



Centro Ambiental  
dioxina 772  
organoclorado 2817

3590

# Análise de dioxinas

Cláudia Alcaraz Zini \*

## 1. Introdução (1, 2, 3)

Este artigo pretende apresentar resumida e simplificadamente o tema correspondente ao título supracitado, tendo em vista a complexidade do mesmo e a vasta literatura existente.

A descoberta da contaminação de substâncias clorofenólicas com dioxinas ocorreu na década de 50 quando, tecnicamente, não era possível quantificar a concentração exata destes compostos. Atualmente, graças à evolução da instrumentação analítica, os níveis de detecção chegam a  $10^{-12}$  g/g (partes por trilhão - ppt) ou até  $10^{-15}$  g/g (partes por quadrilhão ou fentogramas - ppq ou fg).

A Química Analítica tem experimentado avanços revolucionários nas últimas três décadas. Em 1950, os métodos analíticos possibilitavam a detecção de muitas substâncias em nível de partes por milhão (ppm). Uma parte por milhão representa somente 0,0001%. Embora isto não tenha sido reconhecido neste período, a 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetracloro-dibenzodioxina, a mais tóxica das dioxinas) estava presente no herbicida 2,4,5-T (ácido 2,4,5-triclorofenóxi-acético) numa faixa de 10 a 50 ppm. Muitos dos que fabricavam e/ou utilizavam este herbicida apresentaram acne do cloro, apesar de a causa deste sintoma não ter sido detectada na ocasião. Aproximadamente uma década depois, os métodos analíticos haviam se tornado 1000 vezes mais sensíveis, permitindo medidas em nível de partes por bilhão (ppb). Nesta época, a 2,3,7,8-TCDD foi

reconhecida como sendo a causa da acne do cloro e o herbicida 2,4,5-T começou a sofrer purificação para a retirada desta impureza. Em 1980, a metodologia analítica já possibilitava a medida de partes por trilhão (ppt) de 2,3,7,8-TCDD em misturas complexas. Poucas instituições, mesmo atualmente, têm equipamentos e a capacidade técnica para executar análises a este nível de precisão.

Na década de 90, o binômio instrumental analítico/metodologia analítica tem alcançado níveis de detecção na faixa de partes por quadrilhão (ppq).

Apesar de todos os avanços na instrumentação analítica, a análise de dioxinas e furanos (dibenzodioxinas policloradas - PCDDs e dibenzofuranos policlorados - PCDFs) é ainda um procedimento complexo e difícil, como será visto no decorrer do texto.

A grande polêmica atual sobre o assunto está baseada na altíssima toxicidade de alguns destes compostos, a qual explica também a pressão da opinião pública internacional e dos órgãos de fiscalização ambiental sobre os possíveis geradores de dioxinas. O foco das atenções tem sido colocado especialmente sobre fabricação de celulose e papel, incineração de lixo urbano e lixo industrial e produção de compostos clorados.

O custo da análise de dioxinas depende do número de compostos nos quais o cliente está interessado: 2,3,7,8-TCDD/TCDF ou todas as dioxinas existentes na matriz em análise (PCDDs/Fs) ou alguns congêneres específicos. O custo depende também do número de análises e do tempo para realização das mesmas.

## 2. Processo analítico (3, 7)

A análise de aromáticos policlorados em diferentes matrizes está dividida em três fases principais:

- separação;
- purificação;
- identificação qualitativa e/ou quantitativa.

A marcha analítica deve ser realizada de acordo com protocolos consagrados internacionalmente. Qualquer modificação feita nestes métodos deve ser submetida à aprovação por instituições de pesquisa capacitadas para julgamento de métodos alternativos.

### 2.1. Separação

A etapa de separação é também chamada de etapa de enriquecimento do composto em análise e consiste na extração dos PCDDs/Fs da amostra. Nos casos em que a matriz não é complexa, como por exemplo a água, o processo é relativamente simples; contudo, em matrizes como leite materno, tecidos animais ou lodos provenientes de tratamento biológico de efluentes industriais, a extração pode tornar-se difícil. Entre as técnicas empregadas para extração temos: adsorção, extração com solvente, homogeneização e ultra-som, as quais são utilizadas com diferentes solventes. A escolha do tipo de extração depende do tipo de amostra e da concentração relativa dos interferentes (3, 8).

#### 2.1.1. Celulose e Papel

No caso de extração de PCDDs/Fs de efluentes de fábrica de celulose e papel, adiciona-se uma solução de nove compostos padrão marcados com isótopo de  $^{13}\text{C}$ , os quais servirão para corrigir as

\* Cláudia Alcaraz Zini, consultora de desenvolvimento técnico da Riocell S.A.

perdas de material que ocorrem durante o processo. A amostra é, então, filtrada e o filtrado passa a um funil de separação, onde sofre extração com diclo-rometano. O extrato é concentrado em evaporador rotatório. O material particulado retido no filtro é seco ao ar e depois passa a um soxhlet para sofrer extração com tolueno por 20 horas. O material extraído é combinado com o concentrado proveniente do filtrado e ambos são submetidos ao evaporador rotatório a 72°C até que o volume seja reduzido a 3 - 5 ml. O passo seguinte é trocar o solvente por hexano, secar sobre sulfato de sódio e concentrar novamente a amostra até um volume de 3 a 5 ml. O material está pronto para purificação.

O número de compostos padrão marcados com <sup>13</sup>C adicionados à amostra varia bastante, em função da disponibilidade do laboratório e dos objetivos de análise: nove, cinco ou dois compostos padrão; contudo, estes devem cobrir desde TCDDs até OCDD, e se forem apenas dois compostos padrão, um deve ser TCDD e o outro OCDD. Os solventes comumente usado para amostras sólidas são tolueno, benzeno, tolueno com acetona ou benzeno com acetona (9, 10).

#### 2.1.2. Peixes e Sedimentos

Estas amostras devem ser, inicialmente, homogeneizadas com um agitador. O método de extração é função do tipo de amostra: no caso de peixes e ovos de peixes é necessária uma digestão ácida com subsequente homogeneização. Se ocorrer a formação de uma emulsão gelatinosa, utiliza-se ácido clorídrico para quebrá-la. A separação entre as fases aquosa e orgânica (tolueno) pode ser facilitada por centrifugação.

Os sedimentos, dependendo do seu tipo, podem requerer extração em soxhlet ou digestão ácida seguida de homogeneização da fase aquosa e sólidos com ultra-som (11).

#### 2.1.3. Incineradores (12, 15)

Extrair dioxinas de uma matriz de cinza leve é um processo de separação bastante difícil. Alguns autores utilizam extração exaustiva com soxhlet, enquanto outros optam por uma combinação de processos de pré-tratamento e extração.

A utilização de diferentes metodologias para amostras de cinza leve, semelhantes, podem resultar em valores muito diferentes ao final da análise. Estas diferenças podem ser atribuídas a variações nos parâmetros de combustão ou

a erros inerentes ao método de análise. A última hipótese foi analisada em alguns trabalhos, nos quais se constatou que a eficiência de extração das PCDDs/Fs da cinza leve varia com o método de extração empregado, ao ponto de haver variações de 1 a 100% na eficiência ao submeter-se uma mesma amostra a sete métodos diferentes de extração. Stieglitz et al (12) comparou alguns procedimentos de extração e pré-tratamento com relação a eficiência na recuperação de PCDDs/Fs da cinza leve e verificou que a taxa mais alta de recuperação de dioxinas é obtida quando se emprega digestão ácida, utilizando-se excesso de ácido clorídrico diluído, seguido de secagem a frio do resíduo e extração a quente com tolueno. Os métodos experimentados foram: extração direta com soxhlet, extração com sonda de ultrasom e refluxo com uma mistura ácida de solvente. Os erros provenientes de perdas no método de extração podem ser ainda maiores se as concentrações de PCDDs/Fs na amostra forem muito pequenas e será tanto maior quanto maior o número de cloros da molécula. Neste tipo de procedimento é importante adotar técnicas analíticas adequadas para algumas etapas específicas, como por exemplo: número de ciclos de extração do solvente no soxhlet, as concentrações dos compostos de interesse, as transferências de soluções durante os procedimentos e as trocas de solventes.

#### 2.2. Purificação

No processo de purificação pode-se utilizar vários recursos como: extração com ácido e/ou base, espuma de poliuretana, cromatografia de permeação de gel, cromatografia com sílica gel, com carvão ativado, com resina XAD, com alumina, com fibra de carbono, cromatografia líquida de alta resolução e tratamento com mercúrio (6, 8).

A fig. 1 apresenta um esquema de processos de separação e purificação para vários tipos de amostra segundo Afghan et al (8).

#### 2.2.1. Celulose e Papel

Quando a matriz em questão é efluente de fábrica de celulose e papel, utiliza-se coluna de sílica impregnada com nitrato de prata com camadas de sílica ácida e básica alternadamente e coluna de alumina. No caso de ocorrer saturação das colunas pode-se usar colunas adicionais ou processo de lavagem com ácido sulfúrico e soda (5). Antes de iniciar a

purificação da amostra, adicionam-se 17 congêneres naturais e nove congêneres marcados com <sup>13</sup>C, os quais servem para avaliar o processo de purificação (6). Outros materiais utilizados como adsorventes em colunas são carvão ativo/sílica e carvão ativo/celite (10). A fig. 2 apresenta esquematicamente o processo de extração e purificação de efluentes de fábrica de celulose.

#### 2.2.2. Peixes e Sedimentos

O conteúdo de lipídios dos peixes e os diferentes tamanhos de partículas no caso de sedimentos podem tornar a purificação deste tipo de matriz um procedimento mais complexo, devido ao maior número de interferentes. Em trabalho realizado por Lawrence et al (11), constatou-se que não existe um único conjunto de condições ótimas para análise de peixes e sedimentos, pois o próprio conteúdo de lipídios, as variações no tamanho das partículas e a natureza e concentração dos interferentes, que são co-extraídos com as dioxinas, resultam em diferentes eficiências de extração. Um plano geral eficiente de purificação de amostras de peixes e sedimentos é apresentado na fig. 3.

#### 2.2.3. Incineradores

As análises de PCDDs/Fs em cinza leve costumam ser difíceis e demoradas por causa do extensivo processo de purificação; contudo, em laboratórios onde é necessário realizar análises de rotina para controle de operação de incineradores, pode-se utilizar CGAR/EMAR (espectrometria de massa de alta resolução), excluindo alguns dos passos da etapa de purificação (13).

Os três tipos de colunas cromatográficas utilizadas para a purificação de amostras de cinza leve são coluna de sílica gel - ácida ou básica, coluna de alumina e coluna de carbono AX-21/celite 545. Vários fatores durante a purificação podem influenciar os resultados de análise. Dentre estes, a quantidade de carbono presente na cinza leve pode alterar na taxa de recuperação das dioxinas (16).

#### 2.3. Identificação Qualitativa e/ou Quantitativa

A análise de PCDDs/Fs pode ser executada por uma variedade de técnicas de espectrometria de massa. As mais comuns são as que empregam cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) acoplada a espectrometria de massa de baixa resolução (EMBR) ou a espec-

trometria de massa de alta resolução (EMAR). A EMBR utiliza um analisador de quádruplo, o que resulta na capacidade de diferenciar entre um peso molecular (PM) de 100 e outro de 101, enquanto a EMAR possibilita a diferenciação de um PM de 100,01 e outro de 100,00 (9).

Além dos espectrômetros de massa, são também utilizados detectores de captura de elétrons (DCE); contudo, é recomendável empregar CGAR/EMBR para confirmar os resultados obtidos por DCE. Um nível maior de confiabilidade nos resultados é adquirido com o emprego de CGAR/EMAR, o qual é indispensável quando os níveis de concentração das dioxinas estão na ordem de picogramas ( $10^{-12}$  g/g) ou fentogramas ( $10^{-15}$  g/g). A técnica de espetrometria

de massa acoplada a espetrometria de massa (MS/MS) também é empregada para confirmar resultados de análise obtidos por outras técnicas (7,14).

O limite de detecção deste tipo de análise depende do nível de interferentes presentes na matriz e também das limitações do equipamento utilizado na análise (6). Afghan et al (8) recomenda o seguinte procedimento analítico:

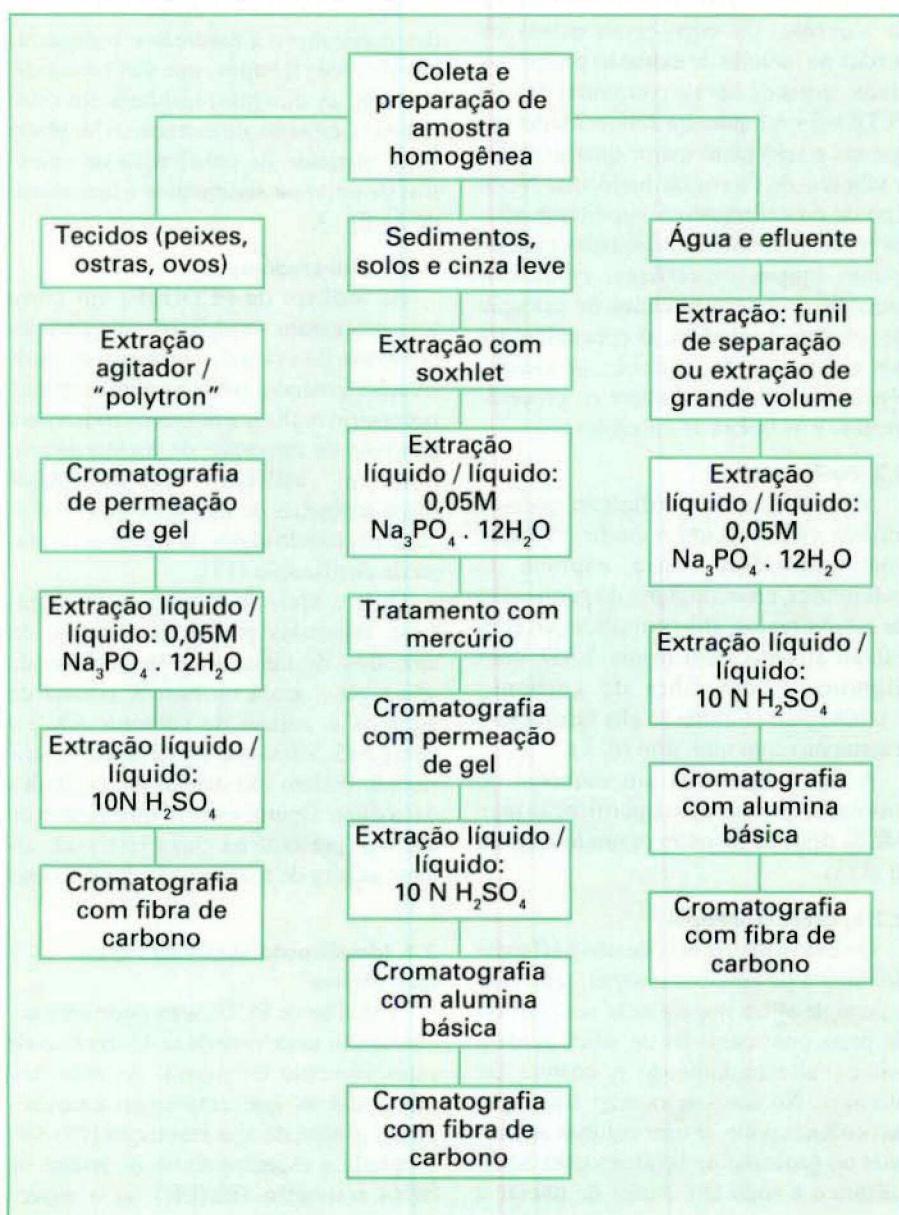
A separação inicial deve ser feita através de CGAR-EMBR. Para isto pode-se utilizar um cromatógrafo HP 5880A com uma coluna capilar SPB-5 (apolar) de 30m x 0,25mm de diâmetro interno e um EMBR HP 5970. A coluna é inserida diretamente na fonte de fons e o EMBR é usado no modo impacto eletrônico (IE) a 70eV. A multiplicadora de elétrons é

ajustada em 2200V e os tempos de aquisição são de 200ms. Para verificar a presença de dioxinas nas amostras utilize-se o modo MIS (Monitoramento de Íon Simples) e monitora-se os três íons mais intensos do espectro de massa (EM) e o íon M-COCl para cada grupo de congêneros num intervalo de tempo pré-determinado.

Os intervalos de tempo são determinados pela análise de uma mistura de todos os congêneros disponíveis, onde se faz o monitoramento simultâneo do íon mais intenso de cada grupo de congêneros.

A detecção dos íons especificados nas razões corretas de abundância e nos tempos de retenção pré-determinados confirma a presença de um congênere na

**Fig. 1: Representação esquemática de processos de separação e purificação para vários tipos de amostra (8).**



**Fig. 2: Esquema geral de análise de efluentes de fábrica de celulose e papel (5).**



amostra, a qual é então submetida ao procedimento quantitativo. A análise quantitativa é feita monitorando-se cada grupo de congêneres na sua faixa de tempo específica, através do ion mais intenso do EM da dioxina natural e da dioxina marcada com  $^{13}\text{C}$  (padrão interno).

A análise quantitativa está baseada nos padrões de  $^{13}\text{C}$  adicionados à amostra antes da extração, os quais permitem a correção de erros resultantes de perda de material durante os processos de extração e purificação e também de variações no sistema cromatográfico entre as injecções. Além disso, uma mistura de iguais concentrações de dioxinas naturais e marcadas com  $^{13}\text{C}$  é utilizada na calibração do sistema CG/EM. A quantidade de dioxinas marcadas adicionadas

à amostra inicialmente é idêntica a da mistura de calibração. O sistema de dados acoplado ao equipamento constrói uma curva de calibração da razão da resposta dioxina natural/dioxina marcada x razão da concentração da dioxina natural/marcada. As razões encontradas na amostra em análise são utilizadas para que se descubra a concentração de uma determinada dioxina. Para confirmar a identificação das dioxinas utiliza-se um CGAR/EMAR Finnigan 4500. A aquisição de dados pode ser feita de várias maneiras: varredura completa, detecção de íon múltiplo (DIM), tanto no modo impacto eletrônico (IE), como no modo de ionização química de íon negativo. O sistema de dados permite a análise de vários compostos em uma mesma corri-

da cromatográfica, além do rápido tratamento de todos os dados resultantes (8).

No mundo todo, apenas um número limitado de laboratórios faz análise de dioxinas/furanos em matrizes de polpa e papel em nível de ppt ou ppq. Para realização deste tipo de análise são necessárias extração e purificação eficientes, além de capacidade máxima de detecção e sensibilidade nos equipamentos de análise (10).

Em pesquisa feita por Waddell et al (9), verificou-se que entre os centros de análise de dioxinas em polpa e papel, a maior parte registra os dados por grupos de congêneres e muito poucos o fazem através da concentração de cada isômero individualmente. Além disso, estes laboratórios usam predominantemente analisadores de quadrupolo ao invés de espectrômetros com setor magnético.

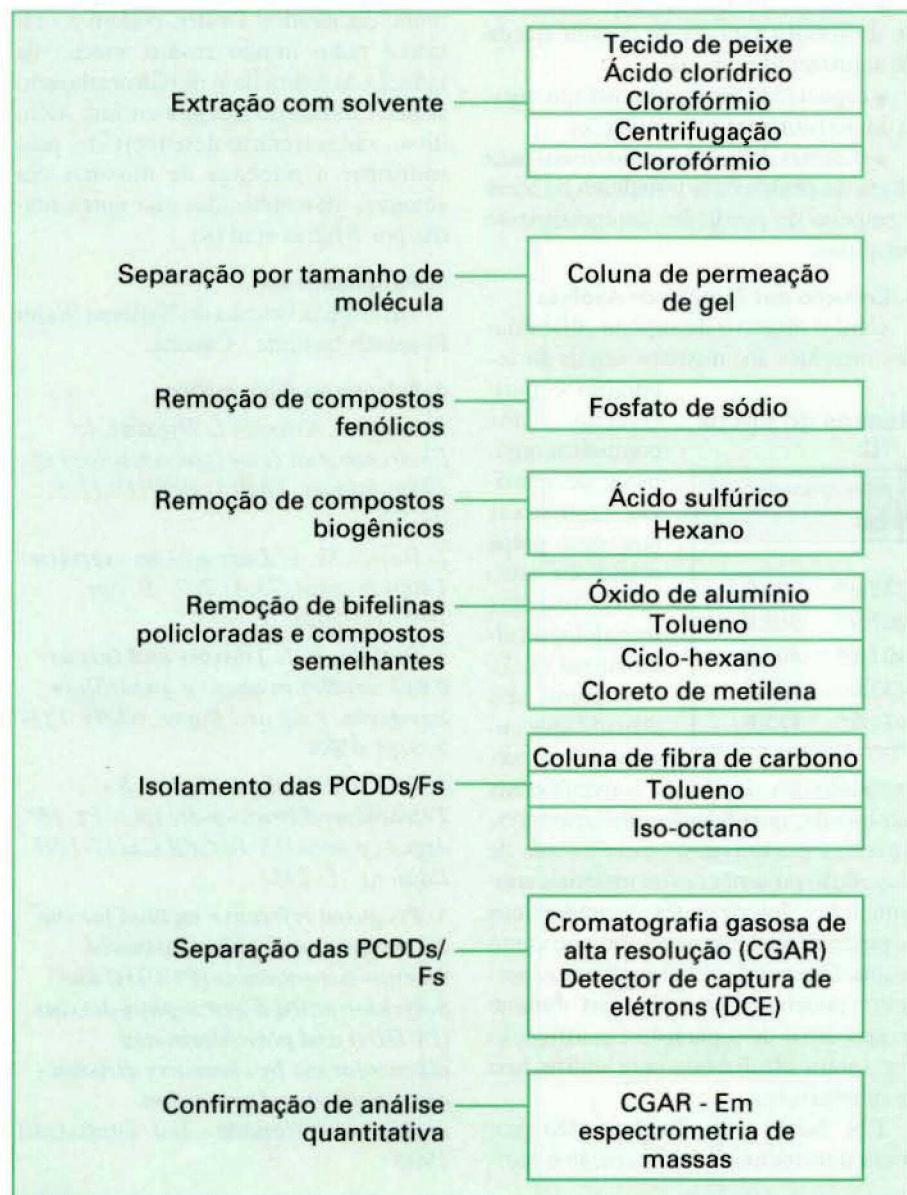
A separação das dioxinas, de acordo com Chiu et al (10), pode ser efetuada utilizando-se uma coluna capilar DB-5 de 30 ou 60 m (equivalente a SPB-5 citada anteriormente) e para a separação dos isômeros 2,3,7,8-TCDD/Fs pode-se empregar uma coluna SP-2331 (polar) de 60 m (10).

Em amostras provenientes de peixes e sedimentos, a separação dos compostos pode ser feita inicialmente com um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de captura de elétrons (CG/DCE), utilizando-se uma coluna 0V-1FS-WCOT (0,17 um x 50 m x 0,31 mm) e um injetor on-column. A fig. 4 apresenta a redução do ruído de fundo depois de cada passo de purificação de amostra, mostrando que quanto maior a remoção dos interferentes, melhor é a análise quantitativa de uma determinada dioxina, neste caso a 2,3,7,8-TCDD.

Para separação dos congêneres tetraclorados utiliza-se uma coluna capilar (polar). A duração deste tipo de coluna é de aproximadamente duas a três semanas (110 injecções), depois das quais, observa-se mudança de performance. No trabalho de Lawrence et al (11), constatou-se uma taxa de recuperação melhor do que 75% para todas as amostras. Para confirmar a presença das dioxinas foi utilizada a técnica de CGAR/EMAR. A fig. 5 apresenta o monitoramento dos íons 320 e 322 para os 21 isômeros do 2,3,7,8-TCDD numa coluna Silar 10C WCOT polar de 30m x 0,106mm de diâmetro interno.

Devido à multiplicidade de métodos existentes na literatura, deve-se ter cuidado na comparação dos diferentes da-

**Fig. 3: Procedimento geral de purificação para análise de dioxinas em tecido de peixe.**



**Tab. 1: Massas dos três íons mais intensos do EM de dioxinas não marcadas e da perda de COCl.**

Congênero	Intervalo de tempo minutos	Massas dos íons moleculares monitorados			M-COCl
Tetra	13,0 - 17,0	319,9	321,9*	323,9	258,8*
Penta	17,0 - 20,0	353,9	355,9*	357,8	292,9*
Hexa	20,0 - 23,0	387,8	389,8*	391,8	326,8*
Hepta	23,0 - 27,5	423,8*	425,8	427,8	360,8*
Octa	27,5 - 32,0	457,7	459,7*	461,7	396,8*

\* Íons mais intensos do EM

dos resultantes destas metodologias de análise. Em uma pesquisa feita com várias fábricas de celulose e papel e com laboratórios que fazem análise de PCDDs/Fs em matrizes provenientes destas fábricas foi constatada a dificuldade de comparação entre metodologias não normalizadas e o difícil acesso à dados de análise. Apesar destas dificuldades, o quadro a seguir fornece um sumário da concentração de alguns congêneros em matrizes provenientes de fábricas de celulose e papel.

### 3. Segurança (4, 7)

O grau de toxicidade dos PCDDs/PCDFs não está ainda bem determinado para cada um dos compostos; contudo, as dioxinas devem ser tratadas como potencial risco à saúde e, portanto, a exposição a qualquer destes compostos deve

- ventilação suficiente;
- pressão negativa relativa às áreas vizinhas;
- gases direcionados a um mesmo duto que leve a um lavador de gases;
- fonte de energia auxiliar para operar com capacidade total para o caso de falta de energia;
- sistema auxiliar de suprimento de ar, designado para operar durante queda do suprimento principal;
- capacidade de monitoramento visual da performance da ventilação;
- sistemas de alarme audio-visual para alertar as pessoas que trabalham no local a respeito de condições potencialmente perigosas.

### 4. Evolução das Técnicas de Análises

Com o objetivo de superar dificuldades inerentes aos métodos usuais de se-

paração e purificação dos compostos orgânicos de matrizes complexas tais como polpa celulósica, estão sendo testadas metodologias alternativas (7, 3).

Algumas das dificuldades encontradas nas

metodologias analíticas convencionais são uso de: quantidades substanciais de solventes e adsorventes, necessidade de disposição posterior destes materiais contaminados. Interferentes característicos de polpa e papel não se comportam como os interferentes de outras matrizes e, portanto, podem gerar problemas durante os processos de separação e purificação que foram idealizados para outros tipo de interferentes.

T.N. Sorrel e Y. Tondeur (18) pro-

põem dois métodos de separação e purifi-

ciação baseados na digestão da polpa com ácido sulfúrico concentrado, obtendo-se menor volume de solventes ao final do processo, com resultados semelhantes aos encontrados nos processos convencionais. Contudo, a recuperação de congêneros com maior número de cloros não é eficiente, especialmente para OCDD/F. A utilização desta modificação do método para polpa celulósica parece adequada para análise dos congêneros TCDDs/Fs.

Nas análises de cinzas, há propostas de modificações nas etapas de purificação, utilizando-se diferentes combinações de solventes e fases estacionárias nas colunas cromatográficas (16).

No que diz respeito às técnicas preliminares para verificação da presença de dioxinas, alguns métodos têm sido experimentados para evitar os processos convencionais de análise que são caros e muito demorados. Destes, podem ser citados: rádio imuno ensaio, ensaio de indução da hidroxilase de hidrocarboneto arílico e ensaio do receptor citosol. Além disso, várias técnicas desenvolvidas para confirmar a presença de dioxinas em amostras desconhecidas são apresentadas por Afghan et al (8).

### 5. Agradecimento

Dr. Francis Onuska do National Water Research Institute - Canadá.

### 6. Referências Bibliográficas

- Burgess, Kenneth L. *Dioxins. In: Environmental Issues: an anthology of 1989.* Atlanta, TAPPI, 1990. P. 11-5. (D-52).
- Harris, W. E. *Dioxins - an overview.* Tappi Journal, 73(4):267 - 9, Apr. 1990. (D-162).
- DeRoos, F. L. *Dioxins and furans: 0.013 needles in about a quadrillion haystacks.* Pulp and Paper, 63(9): 123-5, Sept. 1989.
- EPA 613 Method - 2, 3, 7, 8 - *Tetrachlorodibenzo-p-dioxin.* - Pt. 136, App.A, p.466-475-40 CFR Chi (7-1-91 Edition). (D-235)
- Proposed reference method for the determination of polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans by chemistry division - conservation and protection environment Canada - 2nd- Draft April 1990.*

**Tab. 2: Massas dos três íons mais intensos do EM de dioxinas marcadas com  $^{13}\text{C}$ .**

Dioxina marcada com $^{13}\text{C}$	Os três íons mais intensos do EM		
Tetra	331,9	333,9*	335,9
Penta	365,9	367,9*	369,9
Hexa	399,9	401,9*	403,8
Hepta	435,8*	437,8	439,8
Octa	469,8	471,8*	473,8

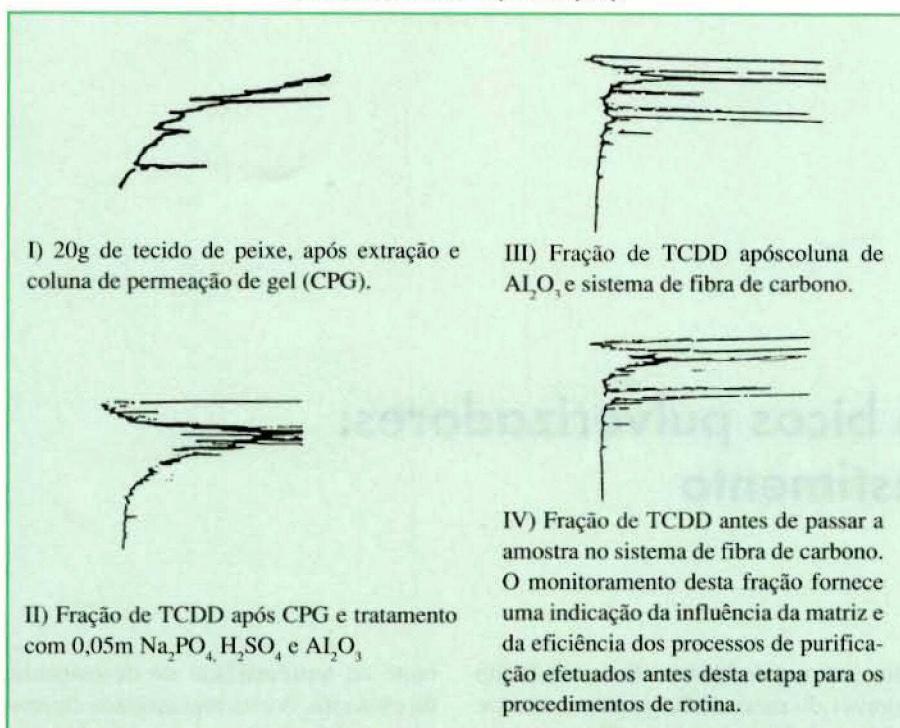
ser minimizada ao máximo.

Todo o trabalho de análise de PCDDs/Fs, incluindo preparação, manuseio, estocagem das amostras e padrões deve ser realizado em área restrita em um laboratório, especialmente projetado para isto. O laboratório que executa este tipo de análise deve manter um programa de segurança que torne acessível informações e treinamento aos analistas.

Os seguintes cuidados mínimos devem ser observados:

- área de trabalho deve ser restrita;

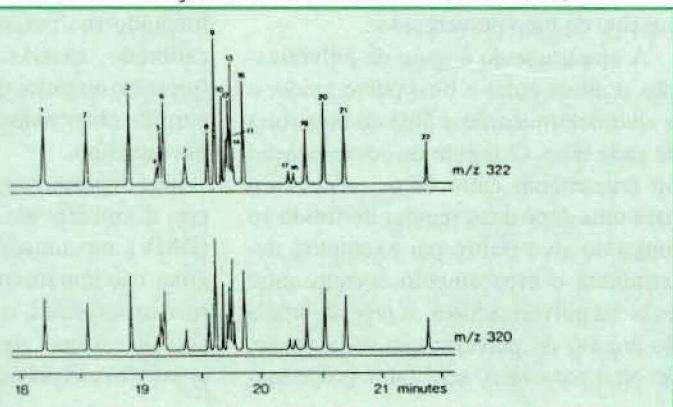
**Fig. 4: Avaliação dos passos individuais de purificação utilizando CGAR/DCE (11).**



**Tab. 3: Níveis de PCDDs/Fs em papel e efluente (ppt) (9).**

PCDDs, min. PCDFs	tipo de amostra/matriz	máx.	tipo de amostra
<b>PCDDs</b>			
Cl4	0,0510 efluente	350	polpa
Cl5	1,6 papel para impressão	200	sedimento
Cl6	2,1 filtro de café	1000	polpa
Cl7	1,0 filtro de café	1000	sedimento
Cl8	1,9 filtro de café	1860	lodo
<b>PCDFs</b>			
Cl4	0,71 efluente	3000	efluente
Cl5	2,8 papel reciclado	620	lodo
Cl6	0,8 papel para impressão	590	lodo
Cl7	0,3 filtro de café	22800	lodo
Cl8	0,3 filtro de café	96400	lodo

**Fig. 5: Cromatograma dos íons (modo MIS-CGAR/EMAR) m/z 320 e 322, mostrando a eluição dos 21 isômeros TCDD (11).**



6. EPA Method 1613 - *Tetra through octa chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS* - July 1989 - p.121 - 162.

7. Tringle Laboratories.

*Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans; data user manual. S. n. t. 87p. (D-119)*

8. Afghan, B. K. et al. *Recent advances in ultratrace analysis of dioxins and related halogenated hydrocarbons*. Can. J. Chem, 65: 1088-97, 1987.

9. Waddell, D. et alia. *Database of PCDD/PCDF levels in ambient air and in samples related to the pulp and paper industry*. Chemosphere, 20(10-12): 1463-6, 1990. (D-118)

10. Chiu, C. H. et alii. *Interlaboratory comparison studies on the measurement of PCDD/PCDF in pulp and paper matrices*. Chemosphere, 19(1-6): 7-12, 1989. (D-115)

11. Lawrence, J. et alia. *Methods research: determination of dioxins in fish and sediment*. Chemosphere, 15(9-12): 1085-90, 1986. (D-110)

12. Stieglitz, L. et al. *Investigation of different treatment techniques for PCDD/PCDF in fly ash*. Chemosphere, 15 (9-12): 1135-40, 1986.

13. Thoma, H. et al. *Analysis of polychlorodibenzodioxins (PCDD) and polychlorodibenzofurans (PCDF) in fly ash by high resolution mass spectrometry*. Chemosphere, 15 (9-12): 2115-20, 1986.

14. Tanaka, M. et al. *Evaluation of 2,3,7,8-TCDD in fly ash from refuge incinerators*. Chemosphere, 16 (8-9): 1865-8, 1987.

15. Harless, R. L. et al. *Identification of bromo/cloro dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ash samples*. Chemosphere, 18 (1-16): 201-8, 1989.

16. Finkel, J.M., Ruby, H.J. e Baughman, K.W. - *Efficiency of dioxin recovery from fly ash samples during extraction and clearup process*. Chemosphere, 19(1-6): 67-74, 1989. (D-67)

17. Clement, R. E.; Bobbie, B.; Taguchi, V. *Comparison of instrumental methods for chlorinated dibenzo-p-dioxin (CDD) determination - interim results of a round-robin study involving GC/MS, and high resolution MS*. Chemosphere, 15(9-12): 1147-56, 1986. (D-116)