

Анализ вещества

УДК 543.6:546.9

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ (обзор)

© Л. П. Житенко¹, И. Н. Киселева², Е. Г. Хомутова³*Статья поступила 19 ноября 2014 г.*

Представлен обзор публикаций 2011 – 2013 гг., посвященных использованию различных методов анализа для исследования техногенного загрязнения объектов окружающей среды металлами платиновой группы (МПП). Приведены результаты исследований последних лет по содержанию МПП в объектах окружающей среды больших городов.

Ключевые слова: металлы платиновой группы; объекты окружающей среды; методы анализа; техногенное загрязнение.

Для объектов окружающей среды (воздуха, почвы, дорожной пыли, речной и морской воды, биологических материалов и т.д.) характерно низкое содержание МПП — как правило, на уровне нескольких нг/г и менее. До сих пор считалось, что МПП не представляют серьезного риска для живых организмов. Более того, положительную роль МПП в защите окружающей среды трудно переоценить: благодаря их использованию в автомобильных каталитических нейтрализаторах выхлопных газов значительно снизилось содержание вредных газов в атмосфере городов. Однако в последние годы наблюдается тенденция к увеличению содержания МПП в объектах окружающей среды главным образом вследствие массового использования автомобильных катализаторов, содержащих Pt, Pd, Rh, и выделения МПП в окружающую среду вместе с выхлопными газами. Помимо производства катализаторов, растет использование МПП в фармацевтической, электронной и ювелирной отраслях промышленности, отходы которых также вносят свой вклад в загрязнение окружающей среды.

Частицы, содержащие МПП, в выхлопных газах имеют размер менее 80 микрон [1]. Проникая в легкие людей, они могут оказывать аллергическое и токсическое действие. В металлическом состоянии частицы МПП не являются токсичными, но в виде различных металлоорганических соединений они могут распространяться в почве и природных водах и таким образом включаться в пищевые цепи. В этом случае они уже не являются инертными по отношению к живым организмам.

Опубликован целый ряд монографий и статей [2 – 23], рассматривающих вопросы токсичности МПП, пути их попадания в окружающую среду, биоаккумуляции и влияния на живые организмы. Эти исследования проводятся за рубежом с конца 70-х годов прошлого века, когда МПП стали использовать в качестве катализаторов в автомобильных конвертерах, а также появились и нашли широкое применение лекарственные формы, содержащие МПП. Результаты исследований показывают, что техногенное загрязнение окружающей среды металлами платиновой группы представляет гораздо больший риск для здоровья человека, чем считалось до сих пор. Особую опасность представляют частицы МПП, попадающие в организм человека вместе с воздухом.

В табл. 1 приведены результаты исследований последних лет по содержанию МПП в дорожной пыли, воздухе, растениях вблизи автомобильных дорог крупных городов США, Германии, Италии, Индии, Китая и других стран. Такие исследования в России пока не проводятся. Приведенные данные показывают, что содержания МПП в окружающей среде вблизи дорог с интенсивным автомобильным движением существенно превышают содержания, характерные для пригородов и сельской местности. При этом соотношение содержаний Pd:Pt:Rh в придорожных объектах коррелирует с этим соотношением в автомобильных катализаторах, откуда можно сделать вывод, что основным источником загрязнения городской среды металлами платиновой группы являются автомобильные катализаторы.

Определение МПП в объектах окружающей среды является сложной задачей по следующим причинам:

¹ Гохран России при Министерстве финансов России, Москва, Россия; e-mail: zhitenko@bk.ru

² ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

³ МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

очень низкие уровни содержаний МПГ, с чем связана необходимость их отделения и концентрирования для обеспечения правильности результатов анализа;

трудности с разложением образцов;

сложный состав основы пробы;

отсутствие адекватных стандартных образцов состава для многих объектов окружающей среды, что затрудняет контроль правильности анализа.

За последние годы опубликовано несколько монографий и обзорных статей по методам анализа объектов окружающей среды и определения в них МПГ [24 – 29]. Ниже рассмотрены работы, опубликованные в 2011 – 2013 гг.

Методы отбора и подготовки проб

Надежность результатов анализа объектов окружающей среды существенно зависит от представительности анализируемых проб и возможности количественного перевода МПГ в раствор. Отбор представительной пробы для исследования техногенного воздействия вредных элементов на окружающую среду является сложной задачей. В данном случае имеют значение такие факторы, как расстояние от источника загрязнений, время года, время суток и др.

Авторы работы [30] предложили любопытный способ отбора представительной пробы дорожной пыли как индикатора загрязнений окружающей среды техногенными МПГ. В этом исследовании показано, что листья лавровишни (*Prunus laurus cerasus*), растущей на обочине дороги, являются эффективными коллекторами частиц дорожной пыли, при этом представительную пробу можно отобрать путем простого смыва пыли с листьев смесью воды и 2-пропанола. Пыль отделяли от жидкой фазы центрифугированием, растворяли в кислотах и анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

В работе [31] разработана система пробоотбора твердых частиц выхлопных газов автомобилей с возможностью одновременного контроля состава газовой фазы. Система включает циклон, устанавливаемый на конце выхлопной трубы, с кварцевым фильтром, который задерживает 99,95 % твердых частиц. Использование циклона позволяет собирать твердые частицы, не прерывая потока газа, который подается в газовый анализатор. Фильтр с твердыми частицами обрабатывали царской водкой в автоклаве при температуре 150 °С, раствор упаривали, осадок растворяли в 1 М HNO_3 и анализировали методами ААС с электротермической атомизацией или масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Таблица 1. Результаты определения МПГ в объектах окружающей среды вблизи автомобильных дорог

Объект исследования	Место отбора пробы	Определяемый элемент	Единицы измерений	Уровень содержания	Литература
Воздух (аэрозольные частицы)	Германия, г. Франкфурт сельская местность	Pt	нг/м ³	12,4 2	10
Дорожная пыль	Индия, г. Хайдарабад	Pt Pd Rh	нг/г	1,5 – 43 1,2 – 58 0,2 – 14,2	12
Дорожная пыль на трассах с интенсивным движением	США, г. Хьюстон (штат Техас): в тоннеле	Pt	нг/г	529 ± 130	14
		Pd		770 ± 208	
		Rh		152 ± 52	
	в открытом пространстве	Pt	нг/г	6 – 8	
		Pd		10 – 88	
		Rh		6 – 8	
Дорожная пыль	Южный Китай, автомобильные дороги в дельте Жемчужной реки	Pt	нг/г	9,1 – 187	16
		Pd		12 – 287	
		Rh		0,93 – 29,4	
		Ru		0,083 – 29,4	
		Ir		0,064 – 3,15	
		Os		0,024 – 0,14	
		Au		42 – 453	
	Китай, г. Пекин	Pt	нг/г	28,2	
		Pd		57,5	
		Rh		9,8	
Почва вблизи трасс с интенсивным движением	Бразилия, г. Сан-Паулу	Pt	нг/г	До 208	20
		Pd		До 378	
		Rh		0,2 – 45	

Простой метод растворения образцов горных пород и упорных руд для определения МПГ предложен в работе [32]. Данная процедура может быть использована и при растворении проб объектов окружающей среды. Пробу обрабатывают раствором HF при нагревании в тефлоновом стакане для удаления кремния. Затем тефлоновый стакан с сухим остатком помещают в автоклав, добавляют смесь HF + HNO₃ и выдерживают в течение 48 ч при 190 °С. Несмотря на относительно низкую температуру вскрытия и использование только двух кислот (HF и HNO₃) МПГ практически полностью переходят в раствор, что проверено путем анализа сертифицированных стандартных образцов габбро, перидотита и др.

Несмотря на то что при определении низких содержаний МПГ в объектах окружающей среды используют высокочувствительные методы стадия концентрирования МПГ необходима даже при анализе объектов простого химического состава, таких как, например, льды Антарктиды и Гренландии.

Для выделения и концентрирования МПГ применяют методы сорбции, экстракции, соосаждения, электрохимического концентрирования. В табл. 2 приведены характеристики некоторых методик определения МПГ в объектах окружающей среды с указанием методов, использованных для выделения и концентрирования МПГ. Чаще всего использовали метод сорбции либо аналита, либо элементов основы пробы.

Таблица 2. Методики определения МПГ в объектах окружающей среды

Метод анализа	Метод разложения/концентрирования	Объект анализа	Определяемый элемент	Предел определения	Литература
ИСП-МС	Разложение в кислотах в автоклаве, дистилляция OsO ₄ , остальные МПГ — соосаждение с Те	Дорожная пыль, придорожная почва	Os	0,005 нг/г	16
			Ir	0,025 нг/г	
			Ru	0,017 нг/г	
			Rh	0,026 нг/г	
			Pt	0,18 нг/г	
			Pd	0,37 нг/г	
	Разложение в кислотах	Дорожная пыль	Pt	<3,2 пг/м ³	34
			Rh	<1,2 пг/м ³	
	Микроволновое разложение в кислотах, удаление основы пробы ионным обменом	Выхлопные газы автомобиля	Pt	4,3 нг/г	35
			Pd	1,6 нг/г	
			Rh	0,4 нг/г	
ЭТААС	Разложение в кислотах при 320 °С и 130 бар, соосаждение со ртутью	Атмосферная городская пыль	Pd	0,05 пг/м ³	36
	Без концентрирования	Сточные воды больниц	Ag	37	0,01 мкг/л
			Pt	0,58 мкг/л	
	Микроволновое разложение в кислотах, упаривание досуха, растворение в HNO ₃	Дорожная пыль, придорожная трава и почва	Pt	1,7 нг/г	43
			Pd	0,6 нг/г	
			Rh	0,8 нг/г	
	Растворение в кислотах и твердофазная экстракция на целлюлозной смоле Cellex-T	Дорожная пыль	Pt	0,02 нг/мл	44
			Pd	0,012 нг/мл	
ААС с атомизацией в пламени	Экстракция Тергитолом TMN-6	Промышленные сточные воды	Pt	2,8 нг/мл	45
			Pd	1,4	
			Au	1,2	
ИСП-АЭС	Сорбция на силикагеле, модифицированном цистеином	Речная и морская вода	Pd	0,03 мкг/мл	46
			Pt	0,06 мкг/мл	
Инверсионная вольтамперометрия	Подготовка проб подробно не описана	Природные воды, донные отложения	Pt	0,04 мкг/л	50
			Pd	0,12 мкг/л	
			Rh	0,23 мкг/л	
	Без концентрирования	Речная и морская вода вблизи автомобильных трасс	Os	6,5 – 10 нг/л	51
			Ir	2 – 3 нг/л	
			Ru	8 – 12 нг/л	
		Вода реки По вблизи автомобильной трассы	Ir	2 – 3 нг/л	52
Проточно-инжекционный кинетический	—	Вода	Ir	5,8 · 10 ⁻⁹ моль/л (0,11 мкг/л)	54
Проточно-инжекционный хемилюминесцентный	Сорбция на иммобилизованных микроорганизмах	Речная вода, сточные воды	Pt	0,02 нг/мл	56
Спектрофотометрический	Растворение в кислотах, экстракция дихлорметаном	Дорожная пыль, придорожные растения	Pt	22,4 нг/мл	57
			Pd	20,0 нг/мл	

В работе [33] описан новый сорбент на основе 2,6-диаминопиридина, закрепленного на активированном угле, для концентрирования следовых количеств Au (III), Pd (II), Pt (IV) перед их определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. В качестве элюента предложен 5 %-ный раствор тиомочевина в 0,05 М HCl. Методика использована для определения Au, Pd, Pt в горных породах и рудах.

Методы определения

Наиболее часто применяют метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [10, 14, 16, 34 – 40].

Методом ИСП-МС определяли Au, Pt, Ir, Pd в биологических объектах реки Эльба в Германии (образцах рыбы, насекомых, донных отложений и др.) [39] и Жемчужной реки в Китае [41]. Авторы работы [39] рекомендуют этот метод как наиболее подходящий для целей биомониторинга.

Результаты определения Ag, Pt, Gd методом ИСП-МС предложено использовать как маркеры медицинской активности больниц [37, 38]. Установлено, что в рабочие дни содержание Ag и Pt в сточных водах больницы превышает содержание этих элементов в городских сточных водах соответственно в 3 и 27 раз [38].

Автоматический проточный метод ИСП-МС для определения Pt, Pd, Ir в образцах окружающей среды предложен в работе [42]. Использовали стандартную установку для проточного анализа. Раствор аналита помещали в колонку с сорбентом, в качестве элюента использовали азотнокислый раствор тиомочевина. Приведены пределы определения МПГ в растворе (нг/л): Pt — 78,5; Pd — 55,5; Ir — 0,1.

Методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и **атомно-абсорбционной спектроскопии** с электротермической атомизацией (ЭТААС) также используют для определения МПГ в объектах окружающей среды [43 – 48]. Представляет интерес новый комбинированный метод ЭТААС определения следов Pt и Pd в природных объектах [48], который был применен к анализу руд и горных пород, но также может быть успешно использован для определения МПГ в объектах городской окружающей среды. Метод включает сорбционное концентрирование твердофазными экстрагентами (ТФЭ), полученными импрегнированием полимерных носителей (сверхсшитого и высокосшитого полистирола) имидазолиевой ионной жидкостью. Элюирование проводили ацетоном в обычных условиях или раствором тиомочевина в HCl в условиях микроволнового нагрева. Использование новых ТФЭ для концентрирования позволило определять благородные металлы на уровне 10^{-7} – 10^{-4} % на фоне значительных избытков железа, меди, хрома и порообразующих компо-

нентов. Относительное стандартное отклонение метода составило 0,15 – 0,30.

Новый комбинированный метод, включающий сорбционное концентрирование в проточно-инжекционном режиме и определение методом ИСП-АЭС, предложен для одновременного определения Pd, Pt, Rh в почвах вблизи автомобильных дорог [49]. Метод имеет низкие пределы обнаружения и удовлетворительную точность (относительное стандартное отклонение — 2 – 7 %).

В последние годы предложены высокочувствительные **вольтамперометрические методы** определения ультраследовых концентраций МПГ в объектах окружающей среды [50 – 53]. Сделана попытка использовать стеклоуглеродный электрод, покрытый пленкой висмута, как альтернативу ртутному электроду для определения платины, палладия и родия в виде диметилглиоксиматных комплексов методом дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии в водах и речных осадках рек Южной Африки. Достигнуты пределы обнаружения в модельных стандартных растворах (мкг/л): Pt — 0,04; Pd — 0,12; Rh — 0,23, линейность соблюдается в диапазоне 0 – 3,5 мкг/л при времени накопления 150 с для Pt и Rh и 90 с для Pd. Приведены результаты анализа проб воды рек Северо-Западной провинции Южной Африки и речных осадков реки Лимпопо [50].

Методами вольтамперометрии определяли Os (VIII), Ru (III) и Ir (III) в поверхностных и морских водах [51, 52], Os (VIII) и Ru (III) — в аэрозольных частицах воздуха [53]. В основе определения в обоих случаях лежали многократно повторяющиеся каталитические реакции восстановления-окисления адсорбированных на поверхности электродов металл-броматных систем. Os и Ru определяли по каталитическим волнам восстановления на ртутной висящей капле методами квадратно-волновой и дифференциально-импульсной вольтамперометрии на фоне ацетатного буферного раствора в присутствии NaBrO₃, а Ir — методом квадратно-волновой каталитической адсорбционной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде на фоне ацетатного буферного раствора с добавлением NaBrO₃ и бромида цетилтриметиламмония. Пределы определения для Os, Ru и Ir в водных растворах составили 6,5 – 10; 8 – 12 и 2 – 3 нг/л соответственно; для Os и Ru в аэрозольных частицах — 10,6 и 11,9 мкг/кг соответственно.

Кинетические методы в режиме проточно-инжекционного анализа (ПИА) благодаря их высокой чувствительности успешно используют для определения низких содержаний МПГ. Метод определения иридия, основанный на каталитическом действии Ir в реакции разложения водорастворимого порфирина, использован для демонстрации нового типа системы ПИА с высокотемпературным реактором (авторы на-

звали метод гидротермальным проточно-инжекционным анализом, ГТ-ПИА) [54]. Скорость индикаторной реакции при комнатной температуре весьма мала, но значительно увеличивается в системе ГТ-ПИА. Предел определения Ir составил $5,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л (0,11 мкг/л).

В работе [55] предложена методика определения Rh , основанная на его каталитическом действии в реакции окисления сульфарсазена периодатом в режиме ПИА. Диапазон определяемых концентраций Rh составляет 0,005 – 0,1 мкг/мл. Методику опробовали для анализа вод.

Проточно-инжекционный метод использован также для **хемилюминесцентного** определения Pt (IV) в образцах речных и сточных вод [56]. Для предварительного концентрирования платины применяли биосорбент — грибок *Aspergillus* sp., иммобилизованный на целлюлозной смоле. Метод имеет весьма низкий предел обнаружения Pt : 0,02 нг/мл.

Спектрофотометрические методы в настоящее время редко применяют для определения МПГ. В работе [57] предложен простой и селективный спектрофотометрический метод определения Pt и Pd , основанный на образовании окрашенных комплексов Pt (II) и Pd (II) с 2-[(5-бromo-2-пиридилазо)]-5-диэтиламинофенолом. Комплексы экстрагировали из водных растворов дихлорметаном и измеряли оптическую плотность органической фазы при 570 и 550 нм соответственно. Метод использован для определения Pt и Pd в придорожной пыли, растениях и других объектах окружающей среды, находящихся вблизи автомобильных дорог региона Дели (Индия). Относительное стандартное отклонение результатов анализа составляло около 1,5 %.

Таким образом, большое количество публикаций, посвященных исследованию уровня техногенных загрязнений окружающей среды металлами платиновой группы, показывает возрастающий интерес специалистов к этой проблеме. В России такие работы практически не проводятся, несмотря на большое число исследовательских групп, занимающихся объектами окружающей среды.

Несмотря на то что для определения низких содержаний МПГ в объектах окружающей среды используют высокочувствительные методы (ИСП-МС, ИСП-АЭС, ЭТААС, кинетические, электрохимические), как правило, необходимо предварительное концентрирование МПГ. Для этого применяют методы сорбции, экстракции, соосаждения, электрохимического концентрирования.

Отбор представительной пробы для оценки уровня загрязнения объектов окружающей среды также является сложной задачей. При отборе проб имеют значение расстояние от источника загрязнений, время года, время суток и другие факторы. В этом направлении также проводятся исследования.

Серьезной проблемой является весьма ограниченное число доступных стандартных образцов состава, адекватных анализируемым объектам по составу основы пробы и диапазонам содержаний МПГ. Наряду с проблемами пробоотбора, отсутствие необходимых стандартных образцов состава значительно затрудняет обеспечение правильности результатов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prichard H. M., Fisher P. C. Identification of platinum and palladium particles emitted from vehicles and dispersed into the surface environment / Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46. N 6. P. 3149 – 3154.
2. Sen I. S., Peucker-Ehrenbrink B., Geboy N. Complex Anthropogenic Sources of Platinum Group Elements in Aerosols on Cape Cod, USA / Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47. N 18. P. 10188 – 10196.
3. Urban Airborne Particulate Matter: Origin, Chemistry, Fate and Health Impacts / Zereini F., Wiseman C. L. S. (eds.). — Berlin – Heidelberg: Springer, 2010. — 656 p.
4. Mapping the Chemical Environment of Urban Areas / Johnson C. C., Demetriades A., Locutura J., Ottesen R. T. (eds.). — John Wiley and Sons, 2011. — 640 p.
5. Benes L., Ravindra K., Van Grieken R. Platinum: Environmental Pollution and Health Effects / Encyclopedia of Environmental Health. Five-Volume Set. 1st Edition / Editor in Chief: J. Nriagu. — Elsevier Science, 2011. P. 580 – 595.
6. Iavicoli I., Fontana L., Bergamaschi A. Palladium: Exposure, Uses, and Human Health Effects / Encyclopedia of Environmental Health. Five-Volume Set. 1st Edition / Editor in Chief: J. Nriagu. — Elsevier Science, 2011. P. 307 – 314.
7. Puls C., Limbeck A., Hann S. Bioaccessibility of palladium and platinum in urban aerosol particulates / Atmospheric Environ. 2012. Vol. 55. P. 213 – 219.
8. Asharani P. V., Lianwu Y., Gong Z., Valiyaveetil S. Comparison of the toxicity of silver, gold and platinum nanoparticles in developing zebrafish embryos / Nanotoxicology. 2011. Vol. 5. N 1. P. 43 – 54.
9. Tseren-Ochir Soyol-Erdene, Youngsook Huh, Sungmin Hong, Soon Do Hur. A 50-year record of platinum, iridium, and rhodium in Antarctic snow: volcanic and anthropogenic sources / Environ. Sci. Technol. 2011. Vol. 45. N 14. P. 5929 – 5935.
10. Zereini F., Alsenz H., Wiseman C. L. S., et al. Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: Concentrations and spatial patterns of distribution / Sci. Total Environ. 2012. Vol. 416. P. 261 – 268.
11. Zereini F., Wiseman C. L., Püttmann W. In vitro investigations of platinum, palladium, and rhodium mobility in urban airborne particulate matter (PM10, PM2.5, and PM1) using simulated lung fluids / Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46. N 18. P. 10326 – 10333.
12. Ramavati Mathur V., Balaram M., Satyanarayanan S. S., Sawant S. L. Ramesh Anthropogenic platinum, palladium and rhodium concentrations in road dusts from Hyderabad city, India / Environ. Earth Sci. 2011. Vol. 62. N 5. P. 1085 – 1098.
13. Lifeng Zhong, Jie Li, Wen Yan, et al. Platinum-group and other traffic-related heavy metal contamination in road sediment, Guangzhou, China / J. Soils and Sediments. 2012. Vol. 12. N 6. P. 942 – 951.
14. Spada N., Bozlaker A., Chellam S. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and

- anthropogenic metals from motor vehicles / *Anal. Chim. Acta*. 2012. Vol. 735. P. 1 – 8.
15. **Mahmood Q., Rashid A., Ahmad S. S., et al.** Current status of toxic metals addition to environment and its consequences / *Environmental Pollution*. Vol. 21. Plant Family Brassicaceae / N. A. Anjum, I. Ahmad, M. E. Pereira, A. C. Duarte, S. Umar, N. A. Khan (eds.). — Springer Netherlands, 2012. P. 35 – 69.
16. **Liang Qi, Mei-Fu Zhou, Zheng Zhao, et al.** The characteristics of automobile catalyst-derived platinum group elements in road dusts and roadside soils: A case study in the Pearl River Delta region, South China / *Environm. Earth Sci.* 2011. Vol. 64. N 6. P. 1683 – 1692.
17. **Yajun Wang, Xiaozheng Li.** Health Risk of Platinum Group Elements from Automobile Catalyst / *Procedia Eng.* 2012. Vol. 45. P. 1004 – 1009.
18. **Sobrova P., Zehnalek J., Adam V., et al.** The effects on soil/water/plant/animal systems by platinum group elements / *Central European J. Chem.* 2012. Vol. 10. N 5. P. 1369 – 1382.
19. **Петренко Д. Б.** Элементы группы платины в окружающей среде и их экологическая опасность / *Вестник МГОУ. Серия: Естественные науки*. 2011. № 5. С. 49 – 53.
20. **Ribeiro A. P., Figueiredo A. M. G., Sarkis J. E. S., et al.** First study on anthropogenic Pt, Pd, and Rh levels in soils from major avenues of São Paulo City, Brazil / *Environ. Monitor. Assess.* 2012. Vol. 184. N 12. P. 7373 – 7382.
21. **Bo Gao, Yanke Yu, Huaidong Zhou, Jin Lu.** Accumulation and distribution characteristics of platinum group elements in roadside dusts in Beijing, China / *Environ. Toxicol. Chem.* 2012. Vol. 31. N 6. P. 1231 – 1238.
22. **Lee Hea-Youn, Chon Hyo-Taek, Sager M., Marton L.** Platinum pollution in road dusts, roadside soils, and tree barks in Seoul, Korea / *Environ. Geochem. Health*. 2012. Vol. 34. N 1. Supplement. P. 5 – 12.
23. **Sikorová L., Ličbinský R., Adamec V.** Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí / *Chem. Listy*. 2011. Vol. 105. N 5. P. 361 – 366.
24. **Dean J. R.** *Environmental Trace Analysis: Techniques and Applications*. Wiley, 2013. — 278 p.
25. **Balcerzak M.** Methods for the determination of platinum group elements in environmental and biological materials: a review / *Crit. Revs. Anal. Chem.* 2011. Vol. 41. N 3. P. 214 – 235.
26. **Кубракова И. В., Никулин А. В., Кошечева И. Я., Тютюник О. А.** Платиновые металлы в окружающей среде: содержание, определение, поведение в природных системах / *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20. № 6. С. 645 – 656.
27. **Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M.** Atomic spectrometry update. Environmental analysis / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2010. Vol. 25. N 2. P. 103 – 141.
28. **Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M.** Atomic spectrometry update. Environmental analysis / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2012. Vol. 27. N 2. P. 187 – 221.
29. **Puls C., Limbeck A., Hann S.** Ultra-Trace Analysis of Palladium: State-of-the-Art and Future Challenges / *Urban Airborne Particulate Matter* / F. Zereini, C. Wiseman (eds.). — Berlin – Heidelberg: Springer, 2010. P. 217 – 234.
30. **Fumagalli A., Faggion B., Ronchini M., Terzaghi G., et al.** Platinum, palladium, and rhodium deposition to the *Prunus laurus cerasus* leaf surface as an indicator of the vehicular traffic pollution in the city of Varese area: an easy and reliable method to detect PGEs released from automobile catalytic converters / *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2010. Vol. 17. N 3. P. 665 – 673.
31. **Paraskevas M. S., Papoutsi K., Ochsenkuhn-Petropoulou M.** A novel way of sampling particles containing platinum group elements from automobile catalyst / *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45. N 5 – 6. P. 539 – 550.
32. **Qi L., Gao J., Huang X., et al.** An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2011. Vol. 26. N 9. P. 1900 – 1904.
33. **Li D., Chang X., Hu Z., et al.** Selective solid-phase extraction of trace Au (III), Pd (II) and Pt (IV) using activated carbon modified with 2,6-diaminopyridine / *Microchim. Acta*. 2011. Vol. 174. N 1 – 2. P. 131 – 136.
34. **Bujdos M., Hagarova I., Matus P., et al.** Optimisation of determination of platinum group elements in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry / *Acta Chimica Slovenica*. 2012. Vol. 59. N 1. P. 124 – 128.
35. **Cairns A., Warrwn R. L., De Boni A., et al.** The use of cation exchange matrix separation coupled with ICP-MS to directly determine platinum group element (PGE) and other trace element emissions from passenger cars equipped with diesel particulate filters (DPF) / *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. Vol. 399. N 8. P. 2731 – 2740.
36. **Alsenz H., Zereini F., Wiseman C. L. S., Püttmann W.** Analysis of palladium concentrations in airborne particulate matter with reductive co-precipitation, He collision gas and ID-ICP-Q-MS / *Urban Airborne Particulate Matter* / F. Zereini, C. Wiseman (eds.). — Berlin – Heidelberg: Springer, 2010. P. 261 – 274.
37. **Goullé J.-P., Lacroix C., Sausseureau E., et al.** Intérêt du dosage de quatre éléments minéraux dans les eaux usées pour le suivi des activités médicales / *Ann. Toxicol. Anal.* 2011. Vol. 23. N 2. P. 53 – 59.
38. **Goullé J.-P., Sausseureau E., Mahieu L., et al.** Importance of Anthropogenic Metals in Hospital and Urban Wastewater: Its Significance for the Environment / *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 2012. Vol. 89. N 6. P. 1220 – 1224.
39. **Krejčova A., Cernohorsky T., Pouzar M.** O-TOF-ICP-MS analysis of rare earth elements, noble elements, uranium and thorium in river-related species / *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2012. Vol. 92. N 5. P. 620 – 635.
40. **Zhong Li-feng, Yan Wen, Li Jie, et al.** Pt and Pd in sediments from the Pearl River Estuary, South China: background levels, distribution, and source / *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012. Vol. 19. N 4. P. 1305 – 1314.
41. **Puls C., Limbeck A., Hann S.** Bioaccessibility of palladium and platinum in urban aerosol particulates / *Atmospheric Environ.* 2012. Vol. 55. P. 213 – 219.
42. **Alonso Castillo M. L., Garcia de Torres A., Vereda Alonso E., et al.** Multi-element determination of Pt, Pd and Ir traces in environmental samples by ICP-MS after pre-concentration / *Talanta*. 2012. Vol. 99. P. 853 – 858.
43. **Akrivi A. A., Tsogas G. Z., Giokas D. L., Vlessidis A. G.** Analytical determination and bio-monitoring of platinum group elements in roadside grass using microwave assisted digestion and electrothermal atomic absorption spectrometry / *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45. N 5 – 6. P. 526 – 538.
44. **Wońska S., Godlewska-Żyłkiewicz B.** Determination of platinum and palladium in road dust after their separation on immobilized fungus by electrothermal atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2011. Vol. 66. N 7. P. 522 – 528.
45. **Yuanpei Lian, Wei Zhen, Zhigang Tai, et al.** Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry analysis of palladium, platinum, and gold ions from industrial polluted soil / *Rare Metals*. 2012. Vol. 31. N 5. P. 512 – 516.
46. **Mladenova E., Dakova I., Karadjova I., Karadjov M.** Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples / *Microchem. J.* 2012. Vol. 101. P. 59 – 64.
47. **Sid Kalal H., Hoveidi H., Thagiof M., et al.** Pre-concentration and determination of platinum (IV) in water samples using chelating resin by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) / *Int. J. Environ. Res.* 2012. Vol. 6. N 3. P. 739 – 750.
48. **Моходоева О. Б., Никулин А. В., Мясоедова Г. В., Кубракова И. В.** Новый комбинированный метод ЭТААС опреде-

- ления следов платины, палладия и золота в природных объектах / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 6. С. 589 – 594.
49. **Herincs E., Puschenreiter M., Wencel W., Limbeck A.** A novel flow-injection method for simultaneous measurement of platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) in aqueous soil extracts of contaminated soil by ICP-OES / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2013. Vol. 28. № 3. P. 354 – 363.
50. **Van der Horst C., Silwana B., Iwuoha E., Somerset V.** Stripping voltammetric determination of palladium, platinum and rhodium in freshwater and sediment samples from South African water resources. / *J. Environ. Sci. Health. Part A.* 2012. Vol. 47. N 13. P. 2084 – 2093.
51. **Locatelli C.** Sequential Voltammetric Determination of Ultratrace Osmium, Ruthenium and Iridium. Application to Superficial Water / *Electroanalysis.* 2011. Vol. 26. N 6. P. 1329 – 1336.
52. **Locatelli C.** Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of ultra-trace iridium(III). Application to fresh- and sea-water / *Talanta.* 2011. Vol. 85. N 1. P. 546 – 550.
53. **Locatelli C.** Ultratrace osmium, ruthenium and lead in airborne particulate matter: peak area as instrumental datum to improve their simultaneous voltammetric determination / *Electroanalysis.* 2012. Vol. 24. N 12. P. 2273 – 2282.
54. **Kawamura K., Ikoma K., Igarashi S., et al.** Flow injection analysis combined with a hydrothermal flow reactor: application to kinetic determination of trace amounts of iridium using a water-soluble porphyrin / *Talanta.* 2011. Vol. 84. N 5. P. 1318 – 1322.
55. **Хомутова Е. Г., Останина О. И., Загородникова В. А., Загородникова С. А.** Определение микроконцентраций родия каталитическим методом в проточно-инжекционной системе / *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. №. 11. С. 50 – 53.
56. **Malejko J., Szygalowicz M., Godlewska-Zylkiewicz B., Kojlo A.** Sorption of platinum on immobilized microorganisms for its on-line preconcentration and chemiluminescent determination in water samples / *Microchim. Acta.* 2012. Vol. 176. N 3 – 4. P. 429 – 435.
57. **Pushpa Ratre, Devendra Kumar.** Spectrophotometric determination of Pt (II) and Pd (II) in environmental samples collected from highly polluted areas of Delhi region of India / *Int. J. Emerging Comput. Technol. Appl. Sci. (IJETCAS).* 2013. Vol. 5. N 4. P. 421 – 429.