

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13028

Селективное определение водорода при температурной модуляции полупроводникового сенсора

Алексей Владимирович Шапошник^{1✉}, Павел Валентинович Москалев²,
Олеся Анатольевна Арефьева³, Алексей Алексеевич Звягин¹,
Ольга Вячеславовна Дьяконова¹, Алексей Андреевич Васильев⁴

¹Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com ✉

²Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия

³Научно-производственное объединение «Прибор», Санкт-Петербург, Россия

⁴Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

Аннотация. Существуют практические задачи селективного определения водорода с помощью компактных недорогих сенсорных анализаторов, способных работать длительное время в автономном режиме в труднодоступных местах. Однако высокоселективные сенсоры водорода в настоящее время отсутствуют, а приборы типа «электронный нос», позволяющие проводить качественный и количественный анализ с помощью набора нескольких малоселективных сенсоров, потребляют достаточно много электроэнергии и нуждаются в использовании компьютера для обработки данных. Задача селективного определения может быть решена с помощью единичного сенсора, который в стационарном режиме является малоселективным, но при температурной модуляции позволяет газам-аналитам проявить свою индивидуальность.

Переход от стационарного режима к температурной модуляции приводит к превращению сенсорного отклика из скалярной величины в векторную. Для обработки массивов векторных данных успешно используют такие методы, такие, например, РСА (метод главных компонент) или MLP (многослойный персептрон), однако для реализации этих методов требуются достаточно производительные микропроцессоры. Между тем, для создания недорогих компактных газоанализаторов используются менее производительные, но более энергоэффективные микроконтроллеры. Таким образом, возникает задача создания простого алгоритма обработки векторных данных, который может быть реализован в стандартном микроконтроллере, имеющем ограниченные вычислительные возможности.

В работе были получены экспериментальные данные по температурной модуляции полупроводникового газового сенсора на основе SnO_2 с добавкой 3% палладия в виде PdO в среде водорода различных концентраций, а также в других газовых средах. Все данные были разделены на две группы – из первой была составлена обучающая выборка, а вторая группа была оставлена для тестов. Концентрации газов в двух выборках не совпадали – это было сделано для того, чтобы усложнить задачу селективного анализа.

Разработанный нами алгоритм позволил без ошибок решить задачу селективного определения газов – все тестовые эксперименты дали верные ответы на вопросы качественного анализа.

Ключевые слова: водород, полупроводниковый сенсор, селективный анализ, температурная модуляция.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSFS-2024-0007).

Для цитирования: Шапошник А.В., Москалев П.В., Арефьева О.А., Звягин А.А., Дьяконова О.В., Васильев А.А. Селективное определение водорода при температурной модуляции полупроводникового сенсора // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 277-286. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13028>

Original article

Selective determination of hydrogen by temperature modulation of a semiconductor sensor

Alexey V. Shaposhnik¹✉, Pavel V. Moskalev², Olesya A. Arefieva³, Alexey A. Zviagin¹, Olga V. Dyakonova¹, Alexey A. Vasiliev⁴

¹Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation, a.v.shaposhnik@gmail.com✉

²Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, Russian Federation

³Scientific and Production Association "Pribor", St. Petersburg, Russian Federation

⁴Dubna State University, Dubna, Russian Federation

Abstract. There are practical tasks for the selective determination of hydrogen using compact, inexpensive sensor analyzers capable of operating offline for a long time in hard-to-reach places. However, there are currently no highly selective hydrogen sensors, and electronic nose devices that allow for qualitative and quantitative analysis using a set of several low-selective sensors consume a lot of electricity and require the use of a computer for data processing. The task of selective detection can be solved using a single sensor, which is low-selective in stationary mode, but with temperature modulation allows the gas analytes to show their individuality.

The transition from stationary mode to temperature modulation leads to the transformation of the sensory response from a scalar value to a vector one. Methods such as PCA (principal component analysis) or MLP (multilayer perceptron) are successfully used to process arrays of vector data, but their implementation requires fairly powerful microprocessors. Meanwhile, to create inexpensive compact gas analyzers, it is more rational to use less productive but more energy-efficient microcontrollers. Thus, the task arises of creating a simple algorithm for processing vector data that can be implemented in a standard microcontroller with limited computing capabilities.

In this paper, experimental data were obtained on the temperature modulation of a semiconductor gas sensor based on SnO₂ with the addition of 3% palladium in the form of PdO in a hydrogen medium of various concentrations, as well as in other gaseous media. All the data was divided into two groups – a training sample was compiled from the first group, and the second group was reserved for tests. The concentrations of gases in the two samples did not match – this was done in order to complicate the task of selective analysis.

The algorithm we developed made it possible to solve the problem of selective gas detection without errors – all test experiments gave correct answers to the questions of qualitative analysis.

Keywords hydrogen, semiconductor sensor, selective analysis, temperature modulation.

Acknowledgments: the work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. FSFS-2024-0007).

For citation: Shaposhnik A.V., Moskalev P.V., Arefieva O.A., Zviagin A.A., Dyakonova O.V., Vasiliev A.A. Selective determination of hydrogen by temperature modulation of a semiconductor sensor. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 277-286. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13028>

Введение

Одной из проблем водородной энергетики является взрывоопасный характер смеси водорода с кислородом, поэтому требуются устройства, способные искать возможные утечки и контролировать состав атмосферы [1]. Для непрерывного определения водорода в воздухе могут быть использованы сенсоры разных типов, но только полупроводниковые металлоксидные сенсоры могут обеспечить достаточно высокую чувствительность

анализа. Кроме того, в отличие от электрохимических сенсоров, они не нуждаются в регенерации реагента.

В настоящее время для создания полупроводниковых сенсоров нового поколения разрабатываются новые методы синтеза металлоксидных материалов, обладающих повышенной хемосорбционной активностью [2-5], однако для решения практических задач чаще всего используется золь-гель синтез. Наиболее распространенным сенсорным материалом продолжает оставаться SnO₂. Сенсоры на его

основе с добавками палладия широко используются в коммерческих целях и являются объектами дальнейших научных исследований [6-10].

Для селективного определения водорода полупроводниковыми сенсорами может быть использована его аномально высокая диффузионная проницаемость, способность проникать сквозь мембранные покрытия [11-15], а также модуляция потенциального барьера в гетеропереходах [16].

Повышение селективности определения водорода может быть также достигнуто за счет применения температурной модуляции сенсора [17-18], позволяющей в значительной степени разделить процессы хемосорбции водорода и его химического взаимодействия с хемосорбированным кислородом.

Переход от стационарного температурного режима к импульсному нагреву в некоторых случаях позволяет повысить отклик сенсора в 100 раз и больше [19-20].

В большинстве работ по термической модуляции использовалось синусоидальное изменение температуры сенсора [21-24] или пилообразное изменение [25]. Однако резкий импульсный режим нагрева имеет ряд преимуществ. Первым из них является меньший расход энергии. Второе преимущество заключается в возможности резкой активации катализатора в тот момент, когда газ еще не успел десорбироваться с поверхности – это способствует увеличению чувствительности. В некоторых случаях сенсорный отклик может возрасти на два порядка и больше по сравнению со стационарным температурным режимом [19-20]. Кроме того, импульсный температурный режим позволяет в некоторых случаях получить дополнительные экстремумы на зависимостях сопротивления от температуры, что облегчает процедуру селективного анализа [17]. В некоторых работах использовался механизм обратной связи – температурный режим сенсора изменялся в

ходе эксперимента [26-27]. Температурная модуляция может сочетаться с модуляцией УФ-излучения [28].

Каждый измерительный цикл в режиме температурной модуляции формирует набор данных, который имеют сходство с набором данных мультисенсорной системы – «электронного носа». Измерения, полученные одним сенсором в разные моменты времени измерительного цикла, в чем-то сходны с измерениями, полученными различными сенсорами, поэтому их можно обрабатывать теми же методами, которые получили распространения для «электронного носа» – методом главных компонент, искусственными нейронными сетями и так далее. Однако существуют и принципиальные отличия между многомерными данными, полученными одним сенсором при температурной модуляции и многомерными данными «электронного носа». Единичный сенсор формирует не разрозненный набор данных, а последовательность изменения электрической проводимости, позволяющую получить функциональную зависимость между электрическим сопротивлением и температурой сенсора (временем от начала цикла). Таким образом, открывается возможность для использования хеометрических методов, отличных от тех, которые применяются в системах типа «электронный нос» [17].

Во многих ранних работах использовалось быстрое преобразование Фурье [29-30] и быстрое вейвлет-преобразование [30]. Однако реализация данных подходов не привела к созданию селективных газоанализаторов. Во-первых, не удалось выработать четкие алгоритмы селективного анализа, которые можно было бы реализовать в приборах. Во-вторых, эти преобразования, которые легко осуществляются компьютерными процессорами, не подходят для создания компактных недорогих газоанализаторов, основанных на использовании недорогих микроконтроллеров. В данной работе для об-

работки многомерных данных был применен разработанный нами новый метод обработки многомерных данных, который сочетает высокую эффективность с простотой программной реализации.

Экспериментальная часть

Для создания газочувствительного слоя был использован золь-гель синтез. Первый этап состоял в получении высокодисперсного золя оловянной кислоты при взаимодействии ацетата олова (IV) с концентрированным раствором аммиака. В дальнейшем оловянная кислота была выделена центрифугированием и высушена при 100°C. Полученный порошок прокаливали до 600°C, в результате дегидратации он превратился в диоксид олова [17].

К нанодисперсному диоксиду олову добавляли нитрат тетраамминпалладия (+2). Полученный нанопорошок смешивали с раствором этилцеллюлозы в терпинеоле для получения пасты, которую наносили на специальную диэлектрическую подложку, содержащую платиновые электроды и платиновый нагреватель. В дальнейшем подложка с нанесенным на нее тонким слоем пасты нагревалась до температуры 750°C, в результате чего из пасты формировался газочувствительный слой, который включал 97% SnO₂ и 3% палладия (по массе) [17]. После формирования газочувствительного слоя сенсор припаивали к корпусу ТО-8.

В работе были использованы поверочные газовые смеси водорода с синтетическим воздухом, монооксида углерода с синтетическим воздухом, сероводорода с синтетическим воздухом, метана с синтетическим воздухом. Необходимые концентрации создавались смешиванием потоков поверочной газовой смеси и синтетического воздуха.

В начале каждого цикла измерений сенсор нагревался от 100 до 450°C за промежуток времени 2 секунды, а потом охлаждался от 450 до 100°C за

промежуток времени 13 секунд. Циклы измерений продолжительностью 15 секунд непрерывно повторялись.

На рисунке 1 показаны изменения электрического сопротивления сенсора при концентрации 50 ppm монооксида углерода (кривая 1), 50 ppm водорода (кривая 2) и 50 ppm сероводорода (кривая 3) на протяжении одного цикла измерений. Как следует из рисунка, каждый из газов-аналитов проявляет свою индивидуальность, у каждого характер зависимости сопротивления от времени отличается, что предоставляет возможность проведения качественного анализа.

На рисунке 2 показано изменение сопротивления сенсора на протяжении одного цикла измерений для разных концентраций водорода в воздухе. Точками на рисунке отмечен набор значений электрических сопротивлений сенсора в момент времени 5 секунд от начала цикла. На рисунке 3 показаны те же значения электрических сопротивлений по оси абсцисс, а по оси ординат – соответствующие им концентрации водорода, хотя независимыми переменными, конечно же, являются концентрации, а не соответствующие им значения электрических сопротивлений. Такая форма построения графика была выбрана для удобства последующей обработки данных. Методом наименьших квадратов были определены эмпирические коэффициенты a и b для показательной модели, связывающей наблюдаемые значения концентрации газа-аналита φ_i со значениями сопротивления сенсора R_i в различные моменты времени на протяжении цикла измерений (рис. 3):

$$\varphi_i(R_i|a,b) = aR_i^b \varepsilon_i, \text{ для } i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$
 где ε_i – отклонение наблюдаемой концентрации газа-аналита от прогнозируемой; n – объем обучающей части выборки.

Статистические оценки коэффициентов a и b по модели (1) были получены и для других наборов $\{\varphi_i(R_i)\}$ концентраций и электрических сопротивлений сенсора (рис. 2), соответствующих другим

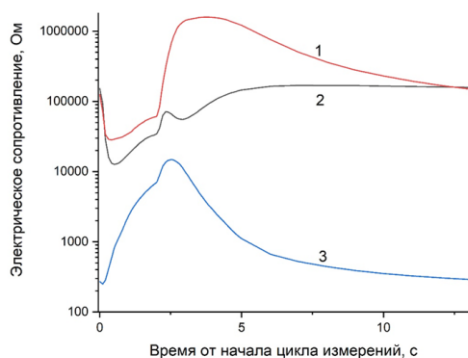


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления сенсора $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ от времени на протяжении одного измерительного цикла. Кривая 1 – 50 ppm CO, кривая 2 – 50 ppm H_2 , кривая 3 – 50 ppm H_2S .

Fig. 1. Dependence of the electrical resistance of the $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ sensor on time during one measuring cycle. Curve 1 – 50 ppm CO, curve 2 – 50 ppm H_2 , curve 3 – 50 ppm H_2S .

моментам времени, прошедшего от начала цикла измерений. В обучающую выборку вошли в общей сложности 60 наборов сопротивлений сенсора по 7 значений сопротивлений в каждом, соответствующих концентрациям водорода 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm. Таким образом, массив значений электрического сопротивления $\{R_i\}$ объемом 420 значений, была редуцирована до массива коэффициентов $\{(a, b)_i\}$ модели (1) объемом 120 значений. Такая редукция позволила не только сжать обучающую выборку в 3.5 раза, но также представить ее в виде, более удобном для последующего анализа.

Для тестирования модели были использованы данные экспериментов, не вошедшие в обучающую часть выборки. В каждом тесте использовались 60 значений сопротивления, соответствующих тем же моментам времени, что и в обучающей части выборки. Для каждого из 60 значений сопротивления сенсора R_i определялись соответствующие им

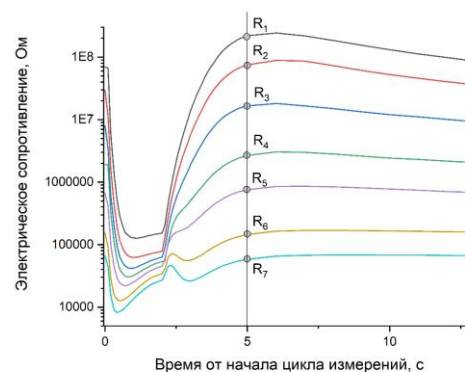


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления сенсора $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ от времени на протяжении одного измерительного цикла. Кривая 1 – 1 ppm H_2 , кривая 2 – 2 ppm H_2 , кривая 3 – 5 ppm H_2 , кривая 4 – 10 ppm H_2 , кривая 5 – 20 ppm H_2 , кривая 6 – 50 ppm H_2 , кривая 7 – 100 ppm H_2 .

Fig. 2. Dependence of the electrical resistance of the $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ sensor on time during one measuring cycle. Curve 1 – 1 ppm H_2 , curve 2 – 2 ppm H_2 , curve 3 – 5 ppm H_2 , curve 4 – 10 ppm H_2 , curve 5 – 20 ppm H_2 , curve 6 – 50 ppm H_2 , curve 7 – 100 ppm H_2 .

значения концентрации газа-аналита φ_i с помощью уравнения (1) и ранее найденных коэффициентов a и b , при этом коэффициенты и сопротивление сенсора соответствовали одинаковым моментам времени от начала цикла измерений. По найденным значениям концентрации было определено выборочное среднее значение (то есть, выполнен количественный анализ) и относительное стандартное отклонение. Процедура качественного анализа проводилась с помощью взвешивания относительного стандартного отклонения с некоторым критическим значением $s_r < s_0$. В частности, если относительное стандартное отклонение удовлетворяло неравенству $s_r < 0.5$, то принималась основная гипотеза H_0 , что анализом является водород, в противном случае принималась альтернативная гипотеза H_1 , что анализом является любой другой газ. Критическая величина относительного стандартного отклонения $s_0 = 0.5$ выбиралась из условия мини-

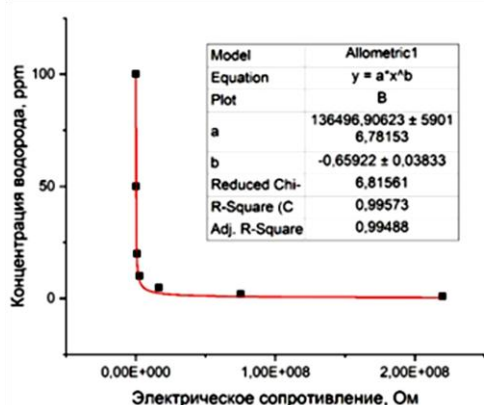


Рис. 3. Пример расчета функциональной зависимости между значениями концентрациями водорода и соответствующими значениями электрического сопротивления сенсора SnO₂-Pd, полученными в момент времени 5 секунд секунд после начала цикла измерений.

Fig. 3. An example of calculating the functional relationship between the values of hydrogen concentrations and the corresponding values of the electrical resistance of the SnO₂-Pd sensor, obtained at a time of 5 seconds seconds after the start of the measurement cycle.

мизации суммы вероятностей статистических ошибок первого и второго рода.

Как показано на рисунке 4, для всех тестов с водородом величина относительного стандартного отклонения была меньше указанного критического уровня $s_r < 0.5$, а для всех тестов с другими аналитами – наоборот $s_r \geq 0.5$. Таким образом, удалось провести качественный анализ для условно однокомпонентных смесей водорода с воздухом, не допустив ложного определения в тех случаях, когда в исследовательскую камеру поступали смеси с воздухом различных концентраций угарного газа, сероводорода, метана или этанола.

Обсуждение результатов

Использованный нами подход является одной из разновидностей мультивариантной калибровки (многомерной градуировки), которые широко применяются для количественного анализа с использованием многомерных

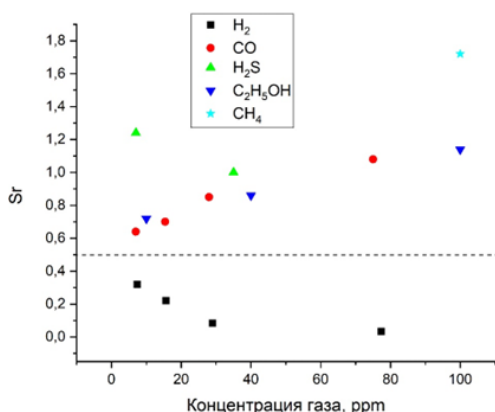


Рис. 4. Относительное стандартное отклонение s_r , полученное при обработке многомерных данных тестовых экспериментов для различных газов на основе обучающей выборки водорода.

Fig. 4. Relative standard deviation of s_r obtained by processing multidimensional data from test experiments for various gases based on a training sample of hydrogen.

данных. Однако в предложенном нами методе при обработке данных тестовых экспериментов помимо среднего значения концентрации, также находится относительное стандартное отклонение значений концентрации для этой части выборки. Как было показано, относительное стандартное отклонение будет минимально в том случае, если тестовый эксперимент был проведен для того же газа-аналита (например, водорода), для которого была построена обучающая выборка. Однако для других газов-аналитов относительно стандартное отклонение s_r будет превышать критический уровень s_0 , поскольку параметры модели (1) оценивались по обучающей части выборки для различных концентраций водорода, что и порождает большую дисперсию в оценках концентраций.

Заключение

Температурная модуляция полупроводникового сенсора открывает возможности создания газоанализатора нового

поколения – недорогого, компактного, способного проводить селективный анализ в автономном режиме в труднодоступных местах. Однако существующие методы обработки векторных данных сложны и требуют для своей реализации достаточно производительных микропроцессоров. Предложенный в данной статье метод обработки многомерных данных достаточно прост и может быть

легко реализован с помощью наиболее экономичных и энергоэффективных микроконтроллеров.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Ultra-fast response and highly selectivity hydrogen gas sensor based on Pd/SnO₂ nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy* 2022; 47: 3157-3169. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.201>

7. Liewhiran, C.; Tamaekong, N.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A.; Phanichphant, S. Ultra-sensitive H₂⁺ sensors based on flame-spray-made Pd-loaded SnO₂⁺ sensing films. *Sensors Actuators, B Chem.* 2013; 176: 893-905. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.087>

8. Qiu, T.; Zhou, S.; Ji, J.; Wu, G.; Yan, W.; Ling, M.; Liang, C. High performance H₂ sensor based on rGO-wrapped SnO₂-Pd porous hollow spheres. *Ceram. Int.* 2022; 48: 15056-15063. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.034>

9. Zhang, S.; Yin, C.; Yang, L.; Zhang, Z.; Han, Z. Sensors and Actuators B: Chemical Investigation of the H₂ sensing properties of multilayer mesoporous pure and Pd-doped SnO₂ thin film. *Sensors Actuators B. Chem.* 2019; 283: 399-406, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.051>

10. Meng, X.; Bi, M.; Gao, W. Rapid response hydrogen sensor based on Pd@Pt/SnO₂ hybrids at near-ambient temperature. *Sensors Actuators B Chem.* 2022; 370: 132406. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132406>

11. Weh T., Fleischer M., Meixner H. Optimization of physical filtering for selective high temperature H₂ sensors. *Sensors and Actuators B.* 2000; 68: 146-150.

12. Fleischer, M., Seth, M., Kohl, C., Meixner, H.P. A selective H₂ sensor implemented using Ga₂O₃ thin-films which are covered with a gas-filtering SiO₂ layer.

Список литературы/References

1. Fetisov V.; Davardoost H.; Mogylevets V. Technological Aspects of Methane-Hydrogen Mixture Transportation through Operating Gas Pipelines Considering Industrial and Fire Safety. *Fire* 2023; 6(10): 410. <https://doi.org/10.3390/fire6100409>

2. Cai L.; Zhu S.; Wu G.; Jiao, F.; Li W.; Wang X.; An Y.; Hu Y.; Sun J.; Dong X. et al. Highly sensitive H₂ sensor based on PdO-decorated WO₃ nanospindle p-n heterostructure. *Int. J. Hydrogen Energy* 2020; 45: 31327-31340. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.109>

3. Mineo G.; Moulaee K.; Neri G.; Mirabella S.; Bruno E. H₂ detection mechanism in chemoresistive sensor based on low-cost synthesized WO₃ nanorods. *Sensors Actuators B Chem.* 2021; 348: 130704. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130704>

4. Zhou R.; Lin X.; Xue D.; Zong F.; Zhang J.; Duan X.; Li Q.; Wang T. Sensors and Actuators B: Chemical Enhanced H₂ gas sensing properties by Pd-loaded urchin-like W₁₈O₄₉ hierarchical nanostructures. *Sensors Actuators B. Chem.* 2018; 260: 900-907. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.104>

5. Kim H.; Pak Y.; Jeong, Y.; Kim W.; Kim J.; Young G. Sensors and Actuators B: Chemical Amorphous Pd-assisted H₂ detection of ZnO nanorod gas sensor with enhanced sensitivity and stability. *Sensors Actuators B. Chem.* 2018; 262: 460-468. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.025>

6. Meng, X.; Bi, M.; Xiao, Q.; Gao, W.

Sensors and Actuators B. 1996; 36: 297-302.

13. Meng X., Zhang Q., Zhang S., He Z. The Enhanced H₂ Selectivity of SnO₂ Gas Sensors with the Deposited SiO₂ Filters on Surface of the Sensors. *Sensors*. 2019;19: 2478.

14. Layer M. Hydrogen Sensing Performance of ZnO Schottky Diodes in Humid Ambient Conditions with PMMA. *Sensors*. 2020; 20: 835.

15. Yakovlev P.V., Shaposhnik A.V., Voishchev V.S., Kotov V.V., Ryabtsev S.V.. Determination of gases using polymercoated semiconductor sensors. *J. Anal. Chem.* 2002; 57(3): 276-279. <https://doi.org/10.1023/A:1014412919822>

16. Huo, L.; Yang, X.; Liu, Z.; Tian, X.; Qi, T.; Wang, X.; Yu, K.; Sun, J.; Fan, M. Sensors and Actuators B: Chemical Modulation of potential barrier heights in Co₃O₄/SnO₂ heterojunctions for highly H₂-selective sensors. *Sensors Actuators B Chem.* 2017; 244: 694-700. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.061>

17. Shaposhnik, A. V.; Moskalev, P. V.; Arefieva, O.A.; Zvyagin, A.A.; Kul, O. V.; Vasiliev, A.A. Selective determination of hydrogen in a mixture with methane using a single metal oxide sensor. *Int. J. Hydrogen Energy* 2024; 82: 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.379>

18. Krivetskiy, V.; Efitorov, A.; Arkhipenko, A.; Vladimirova, S.; Rumyantseva, M.; Dolenko, S.; Gaskov, A. Selective detection of individual gases and CO/H₂ mixture at low concentrations in air by single semiconductor metal oxide sensors working in dynamic temperature mode. *Sensors Actuators, B Chem.* 2018; 254: 502-513. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.100>

19. Shaposhnik, A.V.; Moskalev, P.V.; Zviagin, A.A.; Duykova, M.V.; Ryabtsev, S.V.; Ghareeb, D.A.A.; Vasiliev, A.A. Selective determination of hydrogen sulfide using SnO₂-Ag sensor working in non-stationary temperature regime. *Chemosensors* 2021; 9: 203. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080203>

20. Shaposhnik, A.V.; Moskalev, P.V.;

Chegereva, K.L.; Zviagin, A.A.; Vasiliev, A.A. Selective gas detection of H₂ and CO by a single MOX-sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* 2021; 334: 129376. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129376>

21. Nakata, S.; Okunishi, H.; Nakashima, Y. Distinction of gases with a semiconductor sensor depending on the scanning profile of a cyclic temperature. *Analyst.* 2006; 131: 148-154. <https://doi.org/10.1039/b509996j>

22. Ionescu, R.; Llobet, E.; Brezmes, J.; Vilanova, X.; Correig, X. Dealing with humidity in the qualitative analysis of CO and NO₂ using a WO₃ sensor and dynamic signal processing. *Sensors Actuators, B Chem.* 2003; 95: 177-182. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00411-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00411-8)

23. Vergara, A.; Llobet, E.; Brezmes, J.; Ivanov, P.; Cané, C.; Gràcia, I.; Vilanova, X.; Correig, X. Quantitative gas mixture analysis using temperature-modulated micro-hotplate gas sensors: Selection and validation of the optimal modulating frequencies. *Sensors Actuators, B Chem.* 2007; 123: 1002-1016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.11.010>

24. Ding, H.; Ge, H.; Liu, J. High performance of gas identification by wavelet transform-based fast feature extraction from temperature modulated semiconductor gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 2005; 107: 749-755. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.009>

25. Meng, F.; He, L.; Ji, H.; Yuan, Z. Sawtooth wave temperature modulation measurement method for recognizing five kinds of VOCs based on ZnO gas sensor. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 2024; 228: 114342. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.114342>

26. Di Giuseppe, D.; Catini, A.; Comini, E.; Zappa, D.; Di Natale, C.; Martinelli, E. Optimizing MOX sensor array performances with a reconfigurable self-adaptive temperature modulation interface. *Sensors Actuators, B Chem.* 2021; 333: 129509. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129509>

27. Gosangi, R.; Gutierrez-Osuna, R. Active temperature modulation of metal-oxide sensors for quantitative analysis of gas mixtures. *Sensors Actuators, B Chem.* 2013; 185: 201-210. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.056>
28. Deng, Q.; Gao, S.; Lei, T.; Ling, Y.; Zhang, S.; Xie, C. Temperature & light modulation to enhance the selectivity of Pt-modified zinc oxide gas sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* 2017; 247: 903-915. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.107>
29. Heilig, A.; Bârsan, N.; Weimar, U.; Schweizer-Berberich, M.; Gardner, J.W.; Göpel, W. Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 1997; 43: 45-51. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00096-8)
30. Huang, X.J.; Choi, Y.K.; Yun, K.S.; Yoon, E. Oscillating behaviour of hazardous gas on tin oxide gas sensor: Fourier and wavelet transform analysis. *Sensors Actuators, B Chem.* 2006; 115: 357-364. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.09.022>
31. Meng, F.; Shi, X.; Yuan, Z.; Ji, H.; Qin, W.; Shen, Y.B.; Xing, C. Detection of four alcohol homologue gases by ZnO gas sensor in dynamic interval temperature modulation mode. *Sensors Actuators B Chem.* 2022, 350, 130867. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130867>
32. Ji, H.; Liu, Y.; Zhu, H.; Zhang, H.; Yuan, Z.; Meng, F. Interference suppression strategies for trace minor component of semiconductor gas sensor based on temperature modulation mode. *Sensors Actuators B Chem.* 2023; 388: 133874. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133874>
33. Si, R.; Li, Y.; Tian, J.; Tan, C.; Chen, S.; Lei, M.; Guo, X.; Zhang, S. The stability of SnO₂ and In₂O₃ gas sensors to water under temperature modulation mode. *Sensors Actuators B Chem.* 2023; 393: 134222. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134222>
34. Ji, H.; Zhu, H.; Wang, H.; Kong, L.; Cheng, Z.; Yuan, Z.; Meng, F. Gas detection strategy to suppress flow rate interference based on semiconductor sensor dynamic temperature modulation measurement. *Sensors Actuators B Chem.* 2023; 393: 134232. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134232>
35. Ji, H.; Zhu, H.; Zhang, R.; Gao, H.; Yuan, Z.; Meng, F. Suppress ambient temperature interference strategy based on SnO₂ gas semiconductor sensor using dynamic temperature modulation mode and principal component analysis algorithm. *Sensors Actuators B Chem.* 2023; 395: 134543. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134543>
36. Ji, H.; Liu, Y.; Chen, G.; Kong, L.; Yuan, Z.; Meng, F. Pre-pulse-driven temperature modulation based on semiconductor gas sensor: A low-temperature strategy for gas detection. *Sensors Actuators B Chem.* 2024; 414: 135884. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135884>
37. Han, J.; Zhou, W.; Kong, D.; Gao, Y.; Gao, Y.; Wang, Y.; Lu, G. High-performance NO₂ gas sensor enabled by Fe, N co-doped GQDs modification and pulse-driven temperature modulation. *Sensors Actuators B Chem.* 2024; 417: 136040. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136040>
38. Meng, F.; Li, G.; Ji, H.; Shen, Y.; Yuan, Z. Detection and identification of the gas mixtures of n-propyl alcohol and isopropyl alcohol based on ZnO sensor under dynamic temperature modulation. *Sensors Actuators B Chem.* 2025; 422: 136583. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136583>
39. Wu, Y.; Huang, N.; Wang, J. Sensitive characteristics of ZnO nano gas sensor based on dynamic temperature modulation. *Results Phys.* 2020; 18: 103241. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103241>
40. Schultealbert, C.; Baur, T.; Schütze, A.; Böttcher, S.; Sauerwald, T. A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 2017; 239: 390-396. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.002>
41. Zhang, G.; Xie, C. A novel method in

the gas identification by using WO_3 gas sensor based on the temperature-programmed technique. *Sensors Actuators, B Chem.* 2015; 206: 220-229, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.063>

42. Burgués, J.; Marco, S. Multivariate estimation of the limit of detection by orthogonal partial least squares in

temperature-modulated MOX sensors. *Anal. Chim. Acta* 2018; 1019: 49-64. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.03.005>

43. Nakata, S.; Takahara, N. Distinction of gaseous mixtures based on different cyclic temperature modulations. *Sensors Actuators B Chem.* 2022; 359: 131615. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131615>

Информация об авторах / Information about the authors

А.В. Шапошник – д.х.н., заведующий кафедрой химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

П.В. Москалев – д.ф.-м.н., профессор кафедры прикладной математики Московского государственного технологического университета «СТАНКИН», Москва, Россия

А.А. Звягин – к.х.н., доцент кафедры химии кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

О.А. Арефьева – технолог АО НПО «Прибор», Санкт-Петербург, Россия

О.В. Дьяконова – к.х.н., доцент кафедры химии кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

А.А. Васильев – д.т.н., профессор государственного университета «Дубна», Дубна, Россия

A.V. Shaposhnik – Doctor of Chemistry, Head of the Department of Chemistry at the Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

P.V. Moskalev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Applied Mathematics at the Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, Russian Federation, E-mail: moskalefff@gmail.com

A.A. Zviagin – Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of Department of Chemistry Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: a.a.zviagin@rambler.ru

O.A. Arefieva – researcher of Joint-Stock-Company Scientific and Production Association "Pribor", Saint Petersburg, Russian Federation

O.V. Dyakonova – Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of the Department of Chemistry at the Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: dyakol@yandex.ru

A.A. Vasiliev – Doctor of Technical Sciences, Professor of the State University "Dubna", Dubna, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 12.05.2025; одобрена после рецензирования 03.06.2025; принята к публикации 04.06.2025.

The article was submitted 12.05.2025; approved after reviewing 03.06.2025; accepted for publication 04.06.2025.