

Gadolinium – Bestimmung von Gadolinium und seinen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Luftanalysen-Methode

Keywords

Gadolinium; Luftanalysen; Analysenmethode; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoff; Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma; ICP-MS; Membranfilter; Säureaufschluss

C. Wippich¹

K. Pitzke¹

T. Göen²

R. Hebisch^{3,*}

A. Hartwig^{4,*}

MAK Commission^{5,*}

¹ *Methodenentwicklung, Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin*

² *Methodenprüfung, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin, Henkestraße 9–11, 91054 Erlangen*

³ *Leitung der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund*

⁴ *Vorsitz der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für Angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Building 50.41, 76131 Karlsruhe*

⁵ *Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn*

* *E-Mail: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)*

Citation Note:

Wippich C, Pitzke K, Göen T, Hebisch R, Hartwig A, MAK Commission. Gadolinium – Bestimmung von Gadolinium und seinen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2024 Sep;9(3):Doc073. https://doi.org/10.34865/am744054d9_3or

Manuskript abgeschlossen:
28 Sep 2023

Publikationsdatum:
30 Sep 2024

Lizenz: Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](#).



Abstract

The working group “Air Analyses” of the German Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area (MAK Commission) developed and verified the presented analytical method. This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of gadolinium [7440-54-2] and its compounds in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice of the general dust limit value for the respirable dust fraction in Germany of 1.25 mg/m³. For sampling, a defined volume of air is drawn through a membrane filter (cellulose nitrate). The flow rate is set to 10 l/min and sampling duration is 2 hours. Gadolinium is extracted with a mixture of hydrochloric and nitric acid or just nitric acid, depending on the digesting method – open hot-block or microwave-assisted pressure digestion. The samples are subsequently analysed using mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). The quantitative determination is based on a calibration function. The limit of quantification is 0.002 µg/m³ (open hot-block digestion) and 0.001 µg/m³ (microwave-assisted pressure digestion), respectively, based on an air sample volume of 1200 l and 20 ml digestion volume. The mean recovery is 95.1% (open hot-block digestion) and 94.7% (microwave-assisted pressure digestion), respectively. The expanded uncertainty for the validation range of 0.167 to 2.5 mg/m³ is 23.5 to 25.0%.

Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (MS)

1 Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Variationskoeffizient:	$V_x = 4,0$ bis 4,5 %
Vergleichspräzision:	Variationskoeffizient:	$V_x = 0,70$ bis 2,8 %
	Erweiterte Messunsicherheit:	$U = 23,5$ bis 25 %
		in einem Bereich von 0,167 bis 2,5 mg/m ³ und n = 8
Bestimmungsgrenze:	Offener Heizblockaufschluss:	0,013 µg/l
	Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss:	0,005 µg/l
		0,002 bzw. 0,001 µg/m ³ bei einem Probeluftvolumen von 1200 l und einer Probenahmedauer von 2 h
Wiederfindung:		$\eta = 94,4$ –96,4 %
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	2 h
	Probeluftvolumen:	1200 l
	Volumenstrom:	10 l/min
	Für Kurzzeitmessungen:	15 min; 10 l/min

2 Stoffbeschreibung

Gadolinium [7440-54-2]

Gadolinium ist ein hellgraues, duktiles, entzündliches Metall, mit dem Elementsymbol Gd (relative Atommasse 157,25 u, Schmelzpunkt 1313 °C, Siedepunkt 3273 °C, Dichte 7,89 g/cm³).

Gadolinium gehört zu den seltenen Erden und der Gruppe der Lanthanoide. Zur Gewinnung wird das Erz in dem Gadolinium enthalten ist, mit Natronlauge bei hohen Temperaturen aufgeschlossen. Nach Filtration und Abtrennen von Thorium als Hydroxid werden die Seltenerdmetalle durch mehrere aufeinanderfolgende Flüssig-Flüssig-Extraktionen voneinander getrennt. Die so erhaltenen Gadoliniumsalze werden durch Glühen in Oxide überführt. Diese werden mit Fluorwasserstoff oder Salzsäure zu Gadoliniumfluorid bzw. Gadoliniumchlorid umgesetzt und in einer metallothermischen Reduktion meist mit Calcium zum Element reduziert. Die finale Reinigung wird mit Hilfe einer Vakuum-Destillation durchgeführt (Bünzli und McGill 2018). Gadolinium hat vielfältige Einsatzmöglichkeiten. So wird es in Magnetspeichern verbaut und zur Herstellung von Lichtwellenleitern und optischen Speichermedien oder in Form von Gadoliniumoxid in Brennelementen als Absorbermaterial verwendet (Bünzli und McGill 2018). Seit einigen Jahrzehnten wird Gadolinium als Bestandteil von Kontrastmitteln bei bildgebenden Verfahren wie der Magnetresonanztomografie (MRT) verwendet. Dabei steht das Element im Verdacht, bei Patienten durch abgelagertes Gadolinium Gesundheitsschäden hervorrufen zu können (Ramalho et al. 2016).

Für Gadolinium wurde bisher noch kein Beurteilungsmaßstab und kein MAK-Wert festgelegt. Für die Validierung der Methode zur Bestimmung von Gadolinium und seinen Verbindungen in der Luft wurde der allgemeine Staubgrenzwert der alveolengängigen Fraktion (A-Staub) von 1,25 mg/m³ (AGS 2023 b) herangezogen.

3 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die simultane Bestimmung von Gadolinium und Gadoliniumverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des derzeit gültigen allgemeinen Staubgrenzwertes von 1,25 mg/m³ A (AGS 2023 b).

Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen Membranfilter (Cellulosenitrat) gesaugt. Das auf dem Filter abgeschiedene Gadolinium wird nach Säureaufschluss mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibriergeraden, wobei der Quotient aus den Gadoliniumkonzentrationen der Kalibrierstandards und dem internen Standard Lutetium gegen die ermittelten Intensitäten aufgetragen werden.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe für personengetragene und stationäre Probenahme (hinreichend unabhängig vom Druckabfall durch die einzusetzenden Probenträger), geeignet für einen Volumenstrom von 10 l/min entsprechend den Anforderungen nach DIN EN ISO 13137 (DIN 2023 b) (z.B. Typ SG10-2, Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- FSP-10-Probenahmekopf mit Zyklonabscheider (z.B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- PGP-Filterkassette aus Kunststoff mit Deckeln für Filter mit einem Durchmesser von 37 mm (z.B. Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- Membranfilter, Ø 37 mm, Porenweite 8,0 µm, Cellulosenitrat. Metallgehalte chargenabhängig überprüft (z.B. Cellulosenitrat-Membranfilter, Fa. Sartorius AG, 37079 Göttingen (oder vergleichbare Qualität))
- Stützgitter, 37 mm (z.B. Fa. Metaq GmbH, 42115 Wuppertal)
- Gasmengenzähler oder Durchflussmesser (z. B. TSI Flowmeter 4146, Fa. TSI GmbH, 52068 Aachen)

Für die Probenvorbereitung:

- Heizblockthermostat aus Metall oder Graphit mit externer Zeit-/Temperaturregelung (z.B. Fa. Gebr. Liebisch GmbH & Co, 33649 Bielefeld)
- Aufschlussgefäße bevorzugt aus Quarzglas oder vergleichbarer Qualität entsprechend den Anforderungen der DIN 12353 (DIN 1981) an Reaktionsgefäße, graduiert:
Durchmesser 19 mm, max. Volumen 25 ml; mit Normminenschliff (NS 19/26), 0,2-ml-Graduierung mindestens im Bereich 15 bis 25 ml (z.B. Fa. Merck Eurolab GmbH, 53797 Lohmar)
Durchmesser 23 mm, max. Volumen 50 ml; mit Normminenschliff (NS 19/26), 0,5-ml-Graduierung mindestens im Bereich von 35 bis 50 ml (z.B. Fa. Merck Eurolab GmbH, 53797 Lohmar)
- Luftkühler bevorzugt aus Quarzglas oder vergleichbarer Qualität entsprechend den Anforderungen der DIN 12353 (DIN 1981) und DIN 12242 (DIN 2023 a), mit Normaußen- und Normminenschliffen (NS 19/26) zum Aufsatz auf Aufschlussgefäße (z.B. Fa. Merck Eurolab GmbH, 53797 Lohmar)
- Siedestäbe bevorzugt aus Quarzglas mit auswechselbaren Endstücken, z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE)-Schlauch (z.B. Fa. Merck Eurolab GmbH, 53797 Lohmar)
- Gerät zur Durchführung eines mikrowellenunterstützten Druckaufschlusses mit Temperatur- und Drucküberwachung (z.B. ultraCLAVE, Fa. MLS Mikrowellen-Labor-Systeme GmbH, 88299 Leutkirch im Allgäu)

- Probenbehälter mit losen Deckeln aus PTFE und/oder Quarzglas für den mikrowellenunterstützten Druckaufschluss (z. B. Fa. MLS Mikrowellen-Labor-Systeme GmbH, 88299 Leutkirch im Allgäu)
- PTFE-Gestelle für die Probenbehälter des mikrowellenunterstützten Druckaufschlussystems (z. B. für bis zu 40 Proben) (z. B. Fa. MLS Mikrowellen-Labor-Systeme GmbH, 88299 Leutkirch im Allgäu)
- 5-l-Reinstwassergefäß aus Perfluoralkoxyalkan (PFA) mit PTFE-Dispenser
- 500-ml-Gefäß aus PFA mit PTFE-Dispenser
- 500-ml-Spritzflasche aus PFA mit Spritzverschluss aus Polypropylen (PP)
- Messzylinder aus PFA, max. Nennvolumen 50, 100 und 500 ml
- Verschlusskappen aus Polyethylen (PE) für die o.g. Aufschlussgefäße (NS 19/26) (z. B. Fa. Pöppelmann GmbH & Co KG, 49393 Lohne)
- Keramikpinzetten
- Elektronische Präzisionswaage, geeignet für Einwaagen im Bereich von 3 bis 10 mg

Für die analytische Bestimmung:

- Quadrupol-ICP-Massenspektrometer mit Kollisionsreaktionszelle und automatischem Probengeber (z. B. ICP-MS NexION 2000B, Fa. PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau)
- Gekühlte Zyklonzerstäuber kammer mit Innenrohr aus Quarzglas (z. B. Fa. PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau)
- Konzentrischer Quarzzerstäuber, 400 µl/min Durchfluss (z. B. MicroMist, Fa. PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau)
- Gefäße für Standard- und Kalibrierlösungen und Proben für die ICP-MS:
PP-Gefäße mit Schraubdeckel (blindwertgetestet), graduiert, 0,5-ml-Teilung, max. Volumen 15 ml, für automatischen Probengeber (z. B. Fa. Greiner AG, Kremsmünster, Österreich)
Gefäße, z. B. aus PP zur Bevorratung der Spülflüssigkeit für den Autosampler (4 l)
Gefäße, z. B. aus PFA zur Bevorratung der Verdünnungslösung (2 l)
- Direktverdrängendes Dispensersystem zur präzisen und sequenzautomatisierten Dosierung von internem Standard und zum Auffüllen mit Verdünnungslösung (z. B. Microlab 600, Fa. Hamilton Bonaduz AG, Bonaduz, Schweiz)
- Verschiedene verstellbare Kolbenhubpipetten zum Abdecken eines Volumenbereichs von 10 µl bis 5 ml, luftpolsterverdrängend für wässrige Lösungen und Suspensionen wasserähnlicher Dichte und Viskosität (z. B. Socorex Isba S.A., Ecublens, Schweiz)
- Reinstwasseranlage mit Umkehrosmose zur Bereitung von Reinstwasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C), zur Reduzierung des allgemeinen Metallgehalts, insbesondere zur Herstellung von bor- und alkaliarmem Wasser (z. B. Milli-Q, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)

4.2 Chemikalien

- Salpetersäure, 65 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert (z. B. Suprapur, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Salpetersäure, ca. 67–69 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert (z. B. J.T.Baker INSTRA-ANALYZED Plus für die Spurenanalytik von Metallen, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte)
- Salzsäure, 30 %, metallarm, Gehalte vom Hersteller chargenabhängig zertifiziert (z. B. Suprapur, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Lutetium-ICP-Standard, 1000 mg/l, Lu₂O₃ in 2–3 % HNO₃ (z. B. Certipur rückführbar auf SRM von NIST, Fa. Merck KGaA, 64293, Darmstadt)

- Scandium-ICP-Standard, 1000 mg/l, Sc_2O_3 in 7 % HNO_3 (z.B. Certipur rückführbar auf SRM von NIST, Fa. Merck KGaA, 64293, Darmstadt) *nicht zwingend erforderlich, siehe Anmerkung*
- Tellur-ICP-Standardlösung, 1000 mg/l, Te in 5 % HNO_3 (z.B. Specpure rückführbar auf SRM von NIST, Alfa Aesar, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte) *nicht zwingend erforderlich, siehe Anmerkung*
- Yttrium-ICP-Standard, 1000 mg/l, Y_2O_3 in 5 % HNO_3 (z.B. Specpure rückführbar auf SRM von NIST, Alfa Aesar, Fa. Fisher Scientific GmbH, 58239 Schwerte) *nicht zwingend erforderlich, siehe Anmerkung*
- Gadolinium-ICP-Standardlösung, 10 000 mg/l, in 2–5 % HNO_3 /trace HF, (z.B. ARISTAR rückführbar auf SRM von NIST, Fa. VWR International GmbH, 64295 Darmstadt)
- Zweimal Gadolinium-ICP-Standardlösung, 10 mg/l (für Kontrollstandards und zweite für Kalibrierung), in 2 % HNO_3 , (z.B. ARISTAR rückführbar auf SRM von NIST, Fa. VWR International GmbH, 64295 Darmstadt)
- Gadolinium, Plasma-Standardlösung für die ICP, 1000 mg/l in 5 % HNO_3 , (z.B. Specpure, Alfa Aesar, Fa. Thermo Fisher Scientific GmbH, 76057 Karlsruhe)
- Gadolinium-Pulver (≤ 40 mesh), $\geq 99,9$ %, rare earth oxide basis (REO) (z.B. Fa. abcr GmbH, 76187 Karlsruhe)
- Gadolinium(III)chlorid-Pulver, wasserfrei, $\geq 99,99$ %, REO (z.B. Apollo Scientific Ltd, Bredbury, UK)
- Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn und Te-Multielementstandard (MES 4), 10 $\mu\text{g/l}$, in H_2O , 10 % HCl/1 % HNO_3 pro 125 ml (z.B. TruQ ms Multi-element Calibration Standard 4, Fa. PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau, Art.-Nr.: N9300234)
- B-, Ge-, Mo-, Nb-, P-, Re-, S-, Si-, Ta-, Ti-, W- und Zr-Multielementstandard (MES 5), 10 $\mu\text{g/ml}$, in H_2O trace HF/trace HNO_3 (z.B. TruQ ms Multi-element Calibration Standard 5, Fa. PerkinElmer LAS GmbH, 63110 Rodgau, Art.-Nr.: N9300235)
- Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Cs, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, U und Zn-Mehrelement-Qualitätskontrollstandard (QC33), 100 mg/l, in 3 % HNO_3 (z.B. ARISTAR rückführbar auf SRM von NIST, Fa. VWR International GmbH, 64295 Darmstadt)
- Reinstwasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C)
- Argon 5.0, 99,999 %
- Helium 6.0, 99,9999 %

Anmerkung:

Bei dieser Methode dient Lutetium als interner Standard. Bei der Methodenentwicklung wurde ein mehrere Elemente enthaltender interner Standard (Lutetium, Scandium, Tellur und Yttrium) eingesetzt, der für Routinemessungen verschiedenartiger Proben verwendet werden kann. Scandium, Tellur und Yttrium sind für die Gadoliniumbestimmung nicht erforderlich, haben jedoch auch keinen negativen Einfluss auf die Messergebnisse für Gadolinium.

4.3 Lösungen

Unter Verwendung der in [Abschnitt 4.2](#) aufgeführten Chemikalien werden folgende Lösungen hergestellt:

Säureaufschlussgemisch: (65 % HNO_3 , 25 % HCl, 10 : 1 (V/V))

In einem 500-ml-PFA-Gefäß werden vorsichtig zwei Volumenteile 65%ige Salpetersäure und ein Volumenteil 25%ige Salzsäure gemischt. Die 25%ige Salzsäure wird hergestellt, indem 185 ml Reinstwasser in einem 1-l-PFA-Gefäß vorgelegt und mit 815 ml HCl (30 %) aufgefüllt werden.

Verdünnungslösung: (0,67–0,69 % HNO_3 in Wasser): zur Verdünnung und Stabilisierung von Proben und Standards
In einem 2-l-PFA-Gefäß werden 1,5 l Reinstwasser vorgelegt, 20 ml 67- bis 69%ige Salpetersäure zugegeben und anschließend mit Reinstwasser auf 2 l aufgefüllt.

Laufmittel: (0,67–0,69 % HNO₃ in Wasser): für das Quadrupol-ICP-Massenspektrometer

In einem 500-ml-PFA-Gefäß werden 400 ml Reinstwasser vorgelegt, 5 ml 67- bis 69%ige Salpetersäure zugegeben und anschließend mit Reinstwasser auf 500 ml aufgefüllt.

Spüllösung: (0,65 % HNO₃ in Wasser): für den automatischen Probengeber/Leitungen des Quadrupol-ICP-Massenspektrometers

In einem 5-l-PP-Gefäß werden 4 l Reinstwasser vorgelegt, anschließend 50 ml 65%ige Salpetersäure zugegeben und mit Reinstwasser auf 5 l aufgefüllt.

Zwischenverdünnung Einzelelementstandard Gadolinium: (1-Gd: 100 µg/l bzw. 2-Gd: 1 µg/l)

Zur Herstellung der Stammlösung 1-Gd werden in ein 15-ml-PP-Gefäß 100 µl der Gadolinium-ICP-Standardlösung (10 mg/l) pipettiert, mittels Dispensersystem auf 10 ml mit Verdünnungslösung aufgefüllt und durch Schütteln homogenisiert.

Für Stammlösung 2-Gd werden 100 µl von Stammlösung 1-Gd in 10 ml Verdünnungslösung pipettiert und geschüttelt.

Es werden jeweils zwei Stammlösungen 1-Gd und 2-Gd aus jeweils unabhängigen Gadolinium-ICP-Standards (siehe [Abschnitt 4.2](#)) hergestellt.

4.4 Kalibrier- und Kontrollstandards

Interne Standardlösung: (0,2 mg Lu/l in Wasser)

Interne Standards sollten so gewählt werden, dass sie kein Bestandteil der Proben sind.

Zur Herstellung der internen Standardlösung werden 0,1 ml der Lutetium-ICP-Standardlösung (1000 mg/l) in einen 500-ml-Messkolben aus PFTE pipettiert und mit Verdünnungslösung (siehe [Abschnitt 4.3](#)) bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Soll ein interner Standard zusätzlich mit Scandium, Tellur und Yttrium verwendet werden, so werden ebenfalls 0,4 ml des Sc-Standards (0,8 mg/l), 0,75 ml des Te-Standards (1,5 mg/l) und 0,2 ml des Y-Standards (0,4 mg/l) für die Herstellung der internen Standardlösung eingesetzt.

In alle Lösungen, einschließlich Kalibrier-, Qualitätskontroll- und Probenlösungen, werden 0,1 ml der internen Standardlösung zudosiert (auf 10 ml). Dies entspricht einer Lutetiumkonzentration von 2 µg/l.

Kalibrierstandards:

Die Kalibrierstandards werden durch Verdünnung der Stammlösungen 1-Gd und 2-Gd (siehe [Abschnitt 4.3](#)) hergestellt. Dazu werden die in [Tabelle 1](#) aufgeführten Volumina der Stammlösungen sowie 100 µl der internen Standardlösung mithilfe von Dispensern und Kolbenhubpipetten auf 10 ml mit Verdünnungslösung aufgefüllt.

Tab. 1 Herstellung von Kalibrierstandards

Kalibrierstandard	Volumen 1-Gd [µl]	Volumen 2-Gd [µl]	interne Standardlösung [µl]	Konzentration [µg Gd/l]
1	–	100	100	0,01
2	–	500	100	0,05
3	10	–	100	0,1
4	50	–	100	0,5
5	100	–	100	1
6	500	–	100	5
7	1000	–	100	10

Anmerkung: Bei der Methodenentwicklung wurden die Stammlösungen 1-Gd und 2-Gd zu Multielementstandards (MES 4 bzw. MES 5) pipettiert, damit die Kalibrierung für die Routinemessung verschiedenartiger Proben verwendet werden kann (siehe [Abschnitt 4.2](#)).

Kontrollstandards:

- Die Qualitätskontrolle erfolgt innerhalb eines Analysenlaufs und wird mithilfe der zweiten Gadolinium-Standardlösung (Gadolinium-ICP-Standardlösung, 10 mg/l, siehe [Abschnitt 4.2](#)) durchgeführt. Ziel ist es, die Richtigkeit der Kalibrierstandards und die zeitliche Stabilität arbeitstäglich und über die gesamte Messdauer zu prüfen.

Zunächst wird der Mehrelement-Qualitätskontrollstandard (QC33, 100 mg/l, siehe [Abschnitt 4.2](#)) verdünnt, um eine Stammlösung QC33 mit Elementkonzentrationen von 100 µg/l zu erhalten. Dazu werden 10 µl des Standards in ein 15-ml-Schraubdeckelgefäß (siehe [Abschnitt 4.1](#)) gegeben und mit 9,99 ml Reinstwasser versetzt (siehe [Abschnitt 4.2](#)).

Die Qualitätskontrolllösungen werden nach dem Schema in [Tabelle 2](#) pipettiert und nach Zugabe von je 100 µl interner Standardlösung ([Abschnitt 4.4](#)) mithilfe eines Dispensers auf 10 ml mit Verdünnungslösung ([Abschnitt 4.3](#)) aufgefüllt. Dazu wird die zweite Stammlösung 1-Gd verwendet, die nicht für die Herstellung der Kalibrierlösungen eingesetzt wurde ([Abschnitt 4.2](#)).

Tab. 2 Herstellung der Qualitätskontrollstandards

Kontrollstandard	Volumen Stammlösung QC33 [µl]	Volumen 1-Gd [µl]	interne Standardlösung [µl]	Konzentration [µg Gd/l]
1	10	10	100	0,1
2	100	100	100	1

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Sammelkopfes frei zugänglich ist. Obwohl für Gadolinium keine verbindlichen Beurteilungsmaßstäbe existieren, wird für eine vollständige Beurteilung des Arbeitsplatzes eine parallele Probenahme der Metalle in der E- und A-Fraktion empfohlen.

Der Membranfilter (Cellulosenitrat) wird in den Sammelkopf des Sammlers für die alveolengängige Partikelfraktion (FSP) (oder des Sammlers für die einatembare Partikelfraktion (GSP)) eingesetzt und mit einer Pumpe verbunden. Mithilfe der durchflusstabilisierten Pumpe wird die Probeluft mit einem Volumenstrom von 10 l/min durch den Membranfilter gesaugt. Die empfohlene Probenahmedauer beträgt mindestens zwei Stunden ([AGS 2023 a](#)); sie kann bei Bedarf auf bis zu acht Stunden ausgedehnt werden. Bei einer Probenahme von zwei Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1,2 m³. Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll vermerkt.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer als ± 5 %, wird empfohlen, die Messung zu wiederholen ([DIN 2023 b](#)). Anschließend wird der beaufschlagte Probenträger dem Sammelkopf entnommen, mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen und zur Analyse möglichst erschütterungsarm zum Labor transportiert.

5.2 Probenaufbereitung

Die Aufschlussverfahren werden nach den Vorgaben gemäß Kennzahl 6015 der IFA-Arbeitsmappe ([Pitzke et al. 2018](#)) und [Pitzke et al. \(2019\)](#) durchgeführt.

Offener Heizblockaufschluss:

Der beaufschlagte Filter wird mit einer Keramikpinzette in das 25-ml-Quarzglasaufschlussgefäß überführt und mit 10 ml des Säureaufschlussgemisches (siehe [Abschnitt 4.3](#)) versetzt. Die Aufschlussgefäße werden mit Siedestäben und Luftkühlern versehen und in einem Heizblock zwei Stunden unter Rückfluss gekocht (Blocktemperatur ca. 135 °C). Nach dem Abkühlen werden vorsichtig 10 ml hochreines Wasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C) über den Kühler zugegeben und erneut aufgeköcht. Nach dem Abkühlen des Aufschlusses werden Luftkühler und Siedestäbe entfernt, das Aufschlussgefäß wird mit einem Polyethylenstopfen verschlossen und das Volumen der Aufschlusslösung mit Reinstwasser auf 20 ml aufgefüllt. Anschließend wird die Lösung für die ICP-Analyse vorbereitet.

Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss:

Für den mikrowellenunterstützten Druckaufschluss werden die beaufschlagten Filter mit einer Keramikpinzette in die zugehörigen Quarzglasaufschlussgefäße überführt und mit 10 ml 65%iger Salpetersäure (siehe [Abschnitt 4.2](#)) versetzt. Die Gefäße werden mit Quarzdeckeln verschlossen und für 60 Minuten auf 240 °C (Druck ca. 60 bar) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Aufschlusslösung vorsichtig in ein 25-ml-Quarzglasaufschlussgefäß überführt und mit hochreinem Wasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ bei 25 °C) auf 20 ml aufgefüllt. Anschließend wird die Lösung für die ICP-Analyse vorbereitet.

Zur Herstellung der Probenverdünnungen für die quantitative Analyse wird in geeigneten graduierten 15-ml-PP-Gefäßen eine aliquote Menge der aufgeschlossenen Probe vorgelegt, 100 µl interne Standardlösung mittels Dispensersystem hinzugefügt und ebenfalls über das Dispensersystem mit der Verdünnungslösung auf 10 ml aufgefüllt.

Mit jeder Probenserie wird parallel eine Blindwertbestimmung durchgeführt. Dazu werden mindestens zwei unbeauftragte Filter der gleichen Charge dem gesamten Aufarbeitsverfahren (offen oder mikrowellenunterstützt) unterzogen und analysiert.

6 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Gerät:	Quadrupol ICP-Massenspektrometer, NexION 2000B, PerkinElmer LAS GmbH, Rodgau						
Plasmaparameter:	optimiert auf robuste Plasmabedingungen bei prinzipiell unbekanntem Proben-/Matrices ($\text{CeO/Ce} \leq 1,5 \%$; $\text{Ce}^{++}/\text{Ce} \leq 1,5 \%$) RF Power: 1550 W						
Zerstäuber:	MEINHARD-Zerstäuber, konzentrisch, Glas						
Zerstäuberkammer:	Cyclonic C3 high sensitivity, Glas, peltiergekühlt, mit Innenrohr						
Injektor:	Quarz, 2,0 mm Innendurchmesser						
Flussrate:	Probelösung: 0,4 ml/min Trärgas: 1,0 l/min						
Detektor:	Sekundärelektronenvervielfacher (SEV); Zweifstufendetektor „Dual Stage“						
Isotop:	Gadolinium 158 amu oder 157 amu						
Messmodi:	Standard; kinetic energy discrimination (KED)						
Interferenzminimierung:	<table border="0"> <tr> <td>Isobar:</td> <td>Anwendung einer Korrekturgleichung zur Minimierung der Interferenzen, die durch den Hauptinterferenten ^{163}Dy im Standardmodus verursacht werden</td> </tr> <tr> <td>Interferenzkorrektur:</td> <td>Die isobare Störung durch ^{163}Dy wird durch „$-0,004016 \times ^{163}\text{Dy}$“ korrigiert.</td> </tr> <tr> <td>Polyatomar:</td> <td>KED-Modus zur Beseitigung des Störers ArCl und gleichzeitig Kontrolle der Messung im Standardmodus</td> </tr> </table>	Isobar:	Anwendung einer Korrekturgleichung zur Minimierung der Interferenzen, die durch den Hauptinterferenten ^{163}Dy im Standardmodus verursacht werden	Interferenzkorrektur:	Die isobare Störung durch ^{163}Dy wird durch „ $-0,004016 \times ^{163}\text{Dy}$ “ korrigiert.	Polyatomar:	KED-Modus zur Beseitigung des Störers ArCl und gleichzeitig Kontrolle der Messung im Standardmodus
Isobar:	Anwendung einer Korrekturgleichung zur Minimierung der Interferenzen, die durch den Hauptinterferenten ^{163}Dy im Standardmodus verursacht werden						
Interferenzkorrektur:	Die isobare Störung durch ^{163}Dy wird durch „ $-0,004016 \times ^{163}\text{Dy}$ “ korrigiert.						
Polyatomar:	KED-Modus zur Beseitigung des Störers ArCl und gleichzeitig Kontrolle der Messung im Standardmodus						

Interner Standard, Isotop: Lutetium 175 amu

Messlösungen: Ein Aliquot der Probelösung wird mindestens 1 : 10 (V/V) verdünnt und analog den Kalibrierstandards mit interner Standardlösung versetzt (siehe [Abschnitt 4.4](#)). Liegt das Messergebnis außerhalb des linearen Bereichs der Kalibrierfunktion, müssen weitere Verdünnungen, z. B. 1 : 100 und 1 : 1000 (V/V), hergestellt werden.

Alle Lösungen müssen arbeitstäglich neu angesetzt werden; dies betrifft insbesondere die Kalibrierlösungen und die Qualitätskontrollproben (siehe [Abschnitt 4.4](#)).

7 Analytische Bestimmung

Mit Hilfe eines Autosamplers wird die aufgearbeitete, verdünnte Probe in das ICP-Massenspektrometer injiziert und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert.

Anmerkung:

Alle Lösungen müssen arbeitstäglich neu angesetzt werden, dies beinhaltet insbesondere die Kalibrierstandards und Qualitätskontrollproben.

8 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die in [Abschnitt 4.4](#) beschriebenen Kalibrierstandards verwendet.

Die Kalibrierstandards werden ebenfalls in das ICP-Massenspektrometer injiziert und wie die Probelösungen analysiert. Der Quotient aus den Gadoliniumkonzentrationen der Kalibrierstandards und dem internen Standard Lutetium wird gegen die ermittelten Intensitäten aufgetragen. Die Kalibrierfunktion ist über die untersuchten Konzentrationsbereiche linear.

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion sind zu Beginn und am Ende jeder Messreihe Kontrollproben zu analysieren. Die Kalibrierung ist arbeitstäglich neu zu erstellen.

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Metallkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mithilfe der von der Datenauswerteeinheit berechneten Konzentration an Gadolinium in der Messlösung. Die Datenauswerteeinheit verwendet dazu die berechnete Kalibrierfunktion. Aus den Gadoliniumkonzentrationen wird unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungen und des Probeluftvolumens die Konzentration an Gadolinium in der Luft im Arbeitsbereich berechnet (analog weitere Metalle). Die Luftkonzentration des Analyten wird nach [Gleichung 1](#) berechnet:

$$\rho = \frac{(c - c_{\text{Blind}}) \times 0,001 \times f_v \times V_D}{V_{\text{Luft}}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

ρ Massenkonzentration der Substanz in der Luftprobe in mg/m³

c Konzentration an Gadolinium in der Messlösung in µg/l

c_{Blind} Konzentration des Blindwertes (Mittelwert) in µg/l

0,001 Umrechnungsfaktor [µg → mg]

f_v Verdünnungsfaktor (in der Regel Verdünnung 1 : 10)

V_D Volumen der Probelösung in l

V_{Luft} Probeluftvolumen in m³

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der Normen DIN EN 482 (DIN 2021) und DIN EN ISO 21832 (DIN 2020) ermittelt. Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurden nach DIN 32645 (DIN 2008) bestimmt. Die Berechnung der Messunsicherheit erfolgt mit der Software QMSys GUM Professional (Qualisyst o.J.).

10.1 Präzision

Der Variationskoeffizient wurde wie folgt ermittelt: Es wurden je drei unterschiedliche Konzentrationen mit der Gadolinium-Standardlösung (10 000 mg/l, vgl. Abschnitt 4.2) auf je acht Filter dotiert und dem vollständigen Analysenverfahren unterzogen.

Von der Gadolinium-Standardlösung wurden je 20 µl (entsprechend 0,167 mg Gd/m³) auf acht Cellulosenitratfilter pipettiert. Zur Ermittlung der Präzision bei den Konzentrationen 1,25 und 2,50 mg Gd/m³ mussten 150 µl bzw. 300 µl dotiert werden. Da diese Volumina jedoch nicht mehr auf die Filter aufgebracht werden können, wurden die Filter zuvor in ein Aufschlussgefäß überführt und dort dotiert.

Nachdem die Filter 24 Stunden bei Raumtemperatur in Laborluft getrocknet worden waren, erfolgte ein Aufschluss der Filter sowohl mit dem offenen Heizblockaufschluss als auch mit dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss nach Kennzahl 6015 der IFA-Arbeitsmappe (Pitzke et al. 2018). Die aufgeschlossenen Proben wurden verdünnt (Verdünnungsfaktor 100 000) und vermessen. Aus den Ergebnissen wurden, die in Tabelle 3 aufgeführten Präzisionsdaten ermittelt.

Tab. 3 Variationskoeffizienten (V_x) von Gadolinium aus Dotierversuchen für n = 8 Bestimmungen je Konzentration

Volumen Standardlösung [µl]	Dotierte Masse [µg Gd]	Konzentration ^{a)} [mg Gd/m ³]	V_x offener Heizblockaufschluss [%]	V_x mikrowellenunterstützter Druckaufschluss [%]
20	200	0,167	3,5	4,5
150	1500	1,25	3,2	4,0
300	3000	2,50	3,4	4,2

^{a)} Die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min und einem Aufschlussvolumen von 20 ml.

10.2 Wiederfindung

Wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Aerosole in verschiedenen Arbeitsbereichen ist keine allgemeingültige Angabe zur Wiederfindung des Gesamtverfahrens möglich. Die analytische Wiederfindung wird in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß DIN EN ISO 21832 als 100 % definiert (Beschränkung auf die Reinsubstanz Gd und diejenigen Gd-Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind) (DIN 2020).

Da die zu überprüfenden Gadoliniumkonzentrationen sich im Ultraspurenbereich befinden und somit eine verlässliche Einwaage an Referenzmaterialien schwierig ist, wurde folgende Vorgehensweise gewählt, die eine pragmatische worst-case-Betrachtung des Aufschlussverfahrens beschreibt:

Die Aufarbeitungsmethode wurde mit einer zertifizierten Reinsubstanz (Gadolinium 99,9 %, siehe [Abschnitt 4.2](#)) und einer zertifizierten Metallverbindung (Gadolinium(III)chlorid (GdCl_3), wasserfrei, siehe [Abschnitt 4.2](#)) überprüft. Zur Abdeckung des Mindestmessbereichs wurden die Konzentrationen an Gadolinium von $0,167 \text{ mg/m}^3$, $1,25 \text{ mg/m}^3$ und $2,5 \text{ mg/m}^3$ berücksichtigt. Zur Absicherung der Bestimmungsgrenze wurden zudem Wiederfindungsversuche im Bereich der ermittelten Bestimmungsgrenze durchgeführt, um den Arbeitsbereich (siehe [Tabelle 4](#)) abzusichern. Zusätzlich zur Wiederfindung wurde in diesem Versuch der Variationskoeffizient bei jeder Konzentration berechnet, der das Maß für die Vergleichspräzision ist.

Die Wiederfindung wurde zum Vergleich mit den zwei oben beschriebenen unterschiedlichen Aufschlussmethoden bestimmt. Für den offenen Heizblockaufschluss wurde das in [Abschnitt 5.2](#) beschriebene Aufschlussverfahren in doppelter Ansatzgröße verwendet. Dazu wurden ca. 7 mg der in [Tabelle 4](#) aufgeführten pulverförmigen Substanzen auf Cellulosenitratfilter eingewogen, zur Matrixanpassung an die doppelte Ansatzgröße ein weiterer Cellulosenitratfilter hinzugegeben, in 50-ml-Quarzglasaufschlussgefäße überführt und 20 ml des Säureaufschlussgemisches (siehe [Abschnitt 4.3](#)) hinzugegeben, mit Siedestäben versehen und zwei Stunden lang unter Rückfluss bei $135 \text{ }^\circ\text{C}$ Blocktemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen auf unter $100 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Proben über den Luftkühler mit jeweils 20 ml Reinstwasser versehen und nochmals für ca. 30 min bei $135 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die auf diese Weise aufbereiteten Lösungen waren visuell partikelfrei. Die erhaltenen Lösungen hatten Konzentrationen von ca. 170 mg Gd/l für das Gadolinium-Pulver und 110 mg Gd/l für das Gadolinium(III)chlorid-Pulver.

Für den mikrowellenunterstützten Druckaufschluss wurden ebenfalls ca. 7–9 mg der in [Tabelle 4](#) aufgeführten Substanzen auf Cellulosenitratfilter eingewogen. Da mit der Zugabe von Reinstwasser (siehe unten) ebenfalls eine doppelte Ansatzgröße erreicht wird, wurde zur Matrixanpassung in diesem Fall ebenfalls je ein zusätzlicher Cellulosenitratfilter zugegeben. Die Substanzen wurden mit 10 ml Salpetersäure (65 %) versetzt und den in [Abschnitt 5.2](#) aufgeführten Bedingungen des mikrowellenunterstütztem Druckaufschlusses unterzogen. Die aufgeschlossenen Proben wurden nach dem Abkühlen in 25-ml-Quarzglasgefäße überführt und mit 30 ml Reinstwasser versehen. Die auf diese Weise aufbereiteten Lösungen waren ebenfalls visuell partikelfrei. Die erhaltenen Lösungen hatten Konzentrationen von ca. 200 mg Gd/l für das Gadolinium-Pulver und 110 mg Gd/l für das Gadolinium(III)chlorid-Pulver.

Von den so erhaltenen Referenzlösungen wurden jeweils zwei Zwischenverdünnungen mit errechneten Konzentrationen von 200 und $10 \text{ } \mu\text{g/l}$ hergestellt. Zum Erstellen der ersten Zwischenverdünnung ($200 \text{ } \mu\text{g/l}$) aus der Stammlösung des Gadoliniumpulvers wurden $60 \text{ } \mu\text{l}$ der Stammlösung aus dem offenen Heizblockaufschluss und $50 \text{ } \mu\text{l}$ aus dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss entnommen und mit Hilfe eines Dispensers mit Verdünnungslösung auf 50 ml aufgefüllt. Für die zweite Zwischenverdünnung ($10 \text{ } \mu\text{g/l}$) wurden aus der ersten Zwischenverdünnung $2500 \text{ } \mu\text{l}$ entnommen und auf 50 ml aufgefüllt.

Zum Erstellen der ersten Zwischenverdünnung ($200 \text{ } \mu\text{g/l}$) aus der Stammlösung des Gadolinium(III)chlorid-Pulvers wurden $95 \text{ } \mu\text{l}$ der Stammlösung aus dem offenen Heizblockaufschluss und $200 \text{ } \mu\text{l}$ aus dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss entnommen und mit Hilfe eines Dispensers mit Verdünnungslösung auf 50 ml aufgefüllt. Die erste Zwischenverdünnung mit einer Konzentration von $200 \text{ } \mu\text{g/l}$ wurde zur Bestimmung der Wiederfindung im Mindestmessbereich jeweils achtmal auf Gadoliniumkonzentrationen entsprechend der Luftkonzentrationen von $0,167 \text{ mg/m}^3$, $1,25 \text{ mg/m}^3$ und $2,50 \text{ mg/m}^3$ mithilfe der Verdünnungslösung verdünnt und analysiert. Die

zweite Zwischenverdünnung, die eine Gadoliniumkonzentration von 10 µg/l aufwies, wurde zur Bestimmung der Wiederfindung im Bereich der Bestimmungsgrenze analog achtmal auf eine Gadoliniumkonzentration entsprechend der Luftkonzentration von 0,002 µg/m³ (bzw. 0,001 µg/m³ im Fall von Gadolinium(III)chlorid) verdünnt und analysiert. Außerdem wurden zwei unbeaufschlagte Filter (Leerfilter) dem vollständigen Analysenverfahren unterworfen. Für die Berechnung der Ergebnisse wurde eine Blindwertkorrektur durchgeführt (siehe [Abschnitt 9](#)).

Die quantitative Analyse ergab eine mittlere Wiederfindung für Gadolinium mit offenem Heizblockaufschluss von 95,1% und für Gadolinium aus Gadolinium(III)chlorid von 95,3%. Mit mikrowellenunterstütztem Druckaufschluss wurde eine mittlere Wiederfindung für Gadolinium von 94,7% und für Gadolinium aus Gadolinium(III)chlorid von 93,5% ermittelt.

Tab. 4 Wiederfindungen (η) und Variationskoeffizienten (V_x) für den offenen Heizblockaufschluss für 8 Bestimmungen je Konzentration

Geprüfte Substanz	Konzentration der verwendeten Zwischenverdünnung [µg Gd/l]	Beaufschlagte Masse von Gd auf dem Filter ^{a)} [µg]	Konzentration Gd ^{b)} [mg/m ³]	Offener Heizblockaufschluss		Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	
				η [%]	V_x [%]	η [%]	V_x [%]
Gd	10	0,0011	$9,02 \times 10^{-7}$	96,4	1,4	95,5	0,95
Gd	200	200	0,167	95,4	1,9	95,1	3,2
Gd	200	1500	1,25	94,4	1,5	94,5	0,57
Gd	200	3000	2,50	94,4	0,70	93,8	1,5
GdCl ₃	10	0,0011	$9,02 \times 10^{-7}$	96,1	1,5	95,4	1,8
GdCl ₃	200	200	0,167	95,0	2,8	92,3	1,2
GdCl ₃	200	1500	1,25	95,3	1,2	93,5	1,1
GdCl ₃	200	3000	2,50	94,6	0,82	92,9	0,94

a) Die Massen wurden nicht direkt eingewogen, sondern ergeben sich durch die Rückrechnung unter Berücksichtigung der Verdünnungsschritte und des Aufschlussvolumens.

b) Die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min mit einem Aufschlussvolumen von 40 ml.

10.3 Erweiterte Messunsicherheit

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit umfasst zwei wesentliche Schritte: die Abschätzung der Unsicherheitskomponenten der Probenahme und der Analyse.

Für die Abschätzung der Unsicherheitskomponenten des Verfahrens wurde die Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen und dem Probenahmewirkungsgrad für alveolengängige Stäube bestimmt (DIN 2020). Wenn mithilfe des vorliegenden Verfahrens der Gadoliniumanteil in der einatembaren Staubfraktion ermittelt wird, müssen für die Messunsicherheitsbetrachtung allerdings die abweichenden Messunsicherheitsbeiträge der Probenahme von E-Staub berücksichtigt werden (DIN 2020). Bei der in diesem Fall berechneten Messunsicherheit handelt es sich um eine worst-case-Abschätzung. Bei der Probenahme der A-Fraktion müssen mehr Unsicherheitsbeiträge berücksichtigt werden als bei der E-Fraktion. Somit ist von einer niedrigeren erweiterten Messunsicherheit für die E-Fraktion auszugehen.

Die Unsicherheitskomponenten der Analyse umfassen die gesamte analytische Aufbereitung inklusive Aufschluss, Verdünnung, Kalibrierung, Wiederfindung und Präzision. Die konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten der Analyse für dieses Verfahren wurden mittels QMSys GUM Professional (Qualisyst o.J.) ermittelt und sind in [Tabelle 5](#) aufgeführt.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ erhält man die in [Tabelle 5](#) angegebenen Werte der erweiterten

Messunsicherheit (U) für das Gesamtverfahren für die geprüften Gadoliniumkonzentrationen bei einem Volumenstrom von 10 l/min und einer Probenahmedauer von zwei Stunden.

Tab. 5 Erweiterte Messunsicherheit (U)

Geprüfte Substanz	Konzentration [mg/m ³] ^{a)}	U [%]
Gd	0,167	25,0
Gd	1,25	23,6
Gd	2,50	23,5

a) Die Konzentration ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min mit einem Aufschlussvolumen von 40 ml.

10.4 Einfluss der Luftfeuchte

Übersteigt die relative Luftfeuchtigkeit 50 % und liegen am Arbeitsplatz Arbeitsstoffe in gelöster Form vor, so wird empfohlen, zwei Quarzfaserfilter in einer Filterkassette als Probenträger einzusetzen.

10.5 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze durch die in Norm DIN 32645 (DIN 2008) angegebene Formel mit der Leerwertmethode ermittelt.

Dazu wurden je zehn unbeaufschlagte Filter dem gesamten Aufarbeitsverfahren mit dem offenen Heizblockaufschluss und dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss (siehe [Abschnitt 5.2](#)) unterzogen. Nach der Analyse wird die Signal-Standardabweichung und der Signal-Mittelwert, der durch die eingesetzten Filter, Reagenzien und Gefäße verursachten Analytblindwerte aller Laborblindproben und die analytische Bestimmungsgrenze c_{BG} entsprechend DIN 32645 ermittelt (siehe [Gleichung 2](#)). Dazu ist zusätzlich die Steigung b der Kalibrierfunktion notwendig.

$$c_{BG} \approx 10 \times \frac{s_L}{b} \quad (2)$$

Es bedeuten:

c_{BG} Bestimmungsgrenze in µg/l

s_L Standardabweichung der Mehrfachbestimmung des Leerwertes

b Steigung der Kalibrierfunktion, mit der auch im Routinebetrieb gearbeitet wird

Die relative Bestimmungsgrenzen des Verfahrens wurden mit [Gleichung 3](#) ermittelt und in [Tabelle 6](#) aufgeführt.

$$\rho_{BG} = f_{st} \times f_v \times \frac{V_D}{V_{Luft}} \times c_{BG} \quad (3)$$

Es bedeuten:

ρ_{BG} Bestimmungsgrenze der Substanz in der Luft in mg/m³

f_{st} Umrechnungsfaktor (stöchiometrischer Faktor)

f_v Verdünnungsfaktor (in der Regel 1 : 10)

V_D Volumen der Probelösung

V_{Luft} Probeluftvolumen in m³

Tab. 6 Bestimmungsgrenzen für Gadolinium (k = 3)

Aufschlussart	Absolute Bestimmungsgrenze [µg/l]	Relative Bestimmungsgrenze ^{a)} [µg/m ³]
Offener Heizblockaufschluss	0,013	0,002
Mikrowellenunterstützter Aufschluss	0,005	0,001

^{a)} Die Bestimmungsgrenze ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min mit einem Aufschlussvolumen von 20 ml.

Die instrumentelle Nachweisgrenze (IDL) wurde durch die Messung von zwölf Kalibrierungs-Blindwert-Lösungen bestimmt. Dazu wurden jeweils zwölfmal 9,90 ml Verdünnungslösung mit 0,10 ml der internen Standardlösung versetzt. Die dreifache Standardabweichung der Messwerte liefert die IDL mittels ICP-MS für Gadolinium von $2,6 \times 10^{-5}$ µg/m³.

10.6 Lagerfähigkeit

Um die Lagerfähigkeit der belegten Probenträger zu überprüfen, wurden Filter beaufschlagt bei einem Zehntel und beim doppelten allgemeinen Staubgrenzwert (A-Staub) sowie in der Nähe der Bestimmungsgrenze.

Pro Konzentration und Lagertag wurden zur Abdeckung der unteren und der oberen Konzentration des analytischen Messbereichs je drei Probenträger mit einer Gadolinium-ICP-Standardlösung (c = 10 000 mg/l; siehe [Abschnitt 4.2](#)) mit unterschiedlichen Volumina dotiert (siehe [Tabelle 7](#)). Zur Abdeckung der Konzentration an der Bestimmungsgrenze wurde aus der Gadolinium-ICP-Standardlösung (c = 10 mg/l; siehe [Abschnitt 4.2](#)) eine Verdünnung erstellt, indem 100 µl entnommen und mit Verdünnungslösung (siehe [Abschnitt 4.3](#)) auf 10 ml aufgefüllt und geschüttelt wurde. Mit dieser Verdünnung (c = 0,100 mg/l) wurden je drei Probenträger dotiert (siehe [Tabelle 7](#)). Alle Filter wurden bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend im Abzug gelagert. An zwei Messtagen pro Woche wurden diese aufgearbeitet und analysiert. Dabei gilt der Tag der Dotierung als Lagertag 0.

Mit Gadolinium dotierte Filter sind im Bereich von 0,167 mg/m³ bis 2,5 mg/m³ bis zu vier Wochen stabil. Es wird jedoch empfohlen, eine Lagerdauer von 14 Tagen nicht zu überschreiten, da die Stabilität für Konzentrationen in der Nähe der Bestimmungsgrenze nur in diesem Zeitraum garantiert werden kann.

Tab. 7 Vergleichsmessungen für Lagerung von mit Gadolinium dotierten Filter mit den Konzentrationen 0,1-facher und 2-facher allg. Staubgrenzwert (A-Fraktion), sowie an der Bestimmungsgrenze

Lagerdauer [Tage]	Konzentration Dotierlösung [mg/l]	Volumen Dotierlösung [µl]	Konzentration ^{a)} [mg/m ³]	Mittlere Wiederfindung [%]
31	10 000	20	0,167	100,0
31	10 000	300	2,50	101,5
14	0,100	100	0,000002	92,43

^{a)} Die Bestimmungsgrenze ergibt sich für eine zweistündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 10 l/min mit einem Aufschlussvolumen von 20 ml.

10.7 Selektivität

Isobare Interferenzen sollten möglichst durch die Auswahl alternativer Isotope vermieden werden. Polyatomare Interferenzen können durch robuste Plasmabedingungen (Oxidrate und Rate an doppelt geladenen Ionen $\leq 2\%$) sowie den Einsatz der beschriebenen Kollisionszelltechnik und anschließender kinetischer Energiediskriminierung sehr gut reduziert werden.

Hohe Konzentrationen anderer Elemente und Verbindungen in grundsätzlich unbekanntem Proben können nichtsdestotrotz Interferenzen hervorrufen. Messergebnisse müssen also grundsätzlich auf mögliche Interferenzen geprüft werden (z. B. durch Messung mehrerer Isotope und Modi). Gegebenenfalls ist ein geeigneter Verdünnungsschritt zur Erzielung eines validen Ergebnisses auszuwählen.

Gadolinium und seine Verbindungen werden durch die Anwesenheit von ^{163}Dy gestört (isobare Interferenzen). Mithilfe einer Korrekturgleichung, die in der Auswertesoftware hinterlegt ist, kann diese Störung minimiert werden.

Außerdem sind Störungen von Gadolinium durch hohe Konzentrationen von $^{150}\text{Sm}^{++}$, $^{150}\text{Nd}^{++}$ und $^{153}\text{Eu}^{++}$ zu berücksichtigen. Isotope dieser Metalle sind entsprechend mindestens als Monitor-Ionen zu erfassen.

Da Gadolinium bei der Messung im Standardmodus auch durch ArCl gestört werden kann, ist es sinnvoll, den ermittelten Gd-Gehalt zusätzlich mittels KED-Modus zu überprüfen.

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Gadolinium und seinen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des allgemeinen Staubgrenzwertes von $1,25 \text{ mg/m}^3$ in der alveolengängigen Fraktion. Da für Gadolinium noch kein Beurteilungsmaßstab festgelegt wurde, ist der Mindestmessbereich zwischen $0,125$ und $2,50 \text{ mg/m}^3$ vergleichsweise hoch. Da erfahrungsgemäß an Arbeitsplätzen Gadolinium in niedrigen Konzentrationen vorliegt, wurde die Kalibrierung an geringe Konzentrationen angepasst (im Bereich zwischen $0,01 \text{ }\mu\text{g/l}$ bzw. $0,002 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ und $10 \text{ }\mu\text{g/l}$ bzw. $1,67 \text{ }\mu\text{g/m}^3$). Zusätzlich sind durch die Wiederfindungs- und Lagerversuche an der Bestimmungsgrenze Messergebnisse dieses Verfahrens auch bei niedrigeren Konzentrationen abgesichert. Im Bedarfsfall müssen Proben mit höheren Konzentrationen in diesen Bereich verdünnt werden. Wenn für Gadolinium ein Beurteilungsmaßstab festgelegt wird, muss ein neuer Mindestmessbereich festgelegt und zur Überprüfung des Messverfahrens eine Revalidierung der Wiederfindungsdaten durchgeführt werden.

Zusätzlich zum Isotop ^{158}Gd kann auch das Isotop ^{157}Gd verwendet werden. Beide Isotope liefern, unabhängig von der Verwendung des Standard- oder Kollisionsmodus, gleichwertige Ergebnisse.

Grundsätzlich sind alle Arbeitsbedingungen, insbesondere Analysebedingungen, an das jeweils verwendete ICP-MS-Messgerät anzupassen.

Im Rahmen der Methodenprüfung wurden zusätzlich Validierungsexperimente mit der Komplexverbindung Gadobutrol [770691-21-9], welche als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie eingesetzt wird, durchgeführt. Für das hier angegebene Verfahren wurden ähnliche Ergebnisse für diese Verbindung erzielt. Soll das Verfahren auf weitere Gadolinium-Verbindungen ausgeweitet werden, so ist es für diese zu verifizieren.

Anmerkungen

Interessenkonflikte

Die in der Kommission etablierten Regelungen und Maßnahmen zur Vermeidung von Interessenkonflikten (www.dfg.de/mak/interessenkonflikte) stellen sicher, dass die Inhalte und Schlussfolgerungen der Publikation ausschließlich wissenschaftliche Aspekte berücksichtigen.

Literatur

- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2023 a) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 402). Ermitteln und Beurteilen der Gefährdung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-402.pdf?__blob=publicationFile&v=3, abgerufen am 18 Jan 2024
- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2023 b) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900). Arbeitsplatzgrenzwerte. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=3, abgerufen am 23 Nov 2023
- Bünzli J-CG, McGill I (2018) Rare earth elements. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. S. 1–53. https://doi.org/10.1002/14356007.a22_607.pub2, abgerufen am 30 Jan 2024

- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (1981) DIN 12353:1981-11. Laborgeräte aus Quarzglas (Kieselglas) und Quarzgut (Kieselgut); Rundkolben, Stehkolben und Erlenmeyerkolben. Berlin: DIN Media. <https://doi.org/10.31030/1146363>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2008) DIN 32645:2008-11. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: DIN Media. <https://doi.org/10.31030/1465413>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2020) DIN EN ISO 21832:2020-08. Luft am Arbeitsplatz – Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren (ISO 21832:2018); Deutsche Fassung EN ISO 21832:2020. Berlin: DIN Media. <https://doi.org/10.31030/3157765>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021) DIN EN 482:2021-05. Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit; Deutsche Fassung EN 482:2021. Berlin: DIN Media. <https://doi.org/10.31030/3211072>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2023 a) DIN 12242:2023-03. Laborgeräte aus Glas – Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen, Maße, Grenzabmaße. Berlin: DIN Media. <https://doi.org/10.31030/3396491>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2023 b) DIN EN ISO 13137:2023-01. Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2022); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2022. Berlin: DIN Media. <https://doi.org/10.31030/3365024>
- Pitzke K, Popritzki J, Schwank T (2018) Aufarbeitsverfahren zur Analytik metallhaltiger Stäube. IFA-Arbeitsmappe – Sachgruppe 9 – Messverfahren für Gefahrstoffe (Analyseverfahren) (6015). DGUV (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung), Hrsg. Berlin: Erich Schmidt-Verlag. https://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/IFA-AM_6015, abgerufen am 26 Mai 2023
- Pitzke K, Breuer D, Hebisch R, Kirchner M, Maschmeier C-P, Mattenklott M, Schmitz AL, Schuh C, Schwank T, Sonnenburg R, Timm K, Brock TH, Hartwig A, MAK Commission (2019) Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen – Bestimmung von metallhaltigen Staubinhaltsstoffen. Air Monitoring Method. MAK Collect Occup Health Saf 4(4): 2391–2415. <https://doi.org/10.1002/3527600418.amsampaerod0020>
- Qualisyst (o.J.) QMSys GUM Professional. Version 4.10 Gabrovo: Qualisyst Ltd.
- Ramalho J, Ramalho M, Jay M, Burke LM, Semelka RC (2016) Gadolinium toxicity and treatment. 34(10): 1394–1398. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2016.09.005>