

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

ZAKONCENTROVÁNÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK Z VOD MIKROEXTRAKCÍ NA TUHOU FÁZI A STANOVENÍ METODOU PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE

ANDREA NOVOTNÁ-RYCHTECKÁ
a JAN LENÍČEK

Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem, Moskevská 15,
400 01 Ústí nad Labem
e-mail: ARychtecka@seznam.cz

Došlo 4.9.02, přepracováno 19.5.03, přijato 3.6.03.

Klíčová slova: SPME, volatilní látky, plynová chromatografie, head space

Úvod

Obsah polutantů v pitných vodách je regulován vyhláškou Ministerstva zdravotnictví ČR 376/2000 Sb.¹ Mezi sledované organické látky patří především aromatické a halogenované uhlovodíky, pesticidní látky a další. V posledních letech se pro extrakci organických látek využívá mikroextrakce na tuhou fázi – SPME, kterou vyvinul Janusz Pawliszyn s kolegy na University of Waterloo v Ontariu v Kanadě². Základním principem této metody je rovnovážná extrakce analytů z matrice malým množstvím tuhé fáze umístěným na povrchu křemenného vlákna. Analyty jsou poté desorbovány v prostoru injektoru použitého chromatografického systému.

SPME je experimentálně nenáročná, rychlá, relativně levná bezrozpouštědlová technika zakoncentrování analytu. Použití této techniky umožnilo řešit mnoho analytických problémů³ např. v oblasti analýzy potravin⁴, vod^{5–8}, ovzduší^{9–11} i biologických materiálů¹².

Z hygienického hlediska jsou významnou skupinou kontaminantů těkavé organické látky (VOC). Pro jejich extrakci je dnes komerčně dostupných několik vláken, která se liší druhem a tloušťkou extrakční fáze. Použití našla především vlákna s poly(dimethylsiloxanem) (PDMS)¹³ a pro stopové koncentrace analytů vlákno Carboxen/PDMS¹⁴.

PDMS patří mezi homogenní polymery, u kterých jsou analyty sorbovány mechanismem absorpce. Vlákno s PDMS bylo použito např. při stanovení těkavých chlorovaných uhlovodíků ve vodě^{15,16}, vod kontaminovaných benziny¹⁷, substituovaných benzenů ve vodě¹⁸ a sledování vlivu huminových kyselin na extrakci těkavých látek¹⁹.

Carboxen je porézní syntetický uhlíkový materiál, který je rozptýlen ve vrstvě PDMS a u něhož převažujícím mechanismem zakoncentrování analytu je adsorpce. Vlákno Carboxen/PDMS bylo stanoveno např. 55 těkavých látek ve vodě předepsaných metodou EPA 524.2 (cit.²⁰).

Těkavé látky je možno extrahovat přímou extrakcí^{13,16,18,20},

kdy je vlákno ponořeno do vody nebo je vlákno umístěno v plynné fázi nad roztokem (head space), kde se ustavuje rovnováha mezi vodní a parní fází a mezi parní fází a vláknem. Pro urychlení difuzních procesů je vzorek zpravidla míchán. Metoda analýzy parního prostoru (head space) byla využita např. při stanovení halogenovaných uhlovodíků^{21,22} a málo těkavých organických chlorovaných kontaminantů²³.

Sorbované množství je v třífázovém systému dáno vztahem (1)

$$n = \frac{K_{fs} \times V_f \times V_s \times C_0}{K_{fs} \times V_f + K_{hs} \times V_h + V_s} \quad (1)$$

kde n – absorbované množství, C_0 – počáteční koncentrace analytu v matrici, V_f , V_h , V_s – objemy jednotlivých fází, f – vlákno, h – plyn, s – roztok, K_{fs} – distribuční konstanta vlákno/roztok, K_{hs} – distribuční konstanta plyn/roztok. Při analýze parního prostoru hraje významnou roli distribuční konstanta K_{hs} , pro kterou platí vztah (2)

$$K_{hs} = K_{fs} / K_{fh} \quad (2)$$

kde K_{fh} je distribuční konstanta vlákno/plyn. Pro zředěné roztoky lze K_{hs} nahradit bezrozměrnou Henryho konstantou (3)

$$K' = K_H / RT = K_{hs} \quad (3)$$

kde K_H je Henryho konstanta, R je plynová konstanta a T je teplota. Při přímé extrakci s nulovým parním prostorem $V_h = 0$ rovnice (1) přejde na vztah (4)

$$n = \frac{K_{fs} \times V_f \times V_s \times C_0}{K_{fs} \times V_f + V_s} \quad (4)$$

Při vzorkování dostatečně velkých objemů kapalné fáze platí, že $V_s > K_{fs} \times V_f$ a rovnicí (4) lze upravit na vztah (5)

$$n = K_{fs} \times V_f \times C_0 \quad (5)$$

Absorbované množství n je přímo úměrné koncentraci analytu C_0 v analyzované matrici a závisí na druhu použitého sorbentu K_{fs} a jeho objemu V_f .

Vlákna lze tedy použít pro extrakci jak z kapalné, tak z plynné fáze.

Extrakce těkavých látek z parního prostoru má několik výhod: dosažení rovnováhy je mnohem rychlejší oproti přímé extrakci a neuplatní se efekt matrice²⁴.

Sorbované množství analytu a tím analytický výsledek může ovlivnit celá řada faktorů, které je pro požadovanou metodu nutno optimalizovat, jako jsou teplota a doba sorpce, objemy jednotlivých fází, míchání apod.

Cílem práce bylo vypracovat SPME metodu pro stanovení těkavých aromatických a halogenovaných uhlovodíků ve vodách, určit meze detekce, opakovatelnost a zhodnotit tak mož-

nost využití detektorů plameno-ionizačního (FID) a elektro-
nového záchytu (ECD) a porovnat je s hmotnostním detekto-
rem (MSD).

Experimentální část

Chemikálie a zařízení

Byly používány standardní roztoky těkavých látek v me-
thanolu firmy Supelco – dibromchlormethan, dichlormethan,
vinylchlorid a standardní směsi těkavých halogenovaných
a aromatických uhlovodíků. Z těchto standardů byly příprave-
ny směsné kalibrační standardy v methanolu p.a. o koncentra-
cích 0,25 až 20 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (seznam analytů je v tabulce I).

SPME

K SPME extrakcím bylo používáno vlákno od firmy Su-
pelco se 75 μm stacionární fází poly(dimethylsiloxan)/Carbo-
xenTM (PDMS/Car) a vlákno se 100 μm fází poly(dimethylsi-
loxan) (PDMS). Před začátkem analýzy bylo každé SPME
vlákno nejprve vyžháno v GC injektoru při teplotě 280 °C.
Vialka o objemu 4 ml s magnetickým míchadlem byla na-
plněna 2,5 ml vody, pro kalibrace byla používána balená vo-

Tabulka I

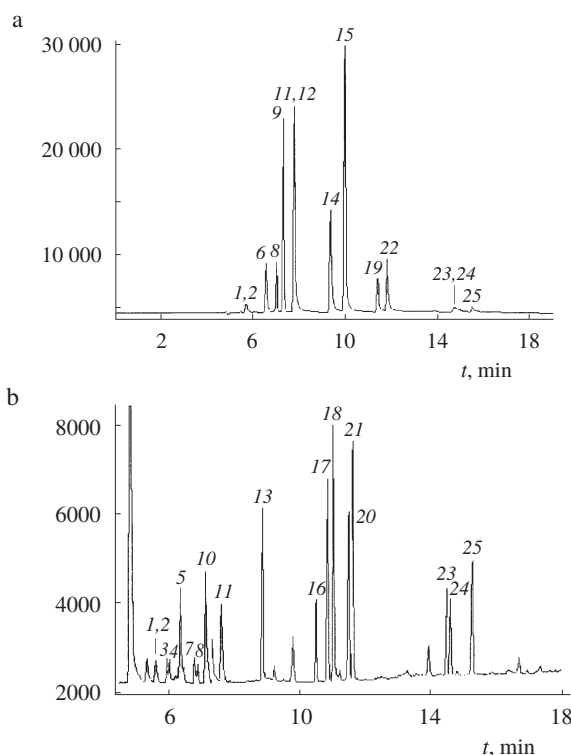
Sledované analyty a detektor použitý pro jejich stanovení

Analyt	Detektor	Charakteristické ionty pro MSD [<i>m/z</i>]
Vinylchlorid	MSD	62–64
1,1-Dichlorethen	ECD	61–96
Dichlormethan	ECD	84–49
(<i>E</i>)-1,2-Dichlorethen	FID	61–96
1,1-Dichlorethan	FID	63–65
(<i>Z</i>)-1,2-Dichlorethen	FID	61–96
Chloroform	ECD	83–85
1,2-Dichlorethan	FID	62–64
1,1,1-Trichlorethan	ECD	97–99
Tetrachlormethan	ECD	117–119
Benzen	FID	78
Trichlorethen	ECD	95–130
Bromdichlormethan	ECD	83–85
Toluen	FID	91–92
Dibromchlormethan	ECD	129–127
Tetrachlorethen	ECD	166–164
Chlorbenzen	FID	112–77
Ethylbenzen	FID	91–106
<i>m</i> - a <i>p</i> -Xylen	FID	91–106
Bromoform	ECD	173–175
Styren	FID	104–78
<i>o</i> -Xylen	FID	91–106
1,1,2,2-Tetrachlorethan	ECD	83–85
1,3-Dichlorbenzen	FID	146–148
1,4-Dichlorbenzen	FID	146–148
1,2-Dichlorbenzen	FID	146–148

da nesyčená CO₂. Methanolký roztok standardu o objemu
přesně 1 μl byl dávkován pod hladinu vody a vialka byla
ihned uzavřena a umístěna do stojanu s plotýnkou vyhřívanou
na 40 °C, čímž byl eliminován vliv teploty okolí. Vzorek byl
míchán magnetickým míchadlem při 600 ot. za min. Do par-
ního prostoru bylo vlákno zavedeno tak, aby bylo cca 2 mm
nad hladinou vody. Po extrakci bylo vlákno umístěno do
injektoru s děličem toku (splitless), kde byly analyty desor-
bovány při 260 °C po dobu 1 min. Pro uzavření vialky byla
používána septa firmy Supelco: silikonové potažené z obou
stran červeným teflonem (teflon/silikon/teflon), silikonové
potažené z jedné strany modrým teflonem (teflon/silikon) a neo-
prénové potažené teflonem (teflon/neopren), silikonové sep-
tum HP Solsept firmy HPST používané s hliníkovou fólií a bez
ní a teflonové septum firmy Waters.

Chromatografická analýza

a) Analýzy byly prováděny na plynovém chromatografu HP
5890 s plameno-ionizačním detektorem a detektorem elektro-
nového záchytu a s kolonou SPB 1 – 60 m \times 0,32 mm \times 1,0 μm .



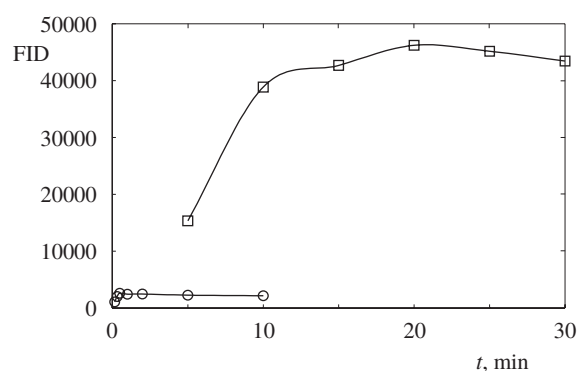
Obr. 1. Chromatografická separace analytů po zakoncentrování
z vody na PDMS/Carboxen; kolona SPB 1 – 60 m \times 0,32 mm \times
1,0 μm , eluát z kolony detegován paralelně detektory ECD (a) a FID (b);
chromatografické podmínky viz text, koncentrace jednotlivých ana-
lytů 2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; 1 – 1,1-dichlorethen, 2 – dichlormethan, 3 – (*E*)-1,2-
dichlorethen, 4 – 1,1-dichlorethan, 5 – (*Z*)-1,2-dichlorethen, 6 – chlo-
roform, 7 – 1,2-dichlorethan, 8 – 1,1,1-trichlorethan, 9 – tetrachlor-
methan, 10 – benzen, 11 – trichlorethen, 12 – bromdichlormethan,
13 – toluen, 14 – dibromchlormethan, 15 – tetrachlorethen, 16 –
chlorbenzen, 17 – ethylbenzen, 18 – *m*- a *p*-xylen, 19 – bromoform,
20 – styren, 21 – xylen, 22 – 1,1,2,2-tetrachlorethan, 23 – 1,3-dichlor-
benzen, 24 – 1,4-dichlorbenzen, 25 – 1,2-dichlorbenzen

Pro lepší chromatografickou separaci byla před kolonou předřazena křemenná kapilára bez stacionární fáze – 2,5 m × 0,53 μm. Jako nosný plyn bylo použito helium s lineární rychlostí 30,3 cm.s⁻¹ při 35 °C. K dělení eluátu z kolony do detektorů byl použit OSS ventil (SGE) dělicí tok v poměru přibližně 1:10 pro ECD a FID. Použitý teplotní program byl: 35 °C – 0,2 min – 20 °C.min⁻¹ – 90 °C – 6 °C.min⁻¹ – 180 °C – 3 min. Chromatografické spektrum stanovovaných analytů je na obr. 1.

b) Dalším používaným přístrojem byl plynový chromatograf HP 5810 s hmotnostním detektorem MSD 5971, s kolonou DB-VRX – 60 m × 0,32 mm × 3,0 μm a s předřazenou křemennou kapilárou bez stacionární fáze – 2,5 m × 0,53 μm. Jako nosný plyn bylo použito helium s lineární rychlostí 23,5 cm.s⁻¹ při 35 °C. Použitý teplotní program: 35 °C – 3 min – 8 °C.min⁻¹ – 210 °C – 5 min. Podmínky na hmotnostním detektoru: teplota detektoru 280 °C a ionizace nárazem elektronů 70 eV, režim SIM. Charakteristické ionty pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v tabulce I.

Výsledky a diskuse

V první fázi validace analytického postupu byly proměřeny závislosti sorbovaného množství jednotlivých analytů na čase. Je patrné, že k ustavení rovnováhy došlo u vlákna



Obr. 2. Závislosti sorpce toluenu na čase; □ PDMS/Car 75 μm, ○ PDMS 100 μm, koncentrace toluenu ve vodě 4 μg.l⁻¹, podmínky SPME viz text

se stacionární fází poly(dimethylsiloxan) (100 μm) již po 2 min, zatímco doba ustavení rovnováhy při použití vlákna PDMS/ Carboxen byla 20 min. Průběh časové sorpce toluenu při použití jednotlivých vláken je na obr. 2. Vzhledem k tomu, že sorbovaná množství analytů byla při použití vlákna PDMS minimálně o řád menší, bylo pro analytický postup

Tabulka II

Parametry metod pro stanovení sledovaných látek, počet stanovení 8

Analyt	Detekční limit ^a			Mez stanovitelnosti ^a			RSD [%]		
	FID	ECD	MSD	FID	ECD	MSD	FID	ECD	MSD
Vinylchlorid	–	–	0,06	–	–	0,18	–	–	17,9
1,1-Dichlorethen	–	0,08	0,05	–	0,25	0,15	–	6,2	14,6
Dichlormethan	–	–	0,02	–	–	0,07	–	–	7,1
(E)-1,2-Dichlorethen	0,11	–	0,01	0,36	–	0,04	9,0	–	4,3
1,1-Dichlorethan	0,15	–	0,01	0,48	–	0,03	12,1	–	3,4
(Z)-1,2-Dichlorethen	0,17	–	0,01	0,56	–	0,04	13,9	–	3,7
Chloroform	–	0,09	0,01	–	0,31	0,02	–	7,7	2,1
1,2-Dichlorethan	0,16	–	0,03	0,53	–	0,09	13,2	–	9,2
1,1,1-Trichlorethan	0,11	0,08	0,03	0,35	0,27	0,09	8,8	6,7	8,9
Tetrachlormethan	–	0,11	0,01	–	0,35	0,03	–	8,8	2,7
Benzen	0,07	–	0,01	0,23	–	0,01	5,7	–	1,0
Trichlorethen	–	0,08	0,01	–	0,27	0,03	–	6,7	3,0
Bromdichlormethan	–	–	0,01	–	–	0,04	–	–	3,7
Toluen	0,09	–	0,01	0,31	–	0,02	7,7	–	1,5
Dibromchlormethan	–	0,11	0,01	–	0,37	0,03	–	9,2	2,7
Tetrachlorethen	–	0,08	0,01	–	0,27	0,04	–	6,7	4,2
Chlorbenzen	0,10	–	0,01	0,33	–	0,04	8,2	–	4,4
Etylbenzen	0,09	–	0,01	0,30	–	0,04	7,5	–	4,4
m- a p-Xylen	0,10	–	0,01	0,32	–	0,04	8,0	–	4,0
Bromoform	–	0,15	0,04	–	0,50	0,13	–	12,6	12,8
Styren	0,11	–	0,02	0,35	–	0,06	8,7	–	5,7
o-Xylen	0,09	–	0,01	0,31	–	0,03	7,8	–	3,5
1,1,2,2-Tetrachlorethan	–	0,14	0,01	–	0,46	0,04	–	11,6	2,5
1,3-Dichlorbenzen	0,11	–	0,02	0,37	–	0,06	9,3	–	6,4
1,4-Dichlorbenzen	0,12	–	0,02	0,38	–	0,08	9,5	–	7,8
1,2-Dichlorbenzen	0,12	–	0,01	0,39	–	0,04	9,8	–	4,3

^a v μg.l⁻¹

stanovení těkavých látek ve vodách používáno vlákno s Carboxenem.

Carboxen patří do řady porézních syntetických uhlíkových materiálů majících charakteristické tvary pórů, které úplně prostupují částice a jsou rovnoměrně rozdělené ve všech velikostech mikro (2–20 Å), mezo (20–500 Å) a makro (nad 500 Å). Mikropóry tvoří účinné uhlíkové molekulové síto ideální pro extrakci malých molekul. Pro tento druh vlákna dosud nebyl teoreticky popsán mechanismus sorpce, předpokládá se především adsorpce v mikropórech. Jelikož adsorpce je kompetitivní proces, může přítomnost jiných sloučenin ovlivnit extrahované množství analytu. Sorbované množství analytu A vláknem v přítomnosti sloučeniny B je dáno vztahem (6) (cit.²⁵)

$$n = \frac{n_{\max} \times K_A \times C_A}{1 + K_A \times C_A + K_B \times C_B} \quad (6)$$

kde n je adsorbované množství, K_A a K_B jsou adsorpční rovnovážné konstanty, C_A a C_B jsou počáteční koncentrace analytů a n_{\max} maximálně adsorbovatelné množství složky A.

Byly proměřeny kalibrační křivky v rozsahu koncentrací od 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ do 8 $\mu\text{g.l}^{-1}$ vody. Hodnoty regresních koeficientů R^2 se pohybovaly pro jednotlivé analyty při použití FID v rozsahu 0,9895–0,9985, při použití ECD 0,9928–0,9990 a při stanovení pomocí MSD 0,9823–0,9995.

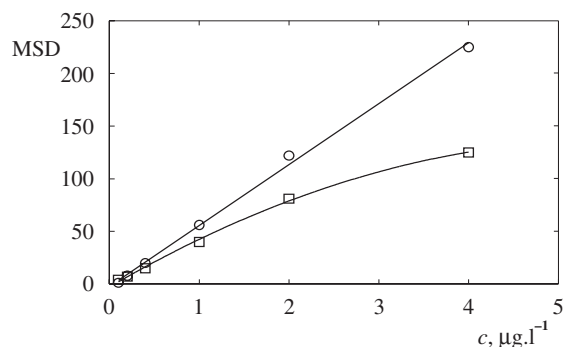
Meze detekce X_{DL} , meze stanovitelnosti X_{MS} a relativní směrodatné odchylky RSD byly vypočteny na základě analýz osmi vzorků vod o koncentraci jednotlivých analytů 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ vody pro detektor MS a 0,4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ vody při použití detektorů FI a EC. Pro výpočty byly použity vztahy $X_{DL} = t \times s$ a $X_{MS} = 10 \times s$, kde t je hodnota koeficientu Studentova rozdělení pro daný počet stanovení a s je výběrová směrodatná odchylka. Hodnoty pro jednotlivé analyty jsou v tabulce II.

Relativní směrodatné odchylky RSD byly zjištěny i na koncentrační hladině 8 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pro FID v rozmezí 0,8–3 %, pro ECD 3,2–4,3 % a pro MSD v rozmezí 4,9–11,9 %.

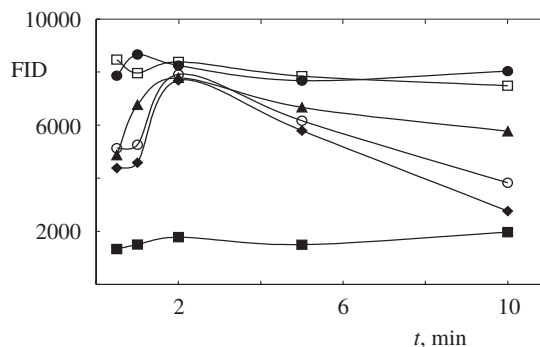
Vinylchlorid nelze na normou požadovaných hladinách 0,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ detekovat plameno-ionizačním detektorem ani detektorem elektronového záhytu. Rozptýl naměřených dat při použití MSD byl podstatně vyšší než u ostatních analytů (RSD 17,9 %), pravděpodobně vzhledem k vysoké těkavosti vinylchloridu a tedy problémům s tím spojených při manipulaci s methanolicými kalibračními roztoky. Při proměření kalibrační křivky byl navíc pozorován vliv ostatních analytů ve směsi na jeho sorpci. Při použití samotného vinylchloridu byla prokázána lineární závislost na koncentraci s regresním koeficientem R^2 0,9974. Pokud byla prováděna kalibrace standardním roztokem směsi VOC, byla získána nelineární závislost vlivem kompetiční sorpce ostatních analytů (viz obr. 3). Analytické parametry vinylchloridu uvedené v tabulce II byly získány na základě analýz směšného standardu a nutno je proto považovat za orientační.

Sorbované množství vinylchloridu je závislé na analyzované matici a pro stanovení nelze doporučit vnější kalibraci, vhodnější se jeví metoda standardního přídávku.

Důležitým faktorem, který může mít značný vliv na stanovení těkavých látek ve vodách, jsou septa použitá k uzavření vialek. Vzhledem k tomu, že celkové množství analytů v analyzovaném objemu vzorku vody je řádově v ng, může i minimální sorpce ovlivnit stanovení. Byly provedeny pokusy se 6



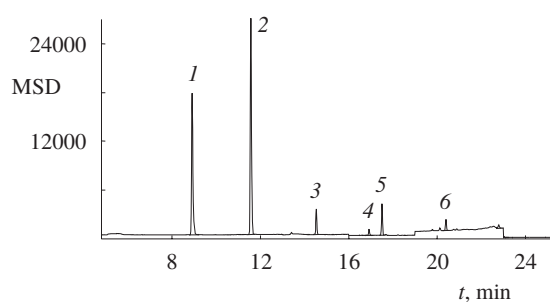
Obr. 3. Vliv kompetice na kalibrační závislost vinylchloridu; ○ roztok vinylchloridu v methanolu přidaný do vody; $y_1 = 57,825x - 2,1757$, $R^2 = 0,9974$, □ roztok vinylchloridu a směsi VOC v methanolu přidaný do vody; $y_2 = -4,4125x^2 + 49,704x - 2,8552$, $R^2 = 0,09986$



Obr. 4. Časová závislost sorpce toluenu na vlákno PDMS za použití různých typů sept: ● teflon/silikon/teflon, □ teflon/silikon, ▲ teflon/neopren, ○ septum HP Solsept potažené hliníkovou fólií, ◆ teflonové septum firmy Waters, ■ septum HP Solsept, koncentrace toluenu ve vodě 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$

druhy sept za použití vlákna s PDMS, u kterého se velice rychle ustaví rovnováha a lze poměrně snadno zjistit případné koncentrační změny analyzované matrice. Z proměřených časových závislostí je zřejmé, že při použití sept s teflonovým povrchem (teflon/silikon/teflon a teflon/silikon firmy Supelco) zůstávalo sorbované množství analytů na vlákno po ustavení rovnováhy nezávislé na době sorpce, takže tato septa jsou pro zakoncentrování mikroextrakcí vhodná. Nejvyšší ztráty analytů byly při použití silikonového septa Solsept. Ani předřazení hliníkové fólie plně nezabránilo sorpci a nalezené množství analytů bylo po 10 minutách menší oproti septům kombinovaných s teflonem. Teflonové septum Waters bylo bez silikonové vrstvy a je pravděpodobné, že došlo k úniku analytů proraženým otvorem (obr. 4).

Vícenásobné použití sept nelze doporučit; při analýze vody s koncentrací 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ VOC bylo použito neporušené septum teflon/silikon/teflon a dále septum jednou až pětkrát propíchnuté. Byl pozorován pokles sorbovaného množství v závislosti na počtu použití, přičemž při pětkrát propíchnutém septu bylo zjištěno pouze 60 % počátečního množství jednotlivých analytů.



Obr. 5. GC-MS chromatogram vodovodní vody po převaření; kolona DB VRX – 60 m × 0,32 mm × 3 μm, chromatografické podmínky viz text, 1 – dichlormethan (7,6 μg.l⁻¹), 2 – chloroform (4 μg.l⁻¹), 3 – bromdichlormethan (0,6 μg.l⁻¹), 4 – toluen (0,03 μg.l⁻¹), 5 – dibromchlormethan (0,5 μg.l⁻¹), 6 – bromoform (0,2 μg.l⁻¹)

SPME metoda byla použita pro stanovení VOC ve vodovodní vodě upravené chlorací v srpnu 2002 krátce po záplavách. Vzhledem k možné bakteriální kontaminaci byl hygienickou službou v té době vydán příkaz chlorovat pitnou vodu tak, aby u spotřebitele byla minimální koncentrace chloru 0,2 μg.l⁻¹. V rozvodné síti v Ústí nad Labem převažuje voda z přehradní nádrže Fláje v Krušných horách s vyšším obsahem huminových kyselin. Důsledkem chlorace bylo, že ve vodovodní vodě byly stanoveny vysoké koncentrace halogenovaných uhlovodíků: chloroform 72 μg.l⁻¹, bromdichlormethan 9 μg.l⁻¹, dibromchlormethan 5,4 μg.l⁻¹ a bromoform 2,3 μg.l⁻¹. Tatáž voda po převaření v rychlovarné konvici obsahovala halogenované uhlovodíky na podstatně nižších koncentračních hladinách: chloroform 4 μg.l⁻¹, bromdichlormethan 0,6 μg.l⁻¹, dibromchlormethan 0,5 μg.l⁻¹ a bromoform 0,2 μg.l⁻¹ (obr. 5).

Závěr

Koncentrace mikroextrakcí v parním prostoru (SPME head space) v kombinaci s GC ECD-FID a GC-MS je vhodná analytická metoda pro stanovení těkavých aromatických a halogenovaných uhlovodíků ve vodách. Pro kvantitativní analýzu lze použít kombinaci plameno-ionizačního detektoru a detektoru elektronového záchytu. Dosahované meze detekce jsou na hladinách 10⁻¹ μg.l⁻¹ vody. Při použití hmotnostního detektoru lze analyty prokázat na koncentračních hladinách 10⁻² μg.l⁻¹. Hodnoty RSD u většiny analytů nepřekročí 10 %.

Děkujeme paní RNDr. Daně Procházkové, CSc. a firmě Sigma-Aldrich za poskytnutí vzorků sept.

LITERATURA

1. Zákon č. 376/2000 Sb. *Požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly*. Sbírka zákonů 2000, částka 103, str. 4879.
2. Pawliszyn J.: *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley-VCH, New York 1997.
3. Pawliszyn J.: *Applications of Solid Phase Microextraction*. Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999.

4. Hawthorne S. B., Miller D. J.: *J. Chromatogr.* 603, 185 (1992).
5. Tuduri L., Desauziers V., Fanlo J. L.: *J. Chromatogr. Sci.* 39, 521 (2001).
6. Moens L., De Smaele T., Dams R., Van Den Broeck P., Sandra P.: *Anal. Chem.* 69, 1604 (1997).
7. Doong R., Chang S., Sun Y.: *J. Chromatogr.*, A 879, 177 (2000).
8. Batlle R., Sánchez C., Nerín C.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* 84, 431 (2001).
9. Koziel J.A., Pawliszyn J.: *J. Air Waste Manag. Assoc.* 51, 173 (2001).
10. Sampedro M. C., Martín O., López de Armentia C., Goicolea M. A., Rodríguez E., Gómez de Balugera Z., Costa-Moreira J., Barrio R. J.: *J. Chromatogr.*, A 893, 347 (2000).
11. Gorlo D., Wolska L., Zygmunt B., Namiesnik J.: *Talanta* 44, 1543 (1997).
12. Andreoli R., Manini P., Bergamaschi E., Brustolin A., Mutti A.: *Chromatographia* 50, 167 (1999).
13. Santos F. J., Galceran M. T., Fraisse D.: *J. Chromatogr.*, A 742, 181 (1996).
14. Sigma-Aldrich: *SPME – Mikroextrakce tuhofází příprava vzorku v jednom kroku*. Sigma-Aldrich, Praha 2002.
15. Chai M., Arthur C. L., Pawliszyn J.: *Analyst* 118, 1501 (1993).
16. Arthur C. L., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 15, 741 (1992).
17. Langenfeld J. J., Hawthorne S. B., Miller D. J.: *Anal. Chem.* 68, 144 (1996).
18. Potter D. W., Pawliszyn J.: *J. Chromatogr.* 625, 247 (1992).
19. Dewulf J., Van Langenhove H., Everaert M.: *J. Chromatogr.*, A 761, 205 (1997).
20. Bocchini P., Andalo Ch., Bonfiglioli D., Galletti G.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 13, 2133 (1999).
21. Nilsson T., Pelusio F., Montanarell L., Larsen B., Facchetti S., Madse J. O.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 617 (1995).
22. Janda V., Vídén I.: *Chem. Listy* 92, 751 (1998).
23. Page B. D., Lacroix G.: *J. Chromatogr.*, A 757, 173 (1997).
24. Górecki T., Pawliszyn J.: *Analyst* 122, 1079 (1997).
25. Górecki T. v knize: *Applications of Solid Phase Microextraction* (Pawliszyn J., ed.). Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999.

A. Novotná-Rychtecká and J. Leníček (*Health Institute, Ústí nad Labem, Czech Republic*): **Determination of Volatile Organic Compounds in Water by Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography**

A solid-phase microextraction procedure has been developed for the determination of volatile organic compounds in water. Head-space extracted samples were analysed by gas chromatography with flame ionisation or electron capture detection and by mass spectrometry. The Carboxen/PDMS fiber was shown to have high affinity to selected aromatic and chlorinated compounds. The method showed good linearity between 0.1 μg.l⁻¹ and 8 μg.l⁻¹ with regression coefficients ranging from 0.9823 to 0.9995; the precision was from 1.0 to 17.9 %. The effect of septum used in head-space extraction was also investigated.