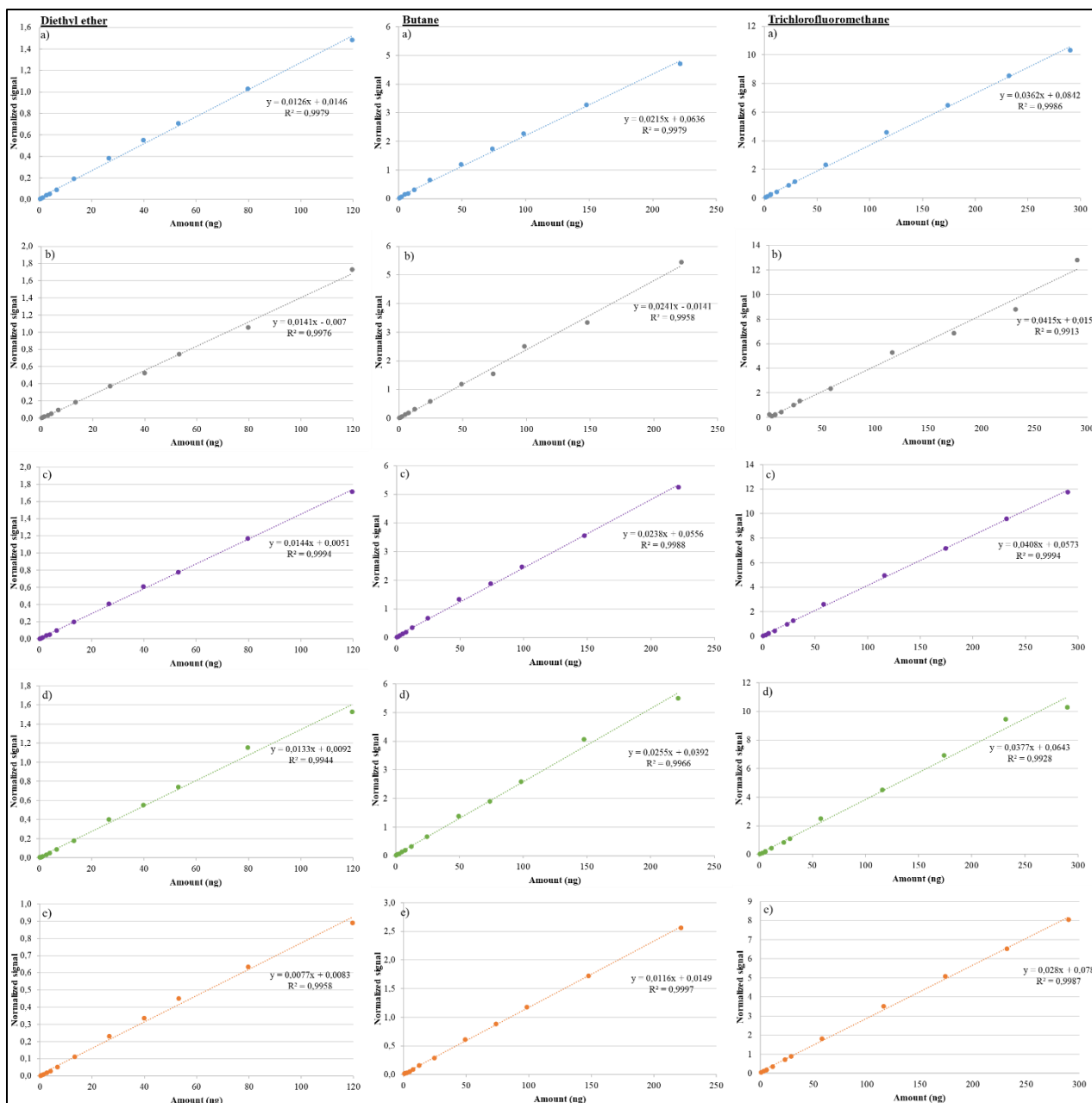
#### Figures



**Figure S1:** Chromatogram of the direct injection of the 61 analytes into the split/splitless injector, analyte numbers are shown in Table S3

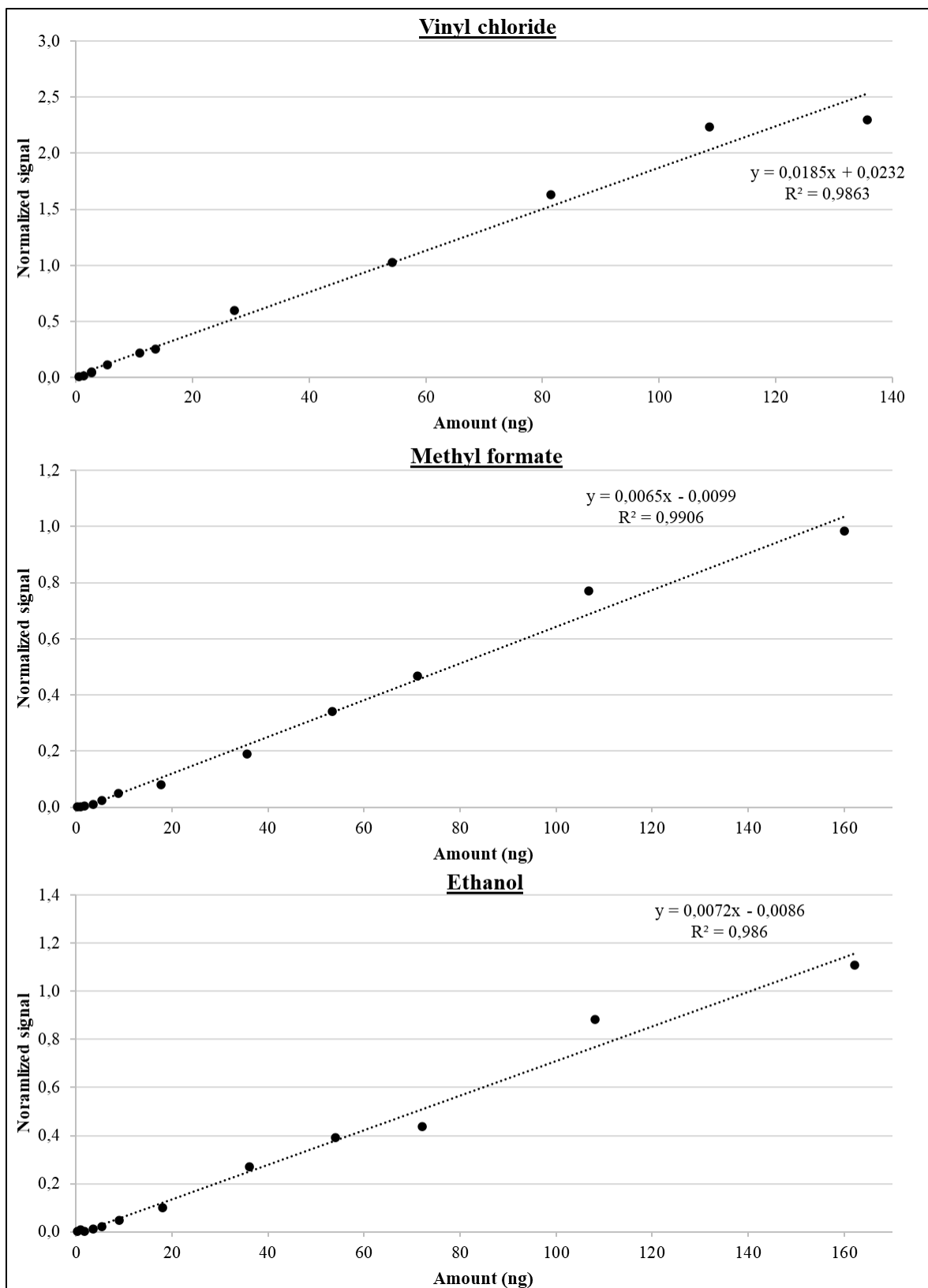


**Figure S2:** Emission test chamber and commercial polyurethane foam sealant considered in the emission test



**Figure S3:** Example of calibration curves for each gas mixture: a) Direct injection of the gas standard on the GC column (n=min 3), b) Spiking of the tube in dry nitrogen (n=min 4), c) Spiking of the tube in humidified air (n=3), d) Spiking of the tube in humidified air over 9 min with a syringe pump (n= min 3), e) Short spiking of the tube in dry nitrogen followed by a flushing with humidified air (n=3). The sample volume in all cases was 0.8 L.

Note: The normalized signals are not comparable as the measurements were carried out at different state of the mass spectrometer (especially e)).



**Figure S4:** Calibration curves of vinyl chloride, ethanol and methyl formate: Spiking of the tube in humidified air over 9 min with a syringe pump (n= min 3)

## Tables

**Table S1:** Analytes with existing guideline values; Bp: boiling point; P<sub>vap</sub>: vapour pressure at 25°C; RI: Kovats retention index on a nonpolar column applying a temperature programme or a ramp [1]; RI: Experimental Kovats retention index on a PoraBOND Q column used in this study; LogK<sub>ow</sub>: logarithm of the octanol-water partition coefficient [2]; logK<sub>oa</sub>: logarithm of the octanol-air partition coefficient; EU-LCI: European lowest concentration of interest [3]; NIK: German lowest concentration of interest (Niedrigste interessierende Konzentration) [4]; -: on the working or waiting list [5]; AIR: German committee for indoor air guideline values [6]; CMR: carcinogenic mutagenic or reprotoxic, according to CLP (EC 1272/2008) [7].

[1] <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>

[2] <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp>

[3] [https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/construction/eu-lci-subgroup/eu-lci-values\\_en](https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/construction/eu-lci-subgroup/eu-lci-values_en)

[4] [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/dokumente/agbb\\_evaluation\\_scheme\\_2021.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/dokumente/agbb_evaluation_scheme_2021.pdf)

[5] [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/dokumente/prospective\\_lci\\_value\\_changes\\_november\\_2022.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/dokumente/prospective_lci_value_changes_november_2022.pdf)

[6] <https://www.umweltbundesamt.de/en/gallery/guide-values-for-the-concentration-of-specific>

[7] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX%3A32008R1272>

	CAS	Substance	Bp (°C)	Kovats RI		Log K <sub>ow</sub>	Log K <sub>oa</sub>	Guideline value (µg m <sup>-3</sup> )			CMR classification
				nonpolar column	PoraBOND Q			EU-LCI	NIK	AIR	
C <sub>1</sub>	75-45-6	Chlorodifluorome thane	-40.7	305	275	1,08	/				
	74-87-3	Chloromethane	-24.0	332	287	0,91	1,39				Carc 2
	67-66-3	Chloroform	61.1	620	535	1,97	2,80				Carc 2, Repr 2
	75-71-8	Dichlorodifluorome thane	8.9	314	322	2,16	/				
	75-09-2	Dichlorome thane	40.0	531	441	1,25	2,27			200/2000	Carc 2,
	75-15-0	Carbon disulfide	46.0	517	447	1,94	2,28				Repr 2
	67-56-1	Methanol	64.6	354	273	-0,77	2,88			13000/40000 (1 h)	
	56-23-5	Tetrachlorome thane	76.8	664	600	2,83	2,79				Carc 2
	75-69-4	Trichlorofluorome thane	23.7	486	458	2,53	/				
C <sub>2</sub>	75-35-4	1,1-Dichlore thane	31.6	522	459	2,13	/				Carc 2
	107-06-2	1,2-Dichlore thane	83.5	673	561	1,48	2,78				Carc 1B
	75-07-0	Acetalde hyde	20.1	381	329	-0,34	/	300	300	100/1000	Carc 1B, Mut 2
	75-05-8	Acetonitrile	81.7	452	389	-0,34	2,31				
	74-96-4	Bromoe thane	38.5	511	460	1,61	2,11				Carc 2
	75-00-3	Chloroe thane	12.3	430	390	1,43	/				Carc 2
	115-10-6	Dime thyle ther	-24.8	327	310	0,10	1,37				
	64-17-5	Ethanol	78.3	459	370	-0,31	3,25		-		
	107-31-3	Methyl formate	31.7	401,1	366	0,03	1,75	3000			
	79-01-6	Trichloroe thane	87.2	702,1	601	2,42	2,99				Carc 1B, Mut 2
	75-01-4	Vinyl chloride	-13.3	353	343	1,46	/				Carc 1A
C <sub>3</sub>	71-23-8	1-Propanol	97.2	568	473	0,25	3,71		-		
	75-29-6	2-Chloropropane	35.0	196	473	1,90	/			800/8000	
	67-64-1	Acetone	56.1	500	439	-0,24	2,31	120000	120000	53000/160000	
	107-02-8	Acrolein	52.6	480	419	-0,01	/		14		
	107-13-1	Acrylonitrile	77.3	526	445	0,25	/				Carc 1B
	75-19-4	Cyclopropane	-32.8	331	303	1,72	/				
	67-63-0	Isopropanol	82.3	506	448	0,05	3,41		-		
	79-20-9	Methyl acetate	56.8	515	464	0,18	2,31		-		
	96-33-3	Methyl acrylate	80.2	625	547	0,80	/	180	180		
	123-38-6	Propanal	48.0	511	436	0,59	3,02	650	650		
	107-12-0	Propane nitrile	97.1	544	487	0,16	2,69				
115-07-1	Propene	-47.7	290	288	1,77	/					
C <sub>4</sub>	106-99-0	1,3-Butadiene	-4.5	394	387	1,99	/				Carc 1A, Mut 1B
	123-91-1	1,4-Dioxan	101.5	705	614	-0,27	3,18	400	400		Carc 2
	78-93-3	2-Butanone	79.5	592	537	0,29	2,71	20000	20000		
	590-18-1	cis-2-Butene	0.9	422	396	2,33	/				
	60-29-7	Diethyle ther	35.0	485	484	0,89	2,19				
	141-78-6	Ethyl acetate	77.1	628	555	0,73	2,70		-	600/6000	
	110-00-9	Furan	31.5	492	434	1,34	/				Carc 1B, Mut 2
	75-28-5	Isobutane	-11.7	359	386	2,76	/				Carc 1A, Mut 1B
	78-84-2	Isobutanal	64.5	548	517	1,20	/				
	78-85-3	Methacrolein	68.4	577	508	/	/				
	126-98-7	Methacrylonitrile	90.3	575	528	0,68	/				
	106-97-8	n-Butane	0.5	400	399	2,89	1,53				Carc 1A, Mut 1B
	123-72-8	Butanal	74.8	601	536	0,88	3,39	650	650	100/2000	
	75-65-0	tert. Butanol	82.4	507,3	509	0,35	3,50	620	620		
	109-99-9	Tetrahydrofuran	65.0	624	538	0,46	2,86	500	500		Carc 2
624-64-6	trans-2-Butene	0.9	410	400	2,33	/					
108-05-4	Vinyl acetate	71.6	562	527	0,73	/		-		Carc 2	
C <sub>5</sub>	287-92-3	Cyclopentane	49.3	554,5	514	3,00	/				
	78-78-4	Isopentane	27.8	474	486	2,72	/				
	78-79-5	Isoprene	34.0	504	489	2,42	2,06				Carc 1B, Mut 2
	108-21-4	Isopropyl acetate	88.6	662	622	1,02	2,93	4200	4200		
	1634-04-4	Methyl tert-butyl ether	55.2	554,5	565	0,94	2,58				
	109-66-0	n-Pentane	36.1	500	500	3,39	1,96				
110-62-3	Pentanal	103.1	699	639	1,31	/	800	800	100/2000		
C <sub>6</sub>	107-83-5	2-Methylpentane	60.2	558	584	3,20	/				
	96-14-0	3-Methylpentane	63.2	577	590	3,60	/		-		
	71-43-2	Benzene	80.0	666	592	2,13	2,78				Carc 1A, Mut 1B
	110-54-3	n-Hexane	69.0	600	600	3,90	2,40	4300	4300		Repr 2

**Table S2:** Calibration levels considered in this study (volume of the gas mixture in  $\mu\text{L}$  and amount of the substance in ng)

Compound	Calibration range (ng)											
	Cal1	Cal2	Cal3	Cal4	Cal5	Cal6	Cal7	Cal8	Cal9	Cal10	Cal11	Cal12
<b>Self-made gas mixture</b>												
<b>Volume (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>	<b>5,0</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>90</b>
Methanol	0,4	0,9	1,8	3,6	5,3	8,9	17,8	35,5	53,3	71,0	106,5	159,8
Methyl formate	0,4	0,9	1,8	3,6	5,3	8,9	17,8	35,6	53,4	71,2	106,7	160,1
Ethanol	0,4	0,9	1,8	3,6	5,4	9,0	18,0	36,0	54,1	72,1	108,1	162,2
Acetonitrile	0,2	0,4	0,9	1,7	2,6	4,4	8,7	17,5	26,2	35,0	52,4	78,7
Furan	0,2	0,5	1,1	2,1	3,2	5,3	10,6	21,2	31,8	42,4	63,5	95,3
Propanal	0,4	1,0	2,1	4,2	6,3	10,5	20,9	41,9	62,8	83,7	125,6	188,4
Acetone	0,3	0,7	1,4	2,9	4,3	7,1	14,3	28,6	42,9	57,2	85,8	128,7
Dichloromethane	0,3	0,7	1,3	2,6	3,9	6,6	13,1	26,3	39,4	52,6	78,9	118,3
Acrylonitrile	0,2	0,4	0,9	1,8	2,6	4,4	8,8	17,5	26,3	35,0	52,5	78,8
Carbon disulfide	0,2	0,5	1,0	1,9	2,9	4,8	9,6	19,3	28,9	38,5	57,8	86,7
Isopropanol	0,2	0,5	1,1	2,1	3,2	5,3	10,7	21,3	32,0	42,7	64,0	96,1
1,1-Dichloroethene	0,1	0,4	0,7	1,5	2,2	3,7	7,3	14,7	22,0	29,3	44,0	66,0
Bromoethane	0,3	0,7	1,4	2,9	4,3	7,2	14,4	28,8	43,2	57,5	86,3	129,5
Methyl acetate	0,4	1,0	2,1	4,1	6,2	10,3	20,5	41,1	61,6	82,1	123,2	184,7
1-Propanol	0,4	0,9	1,8	3,6	5,4	9,0	18,0	36,0	53,9	71,9	107,9	161,8
Diethyl ether	0,3	0,7	1,3	2,7	4,0	6,6	13,3	26,6	39,9	53,2	79,7	119,6
Propanenitrile	0,2	0,4	0,9	1,7	2,6	4,3	8,5	17,0	25,5	34,1	51,1	76,6
Isoprene	0,2	0,6	1,2	2,5	3,7	6,2	12,4	24,9	37,3	49,7	74,6	111,9
tert-Butanol	0,2	0,6	1,1	2,2	3,3	5,6	11,1	22,2	33,3	44,4	66,6	99,9
Methacrolein	0,3	0,7	1,3	2,7	4,0	6,6	13,3	26,6	39,9	53,1	79,7	119,6
Cyclopentane	0,2	0,5	0,9	1,8	2,7	4,6	9,1	18,3	27,4	36,5	54,8	82,2
Isobutanol	0,2	0,5	1,1	2,2	3,2	5,4	10,8	21,6	32,3	43,1	64,7	97,0
Vinyl acetate	0,4	0,9	1,8	3,7	5,5	9,2	18,3	36,6	54,9	73,3	109,9	164,8
Methacrylonitrile	0,2	0,4	0,9	1,8	2,6	4,4	8,8	17,7	26,5	35,3	53,0	79,5
Butanol	0,3	0,7	1,3	2,6	3,9	6,6	13,1	26,2	39,4	52,5	78,7	118,1
Tetrahydrofuran	0,2	0,5	1,1	2,1	3,2	5,3	10,6	21,1	31,7	42,3	63,4	95,1
2-Butanone	0,2	0,6	1,2	2,4	3,7	6,1	12,2	24,4	36,6	48,8	73,2	109,8
Methyl acrylate	0,2	0,5	1,0	2,0	3,1	5,1	10,2	20,4	30,6	40,7	61,1	91,7
Ethyl acetate	0,3	0,8	1,6	3,3	4,9	8,2	16,5	32,9	49,4	65,8	98,7	148,1
1,2-Dichloroethane	0,2	0,4	0,9	1,7	2,6	4,3	8,6	17,2	25,8	34,4	51,6	77,3
Methyl tert-butyl ether	0,2	0,5	1,1	2,2	3,3	5,5	11,0	21,9	32,9	43,9	65,8	98,7
2-Methylpentane	0,2	0,4	0,9	1,8	2,7	4,5	8,9	17,8	26,7	35,6	53,5	80,2
Benzene	0,2	0,4	0,8	1,6	2,4	4,0	8,0	16,1	24,1	32,1	48,2	72,3
Tetrachloromethane	0,2	0,4	0,8	1,7	2,5	4,2	8,4	16,8	25,2	33,7	50,5	75,7
Trichloroethene	0,2	0,4	0,9	1,8	2,7	4,5	8,9	17,8	26,7	35,6	53,4	80,2
1,4-Dioxan	0,2	0,5	1,0	2,1	3,1	5,1	10,3	20,6	30,9	41,2	61,8	92,6
Isopropyl acetate	0,3	0,8	1,6	3,1	4,7	7,8	15,6	31,2	46,9	62,5	93,7	140,6
Pentanal	0,2	0,6	1,2	2,5	3,7	6,2	12,4	24,8	37,3	49,7	74,5	111,8
n-Heptane	0,2	0,4	0,8	1,7	4,9	4,1	8,3	16,6	24,9	33,2	49,8	74,6
<b>Commercial gas mixture 1</b>												
<b>Volume (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>	<b>5,0</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>90</b>
Propene	0,3	0,9	1,7	3,4	5,1	8,5	17,0	34,1	51,1	68,2	102,2	153,3
Cyclopropane	0,3	0,9	1,8	3,5	5,3	8,8	17,7	35,4	53,1	70,7	106,1	159,2
Dimethyl ether	0,3	1,0	1,9	3,8	5,7	9,5	19,1	38,2	57,3	76,4	114,6	171,9
Acetaldehyde	0,4	1,0	1,9	3,9	5,8	9,7	19,5	39,0	58,5	77,9	116,9	175,4
Isobutane	0,5	1,2	2,4	4,8	7,3	12,1	24,2	48,4	72,6	96,7	145,1	217,7
1,3-Butadiene	0,4	1,1	2,2	4,4	6,5	10,9	21,8	43,6	65,4	87,2	130,7	196,1
cis/trans-2-Butene*	0,5	1,2	2,4	4,7	7,1	11,9	23,7	47,4	71,2	94,9	142,3	213,5
n-Butane	0,5	1,2	2,5	4,9	7,4	12,3	24,6	49,2	73,9	98,5	147,7	221,6
cis/trans-2-Butene*	0,5	1,2	2,4	4,9	7,3	12,2	24,3	48,6	72,9	97,2	145,8	218,7
Acrolein	0,5	1,2	2,4	4,7	7,1	11,8	23,6	47,2	70,8	94,4	141,7	212,5
Isopentane	0,6	1,5	3,0	6,0	9,0	15,0	29,9	59,8	89,7	119,6	179,4	269,1
n-Pentane	0,6	1,5	3,0	6,0	8,9	14,9	29,8	59,5	89,3	119,0	178,5	267,8
n-Hexane	0,7	1,8	3,5	7,1	10,6	17,6	35,3	70,5	105,8	141,0	211,5	317,3
<b>Commercial gas mixture 2</b>												
<b>Volume (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>2,0</b>	<b>4,0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
Chlorodifluoromethane	0,8	1,9	3,8	3,8	7,6	15,2	19,0	38,0	75,9	113,9	151,8	189,8
Chloromethane	0,4	1,0	2,0	2,0	4,0	7,9	9,9	19,8	39,6	59,4	79,3	99,1
Dichlorodifluoromethane	1,0	2,4	4,8	4,8	9,6	19,1	23,9	47,8	95,5	143,3	191,0	238,8
Vinyl chloride	0,5	1,4	2,7	2,7	5,4	10,9	13,6	27,2	54,3	81,5	108,6	135,8
Chloroethane	0,5	1,3	2,6	2,6	5,2	10,4	13,1	26,1	52,2	78,4	104,5	130,6
Trichlorofluoromethane	0,5	2,9	5,8	5,8	11,6	23,2	29,0	58,0	116,0	174,0	232,1	290,1
2-Chloropropane	0,7	1,6	3,3	3,3	6,6	13,1	16,4	32,8	65,7	98,5	131,4	164,2
Chloroform	1,0	2,5	5,0	5,0	10,0	20,0	25,0	50,0	100,0	150,1	200,1	250,1

**Table S3:** Analytes with their quantifier ions and retention times

		Quantifier ion	RT (min)
1	Chlorodifluoromethane	51,0	7,37
2	Methanol	29,0	7,32
3	Propene	41,0	8,10
4	Chloromethane	50,0	8,10
5	Cyclopropane	42,0	9,00
6	Dimethyl ether	45,0	9,39
7	Dichlorodifluoromethane	84,9	10,09
8	Acetaldehyde	44,0	10,48
9	Vinyl chloride	62,0	11,39
10	Methyl formate	60,0	12,99
11	Ethanol	45,0	13,31
12	Isobutane	43,0	14,53
13	1,3-Butadiene	54,0	14,63
14	Acetonitrile	41,0	14,76
15	Chloroethane	64,0	14,92
16	cis/trans-2-butene*	56,0	15,37
17	n-butane	43,0	15,70
18	cis/trans-2-butene*	56,0	15,75
19	Acrolein	56,0	16,86
20	Furan	68,0	17,76
21	Propanal	58,0	17,86
22	Acetone	43,0	18,04
23	Dichloromethane	83,9	18,20
24	Acrylonitrile	53,0	18,44
25	Carbon disulfide	75,9	18,56
26	Isopropanol	45,0	18,64
27	Trichlorofluoromethane	100,9	19,26
28	1,1-Dichloroethene	60,9	19,36
29	Bromoethane	107,9	19,44
30	Methyl acetate	74,0	19,94
31	2-Chloropropane	63,0	20,55
32	1-Propanol	59,0	20,53
33	Diethyl ether	59,0	21,30
34	Isopentane	57,0	21,46
35	Propanenitrile	54,0	21,41
36	Isoprene	67,0	21,59
37	n-Pentane	43,0	22,32
38	tert-Butanol	59,0	22,83
39	Methacrolein	70,0	22,77
40	Cyclopentane	55,0	23,14
41	Isobutanal	72,0	23,29
42	Vinyl acetate	86,0	23,88
43	Methacrylonitrile	67,0	23,99
44	Chloroform	82,9	24,39
45	Butanal	44,0	24,41
46	Tetrahydrofuran	71,0	24,57
47	2-Butanone	57,0	24,50
48	Methyl acrylate	55,0	25,10
49	Ethyl acetate	61,0	25,57
50	1,2-Dichloroethane	62,0	25,89
51	Methyl tert-butyl ether	73,0	26,15
52	2-Methylpentane	43,0	27,23
53	Benzene	78,0	27,69
54	Tetrachloromethane	116,8	28,16
55	Trichloroethene	129,8	28,21
56	n-Hexane	57,0	28,18
57	1,4-Dioxan	88,0	28,92
58	Isopropyl acetate	61,0	29,37
59	Pentanal	44,0	30,27
60	ISTD Benzene-d6	84,0	27,53
61	n-Heptane	71,0	33,45

**Table S4:** Precision of the method for the different calibration levels, STDEV of three tubes spiked on three different days

Substance	Cal1	Cal2	Cal3	Cal4	Cal5	Cal6	Cal7	Cal8	Cal9	Cal10	Cal11	Cal12
Dichlorodifluoromethane	4%	3%	10%	6%	15%	12%	44%	14%	2%	6%	33%	31%
Isobutane	4%	11%	4%	12%	5%	2%	2%	6%	0%	5%	3%	1%
1,3-Butadiene	7%	4%	4%	3%	4%	4%	4%	7%	1%	6%	3%	2%
Chloroethane	6%	10%	3%	4%	8%	7%	7%	5%	6%	6%	17%	5%
cis/trans-2-Butene*	91%	27%	3%	3%	4%	4%	4%	6%	1%	5%	3%	2%
n-Butane	8%	10%	12%	20%	4%	3%	2%	6%	0%	5%	3%	2%
cis/trans-2-Butene*	10%	6%	2%	3%	4%	4%	4%	6%	1%	5%	3%	2%
Acrolein	10%	15%	12%	8%	17%	2%	2%	4%	1%	5%	4%	1%
Furan	18%	19%	17%	5%	14%	8%	5%	8%	4%	1%	1%	9%
Propanal	9%	13%	11%	11%	14%	11%	9%	8%	4%	3%	1%	10%
Acetone	0%	8%	6%	7%	10%	7%	6%	7%	7%	1%	2%	8%
Dichloromethane	7%	4%	1%	8%	13%	9%	4%	7%	5%	3%	2%	7%
Acrylonitrile	5%	16%	12%	10%	13%	12%	3%	7%	6%	3%	2%	9%
Carbon disulfide	7%	2%	2%	27%	11%	9%	5%	7%	4%	2%	1%	8%
Isopropanol	11%	15%	22%	11%	24%	9%	5%	11%	14%	2%	8%	13%
Trichlorofluoromethane	2%	7%	5%	14%	2%	8%	2%	5%	2%	2%	2%	3%
1,1-Dichloroethene	11%	5%	2%	5%	11%	9%	5%	6%	5%	3%	1%	9%
Bromoethane	4%	2%	9%	10%	15%	9%	5%	6%	5%	3%	1%	9%
Methyl acetate	14%	3%	0%	8%	15%	10%	7%	7%	7%	3%	2%	7%
2-Chloropropane	6%	10%	9%	4%	3%	9%	0%	5%	3%	2%	1%	4%
1-Propanol	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	173%	37%	14%	9%	15%	17%	4%	8%	13%
Diethyl ether	13%	5%	3%	7%	12%	9%	9%	6%	6%	3%	1%	7%
Isopentane	11%	11%	5%	2%	4%	3%	3%	5%	1%	5%	3%	2%
Propanenitrile	12%	25%	20%	19%	19%	14%	4%	9%	8%	3%	3%	9%
Isoprene	31%	7%	8%	12%	23%	11%	6%	6%	5%	3%	1%	9%
n-Pentane	11%	9%	2%	1%	4%	5%	3%	5%	1%	5%	2%	2%
tert-Butanol	100%	87%	6%	18%	22%	8%	5%	10%	10%	2%	5%	10%
Methacrolein	15%	8%	6%	8%	10%	9%	6%	5%	6%	3%	1%	5%
Cyclopentane	22%	10%	11%	7%	8%	10%	4%	9%	4%	3%	1%	9%
Isobutanal	23%	16%	25%	11%	25%	12%	10%	10%	11%	8%	5%	11%
Vinyl acetate	87%	8%	20%	31%	16%	9%	5%	9%	11%	10%	8%	8%
Methacrylonitrile	17%	4%	6%	6%	13%	9%	6%	9%	9%	3%	3%	8%
Chloroform	2%	10%	3%	8%	6%	14%	2%	4%	2%	2%	4%	5%
Butanal	19%	3%	14%	5%	15%	9%	10%	9%	9%	3%	7%	8%
Tetrahydrofuran	12%	4%	16%	7%	14%	11%	9%	11%	10%	4%	4%	7%
2-Butanone	79%	26%	40%	24%	15%	15%	9%	5%	11%	8%	3%	7%
Methyl acrylate	16%	4%	8%	8%	16%	9%	7%	9%	9%	3%	3%	8%
Ethyl acetate	9%	7%	9%	7%	14%	10%	8%	9%	9%	3%	4%	7%
1,2-Dichloroethane	16%	14%	9%	4%	13%	10%	6%	10%	10%	3%	5%	7%
Methyl tert-butyl ether	7%	12%	6%	8%	12%	7%	8%	10%	10%	3%	3%	6%
2-Methylpentane	27%	10%	10%	2%	7%	7%	4%	6%	6%	3%	2%	7%
Benzene	7%	28%	3%	8%	24%	10%	5%	8%	10%	4%	3%	7%
Tetrachloromethane	<i>n.d.</i>	87%	29%	16%	13%	7%	9%	8%	9%	4%	5%	6%
Trichloroethene	29%	6%	20%	3%	6%	8%	7%	11%	11%	4%	5%	7%
n-Hexane	21%	11%	3%	3%	5%	4%	3%	5%	0%	5%	2%	2%
1,4-Dioxan	19%	11%	33%	14%	16%	7%	11%	13%	14%	5%	7%	12%
Isopropyl acetate	20%	15%	13%	6%	14%	10%	9%	10%	10%	4%	5%	6%
Pentanal	37%	14%	19%	8%	11%	10%	10%	12%	11%	5%	7%	7%
n-Heptane	24%	10%	16%	5%	7%	8%	6%	9%	9%	4%	4%	6%

*n.d.* not detectable



**Table S5:** Budgets for calculation of combined measurement uncertainty

Compound	V <sub>i</sub> (μL)	u <sub>%</sub> (pur)	u <sub>%</sub> (syr <sub>1</sub> )	u <sub>%</sub> (syr <sub>2</sub> )	u <sub>%</sub> (V <sub>GCT</sub> ) n=4 measurements	u <sub>%</sub> (prep)	u(C <sub>GCT</sub> ;%)	u <sub>%</sub> (tube spiking)
Dichlorodifluoromethane		2,0%				14%	14%	1%
Isobutane		2,0%				3%	4%	1%
1,3-Butadiene		2,0%				3%	3%	1%
Chloroethane		2,0%				12%	12%	1%
cis/trans-2-Butene*		2,0%				3%	4%	1%
n-Butane		2,0%				4%	4%	1%
cis/trans-2-Butene*		2,0%				3%	4%	1%
Acrolein		2,0%				5%	5%	1%
Furan	500	1,0%	1%	1%	0,03%	8%	8%	1%
Propanal	880	3,0%	1%	1%	0,03%	12%	13%	1%
Acetone	600	0,5%	1%	1%	0,03%	8%	8%	1%
Dichloromethane	330	0,2%	1%	1%	0,03%	4%	5%	1%
Acrylonitrile	720	1,0%	1%	1%	0,03%	7%	7%	1%
Carbon disulfide	200	0,1%	1%	1%	0,03%	7%	7%	1%
Isopropanol	360	0,2%	1%	1%	0,03%	7%	8%	1%
Trichlorofluoromethane		2,0%				13%	13%	1%
1,1-Dichloroethene	200	0,3%	1%	1%	0,03%	7%	7%	1%
Bromoethane	320	1,0%	1%	1%	0,03%	7%	7%	1%
Methyl acetate	500	1,0%	1%	1%	0,03%	7%	7%	1%
2-Chloropropane		2,0%				12%	12%	1%
1-Propanol	590	0,5%	1%	1%	0,03%	9%	9%	1%
Diethyl ether	820	0,1%	1%	1%	0,03%	9%	9%	1%
Isopentane		2,0%				4%	5%	1%
Propanenitrile	550	1,2%	1%	1%	0,03%	10%	10%	1%
Isoprene	600	1,0%	1%	1%	0,03%	1%	2%	1%
n-Pentane		2,0%				5%	5%	1%
tert-Butanol	380	1,0%	1%	1%	0,03%	9%	9%	1%
Methacrolein	540	5,5%	1%	1%	0,03%	4%	7%	1%
Cyclopentane	400	0,3%	1%	1%	0,03%	4%	4%	1%
Isobutanal	450	0,5%	1%	1%	0,03%	no data (n=2)		1%
Vinyl acetate	650	1,0%	1%	1%	0,03%	7%	7%	1%
Methacrylonitrile	730	1,0%	1%	1%	0,03%	7%	8%	1%
Chloroform		2,0%				12%	13%	1%
Butanal	540	0,5%	1%	1%	0,03%	4%	4%	1%
Tetrahydrofuran	520	0,1%	1%	1%	0,03%	11%	11%	1%
2-Butanone	500	0,5%	1%	1%	0,03%	8%	8%	1%
Methyl acrylate	350	0,5%	1%	1%	0,03%	no data (n=2)		1%
Ethyl acetate	600	0,2%	1%	1%	0,03%	7%	7%	1%
1,2-Dichloroethane	230	0,2%	1%	1%	0,03%	6%	7%	1%
Methyl tert-butyl ether	650	0,2%	1%	1%	0,03%	8%	8%	1%
2-Methylpentane	450	0,5%	1%	1%	0,03%	4%	5%	1%
Benzene	240	0,2%	1%	1%	0,03%	8%	8%	1%
Tetrachloromethane	170	1,0%	1%	1%	0,03%	5%	6%	1%
Trichloroethene	200	0,5%	1%	1%	0,03%	6%	6%	1%
n-Hexane		2,0%				6%	6%	1%
1,4-Dioxan	440	1,0%	1%	1%	0,03%	9%	10%	1%
Isopropyl acetate	600	2,0%	1%	1%	0,03%	5%	5%	1%
Pentanal	540	10,0%	1%	1%	0,03%	34%	35%	1%
n-Heptane	460	1,0%	1%	1%	0,03%	9%		1%

Compound	S (Residual STDEV)	B1 (Slope)	$\bar{m}$ , Mean of Cal amount	$m_{\text{calculated}}$ (here Cal9)	Sxx	n (number of cal levels)	p (number of repetitions)	u(cal)	u(cal)/ $m_{\text{calculated}}$
Dichlorodifluoromethane	0,116008175	0,00979367	65,14	95,50	75572	12	3	7,757	8%
Isobutane	0,008364559	0,014361531	52,74	72,56	52832	12	3	0,379	1%
1,3-Butadiene	0,007977803	0,008311066	47,52	65,37	42881	12	3	0,625	1%
Chloroethane	0,029475878	0,007216116	35,63	52,24	22612	12	3	2,675	5%
cis/trans-2-Butene*	0,007027817	0,007527364	51,73	71,16	50821	12	3	0,608	1%
n-Butane	0,014787935	0,011569935	53,70	73,86	54753	12	3	0,832	1%
cis/trans-2-Butene*	0,005851169	0,007594444	53,00	72,91	53350	12	3	0,502	1%
Acrolein	0,002932419	0,003749155	51,49	70,83	50345	12	3	0,509	1%
Furan	0,035226243	0,017270146	23,09	31,76	10125	12	3	1,328	4%
Propanal	0,014958069	0,004869475	45,66	62,81	39592	12	3	2,000	3%
Acetone	0,064801742	0,018731892	31,18	42,89	18463	12	3	2,253	5%
Dichloromethane	0,037892465	0,01300339	28,66	39,43	15604	12	3	1,898	5%
Acrylonitrile	0,015509764	0,010070362	19,09	26,26	6919	12	3	1,003	4%
Carbon disulfide	0,09377471	0,039746304	21,01	28,90	8383	12	3	1,536	5%
Isopropanol	0,036637926	0,01411674	23,28	32,02	10289	12	3	1,690	5%
Trichlorofluoromethane	0,10457121	0,027954497	79,09	116,03	111647	12	3	2,450	2%
1,1-Dichloroethene	0,023978415	0,018450833	15,99	22,00	4858	12	3	0,846	4%
Bromoethane	0,027536038	0,013261047	31,37	43,16	18691	12	3	1,352	3%
Methyl acetate	0,016220137	0,00403688	44,77	61,58	38057	12	3	2,617	4%
2-Chloropropane	0,0039933	0,005891253	35,63	52,24	22612	12	3	0,444	1%
1-Propanol	0,009664964	0,002427184	39,20	53,93	29187	12	3	2,593	5%
Diethyl ether	0,019917761	0,007661396	28,99	39,87	15955	12	3	1,693	4%
Isopentane	0,008665849	0,006966853	65,22	89,71	80768	12	3	0,810	1%
Propanenitrile	0,012690231	0,007700638	18,57	25,54	6546	12	3	1,073	4%
Isoprene	0,034451874	0,017054693	27,12	37,31	13971	12	3	1,316	4%
n-Pentane	0,022474425	0,010935962	64,89	89,26	79960	12	3	1,338	1%
tert-Butanol	0,043387664	0,020767621	24,22	33,31	11137	12	3	1,361	4%
Methacrolein	0,036876632	0,010206098	28,97	39,86	15943	12	3	2,353	6%
Cyclopentane	0,010998001	0,009577337	19,91	27,39	7532	12	3	0,748	3%
Isobutanal	0,005113159	0,00538533	23,50	32,33	10491	12	3	0,618	2%
Vinyl acetate	0,009484134	0,003265167	39,94	54,94	30290	12	3	1,892	3%
Methacrylonitrile	0,014786564	0,008988127	19,25	26,49	7040	12	3	1,071	4%
Chloroform	0,06977327	0,021087871	68,24	100,04	82923	12	3	2,167	2%
Butanal	0,014615833	0,004260238	28,62	39,37	15558	12	3	2,234	6%
Tetrahydrofuran	0,015959058	0,007324137	23,04	31,69	10078	12	3	1,419	4%
2-Butanone	0,005645031	0,002045052	26,61	36,61	13449	12	3	1,798	5%
Methyl acrylate	0,02810439	0,013917835	22,21	30,55	9369	12	3	1,315	4%
Ethyl acetate	0,011363086	0,003331686	35,89	49,37	24462	12	3	2,221	4%
1,2-Dichloroethane	0,028372918	0,015598726	18,74	25,78	6670	12	3	1,185	5%
Methyl tert-butyl ether	0,067974444	0,035394662	23,92	32,91	10869	12	3	1,251	4%
2-Methylpentane	0,021047128	0,015914998	19,43	26,73	7168	12	3	0,861	3%
Benzene	0,088905399	0,043856268	17,51	24,08	5821	12	3	1,320	5%
Tetrachloromethane	0,029691133	0,02190195	18,35	25,24	6395	12	3	0,883	3%
Trichloroethene	0,038813248	0,01930508	19,43	26,72	7166	12	3	1,309	5%
n-Hexane	0,026246202	0,011336898	76,88	105,75	112236	12	3	1,508	1%
1,4-Dioxan	0,03101253	0,01045817	22,45	30,88	9569	12	3	1,931	6%
Isopropyl acetate	0,019068306	0,005892491	34,07	46,87	22044	12	3	2,107	4%
Pentanal	0,024070013	0,008389305	27,09	37,27	13941	12	3	1,868	5%
n-Heptane	0,021047931	0,009931827	18,29	24,88	6139	12	3	1,380	6%

Compound	u(rep)	u(repr)	u(prec)	u(Prec)/m <sub>calculated</sub>	k	U <sub>m</sub> _Calculated (%)
Dichlorodifluoror	40,34	3,60	40,50	42%	2	91%
Isobutane	8,90	0,58	8,92	12%	2	26%
1,3-Butadiene	8,07	0,53	8,08	12%	2	26%
Chloroethane	5,75	0,64	5,79	11%	2	35%
cis/trans-2-Buter	8,56	0,57	8,58	12%	2	25%
n-Butane	9,65	0,59	9,67	13%	2	28%
cis/trans-2-Buter	8,63	0,58	8,65	12%	2	25%
Acrolein	6,14	0,43	6,15	9%	2	20%
Furan	2,32	0,24	2,34	7%	2	23%
Propanal	4,13	0,36	4,14	7%	2	30%
Acetone	2,63	0,25	2,64	6%	2	23%
Dichloromethane	2,55	0,27	2,56	7%	2	19%
Acrylonitrile	1,66	0,17	1,67	6%	2	21%
Carbon disulfide	2,36	0,22	2,37	8%	2	24%
Isopropanol	2,61	0,16	2,62	8%	2	25%
Trichlorofluorom	9,32	0,94	9,37	8%	2	31%
1,1-Dichloroether	1,69	0,16	1,69	8%	2	23%
Bromoethane	2,92	0,31	2,94	7%	2	21%
Methyl acetate	3,58	0,34	3,59	6%	2	21%
2-Chloropropane	5,13	0,38	5,15	10%	2	31%
1-Propanol	4,51	0,47	4,54	8%	2	27%
Diethyl ether	2,72	0,26	2,73	7%	2	24%
Isopentane	9,72	0,69	9,75	11%	2	24%
Propanenitrile	1,49	0,14	1,50	6%	2	25%
Isoprene	2,92	0,28	2,93	8%	2	18%
n-Pentane	10,50	0,69	10,52	12%	2	26%
tert-Butanol	2,61	0,16	2,61	8%	2	25%
Methacrolein	2,15	0,26	2,17	5%	2	21%
Cyclopentane	2,05	0,20	2,06	8%	2	18%
Isobutanal	2,62	0,22	2,62	8%	2	17%
Vinyl acetate	8,08	0,48	8,09	15%	2	33%
Methacrylonitrile	1,47	0,16	1,47	6%	2	21%
Chloroform	8,04	0,56	8,06	8%	2	30%
Butanal	2,73	0,24	2,74	7%	2	20%
Tetrahydrofuran	1,67	0,18	1,68	5%	2	26%
2-Butanone	2,04	0,21	2,05	6%	2	23%
Methyl acrylate	1,72	0,18	1,73	6%	2	14%
Ethyl acetate	2,55	0,30	2,57	5%	2	20%
1,2-Dichloroetha	1,38	0,16	1,39	5%	2	20%
Methyl tert-butyl	1,80	0,15	1,80	5%	2	21%
2-Methylpentane	2,21	0,17	2,21	8%	2	20%
Benzene	1,13	0,20	1,15	5%	2	22%
Tetrachlorometh	1,26	0,15	1,27	5%	2	17%
Trichloroethene	1,18	0,16	1,19	4%	2	18%
n-Hexane	9,40	0,67	9,42	9%	2	22%
1,4-Dioxan	1,81	0,28	1,83	6%	2	26%
Isopropyl acetate	2,25	0,28	2,27	5%	2	17%
Pentanal	2,11	0,22	2,12	6%	2	73%
n-Heptane	1,15	0,15	1,16	5%	2	15%