

STANOVENÍ VYSOCE TĚKAVÝCH CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ VE SKLÁDKOVÝCH VODÁCH METODOU PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE S PLAMENOVĚ-IONIZAČNÍM DETEKTOREM S VYUŽITÍM MIKROEXTRAKCE DO XYLENU

PAVEL KURÁŇ^{a,b} a PAVEL JANOŠ^b

^a Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem, ^b Univerzita Jana Evanelisty Purkyně, Fakulta životního prostředí, Králova výšina 3132/7, 400 96 Ústí nad Labem

pavel.kuran@vuanch.cz, pavel.janos@ujep.cz

Došlo 16.8.07, přijato 29.3.08.

Klíčová slova: VOX, mikroextrakce kapalina-kapalina, analýza vod, GC-FID

Úvod

Stanovení těkavých halogenovaných uhlovodíků (VOX) ve vodách je stále věnovaná značná pozornost vzhledem k jejich častému výskytu v různých maticích a jejich škodlivým účinkům na živé organismy. Je k dispozici řada technik pro stanovení VOX ve vodách a sedimentech a byly diskutovány v několika přehledných článcích (např.¹). Všeobecně je možno rozdělit tyto techniky podle extrakčního média a způsobu extrakce do šesti základních skupin¹: extrakce plynem, extrakce kapalinou, mikroextrakce tuhou fází, membránová extrakce, destilační techniky a techniky přímého nástřiku. V posledních letech byla rozvíjena především technika mikroextrakce tuhou fází (SPME)^{2–4} a extrakce do malého množství kapaliny (liquid-liquid microextraction, single-drop microextraction – SDME)^{5,6}.

Stanovením vysoce těkavých halogenovaných uhlovodíků se podrobně zabývá norma⁷ ČSN EN ISO 10301, která popisuje jejich stanovení plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (GC-ECD) po extrakci kapalina-kapalina nebo statickou „head-space“ metodou. Tato norma je ověřena především pro VOX počínaje dichlormethanem, který má teplotu varu o 2,6 °C vyšší než 1,1-dichlorethen a podstatně vyšší než vinylchlorid (viz tab. I). Cílem této práce bylo vyvinout metodu pro stanovení vybraných VOX v průsakových skládkových vodách za účelem vyhodnocení účinnosti sanace; přehled a vybrané vlastnosti sledovaných VOX jsou uvedeny v tab. I. Vzhledem k dostupnému technickému vybavení byly nejprve testovány techniky SPME a mikroextrakce kapalina-

kapalina. Předběžné pokusy stanovení sledovaných chlorovaných uhlovodíků technikou SPME s polydimethylsiloxanovým vláknem ovšem prokázaly přítomnost dvou stanovených analytů (trichlorethen, tetrachlorethen) v slepém stanovení z ovzduší laboratoře na úrovních přibližně 0,1 až 10 µg l⁻¹. Další předběžné pokusy se statickou „head-space“ technikou a klasickou mikroextrakcí v extrakční nádobě s „headspace“ prostorem nad kapalinou ukázaly, že použití obou technik pro stanovení vinylchloridu by bylo technicky náročné, protože vinylchlorid za normálních podmínek analýzy téká velmi snadno ze soustavy. Z tohoto důvodu byla pozornost zaměřena především na ověření možnosti využití mikroextrakce kapalina-kapalina v uzavřené nádobě se septem bez „headspace“ prostoru nad kapalinou.

Experimentální část

Zařízení a chemikálie

Všechny analýzy byly provedeny na plynovém chromatografu HP 6890 Series II s kolonou Rtx-Vms (60 m × 0,25 mm × 1,4 µm) firmy Restek (Bellefonte, USA) a plamenově-ionizačním detektorem (FID) popř. detektorem elektronového záchytu (ECD). Pro mikroextrakci kapalina-kapalina byly použity nádoby nebo vialky se závitkem o objemu 1 litr nebo 60 ml a septem potaženým vrstvou polytetrafluorethylenu (PTFE). Jako extrakční činidlo pro mikroextrakci byl použit xylen p.a. ACS, ISO (Merck, Darmstadt, Německo). Standardy VOX byly čistoty 97 % nebo vyšší (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo). Standardní roztoky VOX byly připravovány v metanolu (HPLC-grade, Labscan Analytical Sciences, Dublin, Irsko) a pro účely kalibrace úplným postupem přidávány do deionizované vody. Deionizovaná voda byla připravována v zařízení Demi Ultra 20 (Goro, Praha) využívajícím reverzní osmózy a směšného měniče iontů.

Pracovní postup při mikroextrakci xylenem v uzavřené nádobě

Láhev o objemu 1 litr resp. 60 ml s uzávěrem na závit se naplnila analyzovanou vodou tak, aby nezbyl žádný vzduchový prostor. Do septa s uzávěrem se napíchla kovová jehla a zasunula asi 1 cm pod septum. Septum s uzávěrem i jehlou se opatrně nasadily na nádobu se vzorkem a uzávěr se pozvolna dotáhnul. Poté se injekční stříkačkou do nádoby se vzorkem přidal xylen jako extrakční činidlo (2 ml resp. 1 ml xyleny). Nádoba se držela přitom dnem vzhůru. Obsah nádoby se intenzivně 15 min protřepával, aby se dosáhlo co nejlepšího rozptýlení xyleny ve vodě. Poté se nádoba nechala stát ve vertikální poloze dnem vzhůru alespoň 10 min. Před nástřikem vzorku se nádoba položila do horizontální polohy a přes septum se odebral 1 µl extraktu. Odebraný extrakt byl dávkován na kolonu plynového chromatografu v režimu „splitless“.

Tabulka I
Vlastnosti sledovaných VOX⁷

Název	Vzorec	Relativní molekulová hmotnost	Bod varu [°C]	Hustota [g cm ⁻³]	Rozpustnost ve vodě [g l ⁻¹]
Vinylchlorid	CHCl=CH ₂	62,50	-13,3	0,91	0,06
1,1-Dichlorethen	CCl ₂ =CH ₂	96,94	37,0	1,22	0,4
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	84,93	39,6	1,32	16,7
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	CHCl=CHCl	96,94	48,4	1,26	6,3
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	CHCl=CHCl	96,94	60,3	1,28	3,5
Chloroform	CHCl ₃	119,38	61,2	1,49	7,3
Tetrachlormethan	CCl ₄	153,82	76,6	1,59	1,16
1,2-Dichlorethan	CH ₂ ClCH ₂ Cl	98,87	83,5	1,25	8,7
Trichlorethen (TCE)	CCl ₂ =CHCl	131,40	86,9	1,46	1,1
Tetrachlorethen (PCE)	CCl ₂ =CCl ₂	165,83	121,2	1,62	0,1

Tabulka II
Parametry pro GC analýzu sledovaných VOX

Parametr	Hodnota
Kolona	Rtx-Vms, 60 m × 0,25 mm × 1,4 μm
Nosný plyn	N ₂ , režim „const flow“ 1,2 ml min ⁻¹
Teplotní program	40 °C, 2 min, 10 °C/min, 200 °C, 10 min
Injektor	230 °C, splitless 0,1 min, purge flow 60 ml min ⁻¹
Liner	s průměrem 4 mm pro split/splitless nástřik
Detektor FID	230 °C, „make up gas“ – dusík – 30 ml min ⁻¹ , H ₂ – 40 ml min ⁻¹ , vzduch – 450 ml min ⁻¹
Detektor ECD	230 °C, „make up gas“ – dusík – 60 ml min ⁻¹

V případě stanovení CHCl₃ a CCl₄ se provedla stejná analýza za použití detektoru ECD. Parametry GC analýzy jsou uvedeny v tab. II.

Odběr a úprava vzorků

Vzorky vod byly odebírány buď do skleněných lahví o objemu 1 litr nebo (v případě omezeného množství vzorku) do 60 ml vialek s uzávěrem a uchovávaly se do analýzy při teplotě 4 až 7 °C. Všechny vzorky vod byly analyzovány většinou okamžitě, nejpozději do 24 h po odběru.

Výsledky a diskuse

Vývoj metody

Při testování mikroextrakce sledovaných analytů do organického rozpouštědla v uzavřené nádobě bez vzduchového prostoru technikou se pracovalo nejdříve s objemem vzorku 1 litr, aby bylo dosaženo co nejnižších mezí detek-

ce. K extrakci byly použity 2 ml xylenu. Při analýze reálných vzorků v rámci sledování účinnosti sanace však z technologických důvodů nebylo možné odebrat k analýze 1 litr vzorku, proto došlo k redukci objemu analyzovaného vzorku na 60 ml a objemu přidávaného extrakčního činidla na 1 ml. Postup stanovení sledovaných VOX je popsán v experimentální části. Při stanovení sledovaných analytů s použitím 1 litru vzorku bylo touto technikou dosaženo úrovně stanovitelnosti přibližně 10 až 20 μg l⁻¹. Po redukci objemu bylo možno stanovit sledované analyty na úrovních přibližně 30–50 μg l⁻¹. Správnost a opakovatelnost stanovení obsahu jednotlivých VOX při použití 1 litru vzorku resp. 60 ml vzorku byly testovány pomocí obohacených vzorků vody metodou externího standardu kalibrací úplným postupem (t.j. pomocí vodných roztoků standardů podle⁷) na úrovni 10 μg l⁻¹ (resp. 30–50 μg l⁻¹) s použitím FID detektoru (tab. III). Pro zvýšení přesnosti měření a snížení detekčních limitů byly zkoumány další možnosti zlepšení metody, a to optimalizací nástřiku většího množství extraktu a snížením úrovně šumu zlepšením kvality pracovních plynů pro GC.

Tabulka III

Stanovení obsahu jednotlivých VOX v obohacených vzorcích vody při použití 1 litru resp. 60 ml vzorku metodou externího standardu kalibrací úplným postupem pomocí GC-FID [$\mu\text{g l}^{-1}$]

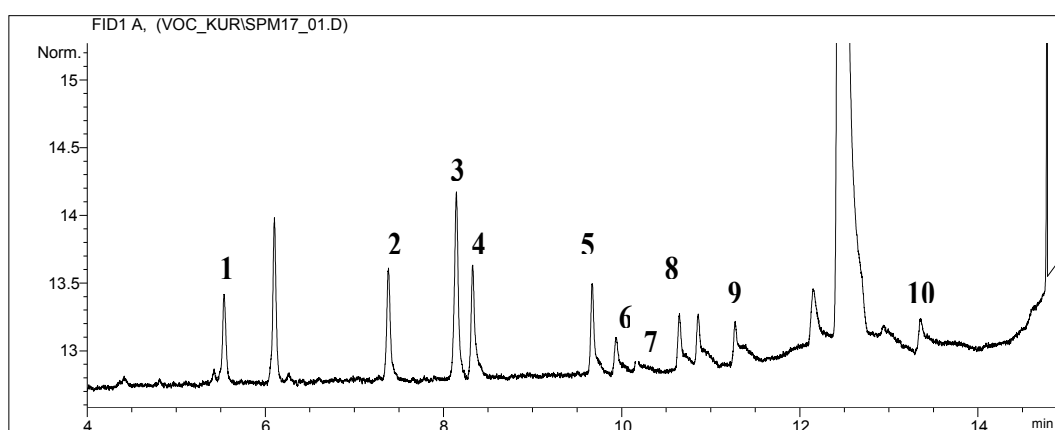
VOX	1 litr vzorku			60 ml vzorku		
	s.h.	x_{pr}	s	s.h.	x_{pr}	s
Vinylchlorid	9,1	18,2	5,7	30	34	9,8
1,1-dichlorethen	12,2	10,1	8,3	37	20	5,4
Dichlormethan	13,2	9,6	12,1	40	28	15,3
<i>trans</i> -1,2-dichlorethen	12,6	9,1	8,2	38	25	9,2
<i>cis</i> -1,2-dichlorethen	12,8	9,2	5,3	38	29	7,6
Chloroform	14,9	10,4	10,3	45	43	5,9
Tetrchlormethan	15,9	7,3	12,3	48	28	17,8
1,2-dichlorethan	12,5	6,6	8,2	38	31	7,8
Trichlorethen (TCE)	14,6	11,5	10,1	44	21	4,4
Tetrchllorethen (PCE)	16,2	12,7	11,6	49	15	21,7

Pzn.: s.h. – skutečná hodnota, x_{pr} – průměr, s – směrodatná odchylka, n=6

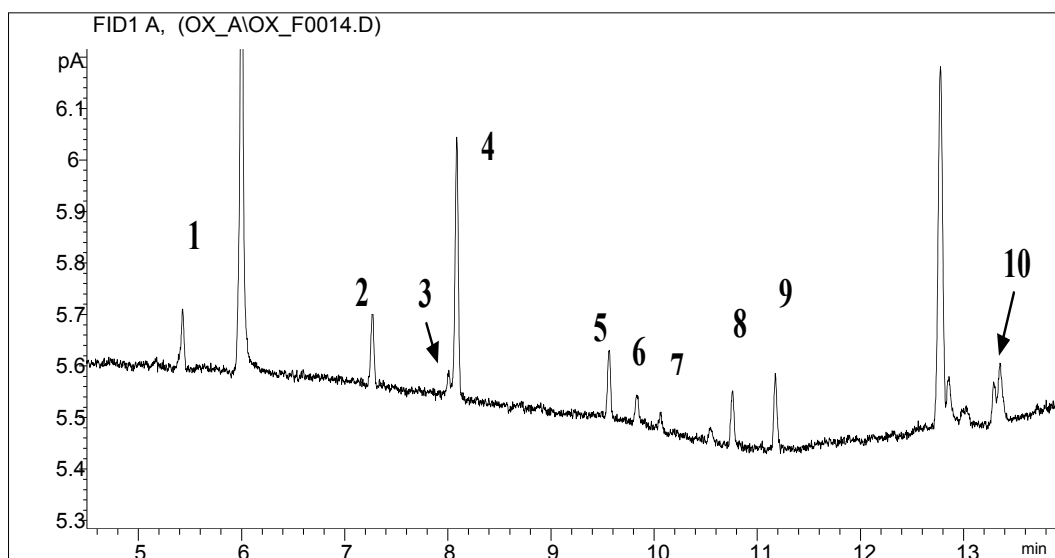
Optimalizace nástřiku většího množství extraktu (velkoobjemové dávkování)

Meze detekce u metody s mikroextrakcí je obecně možno snížit dalším zvětšováním objemu vzorku, zmenšováním objemu použitého extrakčního činidla a nebo zvětšením objemu dávkovaného extraktu. Další zvětšování objemu vzorku bylo z již uvedených technických příčin problematické. Zmenšení objemu extrakčního činidla by vedlo k velice tenké vrstvě xylenevé fáze, což by zkomplikovalo odběr extraktu k nástřiku na kolonu. Při velmi malém objemu extrakčního činidla se může zvýšit chyba způ-

sobená rozdílnou rozpustností xylenu v různých typech odpadních vod. Z těchto důvodů byla testována možnost zvětšení dávkovaného objemu extraktu při různých teplotách injektoru. Za tímto účelem byl liner modifikován přidavkem 10 mg sorbentu CHROMOSORB W a zabezpečen skelnou vatou. V uspořádání s modifikovaným linerem byly provedeny analýzy s extraktem VOX na úrovni $10 \mu\text{g l}^{-1}$ pro teploty injektoru 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C a nástřikované objemy 5 μl , 10 μl , 20 μl , 30 μl a 50 μl . Po otevření splitu byl injektor vyhřát na 240 °C, aby se odstranily zbytky extraktu. Po skončení analýzy byla teplota injektoru nastavená opět na jednu z testovaných teplot. Optimální objem byl 10 μl při teplotě injektoru 130 °C. Za těchto



Obr. 1. GC-FID chromatogram 10 μl xylenevého extraktu (velkoobjemové dávkování) standardů VOX na úrovni přibližně $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Experimentální podmínky uvedeny v tab. II. Identifikace píků: 1 – vinylchlorid, 2 – 1,1-dichlorethen, 3 – dichlormetan, 4 – *trans*-1,2-dichlorethen, 5 – *cis*-1,2-dichlorethen, 6 – chloroform, 7 – tetrchlormethan, 8 – 1,2-dichlorethan, 9 – trichlorethen, 10 – tetrchllorethen



Obr. 2. GC-FID chromatogram standardu při kalibraci úplným postupem. Experimentální podmínky uvedeny v tab. II, koncentrace jednotlivých VOX přibližně $15 \mu\text{g l}^{-1}$. Číslo píků jako na obr. 1

podmínek bylo dosaženo požadovaných detekčních limitů především pro těkavější chlorované uhlovodíky – pro vinylchlorid, 1,1-dichlorethen, CH_2Cl_2 , *trans*-1,2-dichlorethen, *cis*-1,2-dichlorethen a částečně i pro CHCl_3 a 1,2-dichlorethan (obr. 1, píky číslo 1 až 5, 8). Široké asymetrické píky CCl_4 , trichlorethenu a tetrachlorethenu nebylo možné spolehlivě vyhodnotit (obr. 1, píky 7, 9, 10). Tyto tři analyty (spolu s chloroformem) bylo s ohledem na vysoký počet atomů chloru ovšem možné analyzovat pomocí detektoru elektronového záchytu (ECD). Spojením výsledků z ECD a FID detektorů bylo možné analyzovat 9 z 10 požadovaných analytů na úrovních jednotek $\mu\text{g l}^{-1}$. Pouze v případě 1,2-dichlorethanu nebylo dosaženo ani na jednom z detektorů požadované úrovně detekce. Pomocí FID detektoru lze dosáhnout úrovně cca $10\text{--}20 \mu\text{g l}^{-1}$. Uvedený způsob dávkování lze ovšem doporučit především pro kvalitativní ověření přítomnosti některých analytů ve vzorcích, pro rutinní analýzu představuje značnou zátěž pro kolonu a celý analytický systém.

Snížení úrovně šumu výměnou pracovních plynů

Pro snížení mezí stanovitelnosti VOX na požadovanou úroveň byla provedena výměna všech provozních plynů za čistší (dusík čistoty 4.0 za dusík s BIP technologií, vodík čistoty 3.0 za 6.0, vzduch technický vyměněn za syntetický THC-free). Pro dočištění nosného plynu byl nainstalován čistič „all purifier“ s indikátorem saturace použitého čističe. Současně byly vyměněny nebo dekontaminovány všechny pneumatické cesty vně i uvnitř plynového chromatografu. Dále byl ke standardům i k vzorkům přidáván 1-chloropropan v methanolu na koncentrační úrov-

ni $33 \mu\text{g l}^{-1}$ jako vnitřní standard sloužící ke korekci posunu retenčních časů, nastříkovaného množství a výtěžnosti pro zvýšení přesnosti měření. Po provedených úpravách v metodice byl opět testován jejich vliv na stanovení VOX. Úpravy vedly ke snížení detekčních limitů na úroveň 2 až $20 \mu\text{g l}^{-1}$ při použití 60 ml vzorku pomocí FID detektoru bez složité úpravy injektoru a bez potřeby dávkovat větší, injektor i kolonu zatěžující objemy xylenového extraktu (obr. 2).

Opakovatelnost, meze detekce a meze stanovitelnosti jednotlivých VOX při analýze 60 ml vody metodou externího standardu (ESTD) a interního standardu (ISTD) kalibrací úplným postupem s použitím FID detektoru na úrovni přibližně $10\text{--}35 \mu\text{g l}^{-1}$ jsou uvedeny v tab. IV. Z porovnání skutečných a naměřených obsahů standardů VOX v destilované vodě (v podstatě výtěžností VOX) získaných oběma metodami kvantifikace je zřejmé, že hodnoty získané metodou ISTD jsou přesnější ($s = 0,6$ až $16,1$ pro ISTD vs. $s = 1,5$ až $21,5$ pro ESTD), i když ve většině případů nižší ve vztahu ke skutečným hodnotám nežli v případě metody ESTD. Přínos metody ISTD je patrný v případě PCE, kdy se dosáhlo zlepšení meze detekce z $25,6 \mu\text{g l}^{-1}$ pro ESTD na hodnotu $6 \mu\text{g l}^{-1}$ v případě metody ISTD. Z uvedených hodnot mezí detekce pro metodu ISTD lze také konstatovat, že pro stanovení CHCl_3 a CCl_4 na dané koncentrační úrovni (jednotky až desítky $\mu\text{g l}^{-1}$) je vhodnější použít detektor ECD.

Analýza skládkových vod

Vyvinutá metoda byla využita pro monitorování průběhu sanace skládkových vod obsahujících sledované chlorované uhlovodíky. Vzorky byly odebírány na vstupu

Tabulka IV

Stanovení jednotlivých VOX metodou externího standardu (ESTD) a interního standardu (ISTD) kalibrací úplným postupem pomocí GC-FID po výměně provozních plynů pro plynovou chromatografii

VOX	Metoda ESTD [$\mu\text{g l}^{-1}$]					Metoda ISTD [$\mu\text{g l}^{-1}$]			
	s.h.	x_{pr}	s (n=6)	MD	MS	x_{pr}	s (n=6)	MD	MS
Vinylchlorid	15	10,5	1,6	6,8	22,7	7,4	1,0	6,1	20,4
1,1-Dichlorethen	11,6	11,6	2,7	8,0	26,7	9,0	1,5	5,8	12,5
Dichlormethan	34,9	33,3	5,4	16,9	56,3	23,2	4,5	20,3	43,7
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	11,6	12,6	3,2	8,8	29,3	8,9	2,5	9,6	20,7
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	11,6	10,8	2,4	7,9	26,3	9,2	1,4	5,2	11,1
Chloroform	34,9	43,9	3,9	9,3	30,9	31,1	4,2	14,1	30,3
Tetrachlormethan	46,5	100,3	21,2	29,3	98,1	68,7	16,1	32,8	70,5
1,2-Dichlorethan	18,6	17,7	2,5	8,0	26,7	12,0	1,7	7,9	17,1
Trichlorethen (TCE)	11,6	12,4	1,5	4,3	14,4	10,8	0,6	2,1	4,5
Tetrachlorethen (PCE)	11,6	11,0	8,1	25,6	85,4	12,2	2,1	6,0	12,8

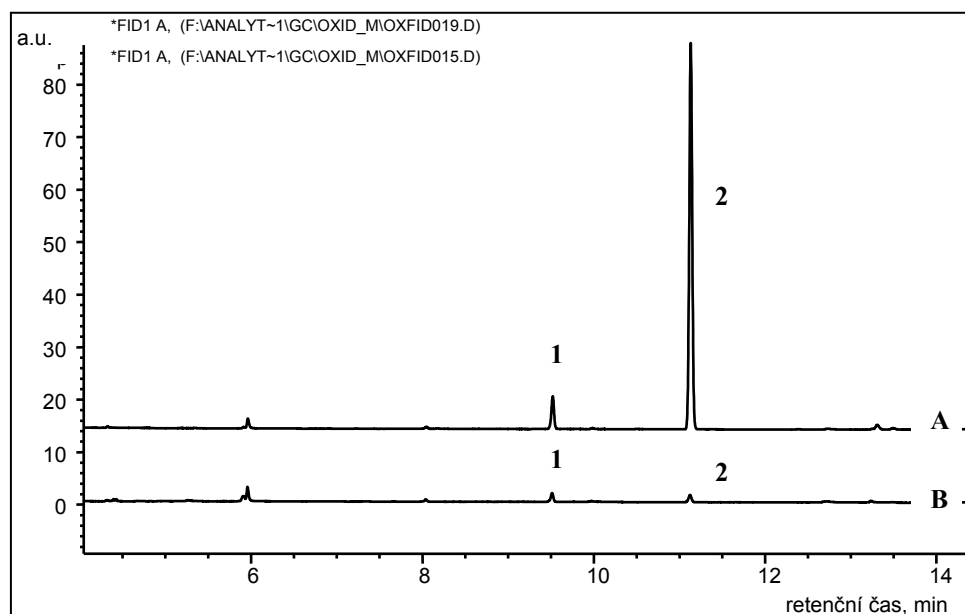
MD – mez detekce vypočtená jako trojnásobek směrodatné odchylky⁸, MS – mez stanovitelnosti vypočtená jako desetnásobek směrodatné odchylky⁸, význam ostatních zkratk stejný jako v tab. III

a výstupu z čistícího zařízení, které bylo tvořeno kolonou naplněnou železnými pilinami. V obou vzorcích byly identifikovány jako makrosložky *cis*-1,2-dichlorethen a trichlorethen, ostatní chlorované uhlovodíky byly minoritní, na úrovních maximálně jednotek až desítek $\mu\text{g l}^{-1}$. Pro vysoký obsah trichlorethenu musely být vzorky ředěny 1 : 100 a znovu analyzovány. Chloroform a tetrachlormethan byly na úrovni jednotek $\mu\text{g l}^{-1}$ stanovovány detektorem ECD.

Typické GC-FID chromatogramy obou typů vzorků jsou uvedeny na obr. 3, výsledky analýz jsou uvedeny v tab. V.

Závěr

Byla vypracována metoda umožňující stanovení deseti monitorovaných vysoce těkavých chlorovaných uhlo-



Obr. 3. GC-FID chromatogramy analýzy průsakových vod před vstupem (A) a na výstupu (B) z čistícího zařízení. Experimentální podmínky uvedeny v tab. II. Identifikace piků: 1 – *cis*-1,2-dichlorethen, 2 – trichlorethen

Tabulka V

Výsledky analýzy reálných vzorků skládkových vod na vstupu a výstupu čistícího zařízení – porovnání ESTD a ISTD kalibrace

VOX	Vstup [$\mu\text{g l}^{-1}$]		Výstup [$\mu\text{g l}^{-1}$]	
	ESTD	ISTD	ESTD	ISTD
Vinylchlorid	<MD	<MD	8	7
1,1-Dichlorethen	8	8	<MD	<MD
Dichlormethan	<MD	<MD	<MD	<MD
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	19	18	<MD	<MD
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	1050, (910 ^c)	1240, (1060 ^c)	290	310
Chloroform ^a	2	2	< 1	< 1
Tetrachlormethan ^a	< 1	< 1	< 1	< 1
1,2-dichlorethan	<MD	<MD	<MD	<MD
Trichlorethen (TCE)	14000 ^b , (15000 ^c)	16000 ^b , (18000 ^c)	260	280
Tetrachlorethen (PCE)	260	400	<MD	<MD

^a Hodnoty získané pomocí ECD detektoru, ^b odhad získaný extrapolací kalibrační křivky, ^c hodnoty získané analýzou vzorků zředěných v poměru 1 : 100

díků v průsakových skládkových vodách mikroextrakcí kapalina-kapalina v uzavřené nádobce se septem. Metoda umožňuje stanovení sledovaných VOX na úrovních 10 až 20 $\mu\text{g l}^{-1}$ při použití 1 litru vzorku resp. 30–50 $\mu\text{g l}^{-1}$ při použití 60 ml vzorku. Snížením úrovně šumu výměnou pracovních plynů pro GC a použitím 1-chloropropanu jako vnitřního standardu bylo dosaženo mezi detekce na úrovni 2–20 $\mu\text{g l}^{-1}$ při použití 60 ml vzorku. Stanovení CHCl_3 a CCl_4 na dané koncentrační úrovni (jednotky až desítky $\mu\text{g l}^{-1}$) je možné detektorem ECD. Úpravou injektoru a dávkováním větších objemů extraktu je možné v případě potřeby dosáhnout ještě nižších koncentračních úrovní.

Prezentované výsledky byly získány v rámci projektu řešeného s finanční podporou MPO ČR, evidenční číslo projektu FD-K3/025, a dále jako součást řešení projektů výzkumného centra „Pokročilé sanační technologie a procesy“ podporovaného MŠMT, projekt č. 1M0554.

LITERATURA

1. Kuráň P., Soják L.: J. Chromatogr., A 733, 119 (1996).
2. Wypych J., Manko T.: Chem. Anal. 47, 507 (2002).
3. Arthur C. L., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 62, 2145 (1990).
4. Zhang Z., Pawliszyn J.: Anal. Chem. 67, 34 (1995).
5. Jeannot M. A., Cantwell F. F.: Anal. Chem. 68, 2236 (1997).
6. He Y., Lee H. K.: Anal. Chem. 69, 4634 (1997).
7. ČSN EN ISO 10301, *Jakost vod – Stanovení vysoce těkavých halogenovaných uhlovodíků – Metody plynové chromatografie.*

8. EURACHEM: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.* LGC, Teddington 1998. České vydání: Suchánek M. (ed.): *Vhodnost analytických metod pro daný účel. Kvalimetrie 9.* EURACHEM-ČR, Praha 1999.

P. Kuráň^{a,b} and P. Janoš^b (^a *Research Institute of Inorganic Chemistry, Ústí nad Labem,* ^b *Faculty of the Environment, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem*) : **Determination of Highly Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Landfill Waters by GC-FID Using Microextraction into Xylene**

To fulfil the requirements of health regulations and water quality, it is necessary to monitor the concentrations of volatile hydrocarbons in water at rather low levels. A simple and rapid GC-FID method utilizing liquid-liquid microextraction with xylene in closed vials for the determination of ten selected volatile chlorinated hydrocarbons in water before and after remediation was developed. The procedure allowed to determine selected hydrocarbons at concentrations 10–20 $\mu\text{g l}^{-1}$ using 1000-ml samples or 30–50 $\mu\text{g l}^{-1}$ using 60-ml samples. A significant decrease in the detection limits to 2–20 $\mu\text{g l}^{-1}$ (for 60-ml samples) was achieved by lowering the noise level after replacing GC gases by higher-purity gases and using 1-chloropropane as internal standard. The determination of CHCl_3 and CCl_4 at the $\mu\text{g l}^{-1}$ levels was feasible using an ECD detector. Even lower detection limits can be achieved by modification of the GC injector and by injecting a large volume of the xylene extract.