

Maria Balcerzak*

METALE SZLACHETNE W ŚRODOWISKU NATURALNYM I METODY ICH OZNACZANIA

NOBLE METALS IN THE ENVIRONMENT AND METHODS OF THEIR DETERMINATION

Słowa kluczowe: metale szlachetne, platyna, pallad, rod, rośliny, gleby, osady, pyły atmosferyczne, kurze uliczne.

Key words: noble metals, platinum, palladium, rhodium, plants, soils, sediments, airborne particulate matters, road dusts.

The introduction of autocatalysts (1975 in USA, 1986 in Europe) containing noble metals (platinum, palladium and rhodium) and confirmation of the release of ultra-traces of the metals into the environment during the exploitation of automobiles have stimulated intensive studies on the occurrence and bioaccumulation of the metals in various environmental materials. The level of the emission of the metals into the environment is evaluated on the basis of analytical results for their content mainly in plants, soils, sediments, airborne particulate matters and road dusts. The determination of noble metals in environmental samples is one of the most difficult analytical tasks owing to extremely low concentrations being determined and numerous interfering effects from matrix elements with the detection of the metals by the available instrumental techniques. The availability of the representative sample, quantitative transformation of the metals into solution, their separation from interfering elements and the choice of instrumental detection technique of the required detection limit affect the quality of the obtained results.

1. WPROWADZENIE

Wprowadzenie katalizatorów samochodowych (1975 rok – USA, 1986 rok – Europa) zawierających metale szlachetne (platynę, pallad i rod) i stwierdzenie uwalniania ultra-ślą-

* **Prof. dr hab. Maria Balcerzak – Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; tel.: 22 234 51 04; e-mail: mbal@ch.pw.edu.pl**

dowych (ng, pg i fg) ilości metali do środowiska naturalnego podczas eksploatacji pojazdów dało początek intensywnym badaniom nad obecnością i możliwością bioakumulacji metali w różnorodnych materiałach środowiskowych.

Poziom emisji metali do środowiska jest oceniany przez oznaczanie ich zawartości głównie:

- w roślinach,
- w glebach,
- osadach drogowych,
- pyłach atmosferycznych
- oraz kurzach ulicznych.

Oznaczanie metali szlachetnych w próbkach środowiskowych należy do trudnych zadań analitycznych z racji ekstremalnie małych oznaczanych stężeń oraz licznych przeszkadzających wpływów ze strony pierwiastków matrycowych, oznaczanych dostępnymi technikami instrumentalnymi.

Posiadanie reprezentatywnej próbki, ilościowe przeprowadzenie metali do roztworu, oddzielenie od przeszkadzających pierwiastków matrycy i dobór techniki detekcji zapewniającej możliwość uzyskania wymaganej granicy wykrywalności wpływają na jakość otrzymywanych wyników analiz.

2. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Ilość metali szlachetnych w środowisku naturalnym ocenia się na podstawie wyników badań ich zawartości głównie w roślinach, glebach i osadach oraz w pyłach atmosferycznych i kurzach ulicznych [Barefoot 1997; Palacios i in. 2000, Zereini i Alt (red.) 2000, Zereini i Alt (red) 2006]. W materiałach tych może dochodzić do znaczących bioakumulacji metali, np. w roślinach stopień biotransformacji (stosunek stężenia w roślinie do stężenia w glebie) palladu (0,05–0,5) jest porównywalny do stężenia cynku [Eckhardt i in. 2000]. Oznaczone analogiczne wielkości dla platyny i rodu (0,01–0,05) są porównywalne z danymi dotyczącymi Sb, Ni i Cu.

Trawy rosnące w różnych odległościach od autostrad stanowią najczęściej badany materiał roślinny na zawartość metali emitowanych z katalizatorów. Oznacza się także zawartość metali w zbożach oraz w roślinach jadalnych (np. w sałacie, ziemniakach, fasoli) oraz w naturalnych przyprawach ze względu na możliwość włączenia ich do łańcucha żywieniowego człowieka.

Pobierane do badań rośliny powinny być starannie oczyszczone z zanieczyszczeń powierzchniowych (myte wodą destylowaną lub przedmuchiwane strumieniem powietrza). Po rozdrobnieniu i ujednorodnieniu materiał roślinny poddawany jest rozkładowi pod działaniem mieszaniny kwasów mineralnych, najczęściej HNO_3 i HCl ; HNO_3 , HCl i HClO_4 lub HNO_3 , HCl i HF . Otrzymane roztwory mogą być bezpośrednio poddawane detekcji sygnałów analitów, techniką instrumentalną zapewniającą wymaganą granicę wykrywalności i se-

lektywność lub po zastosowaniu dodatkowego etapu oddzielania i zagęszczenia.

Próbki gleb i osadów są pobierane w różnych odległościach od tras samochodowych oraz z różnych głębokości co pozwala na bezpośrednią ocenę zasięgu emisji metali z katalizatorów. Próbki wymagają starannego ujednorodnienia ze względu na charakterystyczną skłonność metali szlachetnych do nierównomiernego rozkładu. Z tego samego powodu korzystne jest pobieranie do badań większych liczb próbek.

Próbki są zwykle przesiewane w celu otrzymania poddawanych analizie frakcji o odpowiednich rozmiarach. Złożony skład matryc gleb i osadów może powodować trudności z całkowitym przeprowadzeniem do roztworu.

Najbardziej atrakcyjną metodą rozkładu, głównie z powodu możliwości badań dużych (nawet do 100 g) odważek i jednoczesnego oddzielenia większej liczby metali nieszlachetnych, jest stapianie, *ang.* fire assay (FA), z odpowiednio dobranym kolektorem. Kolektorem może być ołów lub NiS (częściej stosowany). Próbki gleb i osadów poddaje się także bezpośredniemu działaniu mieszanin kwasów mineralnych, najczęściej wody królewskiej i HF, w celu przeprowadzenia metali szlachetnych do roztworu. Stosowanie rozkładu z użyciem HF jest polecane do stosowania w celu całkowitego rozkładu matryc krzemianowych.

Metody rozkładu próbek metali szlachetnych omówiono szczegółowo w artykule przeglądowym pt. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques [Balcerzak 2002].

Znaczne nadmiary (poziomy $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) pierwiastków matrycowych w próbkach gleb i osadów, przeszkadzających w oznaczaniu metali szlachetnych (poziomy ng i $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$) dostępnymi technikami instrumentalnymi, mogą wymagać zastosowania dodatkowych chemicznych etapów oddzielania połączonych – na ogół z możliwością zagęszczenia – metali.

Do oddzielania metali szlachetnych od nieszlachetnych w analizie próbek środowiskowych wykorzystywana jest najczęściej chromatografia jonowymienna, chelatujące sorbenty, a także wstępne redukcyjne współstrącanie z tellurem jako nośnikiem. Tworzenie przez metale szlachetne w roztworach HCl ujemnie naładowanych anionowych kompleksów stanowi podstawę ich oddzielania od innych metali występujących w postaci kationowej techniką chromatografii jonowymiennej z wykorzystaniem zarówno żywic kationowych, jak i anionowych. Użycie wymiennicy anionowych stwarza dodatkową możliwość zagęszczenia metali szlachetnych. Są one jednak znacznie rzadziej stosowane niż wymiennicze kationowe, z powodu trudności z ilościowym wymyciem metali szlachetnych zatrzymanych na kolumnach anionowych.

Ograniczeniem możliwości stosowania chromatografii jonowymiennej mogą być trudności z jednoczesnym ilościowym przeprowadzeniem analitów i pierwiastków interferujących w przeciwnie naładowane kompleksy, np. przy oznaczaniu platyny w próbkach zawierających hafn techniką ICP-MS [Balcerzak 2009 a]. Do wydzielania i zagęszczania metali szlachetnych stosuje się także sorbenty z odczynnikami chelatującymi, np. ditizonem, pochodnymi tiomocznika.

Złożone, trudne do całkowitego rozkładu i selektywnej detekcji sygnałów metali szlachetnych są próbki pyłów atmosferycznych i kurzy ulicznych. Próbki pyłów atmosferycznych są pobierane za pomocą odpowiednich próbników. Kurze uliczne są pobierane z określonych miejsc przez mechaniczne zgarbianie, np. za pomocą szczotki lub odkurzacza. Próbki są rozkładane w wysokociśnieniowych systemach mikrofalowych, najczęściej z użyciem wody królewskiej i HF. Korzystne ze względu na zmniejszenie stężenia pierwiastków matrycowych występujących w postaci łatwo rozpuszczalnych soli i przeszkadzających w końcowej detekcji sygnałów analitów może być wstępne działanie na próbkę rozcieńczonym HCl i oddzielenie otrzymanego roztworu. Przy większych zawartościach pierwiastków matrycowych przeszkadzających w oznaczaniu konieczne może być zastosowanie etapu chemicznego oddzielenia od metali szlachetnych bądź innych metod usuwania interferencji.

Do oznaczania zawartości metali szlachetnych w materiałach środowiskowych stosowane są głównie następujące [Perry i in. 1995; Balcerzak 1997; Barefoot i Van Loon 1999; Rao i Reddi 2000; Bencs i in. 2003] techniki:

- indukcyjnie sprzężonej plazmy ze spektrometrią mas (ICP-MS),
- atomowej absorpcyjnej spektrometrii z elektrotermiczną atomizacją (ETAAS),
- adsorpcyjnej woltamperometrii (AV),
- neutronowej aktywacyjnej analizy (NAA).

Techniki te charakteryzują niskie granice wykrywalności, umożliwiające oznaczanie metali na poziomach stężeń występujących w materiałach środowiskowych ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Najlepsze granice wykrywalności i dużą selektywność zapewnia technika ICP-MS. Zastosowanie tej techniki do oznaczeń Pt, Pd i Rh w złożonych materiałach środowiskowych znacznie jednak ogranicza obecność pierwiastków interferujących sygnały analitów – interferencje izobaryczne i poliatomowe [Perry i in. 1995]. W oznaczaniu platyny techniką ICP-MS przeszkadza hafn, tworzący w warunkach plazmy „tlenek” HfO^+ , którego sygnały m/z pokrywają się z sygnałami najbardziej rozpowszechnionych izotopów platyny $^{194}\text{Pt}/^{178}\text{Hf}/^{194}\text{HfO}$, $^{195}\text{Pt}/^{179}\text{Hf}/^{195}\text{HfO}$ i $^{196}\text{Pt}/^{180}\text{Hf}/^{196}\text{HfO}$. Bezpośrednie zastosowanie techniki ICP-MS do oznaczania Pt w próbkach zawierających hafn nie jest możliwe. Oznaczanie platyny poprzedza na ogół albo wstępne chemiczne oddzielenie hafnu albo zastosowanie warunków pomiaru zapewniających możliwość usunięcia przeszkadzającego wpływu hafnu [Balcerzak 2009 a, b]. Korekcja matematyczna, zastosowanie innego niż pneumatyczny sposobu doprowadzenia próbki do plazmy (elektrotermiczne odparowanie, odparowanie laserowe, rozpylenie ultradźwiękowe sprzężone z desolwacją membranową), użycie dynamicznych komór reakcyjnych lub sektorowych spektrometrów mas stanowią przykłady rozwiązań aparaturowych stosowanych do eliminacji przeszkadzających wpływów przy oznaczaniu metali szlachetnych techniką ICP-MS. Przy oznaczaniu palladu wpływy przeszkadzające mogą być powodowane obecnością cyrkonu, itru, strontu, miedzi i molibdenu. Sygnały rodu są najbardziej interferowane sygnałami po-

łączeń miedzi z argonem, rubidu z tlenem i sygnałami Pb. Na występowanie wpływów przeszkadzających ze strony pierwiastków matrycowych ma wpływ poziom ich zawartości w badanej próbce. Wielkość wpływów przeszkadzających może także zależeć od zastosowanej procedury przygotowania próbki, rodzaju użytego spektrometru mas i warunków prowadzenia pomiaru.

Znacznie rzadziej w porównaniu z techniką ICP-MS stosowana jest w monitoringu zanieczyszczeń środowiskowych metalami szlachetnymi technika AAS ze względu na mniejszą czułość i mniejszą selektywność. Wymagane granice wykrywalności są osiągalne tylko w technice ETAAS i to zwykle w połączeniu z chemicznym etapem oddzielania od pierwiastków matrycowych i zagęszczania. Ekstrakcja do fazy stałej z użyciem sorbentów chelatujących jest często stosowana do oddzielania i zagęszczania metali. Są doniesienia o znaczących współczynnikach zagęszczania (416 dla Pt, 503 dla Pd i 423 dla Rh) uzyskanych z zastosowaniem elektrolitycznego zagęszczania na elektrodach grafitowych przed oznaczaniem metali w próbkach kurzu ulicznego [Matusiewicz i Lesiński, 2002].

Ekstremalnie niskie granice wykrywalności (dla Pt rzędu fmol L^{-1}), niższe nawet od osiągalnych techniką ICP-MS, oferuje technika adsorpcyjnej woltamperometrii [Locatelli 2007]. Do oznaczania Pt wykorzystuje się w tym wypadku najczęściej pomiar sygnału katalitycznej redukcji protonów z wykorzystaniem kompleksu platyny z formazyną (produkt kondensacji formaldehydu z hydrazyną) zaadsorbowanego na powierzchni wiszącej rtęciowej elektrody kroplowej. Do oznaczania Pd zaś wykorzystywany jest najczęściej jego kompleks z dimetyloglioksymem, adsorbowany na wiszącej elektrodzie kroplowej. Trudności z rozdzieleniem sygnałów poszczególnych analitów stanowią przyczynę stosowania tej techniki do oznaczania głównie pojedynczych metali. Rod oznaczano razem z platyną w obecności hydroksyloaminy (lub acetonooksymu) i formaldehydu [Huszał i in. 2005], a także w postaci kompleksów z heksametylenotetraaminą [Dalvi Aditi i in. 2008]. W oznaczaniu techniką AV przeszkadza matryca organiczna, którą należy całkowicie rozłożyć przed oznaczaniem (poziom zawartości C w próbce $<0,1\%$).

Platynę, pallad i rod w materiałach środowiskowych można oznaczać z wysoką czułością ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ i $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$) techniką NAA. Oznaczanie w tym wypadku jest oparte na pomiarze szybkości rozpadu izotopów promieniotwórczych: $^{198}\text{Pt}(n,\gamma)^{199}\text{Pt} \rightarrow ^{199}\text{Au}$ ($t_{1/2} = 3,15 \text{ d}$), $^{108}\text{Pd}(n,\gamma)^{109}\text{Pd}$ ($t_{1/2} = 13,5 \text{ h}$) i $^{103}\text{Rh}(n,\gamma)^{104}\text{Rh}$ ($t_{1/2} = 42 \text{ s}$) [Balcerzak 2000]. Stosowanie długich czasów napromieniowywania próbek może powodować wystąpienie wpływów przeszkadzających ze strony pierwiastków matrycowych, które usuwa się w odpowiednio dobranym radiochemicznym wariacie metody. Do oddzielania i zagęszczania metali przed oznaczaniem techniką NAA stosuje się najczęściej FA, współstrącanie z odpowiednio dobranym nośnikiem i metody chromatograficzne. Stosowalność techniki NAA w analizie chemicznej ogranicza dostęp do aparatury, pracochłonność stosowanych procedur i ich bezpieczeństwo.

3. ZAWARTOŚCI PLATYNY, PALLADU I RODU W MATERIAŁACH ŚRODOWISKOWYCH

Oznaczanie metali szlachetnych w różnorodnych materiałach środowiskowych stanowiło tematykę bardzo dużej liczby prac opublikowanych w ostatnich dwóch dekadach.

W niniejszym opracowaniu są zacytowane prace, w których oznaczano skrajne (mniejsze i większe) ilości metali w poszczególnych rodzajach próbek (roślinach, glebach i osadach, pyłach atmosferycznych i kurzach ulicznych) poszczególnymi technikami instrumentalnymi. Pozwala to Czytelnikowi zorientować się w zakresie poziomu zawartości metali w badanych materiałach.

W roślinach oznaczano platynę w zakresie od $19,1 \pm 1,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – liście traw [Kołodziej i in. 2007] do $320 \pm 80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ w zbożu (AV) [Hoppstock i in. 1989]; od $6,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ do $30 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – przydrożne mchy (ICP-MS) [Djingova i in. 2003, Niemelä i in. 2004]. Oznaczano ok. dziesięciokrotnie większe stężenia platyny w trawach rosnących w pobliżu dróg o dużym nasileniu ruchu niż w trawach z odległych terenów wiejskich (ICP-MS) [Lustig i Schramel 2000]. Są doniesienia o zawartościach palladu na poziomie $0,096 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ – liście laurowe z okolic ruchliwej autostrady (AV) [Locatelli i in. 2005] i $2,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – mchy (ICP-MS) [Djingova i in. 2003] oraz rodu w zakresie od $22 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ – pędy sosny [León i in. 1997] do $2,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – trawy (AV) [Helmers i Mergel 1998].

W próbkach gleb i osadów oznaczano od $<0,5\text{-}2,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – osady ściekowe (AV) [Wei i Morrison 1994] do $330 \pm 223 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – gleby (NAA) [Heinrich i in. 1996] platyny, od $1,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – gleby (ICP-MS) [Müller i Heumann 2000] do $58,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – gleby (ETAAS) [Patel i in. 2000] palladu i od $7,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – gleby (NAA) [Heinrich i in. 1996] do $9,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – osady rzeczne (ICP-MS) [Moldovan i in. 2001] rodu.

W pyłach atmosferycznych i kurzach ulicznych oznaczano od $7,3 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ – pyły atmosferyczne (AV) [Schieler i Fruhman 1996] do $220 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – kurze uliczne (ICP-MS) [Gómez i in. 2002] platyny, od $1,6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ – pyły atmosferyczne [Gómez i in. 2002] do $504 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ – aerozole, kurze (ICP-MS) [Petrucci i in. 2000] palladu oraz od $0,8 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ do $74 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ – kurze uliczne (ICP-MS) [Gómez i in. 2002] rodu.

4. KONTROLA JAKOŚCI WYNIKÓW OZNACZEŃ METALI SZLACHETNYCH W MATERIAŁACH ŚRODOWISKOWYCH

Złożony skład materiałów środowiskowych, trudności z ilościowym rozkładem próbek i liczne wpływy przeszkadzające w dostępnych technikach oznaczania metali stwarzają konieczność każdorazowego sprawdzania jakości otrzymywanych wyników analiz. Najlepszą metodą sprawdzenia wiarygodności wyników jest wykonanie analizy odpowiedniego certyfikowanego materiału odniesienia zawierającego anality na podobnym poziomie stężeń w matrycy o zbliżonym składzie do badanej próbki. Możliwości te

w przypadku badań próbek środowiskowych na zawartość ultraśladowych ilości metali szlachetnych są znacząco ograniczone przez brak szerszej gamy odpowiednich certyfikowanych materiałów odniesienia. W roku 2001 wprowadzono certyfikowany materiał odniesienia dla kurzu ulicznego BCR-723 zawierający $81,3 \pm 2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pt, $6,1 \pm 1,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pd i $12,8 \pm 1,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rh – Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgia [Zischka i in. 2002]. Materiał ten jest szeroko stosowany do oceny jakości wyników analiz pyłów, kurzy, gleb i osadów. W razie braku możliwości zastosowania tego materiału porównanie wyników badań otrzymanych z zastosowaniem różnych technik i metod analitycznych, w tym różnych procedur przygotowania próbek, a także przeprowadzenie badań w różnych laboratoriach, może pomóc w ocenie jakości otrzymywanych wyników badań.

PIŚMIENNICTWO

- BALCERZAK M. 1997. Analytical Methods for the Determination of Platinum in Biological and Environmental Materials. A Review. *Analyst*. 122: 67R–74R.
- BALCERZAK M. 2000. Noble Metals, Analytical Chemistry of [w:] Meyers R.A. (red.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley&Sons. Chichester: 8958–8984.
- BALCERZAK M. 2002. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques. *Anal. Sci.* 18: 737–750.
- BALCERZAK M. 2009 a. Platyna i hafn. Analityczna para w technice ICP-MS. *Analityka* 1: 12–20.
- BALCERZAK M. 2009 b. Methods for the elimination of hafnium interference with the determination of platinum in environmental samples by ICP-MS technique. *Chem. Anal. (Warsaw)* 58: w druku.
- BAREFOOT R.R. 1997. Determination of platinum at trace levels in environmental and biological materials. *Environ. Sci. Technol.* 31: 309–314.
- BAREFOOT R.R. Van Loon J.C. 1999. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold. *Talanta* 49: 1–14.
- BENCS L., RAVINDRA K., VAN GRIEKEN R. 2003. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochim. Acta, Part B* 58: 1723–1755.
- DALVI ADITI A., SATPATI A.K., PALRECHA M.M. 2008. Simultaneous determination of Pt and Rh by catalytic adsorptive stripping voltammetry, using hexamethylene tetramine (HMTA) as complexing agent. *Talanta* 75: 1382–1387.
- DJINGOVA R., HEIDENREICH H., KOVACHEVA P., MARKERT B. 2003. On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion. *Anal. Chim. Acta* 489: 245–251.

- ECKHARDT J.D., SCHÄFER J., PUCHELT H., STÜBEN D. 2000. Environmental PGE contamination in Southwest Germany, [w:] Zereini F., Alt F. (red.), Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on men and environment. Springer-Verlag, Berlin: 47–55.
- GÓMEZ B., PALACIOS M.A., GÓMEZ M., SANCHEZ J.L., MORRISON G., RAUCH S., McLEOD C., Ma R., CAROLI S., ALIMONTI A., PETRUCCI F., BOCCA B., SCHRAMMEL P., ZISCHKA M., PETTERSSON C., WASS U. 2002. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *Sci. Total Environ.* 299: 1–19.
- HEINRICH E., SCHMIDT G., KRATZ K.L. 1996. Determination of platinum-group elements (PGE) from catalytic converters in soil by means of docimasy and INAA. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 354: 883–885.
- HELMERS E., MERGEL N. 1998. Platinum and rhodium in a polluted environment: studying the emission of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* 362: 522–528.
- HOPPSTOCK K., ALT F., CAMMANN K., WEBER G. 1989. Determination of platinum in biotic and environmental materials. II. Sensitive voltammetric method. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 335: 813–816.
- HUSZAŁ S., KOWALSKA J., SADOWSKA M., GOLIMOWSKI J. 2005. Simultaneous Determination of Platinum and Rhodium with Hydroxylamine and Acetone Oxime by Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry (CAdSV). *Electroanal.* 17: 1841–1846.
- KOŁODZIEJ M., BARANOWSKA I., MATYJA A. 2007. Determination of platinum in plant samples by voltammetric analysis. *Electroanal.* 19: 1585–1589.
- LEÓN C., EMONS H., OSTAPCZUK P., HOPPSTOCK K. 1997. Simultaneous ultratrace determination of platinum and rhodium by cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta* 356: 99–104.
- LOCATELLI C. 2007. Voltammetric analysis of trace levels of platinum group metals – principles and applications. *Electroanal.* 19: 2167–2175.
- LOCATELLI C., MELUCCI D., TORSI G. 2005. Determination of platinum-group metals and lead in vegetable environmental bio-monitors by voltammetric and spectroscopic techniques: critical comparison. *Anal. Bioanal. Chem.* 382: 1567–1573.
- LUSTIG S., SCHRAMMEL P. 2000. Platinum bioaccumulation in plants and overview of the situation for palladium and rhodium, [w:] Zereini F., Alt F. (red.), Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on men and environment. Springer-Verlag, Berlin: 95–104.
- MATUSIEWICZ H., LESIŃSKI M. 2002. Electrodeposition sample introduction for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Rh, Ru) in road dust by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 82: 207–223.

- MOLDOVAN M., RAUCH S., GÓMEZ M., PALACIOS M.A., MORRISON G.M. 2001. Bioaccumulation of Pd, Pt and Rh from urban particulates and sediments by the fresh water isopod *Asellus aquaticus*. *Wat. Res.* 35: 4175–4183.
- MÜLLER M., HEUMANN K.G. 2000. Isotope dilution ICP-QMS in connection with a chromatographic separation for ultra-trace determination of PGEs (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 368: 109–115.
- NIEMELÄ M., PERÄMÄKI P., PIISPANEN J., POIKOLAINEN J. 2004. Determination of platinum and rhodium in [road] dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP MS. *Anal. Chim. Acta* 521: 137–142.
- PALACIOS M.A., GOMEZ M., MOLDOVAN M., GOMEZ B. 2000. Assessment of environmental contamination risk by platinum, rhodium and palladium from automobile catalyst. *Microchem. J.* 67: 105–114.
- PATEL K.S., SHARMA P.C., HOFFMANN P. 2000. Graphite furnace-atomic absorption spectrophotometric determination of palladium in soil. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 367: 738–741.
- PERRY B.J., BAREFOOT R.R., VAN LOON J.C. 1995. Inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of platinum group elements and gold. *Trends Anal. Chem.* 14: 388–397.
- PETRUCCI F., BOCCA B., ALIMONTI A., CAROLI S. 2000. Determination of palladium, platinum and rhodium in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome. *J. Anal. At. Spectrom.* 15: 525–528.
- RAO C.R.M., REDDI G.S. 2000. Platinum group-metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trends Anal. Chem.* 19: 565–586.
- SCHIERL R., FRUHMANN G. 1996. Airborne platinum concentrations in Munich city buses. *Sci. Total Environ.* 182: 21–23.
- WEI C., MORRISON G.M. 1994. Platinum analysis and speciation in urban gullypots. *Anal. Chim. Acta* 284: 587–592.
- ZEREINI F., ALT F. (red.). 2000. Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on men and environment. Springer-Verlag, Berlin.
- ZEREINI F., ALT F. (red.). 2006. Palladium emissions in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects. Springer-Verlag, Berlin.
- ZISCHKA M., SCHRAMMEL P., MUNTAU H., REHNERT A., GOMEZ GOMEZ M., STOJANIK B., WANNEMAKER G., DAMS R., QUEVAUVILLER P., MAIER E.A. 2002. A new certified reference material for the quality control of palladium, platinum and rhodium in road dust, BCR-723. *Trends Anal. Chem.* 21: 851–868.