

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Dernière mise à jour : 07/06/2005

RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : annick.pichard@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - G. HEUZE - J.P. LEFEVRE - H. MAGAUD - A. MORIN -
N. HOUEIX -

DOCUMENTATION

C. GILLET

Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette fiche, les lecteurs sont invités à se référer à la méthodologie de renseignements.

Cette fiche a été examinée et discutée avec le Docteur Alain Baert, Benoît Hervé Bazin et le Professeur Jean-Marie Haguenoer.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

SOMMAIRE

1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	6
1.3 Utilisations	6
1.4 Principales sources d'exposition	7
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	9
2.1 Paramètres physico-chimiques	9
2.2 Comportement	12
2.3 Persistance	12
2.3.1 Dégradation abiotique	12
2.3.2 Biodégradation	12
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	12
2.4.1 Organismes aquatiques	12
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	12
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	13
3.1 Devenir dans l'organisme	13
3.2 Toxicologie aiguë	14
3.3 Toxicologie chronique	16
3.3.1 Effets systémiques	16
3.3.2 Effets cancérogènes	20
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	20
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	21
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	21

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	21
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	21
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	22
4.1.1 Organismes aquatiques	22
4.1.2 Organismes terrestres	23
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	23
4.2.1 Organismes aquatiques	23
4.2.2 Organismes terrestres	23
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	23
5.1 Étiquetage - Milieu de travail	23
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	24
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	25
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	25
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	25
5.4.2 Qualité de l'air	25
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	25
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	26
Propositions de l'INERIS	26
5.5.1 Compartiment aquatique	26
5.5.2 Compartiment sédimentaire et terrestre	26
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	26
6.1 Familles de substances	26
6.2 Principes généraux	26
6.2.1 Eau	26
6.2.2 Air	28
6.2.3 Sols	29
6.3 Principales méthodes	30
6.3.1 Présentation des méthodes	30
6.3.2 Autres méthodes	33

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

6.3.3 Tableau de synthèse	33
7. BIBLIOGRAPHIE	33

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique ^(*)
PLATINE métal Pt	7440-06-4	231-116-1	Platinum	solide cristallisé
CHLORURE DE PLATINE (II) PtCl ₂	10025-65-7	233-034-1	Dichlorure de platine Platinous chloride	solide cristallisé
CHLORURE DE PLATINE (IV) PtCl ₄	13454-96-1	236-645-1	Tétrachlorure de platine Platinum tetrachloride	solide cristallisé
OXYDE DE PLATINE (II) PtO	12035-82-4	234-831-7	Platinous oxide	solide cristallisé
OXYDE DE PLATINE (IV) PtO ₂	1314-15-4	215-223-0	Dioxyde de platine Platinic oxide Platinum dioxide	solide pulvérulent
ACIDE CHLOROPLATINIQUE (IV) H ₂ [PtCl ₆]	16941-12-1	241-010-7	Acide hexachloroplatinique	solide cristallisé délicuescent
HEXACHLOROPLATINATE DE POTASSIUM (IV) K ₂ [PtCl ₆]	16921-30-5	240-979-3	Potassium chloroplatinate Platinic potassium chloride	solide cristallisé ou pulvérulent
TETRACHLOROPLATINATE	10025-99-7	233-050-9	Platinum potassium chloride	solide cristallisé

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

DE POTASSIUM (II) $K_2[PtCl_4]$			Potassium platinumchloride	
TETRACHLOROPLATINATE D'AMMONIUM (II) $(NH_4)_2[PtCl_4]$	13820-41-2	237-499-1	Ammonium platinumous chloride Ammonium chloroplatinite	solide cristallisé
HEXACHLOROPLATINATE D'AMMONIUM (VI) $(NH_4)_2 PtCl_6]$	16919-58-7	240-973-0	Ammonium platinumic chloride Ammonium chloroplatinate	solide cristallisé ou pulvérulent
CIS-DIAMMINNE DICHLOROPLATINE (II) $[PtCl_2](NH_3)_2$	15663-27-1	239-733-8	Cisplatine Cis-diamminedichloroplatinum (II) Cis-platinum	solide cristallisé

(*) dans les conditions ambiantes habituelle

1.2 Principes de production

L'Afrique du Sud et la Russie fournissent respectivement 69 % et 24 % du platine.

Le platine à l'état natif est principalement obtenu par dragage et, dans les régions les moins développées, en petites quantités, par des techniques manuelles.

A l'état combiné, le minerai, contenant également des sulfures de cuivre et de nickel, est extrait par des techniques minières et enrichi par flottation. La séparation du platine métal implique deux étapes principales :

- traitement du minerai par broyage et flottation pour extraire un concentrat de métaux précieux,
- séparation et purification des métaux du groupe platine (platine, palladium, rhodium) ; ces procédés requièrent la mise en œuvre de techniques complexes de cristallisation et d'extraction liquide-liquide souvent combinées avec des réactions redox pour modifier le niveau d'oxydation des métaux.

1.3 Utilisations

Le platine est principalement utilisé en raison de ses propriétés catalytiques exceptionnelles.

Il est utilisé pour la fabrication des pots catalytiques destinés à réduire les émissions de CO et de NO_x par catalyse des réactions de transformation des gaz d'échappement des véhicules à moteur thermique.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

En 1997, la consommation mondiale de platine destinée à cette application était de 64 tonnes dont 16 en Europe.

Sa résistance particulière à la corrosion chimique, son point de fusion élevé, sa forte résistance mécanique et sa bonne ductilité lui confèrent un rôle important dans la fabrication d'appareils pour le laboratoire ou l'industrie, de couples thermo-électriques, de thermomètres à résistance, de récipients résistant à l'acide, d'électrodes.

Il est utilisé comme catalyseur d'oxydation dans la fabrication de l'acide acétique, de l'acide nitrique à partir de l'ammoniac, de l'acide sulfurique.

Il est également employé en galvanoplastie, en prothèse dentaire et en joaillerie.

Les chlorures de platine sont utilisés comme catalyseurs.

Le dioxyde de platine est utilisé comme catalyseur d'hydrogénation, après réduction sous courant d'hydrogène.

L'acide chloroplatinique est le composé le plus important commercialement, il est employé dans la production de la plupart des autres composés du platine. Il est également utilisé dans le platinage des métaux, comme catalyseur dans la fabrication de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et de diverses substances organiques. On l'emploie d'autre part en photographie, pour faire des encres indélébiles, dans la gravure artistique sur zinc, pour la fabrication de miroirs au platine et dans la décoration de céramiques.

L'hexachloroplatinate d'ammonium est utilisé dans les procédés de séparation du platine, dans le platinage des métaux et dans la fabrication de la mousse de platine.

L'hexachloroplatinate de potassium est utilisé en photographie.

Le tétrachloroplatinate d'ammonium et le tétrachloroplatinate de potassium sont également utilisés en photographie. Avec l'oxalate de fer, ils peuvent être employés dans la fabrication de papiers sensibilisants. Le tétrachloroplatinate de potassium est d'autre part utilisé pour la synthèse de la plupart des composés bivalents du platine.

Le cis-diammine dichloroplatine est utilisé en médecine pour ses propriétés cytostatiques (traitement des tumeurs cancéreuses).

1.4 Principales sources d'exposition

Le platine est présent naturellement dans l'environnement : de 1 à 5 µg/kg dans la croûte terrestre (OMS IPCS, 1991) où il se trouve sous forme métallique ou combiné à certains minéraux, principalement la sperrylite Pt As₂, la coopérite (Pt, Pd)S, et la braggite (Pt, Pd, Ni)S dont les teneurs respectives sont 52 à 57 %, 80 à 86 % et 58 à 60 % (Kirk-Othmer, 1982). On le trouve également combiné aux sulfures de cuivre et de nickel.

Les sources anthropiques sont essentiellement les catalyseurs.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Parmi les catalyseurs industriels, seulement ceux utilisés pour l'oxydation de l'ammoniac libèrent des quantités notables de platine.

Les pots catalytiques utilisés dans l'automobile constituent des sources mobiles d'émission de platine. On attribue l'émission de particules de platine à l'abrasion mécanique due aux vibrations des véhicules. D'autres hypothèses sont la vaporisation d'oxydes de platine suivie d'une réduction métallique ou le dépôt sur des particules d'alumine. Le platine est ainsi libéré dans l'atmosphère, en grande partie sous forme particulaire (plus de 95 %). La taille des particules est dispersée entre 0,4 et 65 µm.

Les anciens catalyseurs type "pellet" libèrent entre 0,8 et 1,9 µg/km parcouru, environ 10 % de ce platine est soluble. Les catalyseurs de nouvelle génération de type monolithique émettent de 100 à 1 000 fois moins de platine (OMS IPCS, 1991).

Dans des régions fortement industrialisées, des quantités élevées de platine peuvent être trouvées dans les sédiments de rivière.

Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	< 2 pg/m ³ (1)
Eau	
Eau de surface	
eau douce	≅0 (2)
eau de mer	< 0,3 ng/L (2)
Sols	Non disponible
Sédiments	
Sédiments marins	< 20 µg/kg (2)

(1) Sur la base de données allemandes relatives aux régions rurales, rapportées par OMS IPCS (1991).

(2) Sur la base de données fournies par OMS IPCS (1991).

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	Non concerné		
Seuil olfactif (ppm)	Non concerné		
Masse molaire (g/mol)			
Pt	195,08 ₍₁₎	195-195,09	HSDB (2001), OMS IPCS (1991), Lide (2002), Merck (1996), Ullmann (1992)
PtCl ₂	266		OMS IPCS (1991), Lide (2002)
PtCl ₄	336,9		OMS IPCS (1991), Lide (2002)
PtO	211,1		OMS IPCS (1991), Lide (2002)
PtO ₂	227,1		Lide (2002)
H ₂ [PtCl ₆]. 6 H ₂ O	517,9		OMS IPCS (1991), Lide (2002)
K ₂ [PtCl ₆]	486,0		OMS IPCS (1991)
K ₂ [PtCl ₄]	415,3		OMS IPCS (1991)
(NH ₄) ₂ [PtCl ₄]	373		OMS IPCS (1991)
(NH ₄) ₂ PtCl ₆	443,9		OMS IPCS (1991)
cis-[PtCl ₂](NH ₃) ₂	300,1		OMS IPCS (1991)

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Point d'ébullition (°C) (à pression normale) Pt	3 827 ⁽¹⁾	3 825-4 300	Guide de la chimie (1999), HSDB (2001), OMS IPCS (1991), Lide (2002), Merck (1996), Ullmann (1992)
Pression de vapeur (Pa)	Non concerné		
Densité	Non concerné		
-vapeur	Non concerné		
-solide Pt	21,45		Guide de la chimie (1999), HSDB (2001), OMS IPCS (1991), Kirk-Othmer (1982), Merck (1996), Ullmann (1992)
PtCl ₂	6,0		OMS IPCS (1991), Lide (2002)
PtCl ₄	4,3		OMS IPCS (1991), Lide (2002)
PtO	14,5 ⁽²⁾	14,1 - 14,9	OMS IPCS (1991), Lide (2002)
PtO ₂	11,0 ⁽²⁾	10,2 - 11,8	OMS IPCS (1991), Lide (2002)
H ₂ [PtCl ₆] · 6 H ₂ O	2,43		OMS IPCS (1991), Lide (2002)
K ₂ [Pt Cl ₆]	3,5		OMS IPCS (1991)
(NH ₄) ₂ [Pt Cl ₆]	3,06		OMS IPCS (1991)
Tension superficielle (N/m)	Non concerné		
Viscosité dynamique (Pa.s)	Non concerné		
Solubilité dans l'eau (mg/L)			
Pt	insoluble		
PtCl ₂	insoluble		

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

PtCl ₄	5,87.10 ⁵ à 25 °C		HSDB (2001)
	1,42.10 ⁶ à 25 °C		Lide (2002)
PtO	insoluble		
PtO ₂	insoluble		
H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	1,40.10 ⁶ à 18 °C		Lide (2002)
K ₂ [PtCl ₆]	7,7.10 ³ à 20 °C		Lide (2002)
K ₂ [PtCl ₄]	non disponible		
(NH ₄) ₂ [Pt Cl ₄]	7.10 ³ à 15 °C		HSDB (2001)
(NH ₄) ₂ [PtCl ₆]	5.10 ³ à 20 °C		Lide (2002)
cis-[PtCl ₂](NH ₃) ₂	2,53.10 ³ à 25 °C		HSDB (2001), Lide (2002)
log Kow	Non concerné		
Koc (L/kg)	Non concerné		
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)	Non disponible		
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	Non disponible		
Constante de Henry (Pa.m³/mol)	Non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'air (cm²/s)	Non concerné		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm²/s)	Non concerné		
Coefficient de diffusion à	Non concerné		

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

travers le PEHD (m ² /j)			
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	Non disponible		

(1) Valeur la plus fréquemment citée.

(2) Moyenne arithmétique de deux valeurs

2.2 Comportement

Aucune donnée sur le comportement du platine inorganique n'est documentée dans la littérature. Les données sur le comportement de ses composés organiques n'ont pas été recherchées.

2.3 Persistance

Non documenté.

2.3.1 Dégradation abiotique

Aucune donnée sur la dégradation abiotique du platine et de ses composés inorganique n'est documentée dans la littérature.

2.3.2 Biodégradation

Aucune donnée sur la biodégradation des composés organiques du platine n'a été recherchée.

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

2.4.1 Organismes aquatiques

Organismes	Espèces	Substance	BCF	Références
Organismes benthiques	<i>Lumbriculus variegatus</i>	Chlorure de platine	95 ⁽¹⁾	Veltz <i>et al.</i> , 1996
Poissons	<i>Brachydanio rerio</i>	Chlorure de platine	225 (poids frais) ⁽²⁾	Jouhaud <i>et al.</i> , 1999

(1) mesure faite sur organisme entier.

(2) mesure faite sur tissu intestinal.

Il n'existe pas de résultats d'accumulation sur organismes entiers. Le BCF de 225 peut être pris comme une valeur maximale.

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Aucun résultat d'essai valide n'a pu être trouvé dans la littérature.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

De nombreuses informations et données toxicologiques proviennent des monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (OMS IPCS, 1991 ; OMS, 2000). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

Le cisplatine (cis-diamine dichloroplatine (II)) est un sel de platine utilisé pour ses propriétés pharmacologiques comme médicament anticancéreux, les effets toxicologiques de ce sel ne seront pas rapportés ici. Cependant, certaines informations pourront être fournies afin de mieux comprendre les effets des autres sels de platine.

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Il existe très peu de données concernant le devenir dans l'organisme du platine chez l'homme.

L'équipe de Merget *et al.*, (2002) a étudié la possible relation entre la concentration de platine dans le sérum, l'exposition aux sels de platine et la sensibilisation aux sels de platine chez des salariés. Des tests cutanés et des dosages de platine dans le sérum ont été réalisés chez 6 salariés et chez des sujets témoins non exposés aux sels de platine. Des tests cutanés s'avérant négatifs au début de l'étude se sont avérés positifs au cours de l'étude chez 3 salariés sur 6. La concentration de platine mesurée dans le sérum est élevée seulement chez un des trois salariés présentant un test cutané positif, mais cette concentration élevée n'est pas retrouvée pour chaque mesure. Des concentrations élevées de platine dans le sérum ont été mesurées chez des individus faiblement ou non exposés aux sels de platine portant un alliage dentaire. Cette étude réalisée chez peu d'individus n'a pas mis en évidence de relation entre la concentration de platine dans le sérum des individus et l'effet sensibilisant induit par les sels de platine.

Le platine est excrété dans les urines. Dans l'étude de Schierl *et al.*, (1998), la concentration de platine dans les urines a été mesurée 2 à 6 fois pendant 6 mois le matin et en fin de journée chez 34 salariés travaillant dans une industrie utilisant le platine. De plus, deux volontaires sains de sexe masculin ont été exposés pendant 4 heures par voie pulmonaire à de la poussière de platine à un poste de travail typique d'une raffinerie de platine. Chez les salariés, la concentration de platine dans les urines mesurée après le travail est supérieure à 6,270 µg/g de créatinine ce qui correspond à 1 000 fois la concentration médiane de platine présent dans les urines de personnes non exposées. La concentration de platine dans les urines est maximale dix heures après l'exposition par voie pulmonaire aux poussières de platine. Cette étude a montré une corrélation directe entre la concentration d'exposition au platine et la concentration de ce composé mesurée dans les urines. Une autre étude de Schierl (Schierl *et al.*, 2001) dans laquelle un examen d'échantillons de salive et d'urine a été réalisé chez 50 individus portant un alliage dentaire contenant du platine et de l'or et chez

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

des individus témoins ne portant pas d'alliage dentaire a mis en évidence que la concentration de platine dans les urines et dans la salive était significativement supérieure chez les individus portant un alliage dentaire.

Études chez l'animal

Des études réalisées avec des composés radio-marqués au platine 191 (chlorure de platine (IV), oxyde de platine, sulfate de platine et platine métal) chez le rat lors d'expositions par inhalation ont montré qu'il n'y avait pas de différence de clairance pulmonaire entre les différents composés. Une élimination rapide est observée pendant les 24 premières heures puis une phase plus lente lui fait suite (Moore *et al.*, 1975c). Cette clairance pulmonaire correspond en fait à une élimination par remontée œsophagique puis une excrétion dans les fèces, l'élimination rénale est alors très faible.

Les organes cibles du platine sont les reins, la rate et les testicules. De plus, il a été montré que ce composé pouvait se stocker dans les os (Moore *et al.*, 1975 a et b ; Sato *et al.*, 2001 ; Holbrook, 1977 ; Artelt *et al.*, 1998 ; Artelt *et al.*, 1999 ; Misawa *et al.*, 2000).

Plus de 90 % du platine biodisponible sont liés aux protéines dans les différents tissus et liquides corporels, le reste est présent sous la forme de composants de faible poids moléculaire, le plus souvent sous la forme de complexes ioniques (Artelt *et al.*, 1999).

L'élimination se fait essentiellement dans les fécès (Artelt *et al.*, 1998). Contrairement aux sels simples de platine, les sels complexes de diamines comme le cisplatine sont éliminés principalement par voie urinaire (Hoeschele et Van Camp, 1972 ; Lange *et al.*, 1972 ; Litterst *et al.*, 1976a et b ; Cvitkovic *et al.*, 1977).

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Le seul cas d'intoxication aiguë aux sels de platine présent dans la presse médicale est celui d'une intoxication, après une ingestion accidentelle de papier contenant 8 g de chloroplatinate de potassium chez un enfant âgé de 2 mois. Une heure à heure et demie après l'ingestion, l'enfant a été admis à l'hôpital. Il souffrait de douleurs abdominales et présentait des vomissements, une baisse de la température corporelle, une respiration superficielle ainsi que des pupilles dilatées. Cinq heures après l'ingestion du poison, l'enfant décéda d'une syncope cardiaque (Hardman et Wright, 1896). Cette publication est une communication très courte datant de 1896, les résultats sont donc à prendre avec précaution.

Études chez l'animal

La toxicité aiguë du platine dépend de la forme chimique du composé. Les DL₅₀, établies chez le rat par voie orale sont présentées dans le tableau ci-après.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Composés	DL ₅₀ (mg/kg)	Sexe	Auteurs
Oxyde de platine (IV)	> 8 000	m	Holbrook, 1976 a,b
Chlorure de platine (II)	> 2 000	m	Holbrook, 1976 a,b
Chlorure de platine (II)	3 423	m	Roshchin <i>et al.</i> , 1984
Chlorure de platine (IV)	240	m	Holbrook, 1976 a,b
Chlorure de platine (IV)	276	m/f	Roshchin <i>et al.</i> , 1984
Sulfate de platine (IV)	1 010	m	Holbrook, 1976 a,b
Hexachloroplatinate (IV) d'ammonium	195	m/f	Roshchin <i>et al.</i> , 1984
Hexachloroplatinate (IV) d'ammonium	200	m/f	Johnson (1978a)
Tétrachloroplatinate (II) d'ammonium	212	m	Degussa (1989a)
Tétrachloroplatinate (II) d'ammonium	125	f	Degussa (1989a)
Hexa chloroplatinate de sodium (IV)	25-50	m/f	Johnson (1978b)
Hexa hydroplatinate de sodium (IV)	500-2 000	m/f	Johnson (1978c)
Tétra chloroplatinate de potassium (II)	50-200	m/f	Johnson (1981a,b)
Tétra cyanoplatinate de potassium (II)	> 2 000	m/f	Johnson (1977a)
Chlorure tétramine de platine (II)	> 15 000	m/f	Johnson (1977b)
Diamine dinitroplatine (II)	5 000	m	Degussa (1989b)
Diamine dinitroplatine (II)	> 5 110	f	Degussa (1989b)
Bis (pentane -2,4-dionato) platine(II)	> 500	m/f	Johnson (1976)
cis-diamine dichloroplatine (II) (cisplatine)	20	m/f	Johnson (1977c)
trans-diamine dichloroplatine (II)	> 5 110	m/f	Degussa (1989c)

m = mâle (rats)

f = femelle (rats)

Les composés les plus solubles sont les plus toxiques. Chez le rat, les composés peuvent être classés du plus toxique au moins toxique : le chlorure de platine (IV), le sulfate de platine (IV), le chlorure de platine (II) et l'oxyde de platine (IV).

Les signes d'empoisonnement par le tétrachloroplatinate (II) d'ammonium sont une hypokinésie, une piloérection, des diarrhées, des convulsions, une gêne respiratoire et une cyanose (Degussa, 1989a).

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Le platine est un *irritant cutané et oculaire* (Campbell et al. 1975 ; Johnson, 1978d, e, f, 1981c, 1977d, e, g ; Degussa, 1988a, b, 1989b).

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets systémiques

Études chez l'homme

Les études les plus anciennes rapportant les effets du platine sur la santé lors d'expositions professionnelles décrivent *des effets irritants* (Hunter et al., 1945 ; Karasek et Karasek, 1911 ; Roberts, 1951).

L'étude de Karasek et Karasek, (1911) réalisée dans les studios photographiques de Chicago a montré que l'exposition aux sels de platine complexes (complexes de coordinations) pendant une période non précisée induisait des irritations du nez et de la gorge (éternuements, rhinorrhée, toux). Dans l'étude de Hunter et al., 1945. ; les salariés exposés à des concentrations de platine comprises entre 0,9 et 1 700 µg/m³ présentaient des irritations des voies respiratoires pouvant entraîner une cyanose. Enfin, l'étude de Roberts, 1951 réalisée chez 21 salariés travaillant dans une raffinerie de platine des Etats Unis et ayant été exposés pendant 5 ans à du platine, a mis en évidence que tous les salariés présentaient des symptômes liés au platine. Ces symptômes ne sont pas bien définis dans l'étude et sont regroupés sous le nom de 'platinosis' par l'auteur. Selon la classification de Roberts, 40 % des salariés atteints, présentaient des symptômes atypiques alors que 60 % des salariés présentaient des symptômes bien définis (symptômes non précisés dans l'OMS, 1991). Dans les 2 cas, les salariés souffraient d'une inflammation des conjonctives et des muqueuses de l'appareil respiratoire supérieur (Roberts, 1951).

Les symptômes observés dans l'étude de Roberts ont été rapportés dans d'autres études plus récentes (Bolm-Audorff et al, 1992 ; Schultze-Werninghaus et al., 1978 ; Linnett, 1987 ; Hughes, 1980) et ont été mieux définis. Ils correspondent aux symptômes typiques de la *sensibilisation* aux sels de platine (Roshchin et al., 1979, Health and safety executive, 1983 ; Brooks et al., 1990). Il s'agit d'un tableau clinique comprenant un écoulement oculaire et nasal, une oppression de la poitrine, des symptômes asthmatiformes, une toux, des lésions érythémateuses et eczématiformes de la peau et une inflammation des muqueuses (Hughes, 1980 ; Biagini et al., 1985, 1986 ; Merget et al., 1988 ; Schultze-Werninghaus et al., 1989). Quelques études (Calverley et al., 1995 ; Venables et al., 1989) ont mis en évidence que le tabagisme pouvait accroître le risque de sensibilisation au platine. Dans l'étude de Venables et al., 1989, des tests cutanés aux sels de platine ont été réalisés tous les 3 à 6 mois chez 91 salariés travaillant dans une raffinerie de platine. La présence de symptômes respiratoires a été également notée par le service de santé de la raffinerie. Il a été constaté que la majorité des salariés fumeurs présentaient un test cutané positif aux sels de platine et que le nombre de cigarette consommé par jour était lié à la gravité des symptômes respiratoires. De même, le tabagisme a été montré comme étant directement lié à l'augmentation de

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

l'incidence de la sensibilisation aux sels de platine chez 78 salariés travaillant dans une raffinerie de platine localisée en Afrique du Sud (Calverley *et al.*, 1995).

Les irritations pulmonaires liées au platine peuvent s'accompagner d'irritations cutanées correspondant à des dermatites érythémateuses des mains et des avant-bras. Dans certains cas, une atteinte de la face et du cou ainsi qu'un urticaire sont décrits. Les effets irritants pulmonaires persistent pendant toute la journée de travail et pendant l'heure suivant l'arrêt du travail. La période de latence entre la première exposition professionnelle et l'apparition des symptômes varie entre quelques mois et 6 ans (Parrot *et al.*, 1969, Schultze-Werninghaus *et al.*, 1978 ; Ruff *et al.*, 1979 ; Biagini *et al.*, 1985) mais dans certains cas ils peuvent apparaître en quelques semaines (Roberts, 1951 ; Hughes, 1980 ; Merget *et al.*, 1988). Lorsque la sensibilisation respiratoire et cutanée sont établies, les symptômes s'aggravent tant que le salarié est exposé de manière professionnelle (Hunter *et al.*, 1945).

Les études les plus récentes ont mis en évidence une corrélation entre les niveaux d'exposition et la survenue des symptômes (Bolm-Audorff *et al.*, 1988 ; Merget *et al.*, 1988). Depuis l'adoption de valeurs limites d'exposition pour les sels de platine solubles ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour des expositions de 8 heures), une diminution de l'incidence de l'hypersensibilité aux sels de platine est observée. Une étude transversale a montré une sensibilisation cutanée chez 19 % des individus parmi les 65 salariés exposés. Dans cette étude, les niveaux d'exposition sont compris entre $0,08$ et $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans un département et inférieurs à $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les autres sites (Bolm-Audorff *et al.*, 1988). Dans une autre usine, les niveaux généralement rencontrés sont en dessous de $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dans ce cas, 20 % des salariés sont sensibilisés (Merget *et al.*, 1988). Il n'est cependant pas exclu que des expositions courtes à des concentrations élevées soient à l'origine des effets observés. En effet, dans une étude de 4 mois réalisée dans une raffinerie de platine aux États Unis, et dans laquelle une forte incidence des rhinites et d'asthme était observée, la mesure des concentrations aux postes de travail était supérieure à la limite réglementaire de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pendant 50 à 75 % du temps (Calverley *et al.*, 1995).

Les différentes études réalisées montrent bien l'effet sensibilisant des sels de platine halogénés pour des expositions à des concentrations supérieures aux limites réglementaires de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cependant, il n'est pas exclu que des réactions de sensibilisation puissent avoir lieu pour des expositions à des concentrations plus faibles de l'ordre de $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A partir des différentes études épidémiologiques, l'OMS (2000) propose un LOAEL de $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les effets sensibilisants des sels de platine en milieu professionnel et Merget et Rosner (2001) proposent de retenir comme NOEL la valeur de $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le platine métal n'est pas connu comme étant un allergène pulmonaire. Par contre, il a été montré qu'il induisait des dermatites de contact (Sheard, 1955).

Les sels halogénés du platine sont les plus sensibilisants. Les composés principalement responsables sont l'acide hexachloroplatinique et les sels chlorés du platine tel que l'hexachloroplatinate d'ammonium, le tétrachloroplatinate de potassium, l'hexachloroplatinate de potassium et le tétrachloroplatinate de sodium. Il semblerait que le

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

pouvoir allergénique soit lié au nombre d'atomes de chlore (Cleare *et al.*, 1976). Les dérivés bromés et iodés sont également des allergènes, mais avec un pouvoir moins marqué que les dérivés chlorés. Il a été montré que les dérivés non halogénés des sels de platine n'étaient pas sensibilisants, très certainement parce qu'ils n'interagissent pas directement avec les protéines et ne se présentent donc pas comme un antigène complet. Les rares cas de réactions anaphylactiques induites par l'injection intraveineuse de fortes doses de cisplatine (Khan *et al.*, 1975 ; Von Hoff *et al.*, 1979) sont très probablement liées à la présence d'impuretés contenant des sels halogénés de platine (Pepys, 1983). Enfin, il a été démontré que des réactions croisées avec les autres métaux du groupe du platine (iridium, rhodium ou palladium) ne sont observées que chez certains individus (Santucci *et al.*, 2000).

Les symptômes cutanés sont souvent la première manifestation de la sensibilisation aux sels de platine (Hughes, 1980).

Si les symptômes diminuent avec l'arrêt de l'exposition professionnelle, il a été montré que la réversibilité n'était pas complète lorsqu'il s'agit d'expositions professionnelles longues (Schultze-Werninghaus *et al.*, 1989 ; Biagini *et al.*, 1985). Les individus présentaient une réponse positive au test d'injection cutanée même 4 ans après l'arrêt de l'exposition professionnelle.

Le mécanisme de l'allergie aux sels de platine est une réaction de type I médiée par les IgE (Weissman et Lewis, 2000). Il a été montré que le sel de platine (II) réagit avec les sulfures des six groupes méthionine de l'albumine sérique humaine et que la méthionine 123 est le premier site de liaison (Grootveld, 1985).

Compte tenu de la présence d'articles relatant les effets du cisplatine sur le système nerveux (Gregg *et al.*, 1992 ; Screnci *et al.*, 2000) et sur les reins dans le milieu médical, il est important de noter, malgré l'absence de publication, que le platine pourrait induire des troubles neurotoxiques et néphrotoxiques.

Très peu d'auteurs ont cherché à identifier les effets des sels de platine liés **aux expositions environnementales**. La présence d'effets immunologiques chez l'homme lors d'expositions environnementales a été recherchée par Cleare (1977). L'étude a été réalisée chez des individus connus pour être sensibilisés aux sels de platine. Chez ces individus, l'inoculât intra-dermique d'extraits de particules diesel contenant plus de 5 µg/mL de platine total pour la concentration la plus élevée n'entraîne pas de réaction allergique. Un autre auteur a cherché à identifier s'il existait une différence de sensibilisation aux sels de platine entre les populations exposées professionnellement et les populations de zone urbaine exposées via l'environnement (Santucci *et al.*, 2000). Il apparaît que, si des réactions positives aux tests par patch ou par inoculât intra-dermique sont retrouvées lors d'expositions à des concentrations élevées aux sels de platine chez les salariés, ceci n'est pas observé chez les populations exposées via l'environnement, même si la présence de platine observée dans l'environnement et dans les sols témoigne d'une exposition moyenne similaire à celle retrouvée dans les industries utilisant du platine.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Études chez l'animal

Les effets observés chez l'homme sont retrouvés chez l'animal.

- Les sels de platine chlorés sont des *sensibilisants cutanés* chez le lapin, le cobaye et la souris lors d'administration **sous cutanée ou intraveineuse** de sulfate de platine 3 fois par semaine pendant 4 semaines à des concentrations de 0,05 à 0,3 mg/kg en présence ou non de chlorure d'ammonium (Kolpakova et Kolpakov, 1983, Taubler, 1977, Murdoch et Pepys, 1985). Une réaction croisée est retrouvée pour certains sels complexes tels que le tétrachloroplatinate d'ammonium et l'hexachloroplatinate d'ammonium (Murdoch et Pepys, 1985).
- Lors d'exposition **par inhalation en « nose-only »** à 200 ou à 2 000 µg/m³, 4 heures par jour, 2 fois par semaine pendant 12 semaines à l'hexachloroplatinate de sodium chez le singe, les animaux exposés à la plus faible dose présentent un grand déficit pulmonaire 2 semaines après l'arrêt du traitement et les paramètres pulmonaires sont modifiés. Aucune hypersensibilité cutanée n'est rapportée. Les singes exposés à 2 000 µg/m³ ne présentent aucun changement par rapport aux animaux contrôles. Les mécanismes d'action de l'hexachloroplatinate de sodium n'ont pas été mis en évidence (Biagini *et al.*, 1983).
- Chez le singe, lors de l'exposition **par inhalation** pendant 12 semaines à l'hexachloroplatinate d'ammonium (200 µg/m³) ou à l'ozone (2 000 µg/m³ ou 1 ppm) ou à une combinaison des deux une hypersensibilité cutanée est observée (Biagini *et al.*, 1986). Une hypersensibilité pulmonaire est également rapportée, mais uniquement lors d'une exposition concomitante à l'ozone. Il semblerait que les lésions cellulaires induites par l'ozone favorisent la pénétration des sels de platine dans l'épithélium pulmonaire et les autres tissus pulmonaires, ce qui induirait une augmentation des sites de fixation des protéines ou de l'absorption des sels de platine.

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Platine	Inhalation	Non disponible	Non disponible	poumon	
	Ingestion	Non disponible	Non disponible	Non disponible	
	Cutanée	Non disponible	Non disponible	peau	

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

3.3.2 Effets cancérigènes

- - Classification

L'Union Européenne

L'acide chloroplatinique (JOCE, 1998b), l'hexachloroplatinate de potassium (JOCE, 1998b), hexachloroplatinate d'ammonium (JOCE, 1998b) et le tétrachloroplatinate de potassium (JOCE, 1998a) et tétrachloroplatinate d'ammonium (JOCE, 1998a) ne sont pas classés cancérigènes.

CIRC - IARC

Non déterminée.

US EPA (IRIS)

Non déterminée.

- - Études principales

Études chez l'homme

Il n'y a pas de données disponibles chez l'homme.

Études chez l'animal

Il n'existe pas de données expérimentales disponibles en dehors de celles concernant le cisplatine.

Caractère génotoxique :

L'acide chloroplatinique (JOCE, 1998b), l'hexachloroplatinate de potassium (JOCE, 1998b), hexachloroplatinate d'ammonium (JOCE, 1998b) et le tétrachloroplatinate de potassium (JOCE, 1998a) et tétrachloroplatinate d'ammonium (JOCE, 1998a) ne sont pas classés mutagènes.

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Études chez l'homme

A notre connaissance, il n'existe pas de données concernant les effets du platine sur la fonction de reproduction et de développement chez l'homme.

Études chez l'animal

Seules de rares études sont disponibles chez l'animal.

La présence d'un fil de platine dans l'utérus de rates diminue l'implantation des œufs fertilisés (Chang *et al.*, 1970 ; Tobert et Davies, 1977). Aucun effet embryotoxique ou

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

foetotoxique n'est rapporté lors de l'introduction d'un fil de platine au sixième jour après l'implantation (Chang et Tatum, 1975). Dans tous les cas cités, les rares effets observés sont attribués à la présence d'un corps étranger dans l'utérus, et non à une action spécifique (Barlow et Sullivan, 1982).

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est un indice qui est établi à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.

L'INERIS présente en première approche les VTR publiées par l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS. En seconde approche, les VTR publiées par d'autres organismes, notamment Santé Canada, le RIVM et l'OEHHA, peuvent être retenues pour la discussion si des valeurs existent.

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non disponibles.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non disponibles.

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non disponibles.

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce document est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore, les résultats nécessaires à cette évaluation sont présentés. Lorsqu'un nombre suffisant de résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aiguë ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

4.1.1 Organismes aquatiques

Organisme	Substance	Espèce	Critère d'effet	Valeur (mg Pt/L)	Référence
Crustacés	PtCl ₄	<i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ (48 h) ^{2,3}	0,052	Biesinger et Christensen, 1972
	H ₂ [PtCl ₆]	<i>Asellus aquaticus</i>	LC ₅₀ (96 h) ³	0,1	Rauch et Morrison, 1999
Poissons	H ₂ [PtCl ₄]	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	LC ₅₀ (96 h) ^{2,3}	2,5	Ferreira et Wolke, 1979
	H ₂ [PtCl ₆]	<i>Brachydanio rerio</i>	LC ₅₀ (96 h) ^{2,4}	26	Jouhaud <i>et al.</i> , 1999
Invertébrés benthiques	PtCl ₂	<i>Tubifex tubifex</i>	EC ₅₀ (96 h) ²	0,061	Khargarot, 1991
	H ₂ [PtCl ₆]	<i>Lumbriculus variegatus</i>	LC ₅₀ (96 h) ^{1,4}	0,397-30 *	Veltz <i>et al.</i> , 1996

* variation en fonction de la dureté du milieu d'essai

Les essais présentés ci-dessus ont été réalisés en conditions 1) statiques ou 2) semi-statiques et les résultats sont exprimés en 3) concentrations nominales ou en 4) concentrations mesurées.

Crustacés :

Les essais réalisés par Biesinger et Christensen (1972) sur *Daphnia magna* sont effectués en conditions semi-statiques et les concentrations sont des concentrations nominales. On peut considérer ces essais comme valides.

Rauch et Morrison (1999) ont réalisés des essais sur *Asellus aquaticus*. Les résultats sont donnés en concentrations nominales. Les échantillons d'organismes testés ont été prélevés en milieu naturel.

Poissons :

Jouhaud *et al.*, (1999) ont réalisé un test sur *Brachydanio rerio* en conditions semi-statiques et le résultat est basé sur des concentrations mesurées. La dureté de l'eau était de 400 mg/L CaCO₃. Cet essai est donc valide.

Ferreira et Wolke (1979) ont effectué un test sur *Oncorhynchus kisutch* en conditions semi-statiques et les résultats sont donnés en concentrations nominales. La dureté de l'eau lors de l'essai était de 55,9 mg/L CaCO₃.

Invertébrés benthiques :

Khargarot (1991) a réalisé un test sur *Tubifex tubifex* en conditions statiques par contamination de la colonne d'eau.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

4.1.2 Organismes terrestres

Il n'existe pas de données d'essais sur organismes terrestres.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Micro-crustacés	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (21 j)*	7	Biesinger et Christensen, 1972

* L'essai a été réalisé en conditions semi-statiques et les résultats sont exprimés en concentrations nominales.

Les résultats d'essais réalisés par Biesinger et Christensen (1972) sur *Daphnia magna* correspondent à 16% d'effets sur la reproduction ($EC_{16} = 14 \mu\text{g/L}$). Ceci correspond au plus faible effet qu'ils aient pu détecter de façon reproductible. Les essais sont réalisés en conditions semi-statiques et les concentrations sont des concentrations nominales. Nous utiliserons ces résultats divisés par deux pour obtenir une NOEC (21 j). Ces essais sont valides.

Il n'existe pas de données valides sur organismes benthiques.

4.2.2 Organismes terrestres

Il n'existe pas de données d'essais sur organismes terrestres.

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Étiquetage - Milieu de travail

France : Arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive européenne 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant la 29^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Parmi les substances étudiées seules l'acide chloroplatinique, l'hexachloroplatinate de potassium, le tétrachloroplatinate de potassium, le tétrachloroplatinate d'ammonium et l'hexachloroplatinate d'ammonium sont classées.

Acide chloroplatinique :

Indication de danger : T

Phrases de risque : R 25 - 34 - 42/43

Conseils de prudence : S 1/2 - 22 - 26 - 36/37/39 - 45

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Hexachloroplatinate de potassium :

Indication de danger : T

Phrases de risque : R 25 - 41 - 42/43

Conseils de prudence : S 1/2 - 22 - 26 - 36/37/39 - 45

Tétrachloroplatinate de potassium :

Indication de danger : T

Phrases de risque : R 25 - 38 - 41 - 42/43

Conseils de prudence : S 2 - 22 - 26 - 36/37/39 - 45

Tétrachloroplatinate d'ammonium :

Indication de danger : T

Phrases de risque : R 25 - 38 - 41 - 42/43

Conseils de prudence : S 2 - 22 - 26 - 36/37/39 - 45

Hexachloroplatinate d'ammonium :

Indication de danger : T

Phrases de risque : 25 - 41 - 42/43

Conseils de prudence : S 1/2 - 22 - 26 - 36/37/39 - 45

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

France : Décret n° 53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

Rubriques : 1130 - 1131 - 1155 - 2560 - 2561 - 2950

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

Notes documentaires INRS ND 2098 (2004) "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2190-191-03 "Indices biologiques d'exposition".

- Air : VME : 1 mg/m³
- Indices biologiques d'exposition : Non concerné

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

France : Décret n° 2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

Non concerné.

UE : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998).

Non concerné.

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2004)

Non concerné.

5.4.2 Qualité de l'air

OMS : Directives de qualité pour l'air (2000)

Non concerné.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	Non disponible
Urine	Non disponible
Cheveux	Non disponible
Placenta	Non disponible

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC). Propositions de l'INERIS

5.5.1 Compartiment aquatique

Il existe des données long terme uniquement sur crustacés. Il existe des données aiguës vis à vis des poissons et invertébrés mais aucune donnée n'est disponible sur algues.

La PNEC pour les écosystèmes d'eaux douces peut être extrapolée de façon provisoire avec le résultat sur *Daphnia magna* de Biesinger et Christensen (1972) en utilisant un facteur d'extrapolation de 100. D'où :

$$\text{PNEC}_{\text{EAU-provisoire}} = 0,07 \mu\text{g/L}$$

5.5.2 Compartiment sédimentaire et terrestre

Il n'est pas possible d'obtenir une PNEC pour les sédiments et le sol, car il n'existe pas de résultats vis à vis des organismes benthiques et terrestres.

6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

Le platine et ses composés.

6.2 Principes généraux

L'ensemble des méthodes décrites dans la suite de ce chapitre concerne le platine et ses composés qui seront toujours dosés sous forme de platine.

6.2.1 Eau

Prélèvement

Il n'existe pas de normes spécifiques au prélèvement d'eau pour le dosage du platine, cet élément n'étant pas inclus dans la norme générale d'échantillonnage de l'eau. Il est cependant utile de s'y rattacher pour assurer une bonne conservation des échantillons.

Dans ce cas, les échantillons peuvent être prélevés dans des flacons (plastiques ou verre) préalablement lavés à l'acide nitrique et rincés à l'eau déminéralisée. Toutes les eaux étant susceptibles de se modifier plus ou moins rapidement par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques, il convient de prendre des précautions en termes de transport et de

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

conservation de l'échantillon avant analyse par acidification à un pH < 2. Par ailleurs, il faut veiller à remplir les flacons de manière à ce qu'il n'y ait pas d'air au-dessus de l'échantillon.

Extraction

Il est possible de doser le platine sous trois formes :

- Le platine dissous : il se retrouve dans la phase liquide du prélèvement d'eau qui est récupéré après filtration sur membrane de porosité 0,45 µm,
- Le platine particulaire : il se retrouve sur le filtre de porosité 0,45 µm et il est dosé après attaque acide du filtre,
- Le platine total : il est obtenu en faisant la somme des dosages du platine dissous et du platine particulaire. Il est cependant possible d'effectuer l'analyse de l'élément total en procédant à une digestion appropriée de l'eau (sans l'avoir filtrée au préalable)

Dosage

A ce stade de l'analyse, l'échantillon se retrouve donc sous forme aqueuse dans un milieu acide, quelle que soit la nature initiale du prélèvement. Les échantillons d'air, d'eaux et de sols peuvent donc être analysés par les mêmes méthodes.

L'échantillon est donc sous forme aqueuse en milieu acide. Il existe différentes méthodes spectrométriques pour le platine minéralisé.

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS),
- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF-AAS),

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe de platine). La flamme permet de doser de fortes concentrations et ne permet pas d'atteindre de faibles concentrations, à moins d'utiliser de grosses quantités d'échantillons mais la précision sera moindre du fait de la fluctuation de la flamme. Le four graphite permet de d'obtenir une meilleure précision et de doser des éléments à plus faibles concentrations.

- La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-Optique) :

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente en terme de détection. Il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du platine suite à une atomisation dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution.

- La spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

Cette méthode permet l'introduction de l'échantillon dans un plasma d'argon. L'échantillon est ainsi ionisé et les ions sont séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports m/z sont caractéristiques de l'élément.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

6.2.2 Air

Prélèvement

Les seules méthodes normalisées qui existent s'appliquent au domaine de l'hygiène, dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air des lieux de travail. Il s'agit d'effectuer un prélèvement de particules sur un filtre à des débits de l'ordre du litre/min pour des volumes compris entre 500 et 1 000 L.

Il n'existe pas à ce jour d'autres méthodes de référence pour cette substance dans l'air ambiant ou à l'émission.

Il est raisonnable de penser que, si des prélèvements de platine devaient être réalisés dans le cas d'effluents canalisés, le prélèvement serait effectué dans des conditions d'iso cinétisme (conditions identiques de débit, pression et température en chaque point de la ligne de prélèvement). Les particules seraient recueillies sur un filtre, et la phase gazeuse piégée dans un barboteur avec un mélange acide approprié.

Extraction

Les filtres sont minéralisés par chauffage dans un mélange d'acides (en fonction de la nature des filtres). Pour le platine, le mélange acide le plus approprié est l'eau régale.

Dosage

A ce stade de l'analyse, l'échantillon se retrouve donc sous forme aqueuse dans un milieu acide, quelle que soit la nature initiale du prélèvement. Les échantillons d'air, d'eaux et de sols peuvent donc être analysés par les mêmes méthodes.

L'échantillon est donc sous forme aqueuse en milieu acide. Il existe différentes méthodes spectrométriques pour le platine minéralisé.

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS),
- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF-AAS),

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe de platine). La flamme permet de doser de fortes concentrations et ne permet pas d'atteindre de faibles concentrations, à moins d'utiliser de grosses quantités d'échantillons mais la précision sera moindre du fait de la fluctuation de la flamme. Le four graphite permet de d'obtenir une meilleure précision et de doser des éléments à plus faibles concentrations.

- La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-Optique) :

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente en terme de détection. Il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du platine suite à une atomisation dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

- La spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

Cette méthode permet l'introduction de l'échantillon dans un plasma d'argon. L'échantillon est ainsi ionisé et les ions sont séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports m/z sont caractéristiques de l'élément.

6.2.3 Sols

Prélèvement

Pré-traitement de l'échantillon avant analyse :

L'échantillon est séché (air, étuve à 40°C ou lyophilisation, selon la nature du sol), puis tamisé à 2 mm. Le refus de tamisage est conservé et le tamisat est broyé à une dimension inférieure à 200 µm avant la minéralisation.

Extraction

Le traitement préalable des sols requiert une mise en solution du platine par dissolution acide. Il ne peut s'agir que d'une extraction du platine par un mélange acide adéquat repris à l'eau déminéralisée.

Le traitement des échantillons peut également être effectué par chauffage micro-onde (soit ouvert, soit fermé). Il n'existe pas de méthode normalisée pour le dosage du platine dans les sols. Mais les normes existantes pour le dosage d'autres éléments métalliques faisant appel à une extraction à l'eau régale peuvent être utilisées pour le platine. L'eau régale est en effet le mélange acide le plus adapté à cet élément.

Dosage

A ce stade de l'analyse, l'échantillon se retrouve donc sous forme aqueuse dans un milieu acide, quelle que soit la nature initiale du prélèvement. Les échantillons d'air, d'eaux et de sols peuvent donc être analysés par les mêmes méthodes.

L'échantillon est donc sous forme aqueuse en milieu acide. Il existe différentes méthodes spectrométriques pour le platine minéralisé.

- La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS)
- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF-AAS)

Ces deux méthodes fonctionnent sur le même principe de détection (absorption de la lumière émise par une lampe de platine). La flamme permet de doser de fortes concentrations et ne permet pas d'atteindre de faibles concentrations, à moins d'utiliser de grosses quantités d'échantillons mais la précision sera moindre du fait de la fluctuation de la flamme. Le four graphite permet de d'obtenir une meilleure précision et de doser des éléments à plus faibles concentrations.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

- La spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-Optique)

Cette méthode fonctionne sur le principe inverse de la précédente en terme de détection. Il s'agit d'obtenir un spectre caractéristique des raies du platine suite à une atomisation dans un plasma d'argon. L'intensité de ces raies est proportionnelle à la quantité d'atomes présents en solution.

- La spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

Cette méthode permet l'introduction de l'échantillon dans un plasma d'argon. L'échantillon est ainsi ionisé et les ions sont séparés dans le spectromètre de masse en fonction du rapport masse/charge (m/z). Les rapports m/z sont caractéristiques de l'élément.

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A / X 31-150 : Sols, sédiments, matières fertilisantes pour la détermination d'éléments métalliques traces (décembre 1993).

Domaine d'application

Cette norme expérimentale décrit les conditions de préparation des échantillons reçus au laboratoire en vue de la détermination d'éléments traces. Elle s'applique plus particulièrement aux échantillons de terre, sédiments, matières fertilisantes et supports de culture.

Principe

La norme décrit la suite des opérations à mener (tamisage, pesée, lyophilisation, broyage ou homogénéisation) pour la préparation des sols avant analyse.

B / NF EN ISO 5667-3 : Qualité de l'eau - Échantillonnage (février 1996).

Domaine d'application

La norme donne des directives sur les précautions à prendre pour la conservation et le transport des échantillons d'eau. Cette norme présente en particulier le type de flacon et la méthode de conditionnement à utiliser pour la conservation optimale de chaque élément trace à doser.

C /projet ISO/CD 17294-1 : Qualité de l'eau - Détermination de 61 éléments par ICP-MS (décembre 2001)

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Domaine d'application

La norme prescrit une méthode de dosage pour 61 éléments dans les eaux potables et relativement peu polluées, et elle peut s'étendre à la digestion des boues et sédiments. Dans les eaux, le domaine d'application se situe entre 0,1 µg/L et 1,0 µg/L pour la plupart des éléments. Les limites peuvent être plus élevées quand il y a la présence d'interférents ou d'effets mémoire.

Il existe deux types d'interférences :

- les interférences spectrales :

Pour l'isotope 195 du platine, HfO peut interférer.

- les interférences non spectrales :

Elles proviennent des différentes propriétés physiques des solutions (matrice, viscosité) qui ont tendance à avoir un effet sur le signal. Elles peuvent être corrigées avec l'utilisation d'un étalon interne ou par dilution de l'échantillon.

Elles peuvent également provenir de la salinité de la solution ou des résidus de l'échantillon qui ont tendance à créer un effet mémoire, d'où la nécessité d'utiliser des contrôles avec des blancs de solution.

Principe

Cette méthode consiste à mesurer les ions par un spectromètre de masse après nébulisation dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les rapports m/Z sont caractéristiques de l'élément à doser.

D / NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 7300 - Elements by ICP (août 1994).

Domaine d'application

La méthode est applicable au dosage de plusieurs métaux (dont le platine) et de leurs composés dans l'air des lieux de travail pour des domaines compris entre 0,05 et 2,0 mg/m³ pour un échantillonnage de 500 L d'air. Mais certains composés du platine requièrent un traitement spécial de l'échantillon.

Principe

Il consiste à prélever un volume d'air au travers d'une membrane en ester de cellulose, où les particules sont déposées. Cette membrane est ensuite minéralisée par chauffage dans une solution d'acide nitrique et d'acide perchlorique puis le minéralisat est repris par l'acide de dilution. Le platine est ensuite dosé par spectrométrie d'émission atomique (ICP-Optique) à la longueur d'onde de 203,7 nm.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

E / OSHA (Occupational Safety and Health Administration) ID-121 Metallic and metalloid particulates in workplace atmospheres (Atomic Absorption) - (1985, révisé en juin 1991).

Domaine d'application

La méthode est applicable au dosage de plusieurs métaux (dont le platine) et de leurs composés dans l'air des lieux de travail.

Principe

Il consiste à prélever un volume d'air au travers d'une membrane en ester de cellulose, où les particules sont déposées. Cette membrane est ensuite minéralisée par chauffage dans une solution d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (4 % HNO₃, 16 % HCl). Le platine est ensuite dosé par absorption atomique flamme à la longueur d'onde de 265,9 nm. Dans cette technique, un nombre d'éléments peut interférer quand le mélange gazeux air- acétylène est utilisé, il est donc possible de minimiser ces interférences en utilisant un autre mélange gazeux : l'air et le protoxyde d'azote.

F / EPA (US Environmental Protection Agency) Platine Method 255.1 (Atomic Absorption, direct aspiration (1976, révisé en 1978).

Domaine d'application

La méthode est applicable au dosage du platine et de ses composés dans le domaine de l'eau.

Principe

Cette méthode décrit une technique de minéralisation de l'échantillon à l'acide nitrique ou à l'eau régale (3 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 volume de nitrique). L'échantillon est ensuite analysé par absorption atomique en flamme avec un mélange d'air - acétylène oxydant. Pour plus de sensibilité, il suffit d'utiliser la méthode d'absorption atomique avec four graphite.

G / EPA (Environmental Protection Agency) Platine Method 255.2 (Atomic Absorption, furnace technique) (1978).

Domaine d'application

La méthode est applicable au dosage du platine et de ses composés dans le domaine de l'eau.

Principe

Cette méthode décrit une technique de minéralisation de l'échantillon à l'acide nitrique ou à l'eau régale (3 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 volume de nitrique). L'échantillon est

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

ensuite analysé par absorption atomique avec four graphite qui permet d'obtenir des seuils plus faibles qu'en absorption atomique en flamme.

H / NF EN 13346 : Caractérisation des boues - Détermination des éléments traces et du phosphore : méthode d'extraction à l'eau régale (décembre 2000).

Domaine d'application

Cette norme décrit quatre méthodes d'extraction à l'eau régale, des éléments traces et du phosphore contenu dans les boues et les produits dérivés. La méthode est à adapter en fonction de la taille de la prise d'essai et du réacteur utilisé (ouvert ou fermé).

Principe

La méthode décrit l'extraction à l'eau régale d'un échantillon et les quatre méthodes de chauffage (ballon et réfrigérant, chauffage en tube jaugé, microonde fermé et micro onde ouvert).

6.3.2 Autres méthodes

Très peu de méthodes existent sur cet élément dans l'environnement.

6.3.3 Tableau de synthèse

	Air	Eaux	Sols
Echantillonnage et pré traitement	D, E	B	A
Extraction/Dosage	D, E,	C, F, G	C, H

7. BIBLIOGRAPHIE

Artelt S., Creutzenberg O., Kock H., Levsen K., Nachtigal D., Heinrich U., Ruhle T. and Schlogl R. (1999) - Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. *Sci Total Environ*, **228**, (2-3), 219-242.

Artelt S., Kock H., Nachtigall D. and Heinrich U. (1998) - Bioavailability of platinum emitted from automobile exhaust. *Toxicol Lett*, 96-97 ;163-167.

Barlow S.M. and Sullivan F.M. (1982) - Reproductive hazards of industrial chemicals. London, Academic Press, pp. 431-436.

Biagini R.E., Bernstein I.L., Gallagher J.S., Moorman W.J., Brooks S. and Gann P.H. (1985) - The diversity of reaginic immune responses to platinum and palladium metallic salts. *J Allergy Clin Immunol*, **76**, 794-802.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Biagini R.E., Moorman W.J., Smith R.J., Lewis T.R. and Bernstein I.L. (1983) - Pulmonary hyperreactivity in cynomolgus monkeys (*Macaca fascicularis*) from nose-only inhalation exposure to disodium hexachloroplatinate, Na₂PtCl₆. *Toxicol Appl Pharmacol*, **69**, 377-384.

Biagini R.E., Moorman W.J., Smith R.J., Lewis T.R. and Bernstein I.L. (1986) - Ozone enhancement of platinum asthma in a primate model. *Am Rev Respir Dis*, **134**, 719-725.

Biesinger K.E. and Christensen G.M. (1972) - Effects of various metals on the survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*. *J Fish Res Board Can*, **29**, 1691-1700.

Bolm-Audorff U., Bienfait H.G., Burkhard J., Bury A.H., Merget R., Pressel G. and Schultzewerninghaus G. (1988) - On the frequency of respiratory allergies in a platinum processing factory. Industrial change - Occupational medicine facing new questions. Report of the 28th Annual Meeting of German Society for occupational Medicine, Innsbruck, Austria. Stuttgart, Genter Verlag, pp. 411-416.

Bolm-Audorff U., Bienfait H.G., Burkhard J., Bury A.H., Merget R., Pressel G. and Schultze-Werninghaus G. (1992) - Prevalence of respiratory allergy in a platinum refinery. *Int Arch Occup Environ Health*, **64**, 4, 257-260.

Brooks S.M., Baker D.B., Gann P.H., Jarabek A.M., Hertzberg V., Gallagher J., Biagini R.E. and Bernstein I.L. (1990) - Cold air challenge and platinum skin reactivity in platinum refinery workers-bronchial reactivity precedes skin prick response. *Chest*, **97**, 1401-1407.

Calverley A., Rees D., Dowdeswell R.J., Linnett P.J. and Kielkowski D. (1995) - Platinum salt sensitivity in refinery workers: incidence and effects of smoking and exposure. *Occup Environ Med*, **52**, 10, :661-666.

Campbell K.I., George E.L., Hall L.L. and Stara J.F. (1975) - Dermal irritancy of metal-compounds-studies with palladium, platinum, lead, and manganese compounds. *Arch Environ Health*, **30**, 4, 168-170.

Chang C.C., Tatum H.J. and Kincl F.A. (1970) - The effect of intrauterine copper and other metals on implantation in rats and hamsters. *Fertil Steril*, **21**, 3, 274-278.

Chang C.C. and Tatum H.J. (1975) - Effect of intrauterine copper wire on resorption of foetuses in rats. *Contraception*, **11**, 79-84.

Cleare M.J., Hughes E.G., Jacoby B. and Pepys J. (1976) - Immediate (type I) allergic responses to platinum compounds. *Clin Allergy*, **6**, 183-195.

Cleare M.J. (1977) Immunological studies on platinum complexes and their possible relevance to autocatalysts. In: *Proceedings of the International Automotive Engineering Congress and Exposition, Cobo*, Eds.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Cvitkovic E., Spaulding J., Bethune V., Martin J. and Whitmore W.F. (1977) - Improvement of cis-dichlorodiamineplatinum (NSC 119875): therapeutic index in an animal model. *Cancer*, **39**, 1357-1361.

Degussa (1988a) - Ammonium tetrachloroplatinate (II) - Acute toxicity. Testing the primary irritancy after single application to the skin of the rabbit. Degussa AG. Hanau, Germany. Unpublished report N° 863886.

Degussa (1988b) - Trans-diamine-dichloroplatinium (II) - Acute toxicity. Testing the primary irritancy after single application to the skin of the rabbit. Degussa AG. Hanau, Germany. Unpublished report N° 863897.

Degussa (1989a) - Ammoniumtetrachloroplatinate (II) - Acute toxicity after single oral administration in rats. Degussa AG. Hanau, Germany. Unpublished report N° 863886.

Degussa (1989b) - Dinitridiamine-platinum (II) - Acute toxicity after single oral administration in rats. Degussa AG. Hanau, Germany. Unpublished report N° 863910.

Degussa (1989c) - Trans-diamine-platinum (II) - Acute toxicity after single oral administration in rats. Degussa AG. Hanau, Germany. Unpublished report N° 864000.

Ferreira P.F. and Wolke R.E. (1979) - Acute toxicity of platinum to coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). *Mar Pollut Bull*, **10**, 79-83.

Gregg R.W., Molepo J.M., Monpetit V.J., Mikael N.Z., Redmond D., Gadia M. and Stewart D.J. (1992) - Cisplatin neurotoxicity: the relationship between dosage, time, and platinum concentration in neurologic tissues, and morphologic evidence of toxicity. *J Clin Oncol*, **10**, 5, 795-803.

Grootveld M.C. (1985) Studies on the reaction mechanisms of metal complexes of biological and immunochemical interest. London, *University of London, Department of chemistry, these*, 341pp.

Guide de la chimie (1999) - Platine. Paris, CHIMEDIT.

Hardman R.S. and Wright C.H. (1896) - A case of poisoning by chloroplatinite of potassium. *Br Med J*, **1**, 529.

Health and Safety Executive (1985) - Platinum metal and soluble inorganic compounds of platinum in air. Laboratory method using carbon furnace atomic absorption spectrometry. Her Majesty's Stationery Office. London. MDHS 46.

Hoeschele J.D. and Van Camp L. (1972) - Whole-body counting and the distribution of cis 195m [Pt(NH₃)₂Cl₂] in the major organs of Swiss white mice. Advances in antimicrobial and antineoplastic chemotherapy. Baltimore, University Park Press. M. Hejzlar, vol 2, pp. 241-242

Holbrook D.J., Jr (1976a) - Assessment of toxicity of automotive metallic emissions, vol I : Assessment of fuel additives emission toxicity via selected assays of nucleic and protein

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

synthesis. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Health Effects Research Laboratory. Research Triangle Park, North Carolina. EPA/600/1-767/010a.

Holbrook D.J., Jr (1976b) - Assessment of toxicity of automotive metallic emissions, vol II: Relative toxicities of automotive metallic emissions against lead compounds using biochemical parameters. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Health Effects Research Laboratory. Research Triangle Park, North Carolina. EPA/600/1-767/010b. 67pp.

Holbrook D.J., Jr (1977) - Content of platinum and palladium in rat tissue: correlation of tissue concentration of platinum and palladium with biochemical effects US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Health Effects Research Laboratory. Research Triangle Park, North Carolina, 21pp. EPA/600/1-77/051.

HSDB (2001) - Platinum. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

Hughes E.G. (1980) - Medical surveillance of platinum refinery workers. *J Soc Occup Med*, **30**, 27-30.

Hunter D., Milton R. and Perry K.M.A. (1945) - Asthma caused by the complex salts of platinum. *Br J Ind Med*, **2**, 92-98.

Johnson Matthey (1977a) - Acute oral toxicity study CB20: Potassium tetracyanoplatinate (II) Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 86/7709.

Johnson Matthey (1977b) - Acute oral toxicity study CB18: Tetramine platinumous chloride Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 248/7702.

Johnson Matthey (1977c) - Acute oral toxicity study in the rat, CB18: Cis $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 216/7707.

Johnson Matthey (1977d) - Primary skin irritation study CB20: Potassium tetracyanoplatinate (II) Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 88/7709.

Johnson Matthey (1977e) - Skin irritation study CB 13: Tetramine platinumous chloride Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 113/7701.

Johnson Matthey (1977g) - Primary skin irritation study, CB18: Cis $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 217/7707.

Johnson Matthey (1978a) - Acute oral toxicity study in the rat, CB14: Ammonium hexachloroplatinate, batch N° 57662 Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 106/7808.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Johnson Matthey (1978b) - Acute oral toxicity study , CB24: Sodium chloroplatinate Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 359/7711.

Johnson Matthey (1978c) - Acute oral toxicity study in the rat, CB 70:Sodium hexachloroplatinate, batch N° 031074 Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 42/7809.

Johnson Matthey (1978d) - Primary skin irritation study, sample CB14: Ammonium hexachloroplatinate, batch N° 57662 Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 109/7808.

Johnson Matthey (1978e) - Primary skin irritation study, sample CB24: Sodium chloroplatinate, batch N° 031003 Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 245/7802.

Johnson Matthey (1978f) - Primary skin irritation study U.S. Federal Register 1973, sample CB 70: Sodium hexahydroxyplatinate, batch N° 031074 Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report N° 43/7809.

Johnson Matthey (1981a) - An assessment of the acute oral toxicity of potassium tetracyanoplatinate (II) -MS 332 in the rat, experiment N°24/8112 Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report.

Johnson Matthey (1981b) - An assessment of the acute oral toxicity of potassium tetracyanoplatinate (II) -MS 332 in the rat, experiment N°216/8111 Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report.

Johnson Matthey (1981c) - OCDE skin irritation test : determination of the degree of primary cutaneous irritation caused by potassium tetracyanoplatinate (II) -MS 332 in the rabbit, experiment N°631/8111 Johnson Matthey Research Centre. Reading, United Kingdom. Unpublished report.

Jouhaud R., Biagianni-Risbourg S. and Vernet G. (1999) - Effects of platinum on *Brachydanio rerio (Teleostei, Cyprinidae)* .1. Acute toxicity: accumulation and histological effects in the intestine [French]. *J Appl Ichthyol*, **15**, 1, 41-48.

Karasek S.R. and Karasek M. (1911) - The use of platinum paper. Report of (Illinois) commission on occupational diseases to his excellency Governor Charles S. Deneen. Warner Printing Company. Chicago.

Khan A., Hill J.M., Grater W., Loeb E., Maclellan A. and Hill N. (1975) - Atopic hypersensitivity to cis-dichlorodiamineplatinum (II) and other platinum complexes. *Cancer Res*, **35**, 2766-2770.

Khargarot B.S. (1991) - Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm, *tubifex tubifex* (Muller). *Bull Environ Contam Toxicol*, **46**, 906-912.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Kirk-Othmer (1982) - Encyclopedia of Chemical Technology-Platinum Group Metals. Encyclopedia of Chemical Technology. New-York, John Wiley and Sons. 3rd Ed, vol 18.

Kolpakova A.F. and Kolpajov F.I. (1983) - Comparative study of sensitizing characteristics of the platinum group metals. *Gig Tr Prof Zabol*, **7**, 22-24 (in Russian).

Lange R.C., Spencer R.P. and Harder H.C. (1972) - Synthesis and distribution of a radiolabeled antitumor agent: cis-diaminedichloroplatinum (II). *J Nucl Med*, **13**, 328-330.

Lide D.R. (2002) - Platine. Handbook of Chemistry and Physics. New York, CRC Press, 83th Ed.

Linnett P.J. (1987) - Platinum salt sensitivity. A review of the health aspects of platinum refining in South Africa. *J Mine Med Off Assoc S Afr*, **63**, 24-28.

Litterst C.L., Torres I.J. and Guarino A.M. (1976a) - Plasma levels & organ distribution of platinum in the rat, dog et dogfish shark following single intravenous administration of cis-dichloroamineplatinum. *J Clin Hematol Oncol*, **7**, 169-179.

Litterst C.L., Gram T.E., Dedrick R.L., Leroy A.F. and Guarino A.M. (1976b) - Distribution and disposition of platinum following intravenous administration of cis-dichloroamineplatinum. *Cancer Res*, **36**, 2340-2344.

Merck (1996) - Platine. The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Merck and Co. 12th Ed.

Merget R., Schultze-Werninghaus G., Muthorst T., Friedrich W. and Meier-Sydow J. (1988) - Asthma due to the complex salts platinum - a cross sectional survey of workers in a platinum refinery. *Clin Allergy*, **18**, 569-580.

Merget R. and Rosner G. (2001) - Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *Sci Total Environ*, **270**, 1-3, 165-173.

Merget R., Kulzer R., Kniffka A., Alt F., Breitstadt R. and Bruening T. (2002) - Platinum concentrations in sera of catalyst production workers are not predictive of platinum salt allergy. *Environ Health Perspect*, **205**, 5, 347-351.

Misawa Y., Watanabe K., Sakurai T., Fujii E., Tsukamoto K., Kato A. and Sugimoto T. (2000) - Collaborative work to evaluate toxicity on male reproductive organs by repeated dose studies in rats 11). Testicular toxicity of 2- or 4-week repeated or single-dose administration of a novel platinum complex. *J Toxicol Sci*, **25**, 117-127.

Moore W., Hysell D., Crocker W. and Stara J.F. (1975a) - Biological fate of a single administration of ¹⁷¹Pt in rats following different routes of exposure. *Environ Res*, **9**, 152-158.

Moore W., Hysell D., Hall L., Campbell K.I. and Stara J.F. (1975b) - Preliminary studies on the toxicity and metabolism of palladium and platinum. *Environ Health Perspect*, **10**, 63-71.

Moore W., Malanchuk M., Crocker W., Hysell D., Cohen A. and Stara J.F. (1975c) - Whole body retention in rats of different ¹⁹¹Pt compounds following inhalation exposure. *Environ Health Perspect*, **12**, 35-39.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Murdoch R.D. and Pepys J. (1985) - Cross reactivity studies with platinum group metal salts in platinum-sensitised rats. *Int Arch Allergy Appl Immunol*, **77**, 456-458.

OMS (2000) - Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Copenhagen. 2nd Ed.

OMS (2004) - Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva. 3rd Ed.

OMS IPCS (1991) - Environmental Health Criteria n°125 : Platinum. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

Parrot J.L., Hebert R., Saindelle A. and Ruff F. (1969) - Platinum and platinosis. Allergy and histamine release due to some platinum salts. *Arch Environ Health*, **19**, 685-691.

Pepys J. (1983) - Allergy of the respiratory tract to low molecular weight chemical agents. Handbook of experimental pharmacology. Berlin, Springer-Verlag. G. V. R. Born, A. Farah, H. Herken and A. D. Welch, pp. 163-185

Rauch S. and Morrison G.M. (1999) - Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers. *Sci Total Environ*, **235**, 1-3, 261-268.

Rauch S., Lu M. and Morrison G.M. (2001) - Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles. *Environ Sci Technol*, **35**, (3), 595-599.

Roberts A.E. (1951) - A five-year study of the effects of soluble platinum salts on employees in a platinum laboratory and refinery. *Arch Int Occup Med*, **4**, 549-559.

Roshchin A.V., Veselov V.G. and Panova A.I. (1979) - Toxicology of platinum and platinum group metals. *Gig Tr Pof Zabol*, **9**, 4-9 (in Russian).

Roshchin A.V., Veselov V.G. and Panova A.I. (1984) - Industrial toxicology of metals of the platinum group. *J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol*, **28**, 17-24.

Ruff F., Di Matteo G., Dupuis J.P., Hebert R. and Parrot J.L. (1979) - Réactions bronchopulmonaires et asthme dus au platine : incidences chez les ouvriers du platine en région parisienne. *Rev Fr Mal Respir*, **7**, 206-208.

Santucci B., Valenzano C., de Rocco M. and Cristaudo A. (2000) - Platinum in the environment: frequency of reactions to platinum-group elements in patients with dermatitis and urticaria. *Contact Dermatitis*, **43**, 333-338.

Sato K., Kusaka Y., Chiba Y. and Okada K. (2001) - Effect of platinum coordination complex (PtCx) on citrate uptake by rat renal brush border membrane vesicles (BBMV): cisplatin-intoxicated rats. *Ind Health*, **39**, 4, 317-321.

Schierl R., Fries H.G., van_de_Weyer C. and Fruhmann G. (1998) - Urinary excretion of platinum from platinum industry workers. *Occup Environ Med*, **55**, 2, 138-140.

PLATINE, SELS ET COMPLEXES

Schierl R. (2002) - Urinary platinum levels associated with dental gold alloys. *Arch Environ Health*, **56**, 3, 283-286.

Schultze-Werninghaus G., Roesch A., Wilhelms O.H., Gonsior E. and Meier-Sydow J. (1978) - Bronchial, asthma due to occupational allergy of immediate type (I) to platinum salts. *Dtsch Med Wochenschr*, **23**, 972-975.

Schultze-Werninghaus G., Merget R., Zachgo W. and Muthorst T. (1989) - Platinum salts as occupational allergens - A review. *Allergologie*, **12**, 152-157.

Sheard C. (1955) - Contact dermatitis from platinum and related metals. *Arch Dermatol Syphilol*, **71**, 357-360.

Taubler J.H. (1977) - Allergic response to platinum and palladium complexes - determination of no-effect level. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Health Effects Research Laboratories. Research Triangle Park, North Carolina. EPA/600/1-77-039.

Tobert A.J. and Davies D.R. (1977) - Effect of copper and platinum intrauterine devices on endometrial morphology and implantation in the rabbit. *J Reprod Fertil*, **50**, 53-59.

Ullmann (1992) - Platine. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany, VCH. B. Elvers, S. Hawkins and G. Schulz, vol A21, 5th Ed.

Veltz I., Arzac F., Biagiante-Risbourg S., Habets F., Lechenault H. and Vernet G. (1996) - Effects of Platinum (Pt⁴⁺) on *Lumbriculus variegatus* Muller (M): Acute Toxicity and Bioaccumulation. *Arch Environ Contam Toxicol*, **31**, 1, 63-67.

Venables K.M., Dally M.B., Nunn A.J., Stevens J.F., Stephens R., Farrer N., Hunter J.V., Stewart M., Hughes E.G. and Newman Taylor A.J. (1989) - Smoking and occupational allergy in workers in a platinum refinery. *BMJ.*, **299**, 6705, 939-942.

Von Hoff D.D., Schilsky R., Reichert C.M., EReddick R.L., Rozenzweig M., Young R.C. and Muggia F.M. (1979) - Toxic effects of cis-dichlorodiamine-platinum (II) in man. *Cancer Treat Rep*, **63**, 1527-1531.

Weissman D.N. and Lewis D.M. (2000) - Is specific antibody determination diagnostic for asthma attributable to low-molecular-weight agents? *Occup Med*, **15**, (2), 385-398.

Zachgo W., Merget R. and Schultze-Werninghaus G. (1985) - Proof of specific IgE against low molecular weight substances platinum salts. *Atemweg Lungenkr*, **11**, 267-268.