

OPTIMIZACIÓN Y PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO DE MINERALIZACIÓN DE MUESTRAS AMBIENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE ULTRATRAZAS DE PLATINO, RODIO Y PALADIO

Carlos LEÓN-ROJAS

Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 2060, San Pedro, Montes de Oca, Costa Rica. Correo electrónico cleon@equi.ucr.ac.cr

(Recibido noviembre 2004, aceptado mayo 2005)

Palabras clave: ultratrazas, mineralización, platino, rodio, paladio

RESUMEN

Se desarrolló una metodología para la mineralización de muestras ambientales, para el posterior análisis de ultratrazas de platino, rodio y paladio, utilizando la técnica voltamperométrica. El método propuesto utiliza una mezcla de HNO_3 , HCl y HClO_4 , en un mineralizador con alta presión (HPA) y temperatura máxima de $320\text{ }^\circ\text{C}$ a 100 bar de presión de nitrógeno. Los estudios de recuperación dieron resultados cercanos al 100 % y demuestran que la metodología desarrollada es adecuada para el análisis de los elementos bajo estudio. Sin embargo, se trata de un procedimiento largo y de mucho cuidado, con el fin de evitar la pérdida de los analitos o la contaminación de las muestras.

Key words: ultratrazas, mineralization, platinum, rhodium, palladium

ABSTRACT

A methodology for the mineralization of environmental samples was developed, for the later analysis of ultratrazas of platinum, rhodium and palladium, by voltammetry. The proposed method uses a mixture of HNO_3 , HCl and HClO_4 , in a high pressure digester (HPA), with a maximum temperature of $320\text{ }^\circ\text{C}$ and 100 bar of pressure. The recovery studies gave results near 100 % and demonstrate that the developed methodology is useful for the analysis of the elements under study. Nevertheless, it is a long procedure that requires being careful, in order to avoid the loss of the elements or the contamination of the samples.

INTRODUCCIÓN

Los metales del grupo del platino han ganado mucha importancia en los últimos años como resultado del desarrollo tecnológico, principalmente en el

área de la catálisis. En comparación con otros metales pesados, están en cantidades muy pequeñas en el ambiente, en los alimentos y en los seres vivos. Así, por ejemplo, en la corteza terrestre se encuentra $0.4\text{ }\mu\text{g/kg}$ de platino (Wedepohl 1995).

Su toxicidad es significativa sólo en circunstancias

muy particulares. Sin embargo, su inhalación o el contacto con aerosoles de algunos de sus compuestos pueden provocar reacciones alérgicas, dermatitis, dificultades respiratorias y otros síntomas. Aún así, se conoce poco sobre los efectos biológicos de los elementos del grupo del platino y sus compuestos.

El establecimiento de los niveles naturales de los elementos del grupo del platino, es el primer paso para establecer una relación epidemiológica entre estos elementos y la enfermedad. De esta forma, será posible determinar la ocurrencia de incrementos en su concentración producida por fenómenos antrópicos.

Está ampliamente reconocido que las formas metálicas de estos elementos son inertes frente a las reacciones biológicas, pero por el contrario, muchos de sus compuestos presentan serios efectos para la salud (Palacios *et al.* 2000a).

Los datos disponibles indican que generalmente los complejos plano-cuadrados de platino son cancerígenos. Por otra parte, los compuestos del paladio no muestran efectos genotóxicos o carcinogénicos. Los complejos octaédricos de rodio trivalente son genotóxicos para los sistemas bacterianos y los mamíferos en general (Gebel 2000).

Las fuentes antrópicas de los elementos del grupo del platino (EGP), se pueden dividir en industriales, hospitalarias y automotoras.

Las fuentes industriales de los EGP se caracterizan por la utilización de estos metales (mayoritariamente paladio) principalmente como catalizadores de diversas reacciones químicas. Es de gran importancia en la oxidación de amoníaco la utilización de catalizadores formados por platino y rodio. Se ha estimado una pérdida de estos dos metales del orden de 0.1 a 0.3 g Pt por cada tonelada de HNO_3 producida (Kaiser *et al.* 1989).

Varios compuestos de platino se utilizan en la actualidad como agentes anticancerígenos. Las dosis empleadas de los mismos son generalmente elevadas y sus residuos, así como las excreciones de los pacientes, no se tratan en forma conveniente para evitar que el platino llegue a las fuentes de agua. Se ha estimado, por ejemplo, que las aguas de desecho de un hospital de gran tamaño pueden contener entre 38 y 210 ng de platino/L (Kaiser *et al.* 1989) ó incluso un valor tan alto como 3000 ng/L. Otro estudio informa una descarga aproximada de 500 gramos de platino al año (Laschka y Nachtwey 2000).

Sin embargo, actualmente la mayor fuente de emisiones al ambiente son los convertidores catalíticos de los coches. Éstos están constituidos por un soporte sobre el que se depositan los elementos del grupo

del platino, principalmente platino, rodio y paladio. Los requerimientos térmicos y mecánicos de los mismos durante la circulación de los automóviles producen la pérdida y emisión de estos elementos a la atmósfera, conjuntamente con Al_2O_3 , que les sirve de apoyo (Renner y Schmuckler 1991).

Las estimaciones hechas indican una pérdida entre 1 y 2 μg de platino por cada kilómetro recorrido. Más recientemente, nuevos estudios utilizando motores bajo condiciones controladas de laboratorio, dan valores de emisión de platino entre 7 y 123 ng/m^3 , que se corresponden con emisiones del orden de 9 a 124 ng/km . Además, se ha demostrado que la emisión aumenta a medida que se incrementa la velocidad de circulación y la temperatura de los gases de escape (Artelt *et al.* 2000).

La introducción en los años 80 de los convertidores catalíticos en los coches ha provocado un aumento constante de las concentraciones ambientales de platino, rodio y paladio. Aparte de los beneficios indiscutibles que los convertidores catalíticos tienen para el ambiente, ya que reducen los niveles de gases emitidos por los coches, el aumento de los EGP en el ambiente ha provocado una seria discusión sobre los posibles efectos adversos de estos elementos sobre la salud. Por ello, en los últimos años se han efectuado gran número de estudios encaminados a determinar los niveles ambientales de los elementos del grupo del platino y establecer de esta forma el grado de contaminación existente.

Las etapas fundamentales de un análisis cuantitativo, de trazas o de ultratrazas, se pueden resumir en: planificación, toma de muestra, tratamiento de las muestras, análisis de los elementos de interés y tratamiento de los resultados.

En el caso de la determinación de elementos traza en muestras biológicas y ambientales, junto con la homogeneización, la completa destrucción de la matriz que contiene los elementos es de la máxima importancia y a este proceso se le denomina mineralización.

Es importante prestar especial atención a los errores que se pueden cometer en esta etapa, pues cualquiera incidirá posteriormente en los resultados finales y normalmente no puede ser corregido.

El único método que garantiza la completa destrucción de la matriz, es la mineralización a alta presión ó HPA. En éste, las muestras se colocan en recipientes de cuarzo y se les agrega principalmente ácido nítrico. Una vez cerrado el sistema, el aumento de la presión se produce con nitrógeno, hasta una presión de 100 bar. Esto permite que la temperatura sea llevada hasta los 300 °C, con lo que la capacidad

oxidante del ácido nítrico alcanza su valor máximo.

Es un método fiable, sencillo, relativamente rápido (5 horas) y si se siguen las instrucciones y cuidados en cuanto a cantidad de muestra y de ácidos utilizados, también es un proceso seguro, si bien, debido al empleo de alta presión se recomienda que el aparato esté ubicado en un lugar seguro y resguardado.

Este es el método de mineralización preferido para el tratamiento de muestras para el análisis de elementos del grupo del platino, como lo demuestran las múltiples referencias al mismo que se encuentran en la literatura. (Messerschmidt *et al.* 1992, Alt *et al.* 1993, Schmeling y Klockow 1997, Kümmerer *et al.* 1999, Palacios *et al.* 2000, Sures *et al.* 2001, Zimmermann *et al.* 2001).

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar una metodología de mineralización que permitiera el análisis voltamperométrico de trazas y ultratrazas de platino, rodio y paladio; los dos primeros de forma simultánea y el paladio aparte.

MATERIALES Y MÉTODOS

A partir de disoluciones patrón de platino, rodio y paladio de 1000 mg/L Merck calidad ICP, se preparó en un matraz de 5 mL una disolución mixta de platino y rodio de 1000 ng/L y 100 ng/L, respectivamente, y en un segundo matraz de 10 mL otra disolución de 100 µg/L de paladio. El pH se ajusta utilizando un potenciómetro a pH 1 con HCl suprapuro.

Toda el agua utilizada para la preparación de disoluciones y electrolitos soporte es de calidad ultrapura, obtenida de un sistema de purificación Milli-Q (18 MΩ*cm). El H₂SO₄ al 98 % (p/p), el HClO₄ al 95 % (p/p) y el HCl al 35% (p/p) son calidad Merck Suprapur. El HNO₃ se obtiene de un subdestilador de cuarzo a partir del reactivo al 69.5 % (p/p) calidad P.A. de la casa Scharlau.

La mineralización de las muestras se hizo utilizando un procedimiento a alta presión en un HPA (high pressure asher) de la casa Kürner, con recipientes de cuarzo de 30 mL. También se ha utilizado una placa calefactora para la eliminación del exceso de ácidos.

Para los estudios de recuperación de los elementos de interés se utilizó como muestra un material procedente del Banco de Muestras de la República Federal de Alemania, consistente en agujas de pino liofilizadas y tamizadas.

Las muestras estudiadas están constituidas por material particulado en suspensión (partículas tota-

les) recolectado sobre un filtro de fibra de vidrio durante 24 horas, con un flujo de 1 m³/hora.

La determinación de la masa de partículas recolectadas se lleva a cabo por el método de la atenuación beta.

Para la mineralización, se estudiaron diferentes mezclas de ácidos y programas de temperatura en el HPA, así como diferentes metodologías para la eliminación del exceso de ácido nítrico una vez concluida la mineralización.

Las determinaciones analíticas se hicieron utilizando los siguientes equipos:

- En una primera etapa, se usó un polarógrafo BAS 100BW acoplado a un sistema de electrodos EG&G 303 A que consiste de un electrodo de gota suspendida de mercurio como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y un electrodo auxiliar de carbón vitrificado. El área de la gota de mercurio utilizada es $3.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.
- Posteriormente, debido a una redistribución en el laboratorio, se cambió un polarógrafo EG&G modelo 384-B acoplado a un sistema de electrodos también EG&G, modelo 303-A, que consiste de un electrodo de gota suspendida de mercurio como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y un electrodo auxiliar de carbón vitrificado. El área de la gota de mercurio utilizada es $3.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 5100-PC

Las condiciones experimentales y voltamétricas utilizadas se describen en el **cuadro I**.

Para verificar la validez del método de mineralización utilizado se efectuaron varios estudios de recuperación de los elementos de interés.

Los estudios se realizaron con una muestra del Banco de Muestras de la República Federal de Alemania, consistente en agujas de pino liofilizadas y tamizadas, en las que se determinaron las concentraciones (en mol/L) de platino ([Pt]₁), rodio ([Rh]₁) y paladio ([Pd]₁), utilizando para ello las metodologías desarrolladas. Para asegurar el valor de las concentraciones, las determinaciones se hicieron como mínimo 7 veces.

Una vez establecidas las concentraciones, se procedió al estudio de recuperación. Ésta se hizo para cada elemento por separado. Para ello se hicieron tres mineralizaciones de la muestra, y se agregaron en cada tubo de cuarzo del HPA cantidades molares conocidas de platino (n_{Pt}), rodio (n_{Rh}) o paladio (n_{Pd}).

Una vez concluidas las mineralizaciones, se determinaron las concentraciones molares de los tres

CUADRO I. CONDICIONES VOLTAMPEROMÉTRICAS ÓPTIMAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PLATINO, RODIO Y PALADIO

| Electrolito soporte | Platino y Rodio 0.63 mol/L [H ₂ SO ₄], 0.24 mol/L [HCl], 4.0x10 ⁻³ mol/L [H ₂ NNH ₂], 2.0x10 ⁻³ mol/L [HCOH] | Paladio tampón acetato 0.1 mol/L, con un pH de 3.6 y conteniendo 0.10 mmol/L de dimetilgloxima |
|----------------------------|---|---|
| Método | DPS (1) | SWV (2) |
| E1 _{preadsorción} | 0,00 V | -0,30 V |
| t1 _{preadsorción} | 90 s | 0-600 s |
| E2 _{preadsorción} | -0,75 V | - |
| t2 _{preadsorción} | 120 s | - |
| t _{reposo} | 5 s | 5 s |
| ΔE | -50 mV | -75 mV |
| t _{entre pulsos} | 0,4 s | - |
| Incremento | 5 mV | 10 mV |
| Velocidad | 20 mV/s | 500 mV/s |
| Frecuencia | - | 50 Hz |

(1): redisolución con pulso diferencial

(2): voltametría de onda cuadrada

metales ([Pt]₂, [Rh]₂ y [Pd]₂). Las nuevas concentraciones encontradas corresponden a los contenidos originales de metales en las muestras más las cantidades conocidas que fueron agregadas antes de la mineralización:

$$[Pt]_2 = \frac{([Pt]_1 * V) + n_{Pt}}{V} \quad [Rh]_2 = \frac{([Rh]_1 * V) + n_{Rh}}{V}$$

$$[Pd]_2 = \frac{([Pd]_1 * V) + n_{Pd}}{V}$$

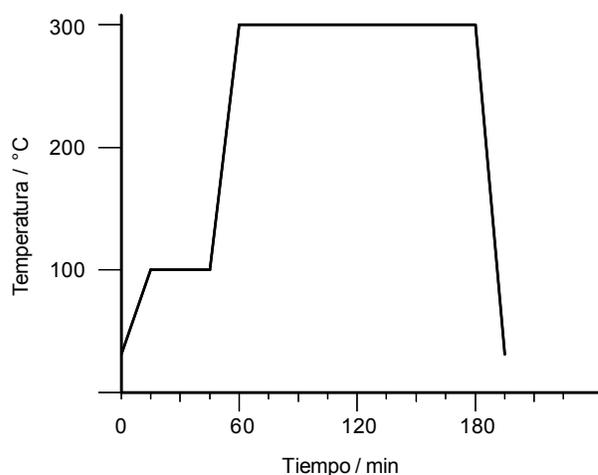
El porcentaje de recuperación se calcula al relacionar el valor de concentración obtenido experimentalmente en la segunda experiencia, con la suma de la concentración obtenida en la primera experiencia más la cantidad agregada antes de la mineralización.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Luego de optimizar todos los parámetros involucrados en la mineralización, el procedimiento seguido utilizando un HPA se inicia con la colocación, en cada uno de los tubos de cuarzo, de una muestra de material particulado ó 0.2 gramos de muestra biológica (agujas de pino). Después se agregaron en cada tubo 2 mL de HNO₃, 0.1 mL de HClO₄ y 0.5 mL de HCl y se aplicó el programa de temperatura mostrado en la **figura 1**.

Una vez concluido el programa de temperatura, los tubos con las muestras se abren, se colocan sobre una placa calefactora en un bloque de aluminio y se agregan 2 mL de HCl a cada tubo. Se calentó lentamente hasta la total desaparición de los vapores

de óxido nítrico, lo que se comprobó agregando porciones de 100 μL de HCl. Una vez concluida la eliminación del exceso de ácido nítrico, se agregó un exceso de 100 μL de HCl en cada tubo, para asegurar la formación de los compuestos de cloro de los



| Temperatura (°C) | Tiempo (min) | Temperatura (°C) |
|------------------|--------------|------------------|
| T.A. | 15 | 100 |
| 100 | 30 | 100 |
| 100 | 15 | 320 |
| 320 | 120 | 320 |
| 320 | 15 | T.A. |

T.A.: temperatura ambiente

Fig. 1. Programa de temperatura utilizado en el HPA para la mineralización de las muestras

metales del grupo del platino. Los tubos se dejaron enfriar y se le agregaron a cada uno 2 mL de agua ultrapura, se introdujeron en un baño de ultrasonido durante 5 minutos y se trasvasaron a matraces aforados de 10 mL, que fueron centrifugados para eliminar los residuos de filtro que permanecían en suspensión.

Los resultados de los estudios de recuperación efectuados se muestran en los cuadros II y III (2 niveles de concentración de platino), IV (rodio) y V (paladio).

CUADRO II. ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE PLATINO DESPUÉS DE LA MINERALIZACIÓN

| [Pt] ₁ (ng/L) | [Pt] ₂ esperado (ng/L) | [Pt] ₂ encontrado (ng/L) | % recuperación |
|-----------------------------|---|---|-------------------|
| 5.28 | 15.28 | 16.64 | 108.9 |
| | | 16.12 | 105.5 |
| | | 16.61 | 108.7 |
| | | 14.91 | 97.6 |
| | $\bar{X} \pm D.E.$ | 16.1 ± 0.8 | 105 ± 5 |

D.E.: Desviación estándar

Como se puede observar, en todos los casos las recuperaciones son ligeramente superiores al 100 %, con desviaciones estándar dentro de los valores aceptados para las concentraciones tan bajas que se han determinado. Estos valores indican una posible pequeña contaminación cruzada, debida a fenómenos de *memoria* de los equipos utilizados.

Antes de validar el método voltamperométrico usando absorción atómica, se procedió a establecer los límites de detección y de cuantificación del método de absorción atómica, con el propósito de aclarar si la sensibilidad del método era el adecua-

CUADRO III. ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE PLATINO TRAS LA MINERALIZACIÓN

| [Pt] ₁ (ng/L) | [Pt] ₂ esperado (ng/L) | [Pt] ₂ encontrado (ng/L) | % recuperación |
|-----------------------------|---|---|-------------------|
| 5.28 | 7.78 | 7.75 | 99.6 |
| | | 8.14 | 104.6 |
| | | 7.68 | 98.7 |
| | | 7.97 | 102.4 |
| | $\bar{X} \pm D.E.$ | 7.88 ± 0.21 | 101 ± 3 |

D.E.: Desviación estándar

CUADRO IV. ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE RODIO TRAS LA MINERALIZACIÓN

| [Rh] ₁ (pg/L) | [Rh] ₂ esperado (pg/L) | [Rh] ₂ encontrado (pg/L) | % recuperación |
|-----------------------------|---|---|-------------------|
| <L.D. | 350 | 349 | 99.7 |
| | | 359 | 102.6 |
| | | 346 | 98.8 |
| | | 364 | 104 |
| | $\bar{X} \pm D.E.$ | 354 ± 8 | 101 ± 2 |

L.D.: Límite de detección

D.E.: Desviación estándar

do para las bajas concentraciones medidas por voltamperometría, de tal forma que pudiera ser utilizado para la validación.

Los límites de detección y de cuantificación se calcularon a partir de la recta de calibrado para platino utilizando el método de las disoluciones estándar y siguiendo el método de los límites de confianza (Miller y Miller 1999). Para ello, se interpoló en la recta de calibrado el valor de la señal de absorción en el intercepto con la ordenada presentado por la asíntota superior de los límites de confianza al 95 %, obteniéndose un valor que se considera como el límite de detección. A partir de éste y multiplicándolo por 10/3 se obtiene el límite de cuantificación. La figura 2 muestra una de las rectas de calibrado utilizadas en el cálculo de los límites.

Los resultados obtenidos para platino con absorción atómica son:

- Límite de detección: 8.9 µg/L
- Límite de cuantificación: 30 µg/L

Al comparar estos resultados con los límites de detección y de cuantificación por la técnica voltamperométrica (L.D.: 43 ng/L, L.C.: 143 ng/L), obteni-

CUADRO V. ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE PALADIO TRAS LA MINERALIZACIÓN

| [Pd] ₁ (µg/L) | [Pd] ₂ esperado (µg/L) | [Pd] ₂ encontrado (µg/L) | % recuperación |
|-----------------------------|---|---|-------------------|
| <L.D. | 1.00 | 0.988 | 98.8 |
| | | 1.13 | 113 |
| | | 1.09 | 109 |
| | | 0.992 | 99.2 |
| | $\bar{X} \pm D.E.$ | 1.05 ± 0.07 | 105 ± 7 |

L.D.: Límite de detección

D.E.: Desviación estándar

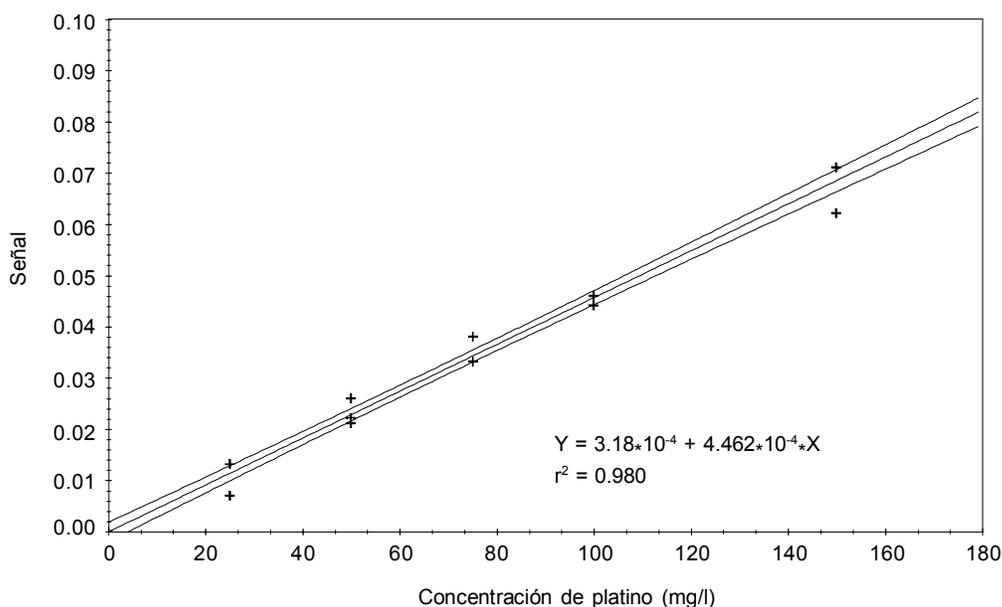


Fig. 2. Recta de calibrado usada para el establecimiento de los límites de detección y de cuantificación para la determinación de platino, por el método de los límites de confianza

dos de forma similar y ya informados en otra publicación (León 2005), se comprueba que en absorción atómica los límites son aproximadamente 210 veces superiores.

Esto implica que la técnica de absorción atómica no puede ser utilizada como método de comparación para la validación de los resultados obtenidos por voltamperometría, por lo que no se hicieron posteriores estudios con esta técnica.

Como consecuencia del estudio realizado se puede concluir, con respecto al método de mineralización propuesto, que garantiza la completa destrucción de la materia orgánica presente en las muestras, permitiendo el posterior análisis voltamperométrico de platino y rodio (análisis simultáneo) y paladio. El método tiene porcentajes de recuperación que garantizan que no se pierden elementos ni se contaminan las muestras.

Sin embargo, es un procedimiento largo (mínimo 8 horas) y laborioso, con un consumo de ácidos suprapuros por cada muestra mineralizada (2 mL HNO_3 , 0.5 mL H_2SO_4 , 0.1 mL HClO_4 , mínimo 4 mL HCl) bastante elevado. Una de las principales limitaciones de la investigación es que no existen materiales de referencia certificados de naturaleza biológica o ambiental, lo que implica que en este momento no es posible determinar la exactitud de los procedimientos establecidos. Esto se suma al hecho de que la espectrofotometría de absorción atómica no es de utilidad para la determinación de ultratrazas

de los elementos del grupo del platino debido a los altos límites de detección y de cuantificación que posee esta técnica. En todo caso, los estudios de recuperación demuestran que no se pierde analito ni se contaminan las muestras durante el paso de mineralización; así mismo aseguran que el método de mineralización estudiado permite el análisis voltamperométrico de muestras ambientales.

REFERENCIAS

- Alt F., Bambauer A., Hoppstock K., Mergler B. y Tölg G. (1993). Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 693-696.
- Artelt S., Levsen K., König H. y Rosner G. (2000). Engine test bench experiments to determine platinum emission from three-way catalytic converters. En: *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions* (F. Zereini y F. Alt, Ed.). Springer, Berlín, pp. 33-44.
- Gebel T. (2000). Toxicology of platinum, palladium, rhodium, and their compounds. En: *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions* (F. Zereini y F. Alt, Ed.). Springer, Berlín, pp. 245-255.
- Kaiser T., Schwarz W. y Frost M. (1989) *Einträge von Stoffen in Böden—eine Abschätzung des Gefährdungspotentials*. Logos Verlag, Berlín, pp. 8-9, 14.
- Kümmerer K., Helmers E., Hubner P., Mascart G., Milandri

- M., Teinthal F. y Zwakenberg M. (1999). European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources, *Sci. Total Environ.* 225, pp. 155-165.
- Laschka D. y Nachtwey M. (2000). Traffic-borne platinum pollution in municipal sewage treatment plants. En: *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions* (F. Zereini y F. Alt, Ed.). Springer, Berlín, pp. 25-32.
- León C. (2005) Determinación simultánea de ultratrazas de platino y rodio por voltamperometría con preconcentración adsorptiva y catálisis. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 23, 139-163.
- Messerschmidt J., Alt F., Tölg G., Angerer J. y Schaller K., (1992). Adsorptive voltammetric procedure for the determination of platinum baseline levels in human body fluids. *Fresenius J. Anal. Chem.* 343, 391-394.
- Miller J.N. y Miller J.C. (1999). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Prentice Hall, Delaware, pp. 45-49, 125-127.
- Palacios M., Gómez M., Moldovan M. y Gómez B. (2000a). Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. *Microchem.* 67, 105-113.
- Palacios M. Gómez M., Moldovan M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Laserna J., Lucena P., Carola S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Lustig S., Zischka M., Wass U., Stenbom B., Luna M., Saenz J., Santamaría J. y Torrens J. (2000b). Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces, *Sci. Total Environ.* 257, 1-15.
- Renner H. y Schmuckler G. (1991). En: *Metals and Their Compounds in the Environment* (E. Merian, Ed.), VCH, Weinheim, p. 1144.
- Schmeling M. y Klockow D. (1997). Sample collection and preparation for analysis of airborne particulate matter by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 346, 121-126.
- Sures B., Zimmermann S., Messerschmidt J., Von Bohlen A. y Alt F. (2001). First report on the uptake of automobile catalyst emitted palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust, *Environ. Pollut.* 113, 341-345.
- Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 217-239.
- Zimmermann S., Menzel C., Berner Z., Eckhardt J., Stüben D., Alt F., Messerschmidt J., Taraschewski H. y Sures B. (2001). Trace analysis of platinum in biological samples: a comparison between sector field ICP-MS and adsorptive cathodic stripping voltammetry following different digestion procedures, *Anal. Chim. Acta*, 439, pp. 203-209.