

# 气相色谱/高分辨质谱联用测定环境样品中的 二噁英和类二噁英多氯联苯

任曼\* 彭平安 张素坤 邓芸芸 麦碧娴 盛国英 傅家谟

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

**摘要** 样品采用索氏抽提, 抽提液依次经酸性硅胶床、多段混合硅胶柱和凝胶渗透色谱柱(GPC)净化后, 用 Florisil 硅藻土柱分离出样品中的二噁英(PCDD/Fs)和类二噁英多氯联苯(dioxin-like PCBs), 采用同位素稀释法和气相色谱/高分辨质谱联用仪(GC/HRMS)测定了其中的 17 个 2, 3, 7, 8-氯取代二噁英类化合物和 12 个类二噁英多氯联苯。结果表明, 用该法分析二噁英和多氯联苯标准溶液, 平行 4 次的分析结果为: RSD(PCDD/Fs) < 8.9%, RSD(PCBs) < 11.4%; 回收率可达 60% ~ 105%。PCDD/Fs 和 PCBs 的检出限分别为 0.1 ~ 0.8 pg/g 和 0.05 ~ 0.6 pg/g。应用本方法成功测定了沉积物、淤泥、土壤和飞灰中的二噁英和类二噁英多氯联苯, 并计算出它们的毒性当量。

**关键词** 二噁英, 类二噁英多氯联苯, 气相色谱/高分辨质谱, Florisil 硅藻土柱, 环境样品

## 1 引言

多氯代二苯并二噁英(PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(PCDFs)和多氯联苯(PCBs)都是环境中的持久性污染物(PCDD/FS)主要来源于焚烧产物或者化学品中的杂质。PCBs 是工业品, 欧美发达国家已经在上世纪 70 年代停止生产和限制使用。环境中的 PCBs 主要来源于 PCBs 和受到 PCBs 污染的废弃物的废弃、漏出、废弃物处理厂的挥发以及焚烧炉的排放。PCDD/Fs 和 PCBs 都能通过大气迁移、干/湿沉降、水体搬运和沉淀等过程, 最终在食物链中富集, 对生态系统和人体健康造成极大威胁<sup>[1]</sup>。

PCBs 中有 12 个单体被称为类二噁英 PCBs(dioxin-like PCBs, 或 WHO-12 PCBs), 包括 4 个非邻位取代 PCBs(non-ortho PCBs, 77、81、126 和 169)和 8 个单邻位取代 PCBs(mono-ortho PCBs, 105、114、118、123、156、157、167 和 189)。由于它们的化学性质和毒性与 PCDD/Fs 比较接近, 世界卫生组织(WHO)建议将它们和 PCDD/Fs 一起测定并计算总毒性当量。对不同样品类型, PCDD/Fs 和类二噁英 PCB 对总毒性当量贡献不同, 其中后者可占 3% ~ 80%<sup>[2]</sup>。PCDD/Fs 或 PCBs 单独分析的文献比较多见。PCDD/Fs 一般采用气相色谱/高分辨质谱(GC/HRMS)和同位素稀释法分析<sup>[3]</sup>。国内分析 PCBs 主要针对浓度较高( $10^{-9}$ 级)的样品, 仪器为 GC/MS 或 GC/ECD<sup>[4,5]</sup>。而类二噁英(PCBs)在环境中浓度很低( $10^{-12}$ 级), 前处理复杂, 一般用 GC/HRMS 测定。在前处理中如果分开分析 PCDD/Fs 和 PCBs, 将浪费溶剂、时间和样品<sup>[6]</sup>。同时分析二噁英和类二噁英多氯联苯一般采用多段硅胶柱-氧化铝柱-活性炭柱流程<sup>[7]</sup>。该方法适合取样量少或干净的样品, 但分离 PCDD/Fs 和 PCBs 的流程长, 步骤繁琐, 所用溶剂甲苯对身体不利。尽管使用这种方法的自动净化装置能避免以上不足, 但价钱昂贵。

本研究参照美国环境保护署(EPA)公布的 PCDD/Fs 分析方法 EPA1613<sup>[3]</sup>和类二噁英 PCBs 分析方法 EPA1668<sup>[8]</sup>, 并对实验室原有的 PCDD/Fs 分析方法<sup>[9]</sup>进行了改进。利用酸性硅胶床、多段混合硅胶柱、凝胶渗透色谱柱(Gel permeation chromatograph column(GPC))和 Florisil 硅酸镁柱对样品进行净化和分离, 采取气相色谱/高分辨双聚焦磁质谱和同位素稀释法, 定量检测了环境样品中 17 个 2, 3, 7, 8-氯取代 PCDD/Fs 和 12 个类二噁英 PCBs, 以期简化前处理流程, 准确计算样品中 PCDD/Fs 和 PCBs 含量及总毒性当量, 为科学评估环境污染状况和研究污染物的来源归宿提供依据。

2006-06-18 收稿; 2006-09-29 接受

本文系中国科学院知识创新工程项目(No. KZCX3-SW-429)和广东省十五重大专项(No. 2002A3040102)资助

\* E-mail: renmanm@21cn.com, renmanm@163.com

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

Finnigan MAT 95 XP 型高分辨质谱、Trace GC 2000 气相色谱(美国热电公司);索式抽提装置;氮吹浓缩仪(美国 fisher Scientific);旋转蒸发仪(德国 Heidolph 集团);层析柱。二氯甲烷、正己烷、甲苯、甲醇、丙酮、正十四烷及硅胶(0.24~0.065 mm 粒径)(德国 Merck 集团);凝胶 Bio-beads SX-3 (0.098~0.046 mm 粒径, Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA);弗罗里硅酸镁(美国 Fluka)。

PCDD/F 标准样品:含 15 个<sup>13</sup>C 标记的 2, 3, 7, 8-氯取代 PCDD/Fs 的混合标准溶液(即同位素稀释剂);含<sup>13</sup>C-1, 2, 3, 4-TCDD 和<sup>13</sup>C-1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 的进样内标;CS1-CS5 校正标准溶液;仪器参考标样全氟三丁胺(FC43);GC 保留时间窗口定义标准溶液;同分异构体特异性检测标准溶液;PCDD/Fs 标准溶液(以上均购于 Cambridge Isotope Laboratories Inc)。

PCBs 标准样品:含 12 个类二噁英 PCBs 标准溶液(WP-STK);含 12 个<sup>13</sup>C-PCBs 的混合标样(WP-LCS);含<sup>13</sup>C 标记 PCB70、111、138 和 170 的进样内标(WP-ISS), CS1-CS5 校正标准溶液(WP-CVS)(以上均购自加拿大 Wellington Laboratories Inc)。

### 2.2 实验方法

**2.2.1 样品前处理方法** 样品经干燥、恒重后,加入到已用甲苯预抽提 4 h 的索式抽提装置中,同时加入干净铜片、<sup>13</sup>C-PCDD/Fs 标准溶液和<sup>13</sup>C-PCBs 的混合标样,用甲苯抽提 16 h。浓缩后的抽提液依次经过以下净化步骤:(1)酸性硅胶床 抽提液加入 120 mL 正己烷和一个搅拌子,加入约 20 g 40% 酸性硅胶,搅拌 2 h。烧瓶里的内容物通过含有玻璃棉和无水硫酸钠的漏斗过滤,用 100 mL 正己烷淋洗,收集滤液和淋洗液,浓缩;(2)多段混合硅胶柱 从下到上依次填充玻璃棉、中性硅胶、33% 碱性硅胶、中性硅胶、40% 酸性硅胶、中性硅胶及无水硫酸钠。填充柱用 50 mL 正己烷预洗后,加入上一步得到的样品溶液。先用 20 mL 正己烷淋洗去除杂质,再用 100 mL 97:3 正己烷/二氯甲烷混合溶剂洗脱,得含有 PCBs 和 PCDD/Fs 的样品溶液,浓缩;(3)凝胶渗透色谱柱 用 30 g Bio-beads SX-3 填充,填料浸泡、预洗、上样、淋洗和洗脱等都 1:1 正己烷/二氯甲烷混合溶剂。先用 50 mL 上述溶液预洗,上样和淋洗去杂质用 70 mL,最后用 50 mL 上述溶液洗脱得含有 PCBs 和 PCDD/Fs 的样品溶液,浓缩;(4)Florisil 硅藻土柱 硅藻土先活化(140℃, 24 h),称 1 g 于层析柱上。先用 30 mL 95:5 正己烷/二氯甲烷预洗填料柱,上样后用 15 mL 95:5 正己烷/二氯甲烷淋洗,得含 PCBs 的样品溶液;再用 50 mL 1:1 正己烷/二氯甲烷淋洗,得含有 PCDD/Fs 的样品溶液;分别浓缩。

最后得到的样品净化液经氮吹后,分别加进样内标,再用细小的氮气流定容。先用 GC/ECD 检测样品净化程度和估计待测物浓度,再用 GC/HRMS 分别测试 PCBs 和 PCDD/Fs。

**2.2.2 色谱和质谱分析条件** CP-8 色谱柱:60 m × 0.25 mm × 0.25 μm;进样口温度:250℃;传输线温度:250℃;无分流进样;载气:氦气;流量:0.8 mL/min。PCDD/Fs 分析用升温程序:90℃(1 min)

$\xrightarrow{76^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃(7 min) $\xrightarrow{1.2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 275℃ $\xrightarrow{1.7^\circ\text{C}/\text{min}}$ 301℃。

PCBs 分析用升温程序:90℃(2 min) $\xrightarrow{76.5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃(10 min) $\xrightarrow{1.2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 263℃。

EI 离子源:pos;电子能量:55 eV;温度:250℃;检测方式:多离子检测 MID;加速电压:5000 V;分辨率:用 FC43 调协到 10000 以上。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Florisil 硅藻土分离 PCBs 和 PCDD/Fs

PCBs 和 PCDD/Fs 的性质相似,其色谱行为也相似。如果前处理不将它们分离,某些化合物将出现共溢出现象(保留时间和质量数都相同),造成相互干扰(比如 PCB 169 对 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 有干扰),影响了 PCBs 和 PCDD/Fs 的准确测定。氧化铝柱不能将它们完全分开,因为在前面淋洗液(98:2

正己烷/二氯甲烷)中含有大部分单邻位取代 PCBs,而在后面洗脱液(1:1 正己烷/二氯甲烷)中除了 PCDD/Fs 外,还有大部分非邻位取代 PCBs。活性炭柱梯度洗提能将 PCDD/Fs 和非邻位取代 PCBs 分开,但操作繁琐且所用甲苯毒性较大<sup>[7]</sup>。本实验采用 Florisil 硅藻土柱分离 PCBs 和 PCDD/Fs。从以 95:5 正己烷/二氯甲烷为洗脱液的洗脱实验中(见表 1)可以得出:在氯取代数相同的 PCBs 和 PCDD/Fs 中,PCBs 先流出;在同一类化合物中,低氯代同系物先流出;单取代 PCBs 比非取代 PCBs 先流出。实验表明:1 g Florisil 柱能完全分开和回收 PCBs 与 PCDD/Fs,即先用 15 mL 95:5 正己烷/二氯甲烷淋洗得到含

表 1 Florisil 柱洗脱实验、本研究实验方法的精密度和样品分析结果

Table 1 Eluted fractions on Florisil column, precise evaluation and sample analysis

目标化合物 Target compound	Florisil 柱洗脱实验 Eluted fractions of Florisil column				精密度 Precise (pg, n=4)			样品分析 Sample analysis (pg/g)			
	回收率 Recovery (%)				加入量 Added	平均值 Average	RSD (%)	沉积物 Sediment	淤泥 Sludge	土壤 Soil	飞灰 Fly ash
	F1	F2	F3	F4							
2378-TeCDD	0	0	1	101	40	36	8.9	5.9	1.2	55	12
12378-PeCDD	0	0	1	92	200	210	8.2	1.9	7.5	6.5	23
123478-HxCDD	0	0	0	109	200	190	5.4	1.3	9.4	6.5	14
123678-HxCDD	0	0	0	100	200	193	5.2	4.5	50	22	31
<sup>b</sup> 123789-HxCDD	-	-	-	-	200	193	8.3	3.2	22	11	21
1234678-HpCDD	0	0	0	95	200	202	4.3	76	1174	379	275
OCDD	0	0	0	99	400	415	4.9	776	14*	4.4*	621
2378-TeCDF	0	0	1	95	40	41	4.7	12.1	12	45	92
12378-PeCDF	0	0	0	108	200	180	2.1	9.4	6.2	45	102
23478-PeCDF	0	0	0	100	200	199	5.7	11.4	12	52	98
123478-HxCDF	0	0	0	98	200	20	43.1	32	17	198	84
123678-HxCDF	0	0	0	96	200	189	3.7	12.2	14	101	92
234678-HxCDF	0	0	0	115	200	190	3.3	9.7	21	71	97
123789-HxCDF	0	0	0	102	200	190	4.3	1.4	1.1	8.4	8
234678-HpCDF	0	0	0	96	200	184	3.9	100	324	709	278
1234789-HpCDF	0	0	0	102	200	179	6.4	12.9	14.7	93	32
<sup>b</sup> OCDF	-	-	-	-	400	432	2.0	605	947	5.2*	180
344'5-TeCB (#81)	71	25	0	0	55	56	9.2	11	14	175	32
33'44'-TeCB (#77)	63	40	0	0	55	55	11.4	622	940	6.82*	61
2'344'5-PeCB (#123)	88	1	0	0	55	53	9.6	87	463	1872	6
23'44'5-PeCB (#118)	87	1	0	0	55	67	1.9	5.68*	1.25*	42.5*	147
2344'5-PeCB (#114)	84	1	0	0	55	55	10.3	56	203	713	20
233'44'-PeCB (#105)	79	4	0	0	55	51	9.7	1.32*	6.41*	18.1*	78
33'44'5'-PeCB (#126)	47	62	1	0	55	52	9.6	28	113	213	55
23'44'55'-HxCB (#167)	82	0	0	0	55	50	2.3	436	3.51*	4.50*	14
233'44'5'-HxCB (#156)	81	1	0	0	55	56	3.4	854	7.79*	9.75*	43
233'44'5'-HxCB (#157)	81	2	2	0	55	49	5.1	151	1397	1741	22
33'44'55'-HxCB (#169)	25	74	4	0	55	57	6.1	5	17	27	29
233'44'55'-HpCB (#189)	83	12	0	0	55	48	6.8	152	1240	1540	32
<sup>c</sup> TEQ-PCDD/Fs	-	-	-	-	-	-	-	24	46	149	139
<sup>c</sup> TEQ-PCBs	-	-	-	-	-	-	-	4.2	18	35	5.8

\*: ng/g; a: 回收率为目标化合物对应的<sup>13</sup>C 标记物的回收率 (recoveries of <sup>13</sup>C-labeled compounds corresponding to target compounds); b: 对应的<sup>13</sup>C 标记物在同位素稀释剂中不存在 (no corresponding labeled compound in the <sup>13</sup>C-labeled compound standard solution); c: TEQ 毒性当量 (toxic equivalent), 采用世界卫生组织公布的毒性当量因子 WHO-TEF<sup>[10]</sup>; F1: 第一次加入 5 mL 95:5 正己烷/二氯甲烷的流出组分 (the first fraction eluted by 5 mL 95:5 hexane/dichloromethane (DCM)); F2: 第二次加入 5 mL 95:5 hexane/DCM 的流出组分 (the second fraction); F3: 第三次加入 5 mL 95:5 hexane/DCM 流出组分 (the third fraction); F4 为随后加入 40 mL 1:1 hexane/DCM 的流出组分 (the fourth fraction eluted by 40 mL 1:1 hexane/DCM); TCDF: 四氯代二苯并呋喃 (tetrachlorodibenzofuran); PeCDF: 五氯代二苯并呋喃 (pentachlorodibenzofuran); HxCDF: 六氯代二苯并呋喃 (hexachlorodibenzofuran); HpCDF: 七氯代二苯并呋喃 (heptachlorodibenzofuran); OCDF: 八氯代二苯并呋喃 (octachlorodibenzofuran); TCDD: 四氯代二苯并-对-二噁英 (tetrachlorodibenzo-p-dioxin); PeCDD: 五氯代二苯并-对-二噁英 (pentachlorodibenzo-p-dioxin); HxCDD: 六氯代二苯并-对-二噁英 (hexachlorodibenzo-p-dioxin); HpCDD: 七氯代二苯并-对-二噁英 (heptachlorodibenzo-p-dioxin); OCDD: 八氯代二苯并-对-二噁英 (octachlorodibenzo-p-dioxin); TeCB: 四氯联苯 (tetrachlorobiphenyl); PeCB: 五氯联苯 (pentachlorobiphenyl); HxCB: 六氯联苯 (hexachlorobiphenyl); HpCB: 七氯联苯 (heptachlorobiphenyl)。

PCBs 的样品溶液,再用 50 mL 1:1 正己烷/二氯甲烷淋洗得含 PCDD/Fs 的样品溶液。和氧化铝柱-活性炭柱相比,该方法具有操作简单,溶剂用量少,回收率高等特点。

### 3.2 GPC 去除油脂和高分子干扰物

土壤、底泥和沉积物中一般都含有油脂等高分子干扰物,由于它们的沸点和含量都较高,容易污染仪器。常用的净化方法有硫酸氧化法、碱消解法和 GPC 法。硫酸氧化法(包括酸性硅胶)不能完全去除土壤、底泥和沉积物中高分子干扰物;高强度的碱消解本身可能消解 PCDD/Fs<sup>[3]</sup>,但需要多次水洗和分液,降低了回收率。本实验采用了 GPC 法。实验表明,对于装有 30 g SX-3 的 GPC 柱,先用 70 mL 1:1 正己烷/二氯甲烷能去除样品中的油脂和高分子干扰物,再用 50 mL 1:1 正己烷/二氯甲烷能回收全部的 PCBs 和 PCDD/Fs。对于飞灰和大气样品,由于油脂和高分子干扰物干扰不明显,这一步骤可以免去。

### 3.3 精密度和回收率

抽提时同时加入 PCBs 和 PCDD/Fs 的标准溶液和同位素稀释剂,其它按照本实验方法,平行四份,测定 PCDD/Fs 和 PCBs 同位素稀释剂的平均回收率分别为 60% ~ 104% 和 81% ~ 105%;相对标准偏差分别为 1.7% ~ 8.4% 和 5.2% ~ 19%;PCDD/Fs 和 PCBs 标准溶液的测定结果见表 1,相对标准偏差分别在 2.0% ~ 8.9% 和 1.9% ~ 11.4%。

### 3.4 方法空白和检出限

空白样品抽提时仅加入 PCDD/Fs 和 PCBs 的同位素稀释剂溶液,其它同上方法。实验表明,空白样品在大多数情况下没有检出 PCDD/Fs;但能检出一定量 PCB 77、105 和 118,其空白平均值分别为 0.10、0.13 和 0.6  $\mu\text{g/L}$  ( $n=3$ ,净化后的样品定容到 20  $\mu\text{L}$ ),方法检出限分别为 0.08、0.1 和 0.6  $\text{pg/g}$  (空白标准偏差的 3 倍,取样量以 10 g 计)。对于空白中没有检出的化合物,检出限用仪器检出限代替,PCDD/Fs 为 0.1 ~ 0.8  $\text{pg/g}$ ,其它 PCBs 的检出限为 0.05  $\text{pg/g}$ 。实验表明,PCBs 流程空白主要来源于填料如硅胶和 Florisil 硅酸镁吸附了空气中的污染物。实验前填料用二氯甲烷预抽提,装柱后用溶剂预冲洗,都能明显降低空白。

### 3.5 样品中 PCDD/Fs 和类二噁英 PCBs 的测定

采用本实验方法对沉积物、淤泥、土壤和飞灰中 PCDD/Fs 和类二噁英 PCBs 进行了测定。PCDD/Fs 和 PCBs 同位素稀释剂的回收率分别为 73% ~ 120% 和 76% ~ 126%,达到了分析要求。GC/HRMS 测定样品中类二噁英 PCBs 的总离子流色谱图(图 1,PCDD/Fs 总离子流色谱图可参见文献[9])表明:采用本研究方法测定环境样品中 PCDD/Fs 和类二噁英 PCBs,分离纯化的效果较好,所得谱图具有基线平稳、峰形良好、分离度高的特点,有利于目标化合物的准确定性和定量。从样品中待测物含量和毒性当量结果(表 1)来看,所测样品受到了较大污染;不同样品,类二噁英 PCBs 对总毒性当量的贡献大小不一(4% ~ 28%),其中淤泥最大,飞灰最小;该结论和它们来源特征是吻合的。总之,本实验方法对样品净化彻底,回收率高,流程较为简单,能准确测定二噁英和多氯联苯的含量,为环境评价、风险评估和研究污染物来源归宿等提供了可靠的实验技术保障。

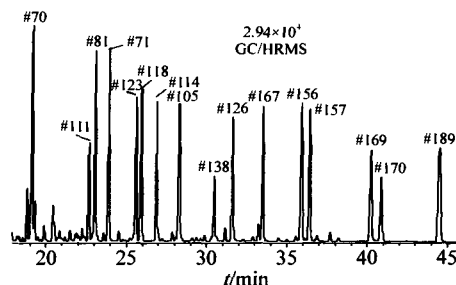


图 1 飞灰中类二噁英 PCBs 的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) in fly ash

## References

- 1 Bignert A, Olsson M, Persson W, Jensen S, Zakrisson S, Litzén K, Eriksson U, Häggberg L, Alsberg T. *Environmental Pollution*, 1998, 99: 177 ~ 198
- 2 Abad E, Martínez K, Caixach J, Rivera J. *Chemosphere*, 2006, 63: 570 ~ 580
- 3 USEPA, Method 1613. Washington DC, 1994

- 4 Huang Yeru (黄业茹), Shi Junhui (施钧慧), Tang Li (唐莉). *Analysis and Testing Technology and Instruments* (分析测试技术与仪器), **2000**, 6(4): 216 ~ 224
- 5 Zhou Chuanguang (周传光), Xu Hengzhen (徐恒振), Ma Yong'an (马永安), Li Hong (李洪), Yao Ziwei (姚子伟). *Marine Environmental Science* (海洋环境科学), **2000**, 19(4): 57 ~ 61
- 6 Wu Wenzhong (吴文忠), Xu Ying (徐盈), Zhang Qinghua (张庆华), Zhang Yongyuan (张甬元). *Natural Science Review* (自然科学进展), **1998**, 8(4): 431 ~ 439
- 7 Zhang Jianqing (张建清), Li Jingguang (李敬光), Wu Yongning (吴永宁), Jiang Jie (姜杰), Jiang Yousheng (蒋友胜), Zhou Jian (周健). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2005**, 33(3): 296 ~ 300
- 8 USEPA, Method 1668. Washington DC, **1994**
- 9 Ren Man (任曼), Peng Ping'an (彭平安), Zhang Sukun (张素坤), Yu Liping (余莉萍), Mai Bixian (麦碧娴), Sheng Guoying (盛国英), Fu Jiamo (傅家谟). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(1): 16 ~ 20
- 10 van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld A T C, Brunström B, Cook P, Feeley M, Giesy J P, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy S W, Kubiak T, Larsen J C, van Leeuwen F X R, Liem A K D, Nolt C, Peterson R E, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Wærn F, Zacharewski T. *Environmental Health Perspectives*, **1998**, 106(12): 775 ~ 792

## **Determination of 2,3,7,8-Substituted Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins-Dibenzofurans and Dioxin-like Polychlorinated biphenyls in Environmental Samples by Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry**

Ren Man\*, Peng Ping-An, Zhang Su-Kun, Deng Yun-Yun, Mai Bi-Xian, Sheng Guo-Ying, Fu Jia-Mo  
(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

**Abstract** A method was evaluated for the determination of seventeen 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) in environmental samples with isotope dilution-gas chromatography/high resolution mass spectrometry. Sample extracts were cleaned up successively with acid silica gel slurry, multi-layer silica gel column and gel permeation chromatography column. Florisil column was used to separate PCBs from PCDD/Fs. Precise and recoveries of the entire procedure were evaluated by replicate analysis ( $n=4$ ) of PCDD/Fs and PCBs standard solutions, with RSD below 8.9% and 11.4% for PCDD/Fs and PCBs, respectively, and with the recoveries in the range of 60% - 105%. The detection limits of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs were 0.1 - 0.8 pg/g and 0.05 - 0.6 pg/g respectively. PCDD/Fs and dioxin-like PCBs were successfully determined in environmental samples such as sediment, slurry, soil and fly ash, and then their toxic equivalent was calculated.

**Keywords** 2,3,7,8-Substituted polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls, gas chromatography/high resolution mass spectrometry, florisil column, environmental sample

(Received 18 June 2006; accepted 29 September 2006)