

### 关键字

Eclipse  
燃料氧化物质  
吹扫捕集  
样品浓缩仪  
USEPA  
挥发性有机物

在 2004 年匹兹堡分析  
化学和应用实验室光谱会  
议上展出, 佛罗里达州, 奥兰  
多市, 2004 年 3 月  
7-12 日



## 采用 Eclipse 吹扫捕集样品浓缩仪 分析燃料中的氧化物质

### 引言

燃料氧化物质是一些含氧的物质, 例如醚或者醇, 它们加入到汽油中以加速辛烷的燃烧使燃料燃烧得更清洁, 使燃料燃烧得更清洁。两种最常用的氧化物添加剂是甲基叔丁基醚 (MTBE) 和叔丁醇 (TBA)。燃料氧化物质已经被检测在地下水中的含量不断增高, 近年来, 美国环境保护署的地下存储罐泄漏 (LUST) 程序已经得到了大量的氧化物的数据。不幸的是, 由于缺乏一项用于检测环境基体中的氧化物质的、单独经过验证的高效的方法, 关于已经收集数据的准确性以及如何解释, 已经日益受到关注, 而且关于何种方法将被后续使用也成为议论的话题。

USEPA 承认 SW-846 方法 8260, 采用气相色谱和质谱 (GC/MS) 和方法 8015 (采用 GC/火焰光度检测器 (FID)) 作为两种最适当的检测方法, 采用方法 5030 和 5035 (吹扫捕集 (P&T) 和密闭系统 P&T) 作为低浓度检测的最适当的样品预处理技术。MS 和 FID 检测器都能够检测低浓度的氧化物质, 但是只有 MS 能够基于质量谱图进行物质的识别, 这样一来, 方法 8260 就成为了优选的方法。修改 GC/MS 这种检测方法以包括燃料氧化物质的分析是不必要的, 也是不希望发生的。而只是校准和样品处理步骤需要修改, 这样只需要很少的改变就能够将氧化物质包括在已经标定的分析物中, 而不需要明显的改变。

燃料氧化物质在水中的溶解性极好, 难以被吹出, 在特定的条件下能够被激活, 由标准的吹扫捕集方法进行分析不得不面临挑战。解释已经得到的数据的一个特定问题是环境样品已经在之前加入酸调节 pH<2 进行保存。如果被酸化的样品在吹扫阶段被加热到 80° C, 样品中 MTBE 将被水解为 TBA。这必然会人为地导致 MTBE 数值偏低, 而 TBA 数值偏高。要克服这个问题, USEPA 正在考虑推荐对于氧化物质分析的样品, 采用十二水磷酸三钠 (TSP) 调节 pH>11。并且在更为的温度, 40° 至 45° C 进行样品的吹扫, 使 MTBE 在酸性条件下水解的效率最小化。

这篇应用文章探讨了能够进行修改的吹扫捕集的变量, 使燃料氧化物质的分析得到最佳和可靠的性能数据, 而不需要对于之前的标准吹扫捕集步骤进行根本性的或者大量的修改。

## 实验

我们设计了一系列的实验以测试三种能够轻易修改的变量的效果，而不需要对于标准的吹扫捕集方法进行根本性改变。这几个变量分别是样品尺寸（5、10 和 25mL）、样品温度设置点（室温、40° C、60° C 和 80° C）和捕集阱类型（Tenax®/硅胶/碳分子筛和 VOCARB®）。所有的分析都采用 OI 分析仪器公司的 4552 型水/土壤自动进样器和 4660 型 Eclipse 样品浓缩仪（图 1）执行。各个仪器的操作条件列在表 1。分析物采用 Agilent® 6890 GC 和 5973 惰性 MS，在标准 GC/MS 操作条件下进行分析，请参考之前的描述（见 OI 分析仪器公司的应用文档 1937 以得到所有操作参数的完整描述）。

由 Restek®公司提供的标准包含 5 个氧化物质，是加利福尼亚州常规需要分析的物质，为叔丁醇（TBA）、甲基叔丁基醚（MTBE）、异丙醚（DIPE）、乙基叔丁基醚（ETBE）和特戊甲基醚（TAME）。混合物中 TBA 的浓度是其它四个乙基物质的 5 倍。制备一份大体积的二级标准，浓度为 5ppb（TBA 为 25ppb），用于所有的样品尺寸和样品温度条件测试之用。各种样品尺寸（5、10 和 25mL）的重复样品在四个温度设置点的每个温度（室温、40° C、60° C 和 80° C）条件下进行分析，对于每个捕集阱共计 24 个样品。

一旦得到了最佳的样品尺寸和温度设置点，对于每个捕集阱检测其 LOQ（定量限）。制备标准的浓度为 5ppb（TBA 为 25ppb），1ppb（TBA 为 5ppb）和 0.2ppb（TBA 为 1ppb），采用得到的最佳的样品尺寸和温度条件重复分析三次。在 LOQ 测试以及不同样品尺寸和温度条件下分析物的检测时，可以将质谱的范围延长以包括  $m/z$  18，以便 GC/MS 系统能够同时检测到水的量。

运行一个 8 点的校准曲线，涵盖 0.2 到 200ppb 的范围（1-1,000ppb TBA），并且重复分析 7 次 0.5ppb 的标准（TBA 为 2.5ppb）以统计 MDL 的数值。最终，在自来水中加标 1-ppm 的无铅汽油和 100-ppb 的氧化物质，采用推荐的条件进行分析，以证明仪器分析真实世界中的样品的性能。

这里谈论的所有实验都指定采用相同的 GC 和 MS 参数，之前已经进行过优化用于检测和定量 USEPA 方法 8260 中的所有分析物。除了暂时调整质谱范围以包括  $m/z$  18，不需要对于 GC 或者 MS 的操作条件进行任何的修改。



图 1 OI 分析仪器公司的 4660 型 Eclipse 样品浓缩仪

表 1 仪器操作条件

参数	设置
<b>自动进样器</b>	<b>4552 型水/土壤自动进样器</b>
样品类型	土壤类型
样品体积	3mL (清洁水的体积, 用于传输标准到瓶子中)
清洗次数	0 (对于土壤分析模式, 不需要清洗吹扫管)
标准 1	是 (内标加入)
标准 2	否
样品预热搅拌	是 (磁性搅拌棒放入到每个瓶子中)
搅拌	是
注射器冲洗	0
预热	是
预热温度设置点	室温、40° C、60° C 和 80° C
实际最高样品温度	室温、37° C、46° C 和 62° C (见“结果和讨论”)
预热时间	1 分钟
吹扫时间	11 分钟
脱附	0.5 分钟
土壤传输管线温度	110° C
<b>样品浓缩仪</b>	<b>4660 型 Eclipse</b>
捕集阱	#10 (Tenax/硅胶/碳分子筛) #11 (VOCARB)
吹扫	11 分钟, 捕集阱为 20° C
干吹扫	不需要, 由于采用了专利的旋风式除水装置™
脱附预热	开启 #10 捕集阱, 180° C #11 捕集阱, 230° C
脱附	0.5 分钟 #10 捕集阱, 190° C #11 捕集阱, 240° C
烘焙	5 分钟 #10 捕集阱, 210° C #11 捕集阱, 250° C
除水装置	出厂默认设置 110° C 在吹扫阶段, 0° C 在脱附阶段, 240° C 在烘焙阶段
吹扫管座温度	40° C
阀腔体温度	110° C
传输管线温度	110° C

## 结果和讨论

### 样品尺寸、样品温度和捕集阱的选择

样品尺寸和温度的分析结果显示于图 2 和图 3。条形图中的每一条代表重复样分析的平均响应值。条图上的小数字代表两次重复分析的相对百分偏差 (RPD)。所有报告的响应值都是相对于 5-mL 样品在

室温下的分析响应值。

通常，四个乙基物质的表现是一致的，能够被预期。在所有的温度下以及在各种捕集阱上，随着样品尺寸的增加，响应值也增加。四个乙基物质在#10 捕集阱以及 60° C 温度设置点下的平均相对响应为 0.9 (5mL)、1.5 (10mL) 和 3.4 (25mL)，在#11 捕集阱上的平均相对响应分别为 1.0、1.8 和 4.0，表明在#11 捕集阱上的响应值相对较高。两个捕集阱之间的响应的差别显示于图 4 和表 2。相对而言，增加样品温度对于乙基物质只有很小的影响，见于表 3。对于乙基物质，重复样品分析之间的色谱和 RPD，在所有样品尺寸和温度下，都是极佳的，没有遇到明显的分析困难。

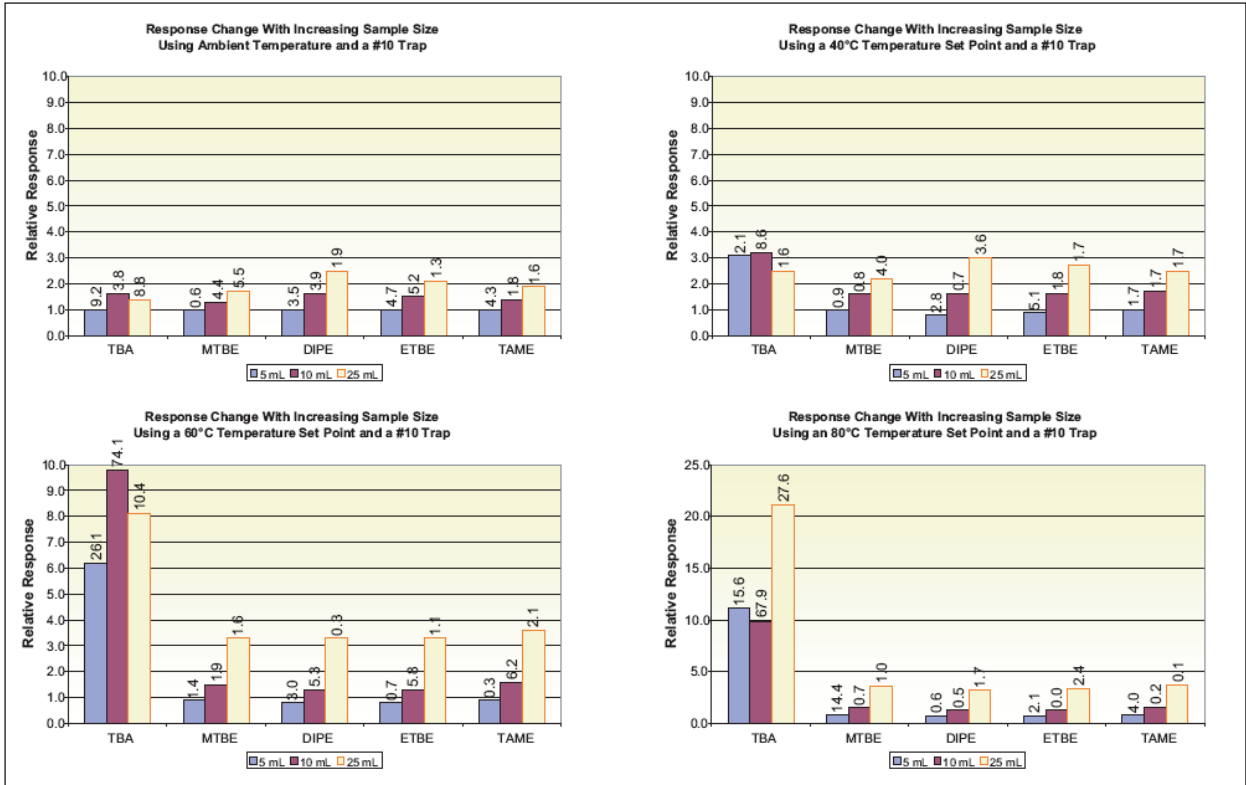


图 2 图表显示了#10 捕集阱在不同的样品尺寸和温度设置点之间相对响应值的变化。

所有报告的响应值都是相对于 5 mL 样品在室温条件下分析结果。每一条代表重复样分析的平均响应值。条图上的小数字代表两次重复分析的相对百分偏差 (RPD)，图中显示的 80° C 样品温度的条图比例是不同的，以适应 TBA 增加的响应。

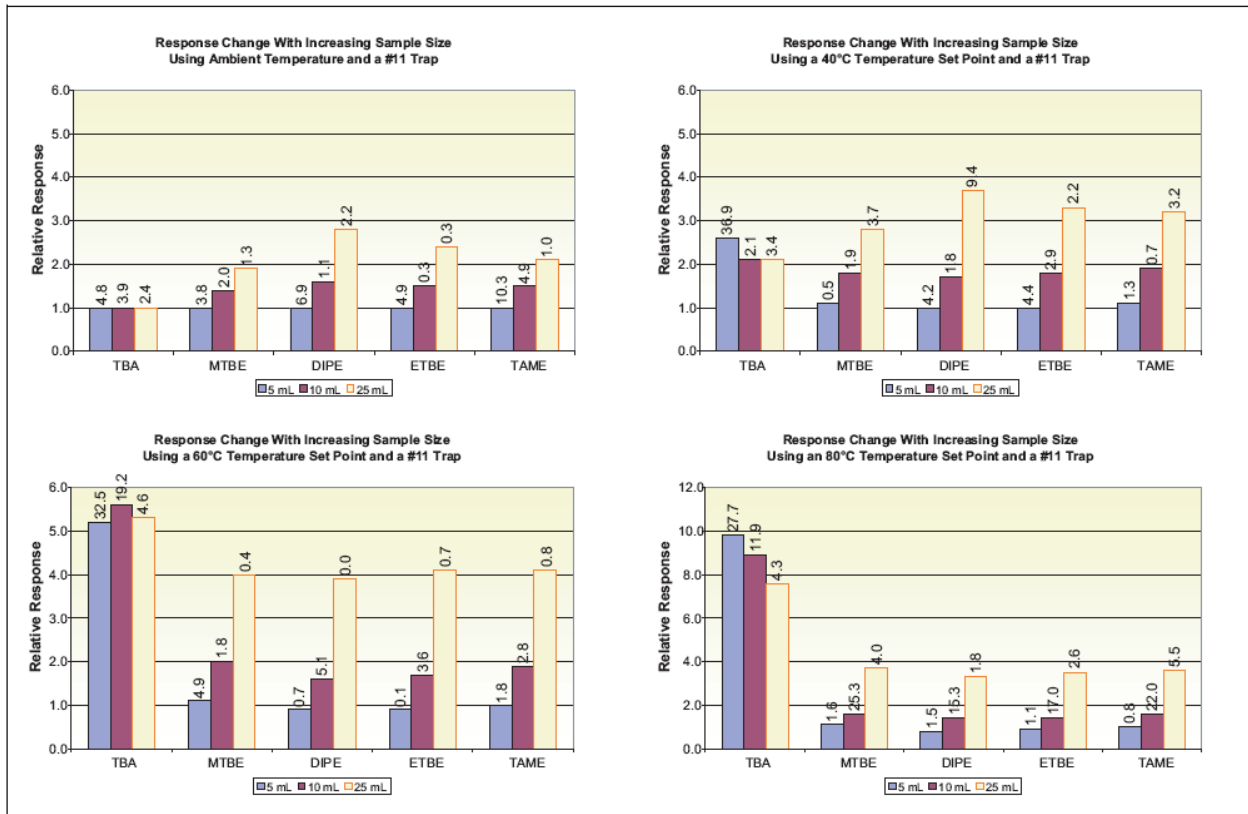


图 3 图表显示了#11 捕集阱在不同的样品尺寸和温度设置点之间相对响应值的变化。所有报告的响应值都是相对于 5 mL 样品在室温条件下分析结果。每一条代表重复样分析的平均响应值。条图上的小数字代表两次重复分析的相对百分偏差 (RPD)，图中显示的 80° C 样品温度的条图比例是不同的，以适应 TBA 增加的响应。

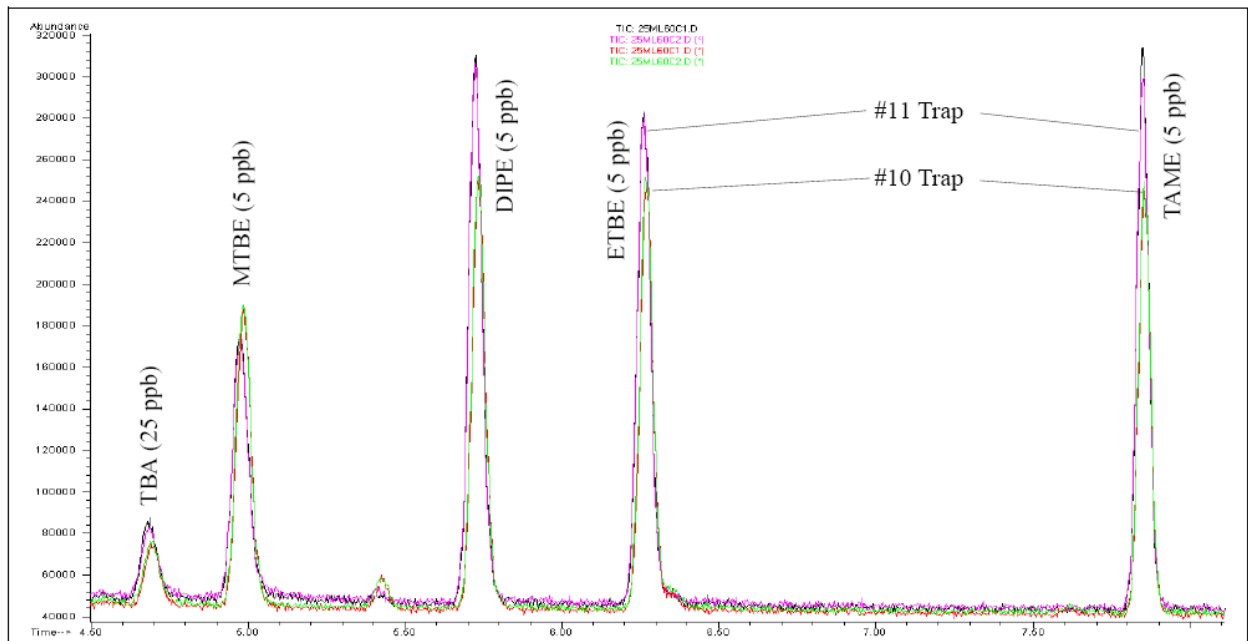


图 4 在#10 捕集阱上的两次分析和在#11 捕集阱上的两次分析 (25 mL 样品尺寸和 60° C 的温度设置点) 的叠加的色谱图。虽然如此，大多数分析物在#11 捕集阱上的灵敏度虽然很少，但是的确增加了。

表 2 乙基物质在两种不同的捕集阱上的样品尺寸测试得到的平均相对响应 (RR) 的结果 (60° C 样品温度设置点)。测量的响应值都是相对于 5-mL 样品在室温下吹扫得到的。

样品尺寸	乙基物质的平均相对响应	
	#10 捕集阱	#11 捕集阱
5 mL	0.9	1.0
10 mL	1.5	1.8
25 mL	3.4	4.0

表 3 乙基物质在两种不同的捕集阱上的样品温度设置点测试得到的平均相对响应 (RR) 的结果 (25-mL 样品尺寸)。测量的响应值都是相对于 5-mL 样品在室温下吹扫得到的。

温度设置点	乙基物质的平均相对响应	
	#10 捕集阱	#11 捕集阱
室温	2.1	2.3
40° C	2.6	3.2
60° C	3.4	4.0
80° C	3.5	3.5

TBA 与这四种乙基物质的一致表现不同。TBA 的平均相对响应随着样品温度设置点的增加而增加，但是对于样品尺寸来说，响应值只有很小的、不可预期的变化。定量结果总结于表 4 和表 5。虽然定量数据建议最佳的操作温度设置点为 80° C，但是 TBA 的色谱性能在最高温度时明显的变差，产生了不可接受的拖尾，显示于图 5。在 80° C 也是不希望的，因为 MTBE 会发生潜在的水解。

表 4 TBA 在两种不同的捕集阱上的样品尺寸测试得到的平均相对响应 (RR) 的结果 (60° C 样品温度设置点)。测量的响应值都是相对于 5-mL 样品在室温下吹扫得到的。

样品尺寸	乙基物质的平均相对响应	
	#10 捕集阱	#11 捕集阱
5 mL	6.2	5.2
10 mL	4.2	5.6
25 mL	8.1	5.3

表 3 TBA 在两种不同的捕集阱上的样品温度设置点测试得到的平均相对响应 (RR) 的结果 (25-mL 样品尺寸)。测量的响应值都是相对于 5-mL 样品在室温下吹扫得到的。

温度设置点	乙基物质的平均相对响应	
	#10 捕集阱	#11 捕集阱
室温	1.4	1.0
40° C	2.5	2.1
60° C	8.1	5.3
80° C	21.1	7.6

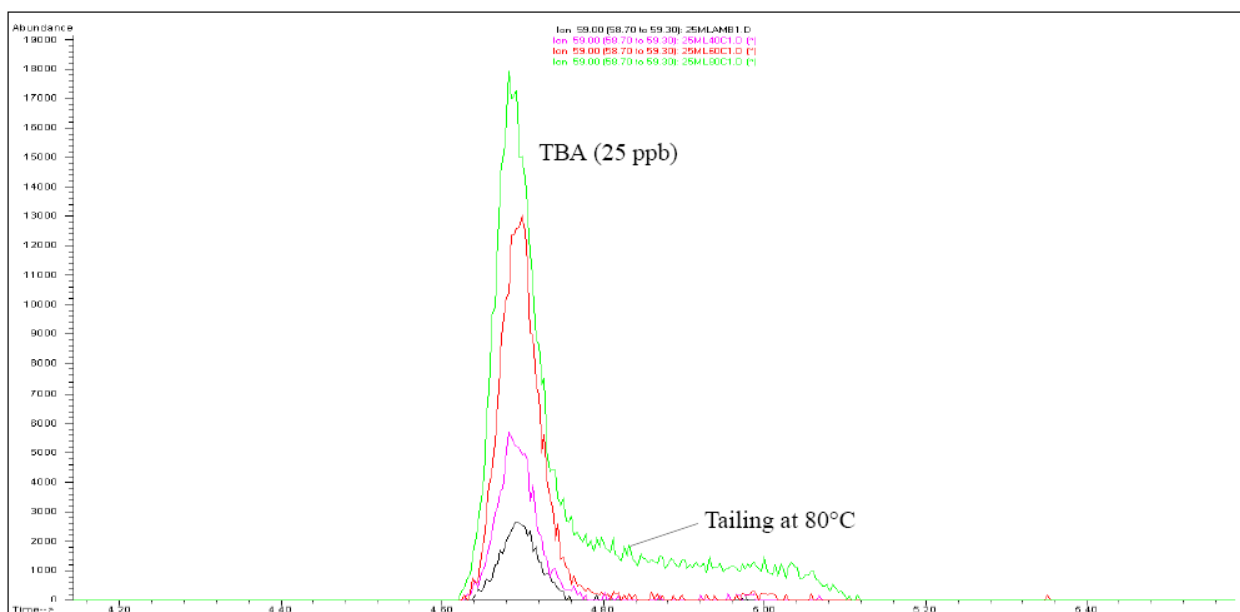


图 5 TBA EICP 在不同温度设置点（25-mL 样品尺寸）叠加的色谱图，表明在 80° C 存在不可接受的拖尾。

### 关于温度设置点的一个注意

当 4552 型自动进样器操作于土壤模式时，根据 USEPA 方法 5035，样品采用针式吹扫管直接在 40-mL VOA 瓶子中进行吹扫。也可以作为方法的一部分，放入一个磁力搅拌棒在吹扫阶段进行搅拌，瓶子被置于一个加热的套筒中，使样品达到期望的温度，通常为 40° -45° C。放一个热电偶直接插入样品内，在预热和吹扫阶段，它检测到样品的实际温度并没有达到仪器设置的温度，当设置点高于室温时。对于 40° C、60° C 和 80° C 的设置点，达到的最高温度分别为 37° C、46° C 和 62° C。而 Eclipse 仪器上专利的红外线吹扫管™样品加热器能够比套筒式加热器更快速和准确地加热，因此，如果选择水模式和在 Eclipse 的吹扫管中进行样品的吹扫和加热时，样品温度设置点可以相应降低到 40° 到 45° C 之间。

### LOQ

定量限 (LOQ) 有时也称作实际定量限。它代表采用指定的分析方法能够准确定量的最低物质浓度，当制备校准曲线时通常作为最低的校准标样点。对于这项测试，在每个捕集阱上，对于三个不同的低浓度标样重复检测三份溶液，评估这 5 个分析物的最低实际 LOQ。结果显示于表 6 和图 6。

所有四个乙基物质，包括 MTBE，在每个捕集阱上，对于 0.2ppb，采用 25-mL 样品和实际温度大约为 45° C 条件下，都得到很好的响应，在如此低的浓度时依然能够轻松的积分和定量。所有四个乙基物质在这个浓度下的色谱图形和重复性（以 %RSD 测量）也是杰出的。TBA 在 1.0ppb 时只有很小的响应。这个浓度的 2 到 5 倍为 LOQ，能够产生一个完全可以接受的且能够定量的峰，在 TBA 的二级校准标样 2.0ppb 的分析时得到了验证。通常，乙基物质比 TBA 的重复性更好，#11 捕集阱比 #10 捕集阱的重复性更好。

表 6 在两个最佳的捕集阱上，对于三个不同的低浓度标准重复检测三份溶液得到的百分相对标准偏差 (%RSD, n=3) (25-mL 样品尺寸, 45° C 实际样品温度)

浓度	%RSD (n=3)					
	0.2ppb 乙基 1.0ppb TBA		1.0ppb 乙基 5.0ppb TBA		5.0ppb 乙基 25.0ppb TBA	
	#10 捕集阱	#11 捕集阱	#10 捕集阱	#11 捕集阱	#10 捕集阱	#11 捕集阱
TBA	10.9	6.0	24.3	21.0	47.9	15.3
MTBE	3.6	3.3	10.5	15.5	12.4	7.6
DIPE	2.2	2.7	2.8	4.6	5.0	3.8
ETBE	3.5	2.8	5.0	6.1	7.1	4.9
TAME	4.9	4.9	6.3	7.9	12.3	6.9

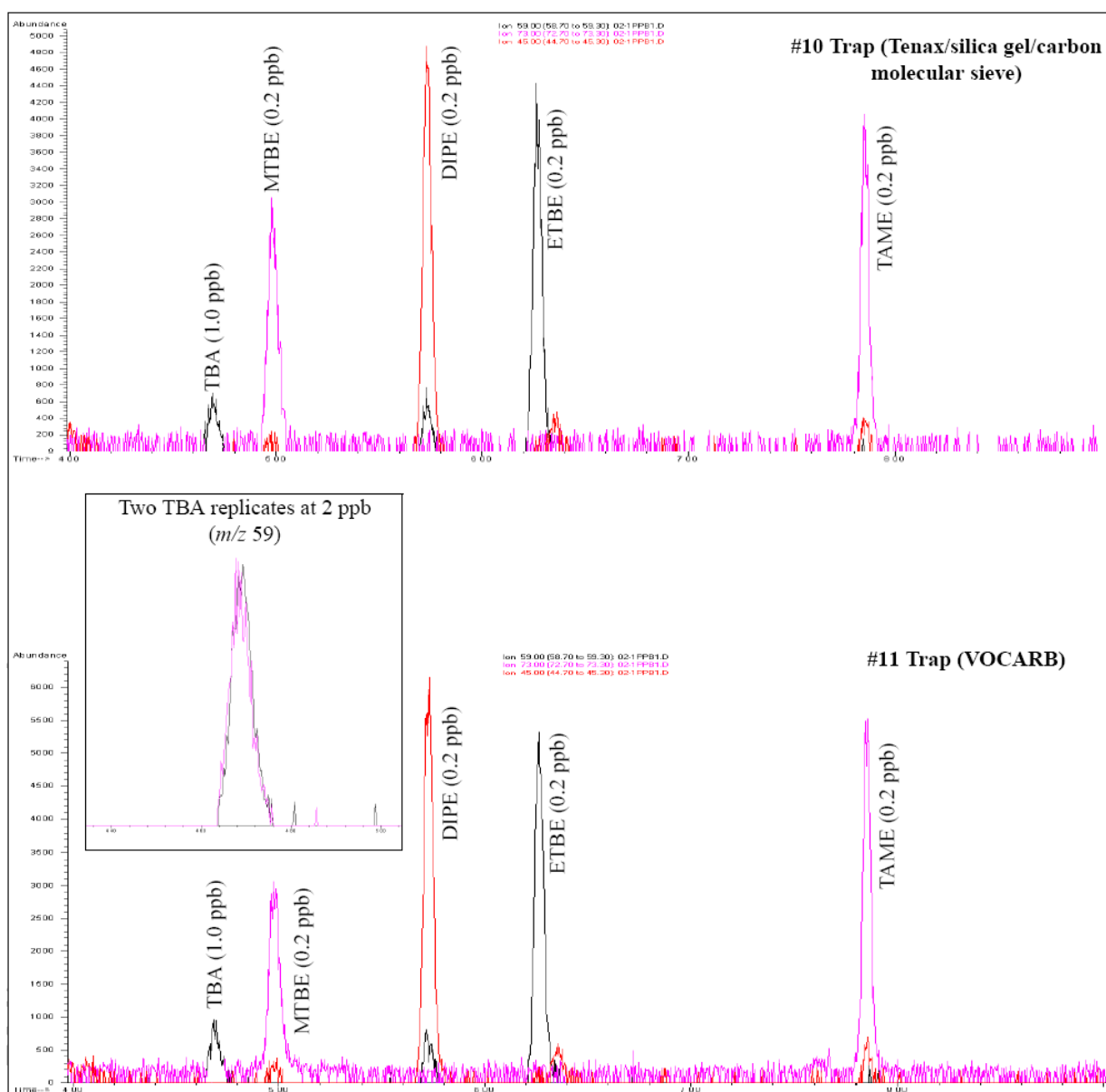


图 6 TBA 和四个乙基物质在最低的 LOQ 测试浓度 0.2ppb (1.0ppb TBA) 在两个捕集阱上的 EICP。所有物质的色谱图形都是极好的，所有四个乙基物质的灵敏度在如此低的浓度时依然能够轻松的积分和定量。放大的小图显示了 TBA 在 2.0ppb 重复分析校准标样的 EICP 图形。



### 校准和 MDL 统计结果

制备 8 个校准曲线的浓度点，乙基物质的浓度为 0.2、0.4、1.0、5.0、10、20、100 和 200ppb。TBA 的浓度五倍于乙基物质的浓度，从 1 到 1,000ppb。校准曲线和 MDL 的研究都是采用 25-mL 样品尺寸，实际样品温度大约 45° C 和#11 (VOCARB) 捕集阱得到的。每个浓度点重复分析 2 次。采用氟苯 (80ppb) 作为内标，计算每个浓度点、每个分析物的响应因子 (RF)。混合物中的所有 5 个物质的校准标样的 %RSD 都低于 15%，轻松地满足 USEPA 方法 8260 和方法 524.2 版本 4 中规定的校准判据。对于所有物质，采用最小期望线性校准模式和变异系数 ( $R^2$ ) 是不需要的。

MDL 通过重复分析 7 次浓度为 0.5ppb (TBA 为 2.5ppb) 的标样统计得到。MDL 采用 7 次测量浓度的标准偏差乘以置信系数值计算得到。统计得到 TBA 的 MDL 是 1.4ppb，而其它四个乙基物质分别从 0.03ppb 到 0.05ppb。

表 7 初始校准和统计 MDL 的结果

物质	校准			MDL		
	范围 (ppb)	平均 RRF	%RSD	加标浓度 (ppb)	标准偏差 (ppb)	统计的 MDL (ppb)
TBA	1.0-1,000	0.017	12.3	2.5	0.44	1.40
MTBE	0.2-200	0.497	7.8	0.5	0.02	0.05
DIPE	0.2-200	0.693	7.4	0.5	0.01	0.04
ETBE	0.2-200	0.606	9.4	0.5	0.02	0.05
TAME	0.2-200	0.516	9.2	0.5	0.01	0.03

### 水的结果

由于氧化物质的水溶性极强，吹扫捕集样品浓缩仪如何有效地除水变得极为关键。作为这个实验的一部分，MS 的质谱范围被拓宽以包含  $m/z$  18，以监测水从吹扫捕集进入 GC 的量。在图 7 中可以看到，Eclipse 的专利的除水装置 (WMF) 持续有效地除掉所有的水，只有极少量的水随样品流传输到 GC，而不需要考虑样品尺寸以及温度。#11 VOCARB 捕集阱传输少量的水 (大约 5-10%) 到 GC，可能是因为它的水特性。在所有情况下，水是基线的一部分，能够与 TBA 和 MTBE 完全分开，不会干扰任何物质的色谱。专利的 WMF 采用出厂默认的设置进行操作，不需要任何适应水溶性物质的修改。

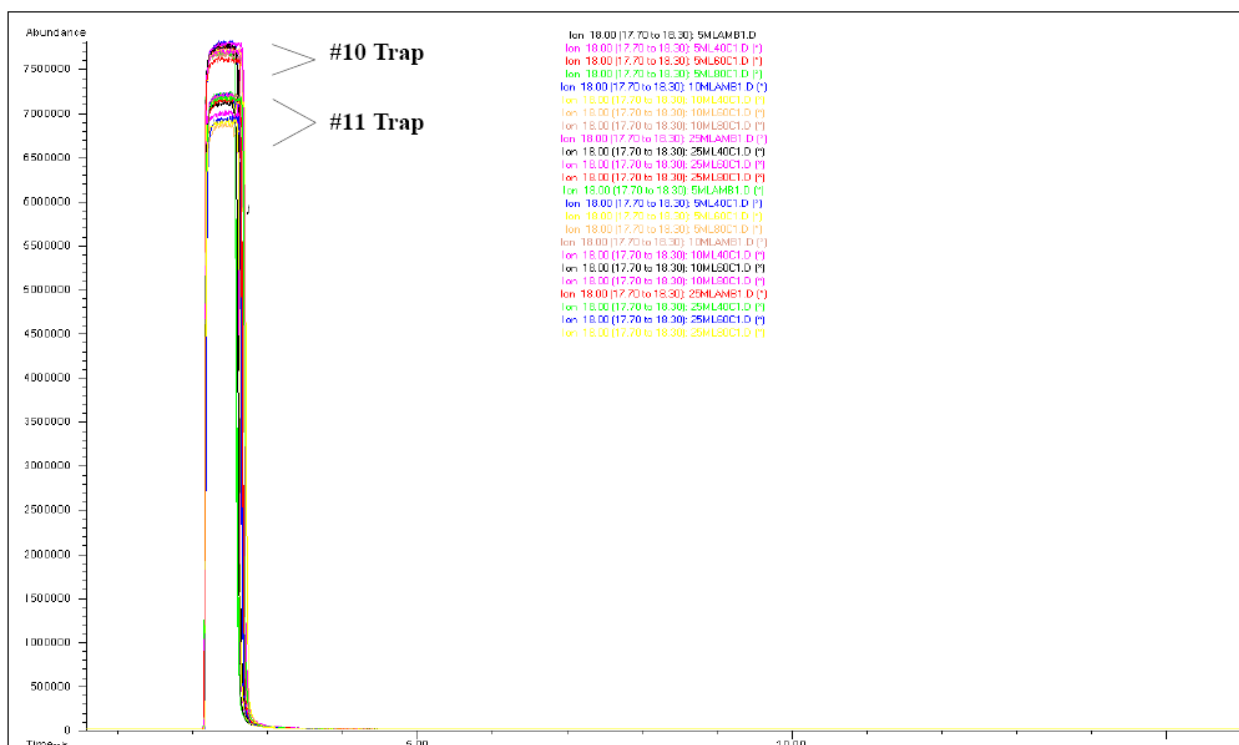


图 7 24 次分析的叠加的 EICP 图形，证明了专利的除水装置除水的效率和持久性，不需要考虑样品尺寸、样品温度或者捕集阱类型。WMF 采用出厂默认的设置进行操作。

### 真实世界的样品

实验室经常遇到含有挥发性汽油物质的地下水和污水样品，使分析变得复杂。要模拟这一真实世界的条件，在自来水中加标 1-ppm 的无铅汽油和 100-ppb 的氧化物物质制备得到一个样品，采用上面描述的条件（#11 捕集阱，25-mL 样品尺寸，45° C 的实际样品温度）进行分析。图 8 显示了这个分析的氧化物物质的 EICP 叠加的总离子色谱图形（TIC）。色谱图形是杰出的，在这个模拟的“脏”的基体中峰的识别，采用 MS 是不负众望的。

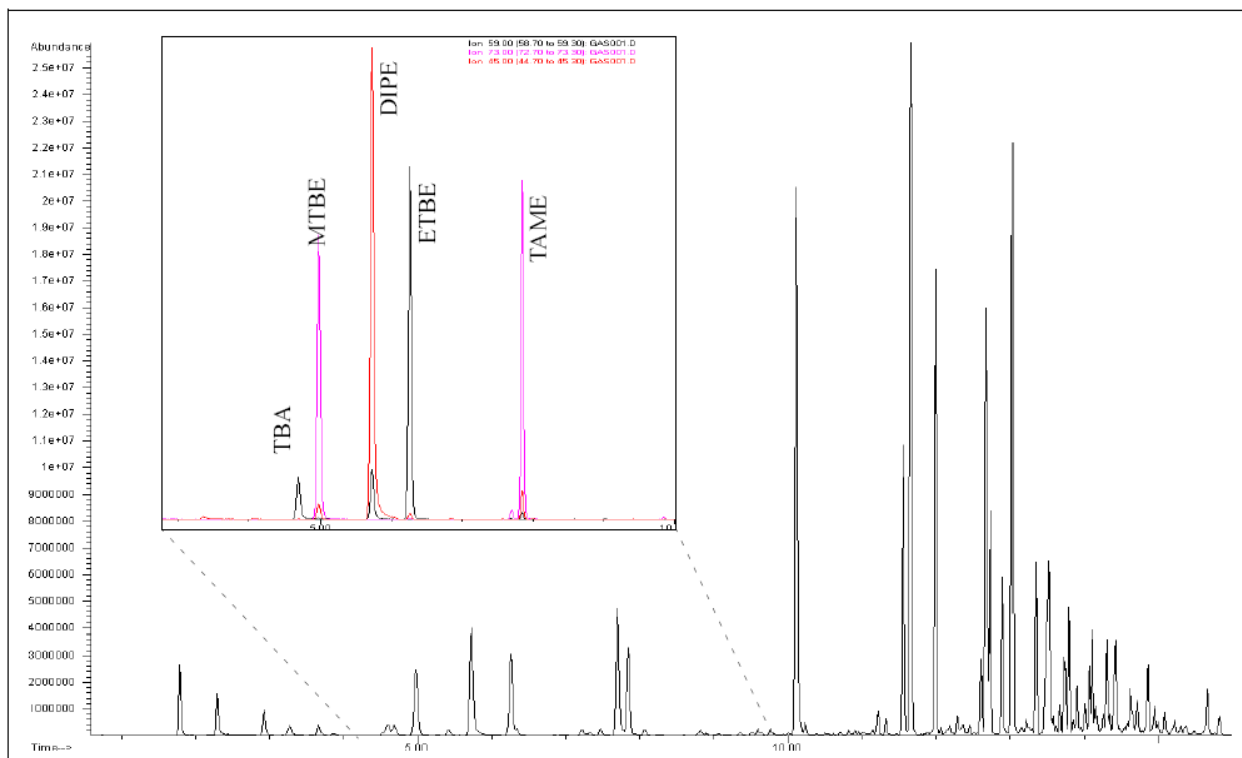


图 8 在自来水中加标 1-ppm 的汽油和 100-ppb 的氧化物质，采用 Eclipse 样品浓缩仪分析得到的色谱图形。叠加的 EICP 图形显示了用于氧化物质定量的 MS 离子。

### 来自其它实验室的结果

Eclipse 刚刚推出，她就立刻被安装在一个高效分析的实验室，常规分析 8260 方法中的大量氧化物质。这个实验室使用与上面描述相同的仪器，只是他们的 4552 型自动进样器应用于水模式而不是土壤模式。他们也使用一根#10 捕集阱和 5-mL 的样品尺寸，代替了 25-mL 的样品尺寸。样品传输到 Eclipse 的过滤式吹扫管，在吹扫阶段，采用专利的红外线吹扫管样品加热器加热到 40° C。（注意：红外线吹扫管样品加热器能够在 1 分钟之内将样品的温度加热到指定的温度设置点 40° C，而 4552 型自动进样器的加热套则需要设置为 60° C，且在 6 分钟后达到大约相同的温度。）这些分析中的选定结果显示于图 9 和图 10，以及表 8。

对于扩展列表中的所有氧化物质的校准得到个位数的%RSD，同一条初始校准曲线能够用于长达 3 个月。所有的质量控制（QC）检查标准（CCV、LCS、IS 响应等）在长达 3 个月时间内，满足方法和实验室 QC 判据。其它包含在校准混合物中的氧化物质标准，不需要修改任何的仪器操作条件以适应其它物质。

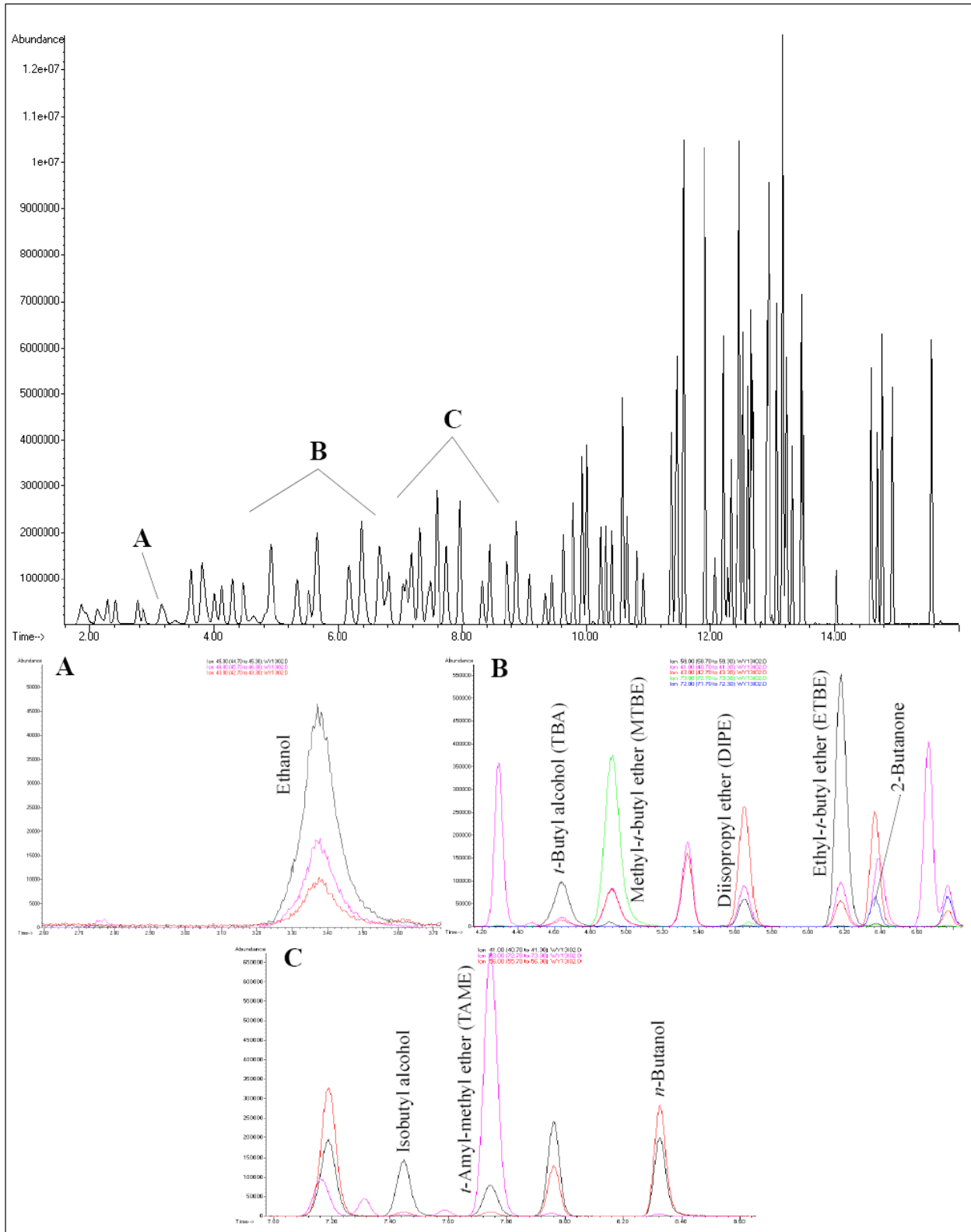


图 9 Eclipse 在一个商业检测实验室采用 8260 方法的标准优化条件得到的校准标样色谱图。  
放大的图形显示了一些分析较为困难的氧化物质的色谱图。  
参考 OI 分析仪器公司的应用文档 1937 以得到完整的分析细节。

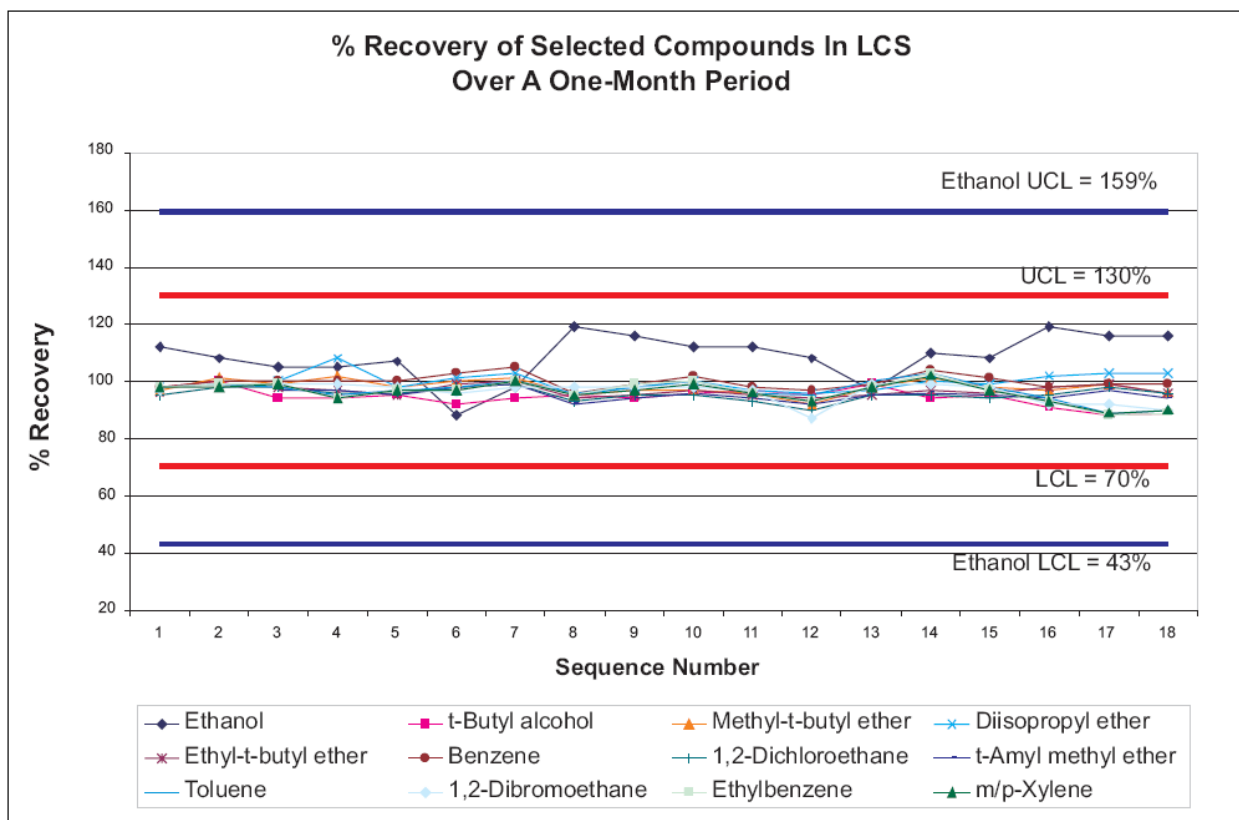


图 10 采用 Eclipse 在一个月期间分析实验室控制样品 (LCS) 中的 12 个选定物质的百分回收率。6 个氧化物质能够象苯系物一样执行分析。所有的回收率都能够毫无疑问地满足 QC 判据。

表 8 来自一个高效检测的实验室的燃料氧化物质的一些选择结果。实验室常规包括 8260 方法中的氧化物质的扩展列表，不需要修改他们的仪器操作条件就能够适应其它物质的分析。

参考 OI 分析仪器公司的应用文档 1937 以得到完整的分析细节。

物质	校准			MDL		初始验证			
	范围 (ppb)	平均 RRF	%RSD	加标浓度 (ppb)	MDL (ppb)	加标浓度 (ppb)	测量值 (ppb)	标准偏差 (ppb)	是否通过?
乙醇	50-7,500	0.132	6	50	14.5	500	544.7	8.4	是
TBA	20-1,500	1.312	4	10	1.01	200	194.4	0.9	是
MTBE	1-300	0.861	3	0.5	0.05	20	19.8	0.1	是
DIPE	1-300	0.924	2	0.5	0.23	20	20.0	0.2	是
ETBE	1-300	0.897	2	0.5	0.07	20	19.5	0.2	是
2-丁酮	2-600	0.045	3	1.0	0.62	150	128.9	0.5	是
异丁醇	50-3,750	0.015	4	25	16.8	500	491.5	2.1	是
TAME	1-300	0.853	1	0.5	0.05	20	19.4	0.1	是
正丁醇	100-7,500	0.013	7	50	22.3	1000	946.9	13.4	是

### 盐化技术

另外一个经常谈论的提高氧化物质性能的技术就是加入盐改变基体以增加溶液中的离子浓度。这个技术表明是可行的，虽然如此，大多数高效的实验室不希望在分析之前改变样品的基体，从而增加人员

的工作量。另外，盐化明显增加了仪器的常规维护，导致额外的仪器停机时间，损失了效益。

## 结论和推荐

通常，四个乙基物质的响应随样品尺寸而增加，而极性更强的 TBA 则随着样品温度增加而变得更好。所有物质的最佳性能是采用大的样品体积（25mL）和在吹扫阶段加热样品到 40° 至 45° C 而得到的。更高的样品温度是不需要的，40° 至 45° C 适度的温度将使 MTBE 水解的可能性最小。专利的 WMF 采用出厂的默认设置，提供了杰出的除水性能。两个捕集阱均获得大致相当的结果，而#11 捕集阱的响应值稍高一些。两个捕集阱在这些温度和样品尺寸条件下都能够顺利地执行。

采用这里描述的条件，4 个乙基物质能够准确定量至 0.2ppb，TBA 为 1.0 至 2.0ppb。统计的 MDL 分别为 0.03 到 0.05ppb 和 1.40ppb，大多数物质的校准标样，都得到个位数的%RSD。

很多实验室常规分析 8260 方法分析列表中的燃料氧化物质。它们采用 Eclipse 获得了杰出的、持久的结果，满足所有 QC 判据和低的检测限，而不需要对于他们的 P&T 或者 GC/MS 方法做任何明显的改变。

## 鸣谢

OI 分析仪器公司感谢 Trend Sprenkle, GC/MS Lancaster 实验室 GC/MS 挥发性物质检测的主管，Lancaster, PA，他的实验室中提供了大量的数据，证明如何将燃料氧化物质加入到 8260 方法，而不需要对于方法进行明显的修改。

OI 分析仪器公司感谢 Restek 公司提供氧化物质分析标准（部件号 30465-510）和本次实验所使用的 GC 毛细柱（Rtx-624，30m \* 0.25mm \* 1.4 μm 膜厚）。

## 参考

1. USEPA 方法 8260B，气相色谱/质谱（GC/MS）分析挥发性有机物，版本 2，1996 年 2 月。
2. USEPA 方法 524.2，毛细柱气相色谱/质谱检测可吹出的挥发性有机物，版本 4.0，1992 年 8 月。
3. USEPA 方法 5030B，吹扫捕集分析水样。
4. USEPA 方法 5035，密闭系统的吹扫捕集和土壤以及污水样品中的挥发性有机物的萃取。
5. OI 分析仪器公司的应用文档 1937: *Eclipse 吹扫捕集样品浓缩仪的初始实验室测试结果*，第二部分

Agilent 和 ChemStation 是 Agilent 技术有限公司的注册商标

Restek 是 Restek 公司的注册商标

Tenax 是 Enka 研究实验室 Arnhem 的注册商标

VOCARB 是 U.S. Filter 公司的注册商标

