

CC-FET Sensoren: Potential für das Personal Air Monitoring

Wolfgang Bäther¹, Stefan Lehmann²

¹Drägerwerk AG&Co.KG&A, Moislinger Allee 53-55, Lübeck, Deutschland

²Dräger Safety AG&Co.KG&A, Revalstrasse 1, Lübeck, Deutschland

Zusammenfassung

Personal Air Monitore (PAM) leisten einen wichtigen Beitrag als technische Maßnahme im Arbeitsschutz. Die Qualität der PAM wird besonders durch die jeweiligen chemischen Sensoren bestimmt. Anforderungen an Sensoren für PAM werden formuliert. CCFET haben ein hohes Potential, diese speziellen Anforderungen zu erfüllen. Kritisch sind eine relativ lange Ansprech- und Erholzeit sowie eine noch zu geringe Auswahl an ausreichend selektiven Sensoroberflächen. Eine genügend kurze Ansprechzeit und eine kurze Erholzeit kann durch zeitgleiches Heizen und Evakuieren des Sensorelementes erreicht werden. Eine hohe Vielfalt an Sensoroberflächen können auf Basis von nanomolekularen Schichten aus selbstanordnenden Molekülen erzeugt werden.

Keywords: Personal Air Monitoring, chemische Sensoren, Anforderungen, CCFET, Ansprech- und Erholzeit

Gasgefahren am Arbeitsplatz

Zu den wichtigsten technischen Maßnahmen des Arbeitsschutzes gehört die quantitative Messung von Gefahrstoffen. Insbesondere gesundheitsschädliche Gase und Dämpfe sind dabei zu beachten, da sie in der Regel weder gesehen noch gerochen werden können. Eine besondere Gefahr von Gasen und Dämpfen liegt in ihrer hohen diffusionsbestimmten Mobilität, aufgrund derer sie alle Bereiche eines Raumes schnell erreichen können. Gase und Dämpfe können über die Haut, die Augen, die Nase und/oder den Mund einwirken. Die Hauptgefahren durch Gase und Dämpfe sind a) die Explosions- bzw. die Brandgefahr, b) der Sauerstoffmangel, c) die Einwirkung toxischer Stoffe und d) die Einwirkung krebserregender Stoffe. Die Gefahren unterscheiden sich insbesondere durch die jeweilige Latenzzeit. Während Explosionen in Bruchteilen von Sekunden auf eine Person einwirken, kann die Latenzzeit bei krebserzeugenden Stoffen mitunter viele Jahre betragen. In allen Fällen ist eine möglichst kurzfristige Warnung vor gefährlichen Gaskonzentrationen unbedingt erforderlich.

Die wichtigsten Anwendungsformen der Arbeitsplatzsicherheitsanalytik sind

- a) die passive bzw. aktive Luftprobenahme vor-Ort und die anschließende Laboranalytik
- b) der aktive Transport der Luftprobe über ein Pipeline-System und Analyse mit einem

zentralen Analyseinstrument (i.d.R. unter Laborbedingungen)

c) die Raumanalytik mit fest installierten Sensoren vor-Ort

d) die vor-Ort-Analytik mit tragbaren (in der Regel handgetragenen) Gasmessgeräten mit der Spezialform der Messung in abgeschlossenen Räumen (CSE, confined space entry)

e) Ensemble von tragbaren Gasmessgeräten, die untereinander vernetzt sind und

f) personengebundene Schadstoffanalytik mit PAM (personal air monitore).

Personal Air Monitore

Ab den späten 70er Jahren führte die Miniaturisierung von Sensoren und vor allem der Elektronik durch Nutzung der Dickschichttechnologie, kundenspezifischen Schaltkreisen und starr-flexiblen Leiterplatten zu immer kleiner und leichter werdenden Gasmessgeräten¹. Heute wiegen die kleinsten dieser personenbezogenen Gasmess- und Warngeräte nur noch knapp 70 g und sind trotzdem extrem leistungsfähig. In Abbildung 1 ist das Pac 5500 von Dräger dargestellt mit einem Gewicht von knapp 116 g. PAM werden so an der Kleidung getragen, dass die Luft im Einatembereich der zu überwachenden Person zuverlässig auf gefährliche Gase oder Dämpfe überwacht wird und bei Überschreitung eines eingestellten Grenzwertes ein Warnsignal,

bevorzugt akustisch, optisch und haptisch, ausgelöst wird¹⁴.

Welches sind die Qualitäten, die von einem modernen PAM erwartet werden? Ein PAM muss kontinuierlich und quantitativ einen relevanten Analyt möglichst selektiv messen und bei Überschreitung einer vorgegebenen Konzentrationsschwelle eindeutig warnen (optisch, akustisch, haptisch). Es muß eine Befestigungsmöglichkeit (in der Regel an der Kleidung, z.B. Ring oder Klemme) geben, der Tragekomfort muss hoch sein (d.h. das Gerät muss bauklein sein und leicht. Eingasmessgeräte wiegen heute 70 bis 130 g, Mehrgasmessgeräte bis zu 300 g). Es werden hohe Ansprüche an die Zuverlässigkeit und die Robustheit gestellt (d.h. der zulässige Temperaturbereich reicht von -30°C bis zu +50°C, die erlaubte Feuchte reicht von 10-90%rh, der Druckbereich reicht von 700 bis 1300 mbar, der Schutz gegen Spritzwasser und Staub entspricht in der Regel IP67 und natürlich muss das Gerät gegen Schläge und Stöße geschützt sein (Fallhöhe 1 m auf Betonboden). Das PAM muss sicher sein, das heißt, es darf keine Gefahr von dem Messgerät selber ausgehen (in der Regel sind alle PAM explosionsgeschützt). Weiter muss die Bedienung und Wartung des Gerätes einfach sein und nicht zuletzt muss das PAM kostengünstig sein. Preise hängen in der Regel von der Art des verwendeten Sensors ab; heute liegen sie zwischen 70 und 1500€.



Abb.. 1: PAM (personal air monitor) in der Anwendung

Derzeit gibt es mehr als 40 verschiedene PAM-Geräte, die von ca. einem Dutzend Herstellern auf dem Markt angeboten werden. Pro Jahr werden ca. 2 Millionen PAM verkauft. Hauptanwender der PAM sind in der chemischen Industrie, der Öl- und Gasindustrie, den Versorgungsunternehmen, den Papierherstellern, der Halbleiterproduktion, der Stahlindustrie, der Schifffahrt, dem Bergbau, der allgemeinen Industrie und der Landwirtschaft zu suchen.

Sensortechnologien in PAM

Allgemein werden heute mehr als 30 verschiedene Gasmessstechnologien in kommerziell erhältlichen Gasmessgeräten eingesetzt, in PAM gibt es derzeit aber nur zwei: den Pellistor als Weiterentwicklung des Platindrahtes und die elektrochemischen Sensoren. Für relativ hohe Analyt-Konzentrationen (z.B. bei Messungen im Bereich der explosionsgrenzen) sind auch baukleine optische Sensoren (NDIR) interessant, bei geringen Selektivitätsanforderungen PID (Photoionisations-Detektoren). Diese geringe Sensortechnologiebreite liegt an den speziellen Anforderungen, wie sie an PAM gestellt werden (siehe oben). Es besteht großes Interesse, weitere Gasmessstechnologien auf eine Eignung für die Verwendung in PAM zu testen und diese dann auch einzusetzen.

Besonderheiten der Arbeitsplatzsicherheitsanalytik

In diesem Rahmen einige Besonderheiten, die die Arbeitsplatzsicherheitsanalytik charakterisiert. Da ist zunächst die hohe **Analyt-Vielfalt**; in der TRGS 900 sind² derzeit ca. 280 gefährliche Stoffe und deren Grenzwerte aufgelistet. Die Grenzwerte umfassen einen Konzentrationsbereich von 0,4 ppb bis zu 0,5 Volumen-%. Dies führt zu einer großen Anzahl an verschiedenen Sensoren, die eine Herausforderung auch für den **Produktionsprozess** bedeutet. Im Hinblick auf eine geforderte **Selektivität** ist es oft von Vorteil, dass der Anwender mögliche Begleitstoffe sehr genau kennt. Diese Kenntnis wird bei der Sensorauswahl berücksichtigt. Allgemein gilt, dass das, was einem Menschen am Arbeitsplatz klimabezogen zugemutet wird, auch das Messgerät aushalten muss, oft sogar mehr.

Künftige Trends bei PAM

Die Integration neuer Technologien erfordert immer einen gewissen Zeitaufwand. Daher müssen in eine Bewertung auch künftig zu erwartende Trends mit einbezogen werden. Trends in der Arbeitsplatzsicherheits-Analytik sind die weitere Verringerung der Baugröße, z.B. zu Gasmessgeräten in Scheckkartengröße. Ein genereller Trend wird die Verbindung von Sensorik mit Maschinen bzw. Geräten im Rahmen der Industrie 4.0 oder der Sensor 4.0 Thematik sein. Und eine sehr große Herausforderung ist die spätestens 2018 voll greifende Anforderung zur Messung krebserregender Stoffe³ entsprechend der TRGS 910. Danach werden einige Grenzwerte signifikant fallen.

Anforderungen an PAM-Sensoren

Zunächst einmal gelten⁴ für die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe die Anforderungen der DIN EN 482. Für die diversen Messverfahren bzw. Messgeräte wurden weitere spezielle Normen erstellt; so auch für direkt anzeigende Gasmessgeräte⁵ die DIN EN 45544. Darüber hinaus gibt es weiterreichende Anforderungen durch die Wettbewerbssituation und durch die technischen Möglichkeiten des potentiellen Herstellers. Für einen erfolgreichen Marktauftritt ist es am einfachsten, wenn sich ein Messgerät bei relevanten Anforderungen positiv von Wettbewerbsgeräten unterscheidet. Grundsätzlich gilt, dass die Anforderungen im Wesentlichen durch die Messaufgabe (orientierende Messungen, Grenzwertvergleichsmessungen) selber bestimmt werden. Hieraus leitet sich zum Beispiel das Anforderungsprofil (Auszug) der Dräger Research Unit für PAM-Sensoren in Tabelle 1 ab, mit der von uns potentiell für Dräger interessante Gasmesstechnologien bewertet werden.

Tab. 1: Auszug aus dem Anforderungsprofil der Dräger Research Unit an PAM-Sensoren

Kriterium	Quantifizierung
Geringe Baugröße	Zylinder < 20 x 20 mm ³
Geringer Stromverbrauch	< 100 mA; < 100 mW
Fertigung/Produktion	Kleinserie erfolgreich
Integrierbarkeit	Adaption Drägergerät
Kosten	Herstellkosten
Technologieschutz	Technologie, Schutzrechte
potentiell große Analytbreite	anwendungsspezifisch
Ansprechzeit t_{90}	< 30 Sekunden
Erholzeit t_{10}	< 1 Minute
Präzision: relative Standardabweichung	< 20 %
Messunsicherheit	< 50 %
Messbereich	10 % ... 500% AGW
Langzeitstabilität	< 2%/Monat über 2 Jahre
Temperaturbereich	-20°C...+50°C
Feuchte	5...95%rh
Druck	70...130 kPa
Windgeschwindigkeit	0,5...4 m/Sekunde
Selektivität	anwendungsspezifisch

CCFET-Sensortechnologie

Feldeffekttransistorbasierte Sensoren wurden zuerst von Lundström in den 70er Jahren vorgestellt⁶. Diese waren auf Analyte beschränkt, die durch eine katalytische Schicht diffundieren konnten, wie z.B. Wasserstoff. Die Analytbreite wurde deutlich erhöht durch einen von J.Janata⁷ vorgestellten Sensor, bei dem Rezeptor und Feldeffekttransistor durch einen Luftspalt getrennt sind (suspended gate). Z.Gergintschew⁸ stellte dann 1993 einen Sensor vor, bei dem Luftspalt und Auslesetransistor räumlich getrennt sind, den Capacitive Controlled Field Effect Transistor (CCFET). Weiterentwicklungen erfolgten durch die umfangreichen Arbeiten von Eisele, Doll, Meixner, Fleischer und anderen^{9,10}. In Abbildung 2 ist beispielhaft ein CCFET schematisch dargestellt⁸. Auf der rechten Bildseite bilden n⁺-dotierte Source und Drain in einem Substrat aus p-Silizium und eine gate-Elektrode einen Feldeffekttransistor. Die gate-Elektrode ist elektrisch an die im linken Bildbereich dargestellte untere Kondensatorelektrode angebunden. Die obere Kondensatorelektrode trägt als Rezeptor die analytempfindliche Schicht. Adsorbieren Analytmoleküle bevorzugt an der Rezeptorfläche, ändert sich das Potential des Kondensators. Diese Änderung kann mit dem Feldeffekttransistor erfasst werden. Sie ist ein Maß für die Konzentration des Analyten in der Luft. Die Potentialänderungen können in einer Größenordnung von 100 mV betragen, in Abhängigkeit von der Rezeptorfläche und der Analyt-Konzentration.

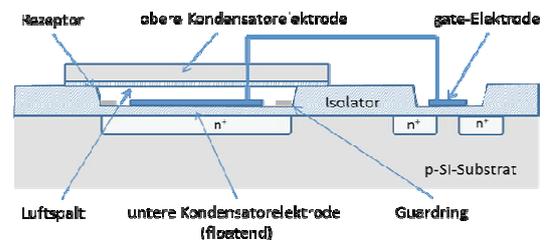


Abb. 2: Schematischer Aufbau CCFET-Sensor nach Gergintschew⁸

Analytmoleküle im CCFET-Sensor

In den letzten Jahrzehnten wurden für diese Anwendung eine Vielzahl unterschiedlicher Oberflächen und deren Wechselwirkung mit verschiedensten Analyte untersucht¹⁰. Beispielhaft für Ammoniak als Analyt soll ein einfaches molekularmechanisches Modell der Abläufe an der Rezeptoroberfläche beschrieben werden.

In Abhängigkeit von der Anordnung der Atome und der Art der chemischen Bindungen in einem Analytmolekül zeigt dieses eine bestimmte Ladungsverteilung. Diese kann

durch extended Hückel-Rechnungen dargestellt werden (in Abbildung 3 für Ammoniak). Negative Ladungsschwerpunkte sind blau, positive rot dargestellt.

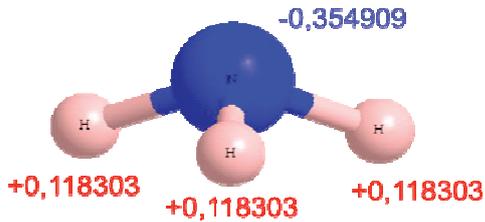


Abb.. 3: Ladungsverteilung in einem Ammoniak-Molekül (extended Hückel)

Gelangen Ammoniak-Moleküle in den Kondensator-Luftraum, so adsorbieren sie in Abhängigkeit von ihrer Konzentration an der Oberfläche, wenn diese eine gewisse Affinität zu Ammoniak besitzen. Gelingt es weiter, die Analytmoleküle möglichst gleichsinnig, also mit gleicher Orientierung innerhalb des Rezeptorraums, anzuordnen, so bildet sich eine elektrische Doppelschicht (wie in Abbildung 4 dargestellt). Die Potentialänderung ist umso größer, je näher die Analytmoleküle in der richtigen Ausrichtung an die Oberfläche herangebracht werden.

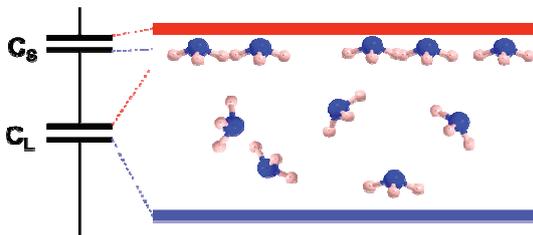


Abb.. 4: Ersatzschaltbild CCFET-Kondensator

Ein attraktives Rezeptormaterial ist Titanitrid¹⁰. Es reagiert sehr empfindlich mit Ammoniak, aber kaum mit relevanten Stör gasen. Die Adsorption von Ammoniak erfolgt nach Langmuir¹¹; bei einer Auftragung der reziproken Konzentration c gegen die reziproke Potentialänderung S wird eine Gerade erhalten. In der Abbildung 5 ist q_{max} ein Maß für die Anzahl der Adsorptionsplätze und K ein Maß für den Quotienten aus Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeitskonstante.

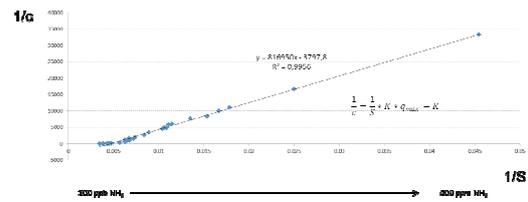


Abb.. 5: Ammoniak CCFET: Reziproke Konzentration als Funktion der reziproken Potentialänderung

Haben CCFET ein Potential zur Verwendung in Personal Air Monitoren (PAM)?

CCFET sind sehr baukleine Sensoren und benötigen sehr wenig Energie. CCFET werden mit mikrosystemtechnischen Verfahren hergestellt¹². Dafür benötigt man eine leistungsfähige CMOS-FAB. Die FAB muss in der Lage sein, eine Vielzahl von CCFET mit jeweils unterschiedlichen Rezeptorflächen zuverlässig herzustellen, bei für die MST eher geringen mittleren Stückzahlen. Idealerweise muss sich ein auf Basis CCFET entwickelter Sensor leicht in vorhandene Messgeräte integrieren lassen. Von großem Vorteil wäre ein vorhandener Technologieschutz. Eine große Herausforderung ist die Wahl geeigneter Rezeptoren. Insbesondere eine geforderte Selektivität wird die Herausforderung sein. Hier bedarf es eines sehr hohen synthetischen Aufwandes und exzellenter Kenntnisse im supramolekularen Themenfeld.

Mit einer der ersten Labortests ist die Reaktion eines Sensors auf die zeitlich begrenzte Beaufschlagung mit einem Analyten im Bereich des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW). Dies ist in Abbildung 6 für Ammoniak dargestellt. Es ist eine stabile Nulllinie zu sehen. Auf die Beaufschlagung mit 13 ppm Ammoniak reagiert der CCFET mit einer relativ langen Ansprechzeit t_{90} von 73 Sekunden. Die Erholzeit t_{10} von mehreren Stunden ist auch viel zu lang. Die erreichte Standardabweichung von knapp 20 % genügt nationalen Normen. Im Wettbewerb zu beispielsweise chemischen Sensoren besteht bezüglich der PAM-Anforderungen noch Optimierungsbedarf. Der Messbereich hat aufgrund der nichtlinearen Langmuir-Funktion eine relativ geringe Dynamik, hier könnte eine Kombination von unterschiedlich sensitiven Sensoren eine Lösung sein. Die Langzeitstabilität ist noch nicht ausreichend; hier könnten aber verkürzte Kalibrierintervalle hilfreich sein.

Systematische Fehler wie eine Temperaturabhängigkeit, eine Feuchteabhängigkeit oder eine Druckabhängigkeit können durch Integration entsprechender Sensoren kompensiert werden. Die Selektivität wird im Wesentlichen durch den Rezeptor bestimmt.

Erste Lösungswege: Ansprechzeit und Erholzeit

Noch nicht ausreichend für die Verwendung in PAM sind die Ansprechzeit, die Erholzeit und die Rezeptorauswahl (damit verbunden die Analytvielfalt). In diesem Artikel soll eine Lösung zur Verkürzung von Ansprechzeit und Erholzeit und eine Strategie zur Lösung der angestrebten Analytvielfalt vorgestellt werden.

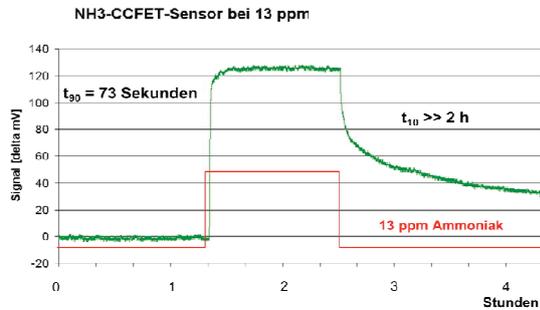


Abb. 6: Sensorreaktion auf 13 ppm Ammoniak

Die vergleichsweise lange Ansprechzeit deutet auf eine geringe Dichte an Adsorptionsplätzen, die sehr lange Erholzeit auf eine starke Wechselwirkung zwischen Adsorptionsplatz und Analytmolekül. Wir vermuten Coulombsche Wechselwirkungen zwischen Lewis-Säuren als Teil der Rezeptorschicht und Ammoniak als Lewis-Base. Die relativ hohe Signalintensität deutet auf eine hohe Anisotropie der adsorbierenden Ammoniak-Moleküle.

Die Residenzzeit τ eines adsorbierten Moleküls auf einer Oberfläche kann nach Gleichung (1) abgeschätzt¹¹ werden, wobei τ_0 eine oberflächenspezifische Größe ist (hier in der Größenordnung von 10^{-12} s); T ist die Temperatur, R die Gaskonstante und ΔH_{ads} die Adsorptionsenthalpie. Gleichung 1 zeigt, dass die Residenzzeit eines Moleküls im Wesentlichen von der Adsorptionsenthalpie und der Temperatur abhängt. Am einfachsten ist es, zunächst zur Desorption die Temperatur der Oberfläche zu erhöhen.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung (1)}$$

Dazu wurde ein modifizierter Gassensor aufgebaut, der einen CCFET-Sensor in eine druckdichte Kanalstruktur integriert enthält (Abbildung 7). An einem Ende befindet sich ein Auf/Zu-Ventil und am anderen Ende eine Vakuumpumpe.

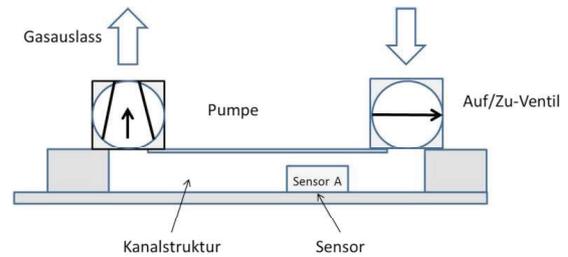


Abb. 7: CCFET integriert in einer druckdichten Kanalstruktur eines Gassensors

Zur Messung wird bei geöffnetem Auf/Zu-Ventil mit der Pumpe Probenluft in den Kanal und damit an den CCFET geführt. Dabei wird die Antwort des Sensors kontinuierlich detektiert. In einer zweiten Phase, die deutlich vor Erreichen der Sättigung des Sensors liegen kann, wird die Kanalstruktur bei geschlossenem Auf/Zu-Ventil evakuiert. Dabei wird der CCFET gleichzeitig geheizt.

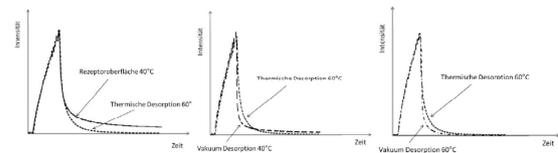


Abb. 8: CCFET-Antwort unter im Text beschriebenen Bedingungen

In der Abbildung 8 links ist die Sensorreaktion dargestellt bei einer Oberflächentemperatur von 40°C . Das Signal steigt zunächst nahezu linear an. Nach 10 Sekunden wird die Analytzufuhr abgebrochen. Das Signal (durchgezogene Linie) fällt deutlich ab, erreicht aber innerhalb des hier betrachteten Zeitraumes nicht wieder den Nullwert. Die gestrichelte Linie beschreibt den Kurvenverlauf, wenn nach Abbruch der Analytzufuhr der Sensor auf 60°C erwärmt wird. Dies führt dazu, dass die Kurve schneller dem Nullwert zustrebt.

In der Abbildung 8 Mitte ist ebenfalls die Kurve für die thermische Desorption bei 60°C dargestellt (gestrichelt). Sie wird verglichen mit dem Kurvenverlauf, wenn der Kanal mit dem Sensor evakuiert wird (lange Strichelung, Oberflächentemperatur 40°C). Das Signal fällt deutlich schneller ab als bei der Desorption, kreuzt dann allerdings die Kurve der thermischen Desorption und erreicht im betrachteten Zeitraum ebenfalls nicht den Nullwert.

In Abbildung 8 rechts wird die Kurve der thermischen Desorption bei 60°C mit der Kombination aus Vakuum und Heizen (Vakuum-Desorption bei 60°C) verglichen. Letztere fällt deutlich steiler ab und erreicht auch relativ früh (nach ca. 20 Sekunden) den Nullwert, entsprechend einer vollständigen Desorption der Analytmoleküle von der Rezeptoroberfläche. Ist der Nullwert erreicht, kann durch Öffnen des Auf/Zu-Ventils die nächste Messung durchgeführt werden.

Die Konzentration des Analyten kann aus der Steigung des Sensorsignals ermittelt werden (Abbildung 9). In diesem Beispiel kann die Ammoniak-Konzentration bereits nach ca. 10 Sekunden bestimmt werden.

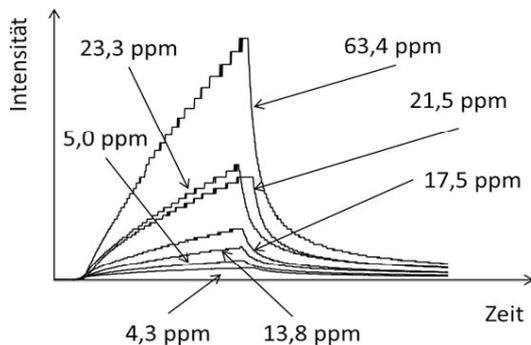


Abb. 9: Sensorreaktion bei verschiedenen Ammoniak-Konzentrationen

Messung und Regeneration können periodisch durchgeführt werden (Abbildung 10). Auf diese Weise erhält man alle 30 Sekunden einen Messwert für Ammoniak und die Anforderungen aus Tabelle 1 sind erfüllt.

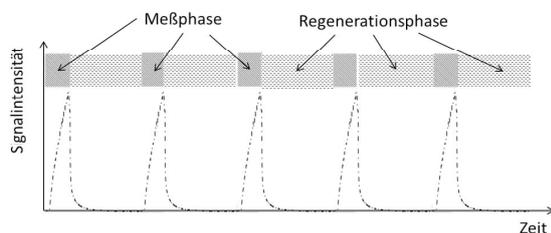


Abb. 10: Zeitabhängiges Sensorsignal bei periodischer Durchführung von Messung und Regeneration
ildunterschrift

Strategie für den Aufbau eines Rezeptors

Die Analytvielfalt der CCFET ist bisher recht eingeschränkt. Es gibt ca. 1 Dutzend verschiedener Oberflächen, die erfolgreich als Gate-Oberfläche verwendet wurden⁹. Für eine breite Anwendung der Detektion von Gasen und Dämpfen aus dem arbeitssicherheitsrelevanten Bereich besteht noch Entwicklungsbedarf.

Was sind die Anforderungen an eine attraktive Oberfläche für CCFET-Gates?

- Für eine kurze Antwortzeit sollte die Dichte der Rezeptorstellen möglichst hoch sein.
- Für eine hohe Intensität benötigt man eine hohe Anisotropie, d.h. möglichst alle adsorbierten Moleküle müssen sich gleichartig ausrichten. Dies soll mit einer möglichst hohen Selektivität geschehen.
- Für eine kurze Erholzeit sollte die Wechselwirkungsenergie (entsprechend der Adsorptionsenthalpie) zwischen Rezeptorstelle und Analytmolekül möglichst klein sein.
- Die Oberfläche sollte thermisch stabil sein.
- Die Oberfläche sollte stabil an Luft sein (> 2 Jahre).
- Die Oberfläche sollte möglichst plan sein (extrem geringe Rauigkeit)

Ein aktuell von uns verfolgter Ansatz ist die Erzeugung einer 1-2 nm dünnen Schicht aus selbst anordnenden Molekülen (SAM)¹³ (Abbildung 11). Ausgehend von einer Goldoberfläche wird über eine Schwefel-Kopplungsgruppe und einen spacer ein geeignetes Indikatormolekül angebunden. Die SAM-Methode führt zu hoch geordneten einzelnen Molekülschichten. Über diese Ergebnisse werden wir später berichten.

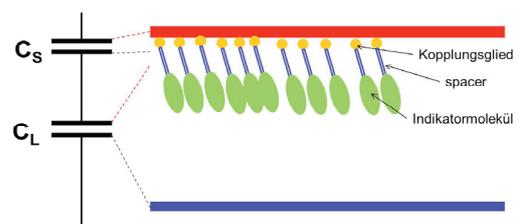


Abb. 11: CCFET-Oberfläche aus selbstanordnenden Molekülen

Literaturnachweis

- [1] Manfred Hery, Michael Jeggle, *Drägerheft 332*, 1-6, (1985)
- [2] TRGS 900, Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte, (2014)
- [3] TRGS 910, Technische Regeln für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen, (2014)
- [4] DIN EN 482, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, August 2006

- [5] DIN EN 45544-1, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Oktober 2000
- [6] I.Lundström, S.Shivaraman, C.Svensson, *J.Appl.Phys.*, 46 (1975), 3876
- [7] J.Janata, US4411741 (1983)
- [8] Z.Gergintschew, P.Kornetzky, D.Schipanski; DE4333857 (1994)
- [9] siehe umfangreiche Literatur in C.Senft, P.Iskra, I.Eisele in M.Fleischer, M.Lehmann *Solid State Gas Sensors – Industrial Application*, 79-112 (2012)
- [10] R.Moos, K.Sahner, M.Fleischer, U.Guth, N.Barsan, U.Weimar; *Sensors 2009*; **9**; 4323-4365
- [11] G.A.Ssomorjai, Y.Li, *Introduction to surface chemistry and catalysis*; Wiley, 2010
- [12] K.Hoffmann, in Tagungsband *Sensoren im Automobil*, München (2011)
- [13] J.C.Love, L.A.Estroff, J.K.Kriebel, R.G.Nuzzo, G.M.Whitesides; *Chem.Rev.*, 105, 1103-1169, (2005)