

二氧化锡传感器对挥发性有机物的 动态测试方法研究

孟凡利¹ 季瀚洋¹ 苑振宇¹ 张 华¹ 王稼鹏¹

摘 要 温度调制的动态测试是解决金属氧化物传感器选择性差的一种常用方法,但至今尚未有明确的方法控制动态响应信号的波形以达到预期期望。本文首先从静态测试的角度出发,描述了静态性能指标与动态响应信号的对应关系,提出了适合于动态测试的半导体传感器的选择方法。然后以矩形波为例,通过对其周期、占空比、工作温度范围的调整,在不降低动态响应信号品质的前提下,缩短在实际应用中的响应时间和功耗。最后,利用支持向量机算法验证了动态响应信号的品质,在不同种类不同浓度的气体中,识别率高达 100%。**关键词** 半导体气体传感器,静态性能指标,动态响应信号,响应时间,功耗

引用格式 孟凡利,季瀚洋,苑振宇,张华,王稼鹏. 二氧化锡传感器对挥发性有机物的动态测试方法研究. 自动化学报, 2022, 48(3): 926-934

DOI 10.16383/j.aas.c190561

Study on Dynamic Testing Method of Volatile Organic Compounds by Tin Dioxide Sensor

MENG Fan-Li¹ JI Han-Yang¹ YUAN Zhen-Yu¹
ZHANG Hua¹ WANG Jia-Peng¹

Abstract Dynamic testing of temperature modulation is a common method to improve the selectivity of metal oxide sensors, but so far there is no clear way to control the waveform of dynamic response signal to reach the expected expectation. This paper first describes the corresponding relationship between static performance index and dynamic response signal from the perspective of static testing, and proposes the selection method of semiconductor sensor suitable for dynamic testing. Then, taking rectangular wave as an example, the response time and power consumption in practical applications are shortened by adjusting its period, duty cycle and operating temperature range without reducing the quality of dynamic response signal. Finally, support vector machine algorithm is used to verify the quality of dynamic response signal. In different kinds of gases with different concentrations, the recognition rate can reach 100%.

Key words Semiconductor gas sensor, static performance index, dynamic response signal, response time, power consumption

Citation Meng Fan-Li, Ji Han-Yang, Yuan Zhen-Yu, Zhang Hua, Wang Jia-Peng. Study on dynamic testing method of volatile organic compounds by tin dioxide sensor. *Acta Automatica Sinica*, 2022, 48(3): 926-934

收稿日期 2019-07-31 录用日期 2020-04-07

Manuscript received July 31, 2019; accepted April 7, 2020

国家自然科学基金(61833006, 61673367, 61973058), 教育部中央高校基本科研业务费项目(N180408018, N2004028), 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC1807198), 辽宁省自然科学基金(20180550483)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (61833006, 61673367, 61973058), Fundamental Research Funds for the Central Universities in China (N180408018, N2004028), Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC1807198), and Liaoning Province Natural Science Foundation (20180550483)

本文责任编辑 付俊

Recommended by Associate Editor FU Jun

1. 东北大学信息与工程学院 沈阳 110819

1. School of Information Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819

随着社会经济的迅速发展,工业生产能力和生活便利性的提高,但与此同时,工业生产、汽车尾气、食品加工等所产生的废气也带来了严重的环境污染问题。其中的挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOCs)是导致酸雨、雾霾等的主要原因^[1],也给人的生理健康带来了极大的危害。杨威^[2]结合国内外的VOCs研究现状,对大连市的VOCs排放及治理对策进行了详细阐述,指出了VOCs污染的治理刻不容缓,对VOCs种类和浓度的监测成为首要问题。此外在医疗健康^[3]、食品行业^[4]和智能家居^[5]等行业,VOCs的痕量检测也起着至关重要的作用。

长期以来,半导体传感器由于方案成熟、灵敏度高、响应速度快且制作简单,在VOCs检测方面得到了广泛的应用^[6]。在半导体传感器领域,气敏响应是判断气体的种类和浓度的重要指标。然而,除了少数仅对某种气体响应的传感器之外,大多数传感器可以同时多种气体产生响应。在不同种类不同浓度气体中有相同的气敏响应,即具有较差的选择性^[7],这成为制约其发展的瓶颈。即便是具有良好选择性的只对某种气体响应的传感器,也无法适应复杂环境多种气体的检测。为此,我们尝试使用动态测试方法^[8]来提高选择性,并利用传感器对多种气体都有响应的特性,增加输出信号的信息量,从而辨别不同种类不同浓度的气体。但从目前动态测试的发展水平来看,由于半导体气体传感器的敏感机理和建模研究一直是一个难点,而温度调制下的气体传感器的动态响应信号和提取的特征参数的物理意义不明确,导致气体传感器响应模型的建立和温度调制模式的优化困难^[9]。基于目前的研究现状,以及对静态性能指标的研究,阐述了静态性能指标与动态测试信号的对应关系,提出了在动态测试中选取合适传感器的方法。

目前的动态测试方法主要是周期性循环加热波方法^[10-13],有部分文献在周期性循环加热波方法的基础上研究了多级伪随机序列^[14-15]、自适应式温度调制^[16-17]方法。在周期性循环加热波方法中,使用调制波形以矩形波^[18-20]为主。为此本文探究了静态响应时间、最佳工作温度指标、不同温度的气敏响应和传感器的复现性与动态响应信号的关系,提出了适合于动态测试的半导体传感器的选择方法;以矩形波为例研究了周期、占空比、工作温度范围对动态响应信号的影响,在不降低动态响应信号品质的前提下,缩短在实际应用中的响应时间和功耗;结合支持向量机(Support vector machine, SVM)算法^[21]实现了对不同浓度的丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯和乙醇的分类识别。

1 实验过程

1.1 二氧化锡传感器的制备

用电子天平称取0.267 g SnCl₂·2H₂O与0.30 g的NaOH放入20 ml的无水乙醇和20 ml的去离子水的混合液中并用磁力搅拌器搅拌20 min,然后将得到的溶液装入反应釜中,在170 °C条件下加热24 h。待加热结束后自然冷却至室温,用无水乙醇和去离子水交替清洗3次,获得沉淀物后在60 °C条件下干燥。将干燥后的材料进行研磨,然后在500 °C条件下煅烧2 h获得SnO₂纳米材料。

传感器主要由底座、Ni-Cr加热丝、陶瓷管构成,如图1(a)所示。将少量SnO₂纳米材料与无水乙醇3:1混合。然后

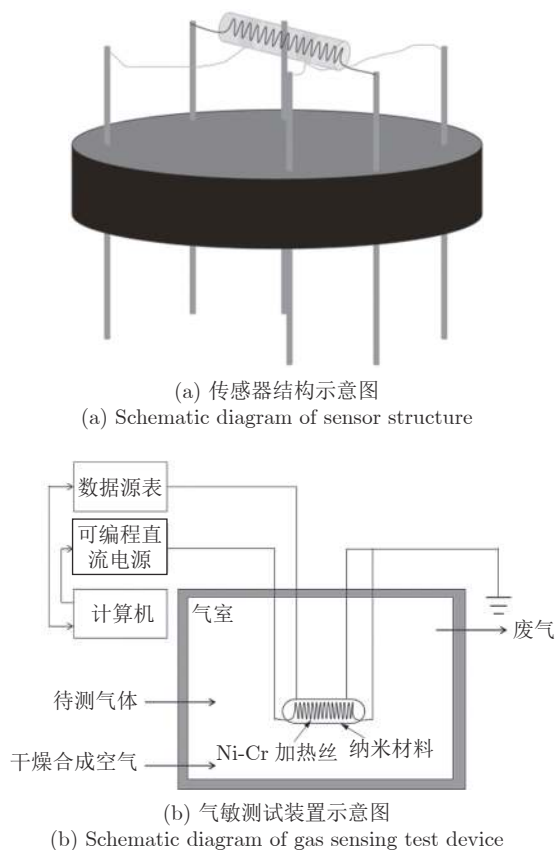


图 1 传感器结构示意图和气敏测试装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of sensor structure and Schematic diagram of gas sensing test device

在超声机中超声处理得到粘稠状膏体. 将带有金电极的陶瓷管蘸取少量膏体后在表面形成一层敏感膜. 再将陶瓷管放入马弗炉中在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 以去除乙醇, 在表面形成一层致密的氧化膜. 冷却后将 Ni-Cr 加热丝插入陶瓷管中焊接, 最终放在老化平台上在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下老化 7 天 ^[22].

1.2 测试过程

本实验气敏测试装置的示意图如图 1(b) 所示. 气敏测试装置由干燥空气气瓶、反应气室、可编程直流电源、数字源表和计算机组成, 同时通过 Labview 开发环境实现对传感器阻值的读取, 以及对可编程电源实施远程控制. 气瓶内的气体为纯净干燥合成空气 (79% 氮气、21% 氧气、0% 湿度), 打开气瓶的气阀, 气体通入气室之中, 可以将反应气室内的空气送往屋外; 气室中央底座和六角传感器直插连接; 气室一侧接可编程直流电源, 通过调节电源的电压使传感器达到需要的工作温度, 或者按照规定的波形变化; 另一侧接数字源表, 用于测试工作状态下传感器的阻值; 计算机通过 Labview 虚拟仪表采集信息, 以数据形式, 记录传感器的阻值情况.

首先进行静态测试, 获得传感器的基础数据. 先定义传感器的气敏响应为

$$S = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{gas}}} = \frac{I_{\text{gas}}}{I_{\text{air}}} \quad (1)$$

式中, R_{air} 和 R_{gas} 分别表示半导体传感器在空气中和待测气体中的电阻值, 相应地, I_{air} 和 I_{gas} 分别代表空气中和待测气体中的电流值^[23]. 定义传感器的响应时间 T_{90} 为从 I_{air} 上升到平衡信号值 I_{gas} 的 90% 所需要的时间. 气敏响应测试中, 本文共测试了 5 种气体, 分别为丙酮 (CH_3COCH_3)、甲醛 (HCHO)、甲酸 (HCOOH)、乙酸丁酯 ($\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) 和乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). 分别做了最佳工作温度、浓度梯度、长期稳定性测试. 根据之前的文献研究, SnO_2 传感器的最佳工作温度在 $200\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[24-25]. 将测试回路电压设置为 10 V , 在 100 ppm 的不同气体环境, $150\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行测试. 先在以 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为温度梯度做气敏响应测试, 然后在最佳温度区间内逐渐缩小梯度得出最佳工作温度. 在最佳工作温度区间内, 对 $5\sim 400\text{ ppm}$ 的不同气体进行了浓度梯度测试, 以获得其选择性. 按照 5 天的间隔, 进行了为期一个月的长期稳定性测试. 根据静态测试结果评价传感器的性能, 并在周期为 80 s , 施加电压 $3\sim 7\text{ V}$ 的三角波下进行了动态测试分析, 描述静态性能指标与动态响应信号的对应关系.

随后研究了矩形波的周期和占空比改变对动态响应信号的影响, 分别测试了周期 30 s 占空比 50%、周期 75 s 占空比 60% 和周期 50 s 占空比 60% 的矩形波. 研究了矩形波的温度范围的改变对动态响应信号的影响, 分别使用了 $90\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $120\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $180\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的矩形波对待测气体进行测试, 研究低温段的改变对动态响应信号的影响; 分别使用了 $120\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $120\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $120\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的矩形波对待测气体进行测试, 研究高温段的改变对动态响应信号的影响. 并在最佳波形下收集多组不同种类不同浓度的样本, 通过支持向量机算法定量的分析不同的气体. 说明在之前的测试中, 降低温度范围, 缩短周期并没有影响动态响应信号的品质.

2 实验结果及讨论

2.1 SnO_2 传感器的响应机理

SnO_2 的气敏现象大都采用表面控制型敏感材料的传感机理来解释. 当接触到 VOCs 时, 会在敏感材料表面发生气体的吸附和脱附现象, 由于在此过程中有电子的交换, 所以纳米材料的电导率也随之发生变化, 其变化大小与传感器温度、气体种类、浓度大小等因素有关. 在 SnO_2 半导体材料表面, 主要存在 O^{2-} 、 O_2^- 和 O^- 三种吸附态离子. 在室温或温度较低时, 吸附的氧主要以 O_2^- 为主, 材料表面的氧离子吸附处于动态平衡; 当敏感材料处于温度较高 (即处于加热工作状态) 的情况下, 吸附态的 O_2^- 夺得电子转变为 O^{2-} 和 O^- . 致使材料表面形成正电荷层, 于是其晶界势垒宽度 L 变窄, 敏感材料电导率升高, 电阻下降. 当处于加热工作状态下, 敏感材料表面接触到 VOCs 时, 气体会与吸附态的氧离子发生反应, 并释放电子使材料表面势垒宽度 L 进一步变窄, 电导率快速上升. 当上述吸附过程达到平衡态时, 敏感材料的表面电阻也随之达到稳定态. 温度调制是打破在静态测试中恒定温度下的氧离子种类的动态平衡, 使其晶界势垒宽度 L 成周期性变化, 表面吸附离子形态也会发生周期性变化. 在这个过程中又伴随着测试气体与不同吸附态的氧离子反应, 当氧离子态活性与测试气体匹配时就会产生响应曲线的峰值变化.

2.2 SnO₂ 传感器的静态性能

对传感器进行最佳工作温度、浓度梯度、长期稳定性等的测试是判断传感器性能的优劣以及动态测试前期工作的重要步骤. 因此, 我们首先研究了在 150~350 °C 温度范围内 100 ppm 不同气体下的传感器传感行为, 以获取最佳工作温度. 图 2 为丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯、乙醇在不同温度下的气敏响应. 得出丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯和乙醇的最佳工作温度分别为 280 °C、240 °C、170 °C、220 °C、260 °C. 上述气体在其最佳工作温度下的静态响应曲线如图 3 所示. 得出丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯和乙醇的响应时间 (T₉₀) 分别为 116 s、98 s、81 s、111 s、72 s, 因为 SnO₂ 没有添加催化剂, 响应时间较长, 但稳定性好, 我们选定 250 °C 做了浓度梯度测试, 结果如图 4(a) 所示. 可以很明显的看出不同的气体在浓度不同的情况下也可以获得相同的气敏响应, 选择性差. 传感器的长期稳定性稳定是传感器的测试以及使用的基础, 我们将 100 ppm 的不同气体, 以 5 天为间隔, 在一个月内在做了长期稳定性测试结果如图 4(b) 所示. 在一个月内的时间内, 气敏响应差距不大, 显示了 SnO₂ 优异的稳定性.

2.3 静态响应指标与动态响应信号的关系

从图 2 和图 3 中可以看出不同气体的最佳工作温度不同, 这是导致不同气体动态响应信号的最高点出现在不同时刻的重要原因. 静态测试中的气敏响应是在恒定功率作用下经过 100 s 左右读取的数值. 此时温度已经被恒定的加热到某一固定的值, 敏感材料表面吸附的离子之间的反应也达到一种平衡状态. 但在动态测试中, 实际上我们是通过调节电压来间接调节温度的. 某一时刻的温度并不能利用静态测试中的功率—温度对应关系来衡量, 而是受到前置功率的影响. 例如在三角波中, 当电压增加时, 温度与静态测试中同功率的温度相比偏低, 反之亦然. 对于上述气体, 在施加 3~7 V 电压、周期为 80 s 的三角波时, 动态响应信号如图 5 所示. 明显的看出对于不同的气体有不同的动态响应信号, 且最高峰出现的时刻不一致. 丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯、乙醇的最高峰出现时刻分别为第 32 s、28 s、25 s、27 s、29 s. 与之前的最佳工作温度测试相对应, 最佳工作温度越低, 最高峰出现的时刻越早. 在之后的模式识别过程中, 最高点出现时刻不同是定性分类的一个重要依据. 受实验设备的限制, 只能测出静态测试中稳定的加

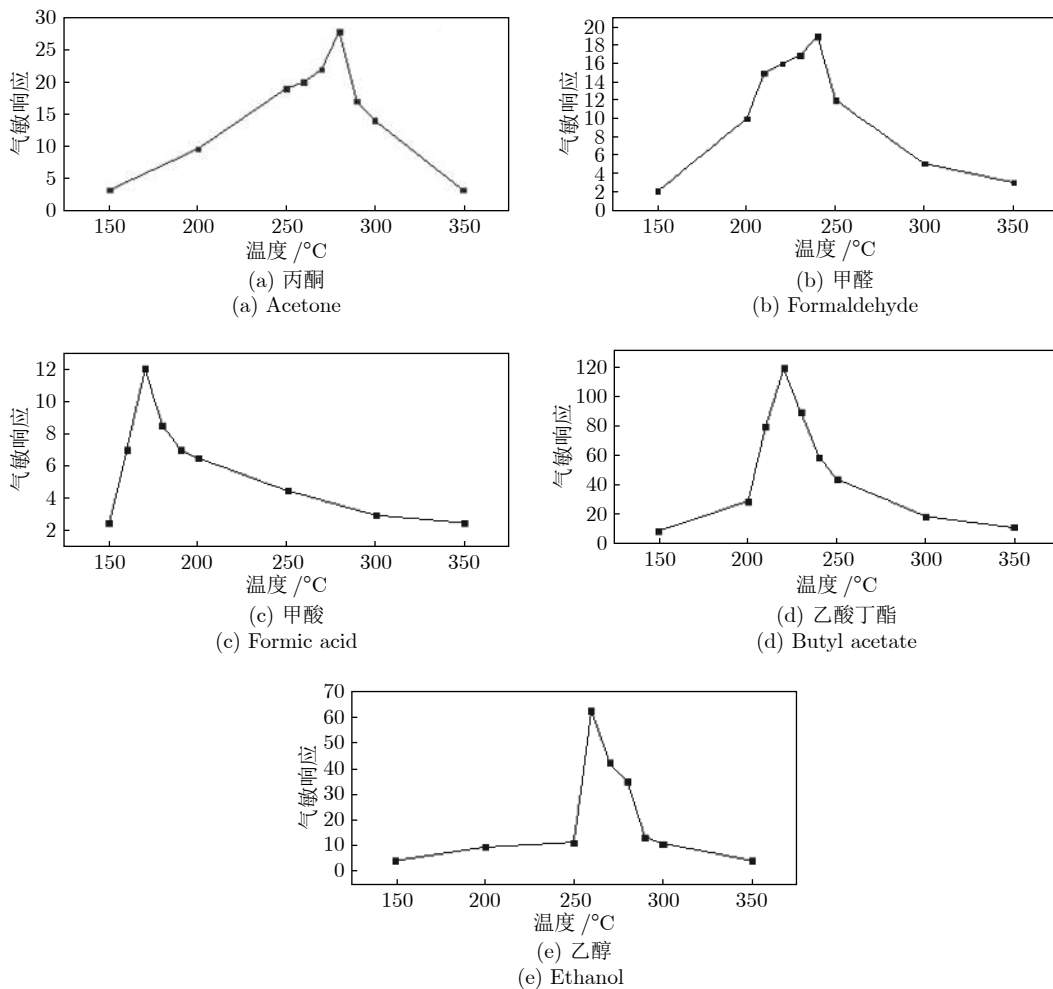


图 2 丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯和乙醇在不同温度下的气敏响应

Fig. 2 Gas sensing response of acetone, formaldehyde, formic acid, butyl acetate, and ethanol at different temperatures

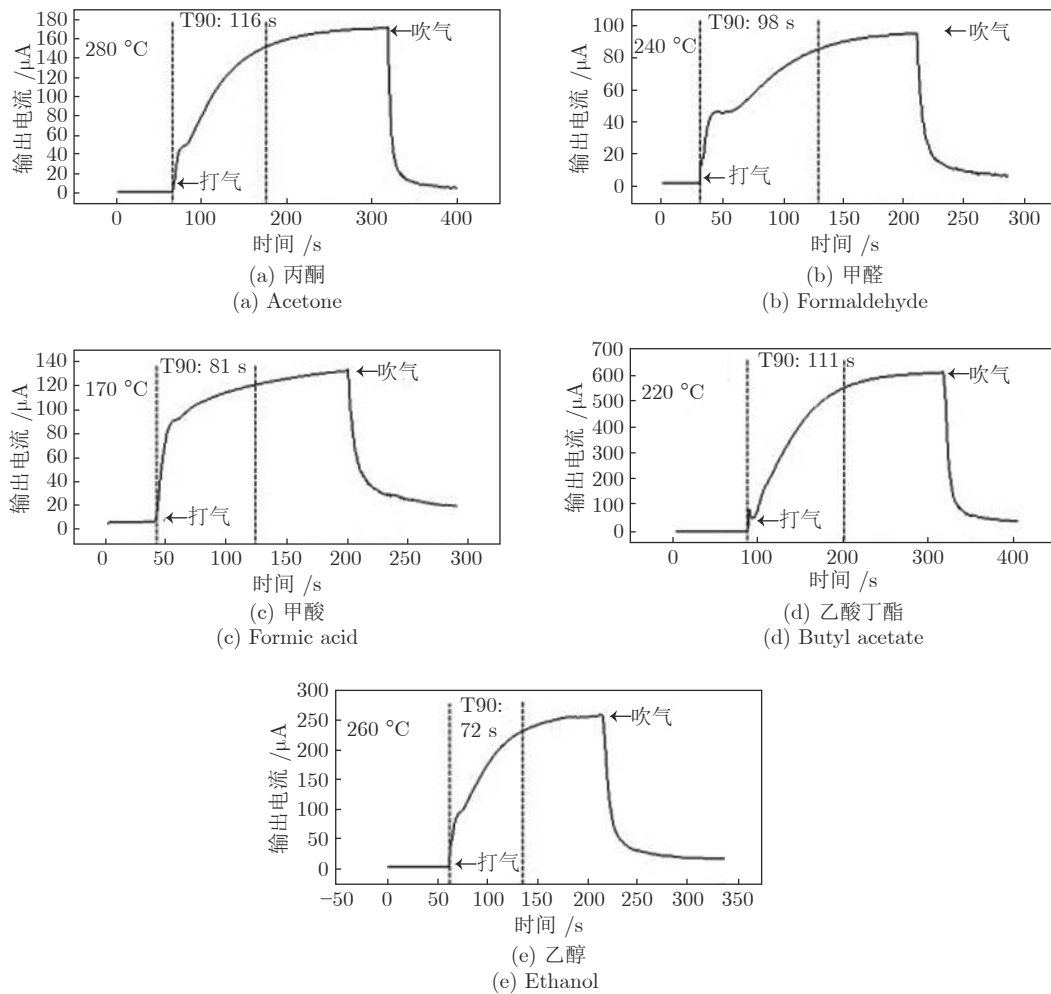


图 3 丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯和乙醇在最佳工作温度下的静态响应曲线

Fig.3 Static response curve of acetone, formaldehyde, formic acid, butyl acetate, and ethanol at the optimum operating temperature

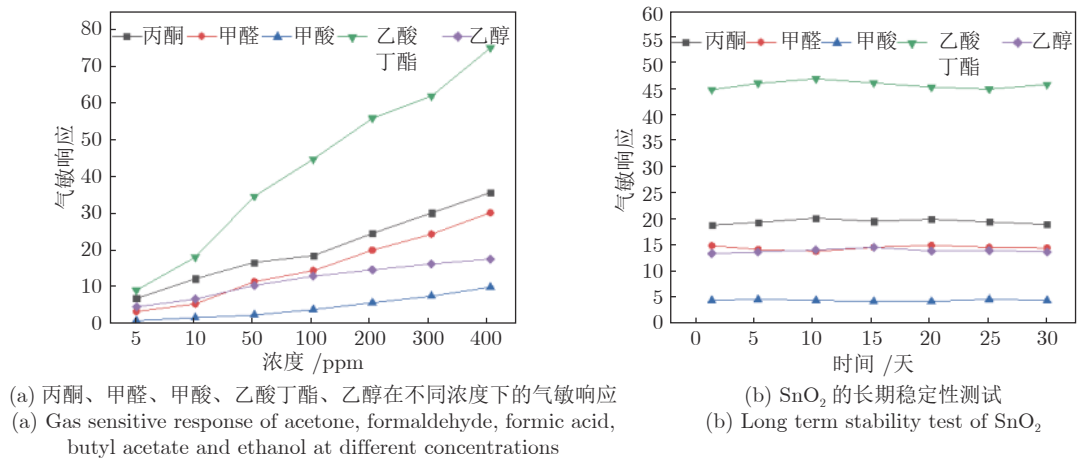


图 4 丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯、乙醇在不同浓度下的气敏响应和 SnO₂ 的长期稳定性测试

Fig.4 Gas sensitive response of acetone, formaldehyde, formic acid, butyl acetate, and ethanol at different concentrations and long term stability test of SnO₂

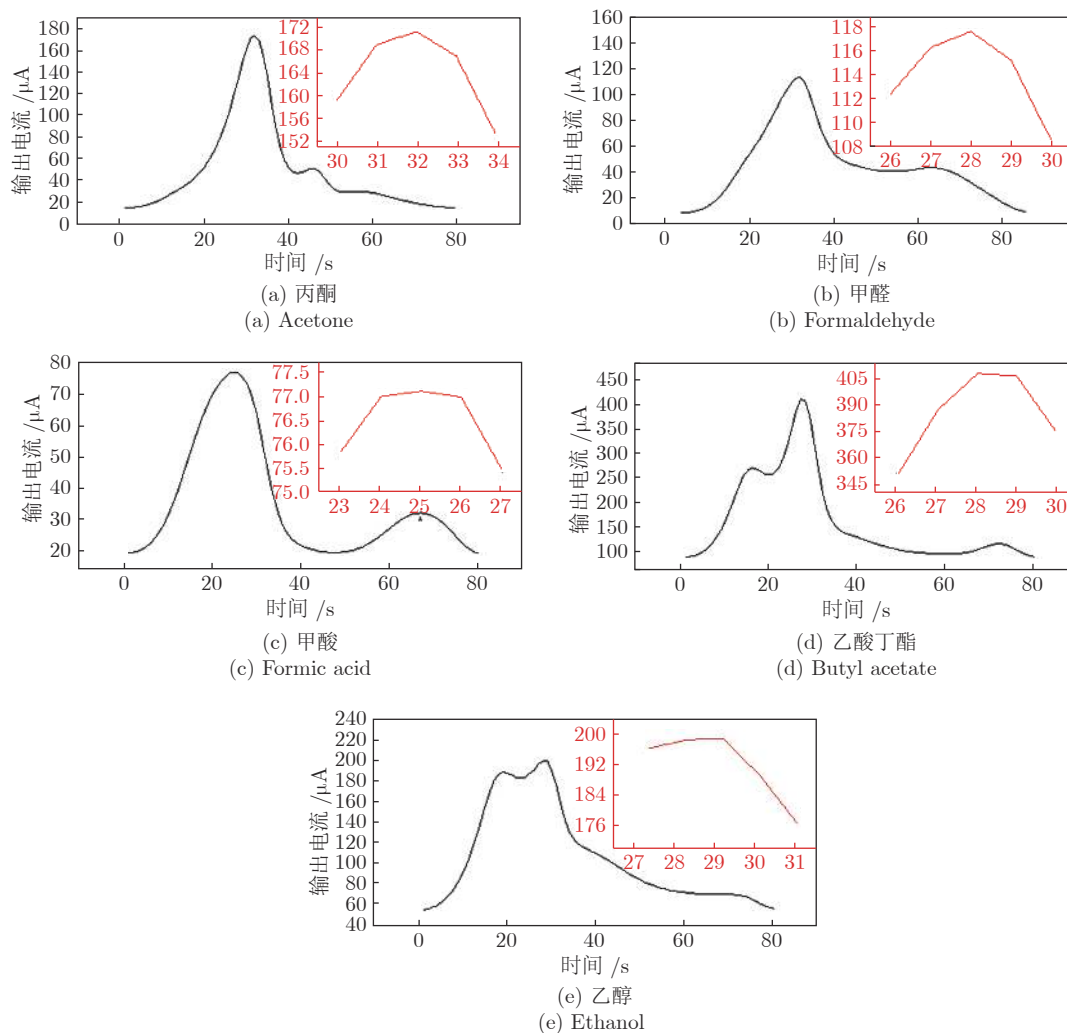


图5 在施加3~7 V电压、周期为80 s的三角波时, 丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯和乙醇的动态响应信号
 Fig.5 Dynamic response signals of acetone, formaldehyde, formic acid, butyl acetate, and ethanol under the triangular wave with a period of 80 s and a voltage of 3~7 V

热功率对应的温度值. 但可以确定的是, 在动态测试中, 我们要选取对于待测气体有不同的最佳工作温度的传感器, 然后施加温度缓慢变化的加热波形 (例如: 三角波、正弦波等), 就可以读取到最高点出现在不同时刻的动态响应信号.

图2展示了传感器在不同温度下的气敏响应, 这也与动态响应信号的复杂响应瞬变有着密切的关系. 由于不同气体在不同温度下有不同的气敏响应, 也就是说, 在静态测试时, 不同的温度下吸附气体之后的输出电流不同. 这种现象反应在动态测试中, 由于温度的变化, 导致动态响应信号的波形改变. 如图5所示, 不同气体在动态测试时产生不同的动态响应信号. 但由于静态测试的气敏响应需要一定的反应时间, 动态测试中的响应信号与不同温度的气敏响应值不是一一对应的关系.

为了研究复现性与动态响应信号的关系, 以100 ppm乙醇为例, 在400 °C下做了复现性测试, 结果如图6所示, 复现性主要的影响因素是传感器的脱附性能. 又知, 对同一个传感器而言, 温度越高, 脱附性越好. 测试高温时而不

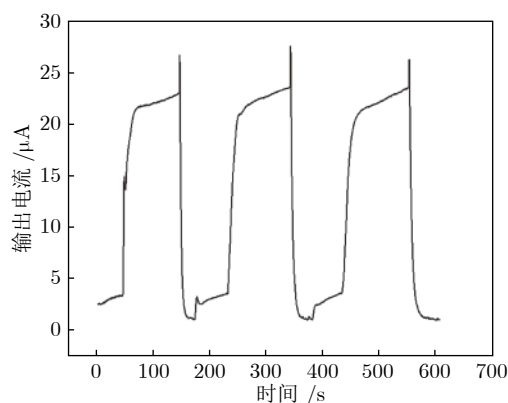


图6 100 ppm乙醇在400 °C下的复现性测试结果
 Fig.6 Reproducibility test results of 100 ppm ethanol at 400 °C

是最佳工作温度时的复现性, 主要是因为动态测试时, 周期可重复性的原因除了传感器的稳定之外, 较长的高温区间可以增加吸附脱附速度. 之所以选择矩形波进行动态测试, 也是考虑到了矩形波相对于其他波形而言, 有一个稳定的高温时段, 有利于吸附和脱附. 这也是矩形波经常用来当做加热波形的主要原因.

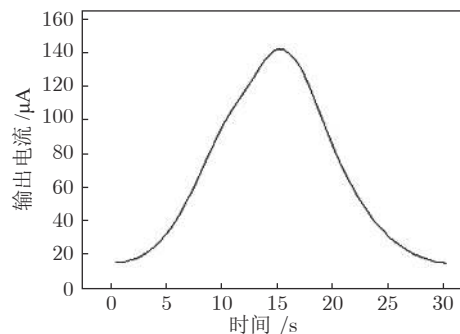
2.4 矩形波温度调制参数的选择

在周期和占空比的选择中, 均以 100 ppm 乙醇为例进行绘图展示结果. 先使用了周期为 30 s、占空比为 50%、温度范围为 150~350 °C 的矩形波进行温度调制. 动态响应信号如图 7(a) 所示, 不能发现明显的特征来区分气体. 随后改进加热波形, 每个周期增加 30 s 的高电平, 15 s 的低电平, 总周期为 75 s, 占空比为 60%, 温度范围仍然为 150~350 °C. 结果如图 7(b) 所示, 可以明显地发现特征峰, 但同时也发现由于高温下响应速度快, 动态响应信号在 20 s 之后便稳定在某一输出电流. 因为在实际应用中, 动态测试的加热周期相当于静态测试的响应时间, 响应时间越短, 可实用性越高, 本着这一原则, 缩短高、低电平中无效的加热时间, 尽可能地缩短周期信号. 将高电平缩短 15 s, 低电平缩短 10 s, 总周期 50 s, 占空比 60%, 温度范围为 150~350 °C 的动态响应信号如图 7(c) 所示. 与图 7(b) 相比, 特征峰并没有明显的变化. 基于响应时间的考虑, 最终选用周期 50 s、占空比 60% 的矩形波作为加热波形.

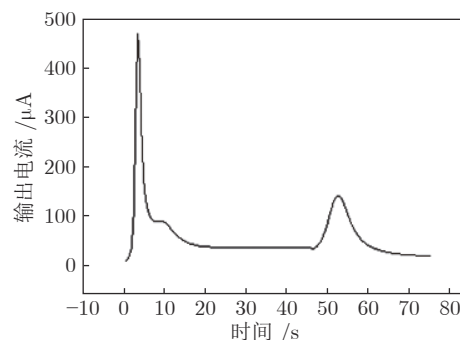
在工作温度的选择中, 均以 100 ppm 乙醇为例进行绘图展示结果. 在之前对占空比和周期的调制过程中, 使用的是 150~350 °C 的温度范围. 现研究工作温度范围对动态响应信号的影响, 首先对低温段进行分析. 在周期为 50 s、占空比 60% 的矩形波的基础上, 分别测试了当低温段为 90 °C、120 °C、150 °C、180 °C, 高温段为 350 °C 时的动态响应信号. 结果如图 8 所示, 90 °C 时低温段特征峰较小, 120 °C、150 °C、180 °C 时区别不大. 本着低功耗的原则, 选择 120 °C 的低温段进行动态测试. 然后对于高温段的选择, 分别测试了当高温段为 320 °C、350 °C、380 °C, 低温段为 120 °C 时的动态响应信号. 并且从前文的理论中可知, 高温段的不同, 可能导致周期可重复性的不同, 为此, 我们做了周期重复性的测试. 结果如图 9 所示, 从波形变化的角度分析, 随着温度的增加, 动态响应信号中的最高峰在增加. 从周期可重复性考虑, 明显地由于温度的降低, 在图 9(a) 中, 320 °C 时周期可重复性明显不如其他两组. 温度升高, 在图 9(c) 中, 380 °C 周期可重复性也不会有太大的提高. 基于功耗的考虑, 最终采用的温度范围为 120~350 °C.

2.5 数据获取与模式识别

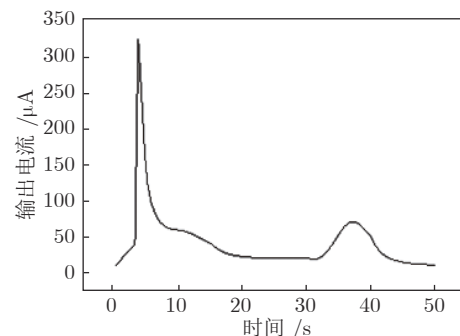
根据之前的分析, 最终采用了周期为 50 s、占空比 60%、温度范围为 120~350 °C 的矩形波进行测试. 5 ppm、10 ppm、50 ppm、100 ppm、200 ppm、300 ppm、400 ppm 的丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯和乙醇的动态响应梯度信号如图 10 所示 (图中曲线所代表的浓度随箭头方向依次递增). 对于不同的气体之间, 它们响应曲线特征峰出现的位置不同; 对于同种气体在不同浓度下的响应, 它们响应曲线走势相同但有不同的幅值. 特征峰出现的位置以及幅值即为判断气体的种类和浓度的重要特征. 在浓度梯度的测试中, 共获得了 831 组样本. 由于支持向量机基于不同的数学理论,



(a) 周期为 30 s、占空比 50% 的矩形波的动态响应信号
(a) The dynamic response signal of rectangular wave with a period of 30 s and a duty cycle of 50%



(b) 周期为 75 s、占空比 60% 的矩形波的动态响应信号
(b) The dynamic response signal of rectangular wave with a period of 75 s and a duty cycle of 60%



(c) 周期为 50 s、占空比 60% 的矩形波的动态响应信号
(c) The dynamic response signal of rectangular wave with a period of 50 s and a duty cycle of 60%

图 7 不同周期和占空比的矩形波的动态响应信号

Fig.7 Dynamic response signal of rectangular wave with different period and different duty cycle

对高维数据的识别率较高. 所以并不需要对数据进行特征提取, 降低维度. 将未特征化的数据导入到支持向量机算法中. 为了避免过度拟合, 在支持向量机训练中采用 5 次交叉验证将数据划分为递归训练集和验证集. 训练识别的准确性可以从平均 5 个训练结果中获得. 测试结果如图 11 所示, 识别率达到 100%.

3 结束语

采用化学沉淀法制备了 SnO₂ 气体传感器. 首先对静态性能指标进行分析, 得出了根据静态测试结果选取适合

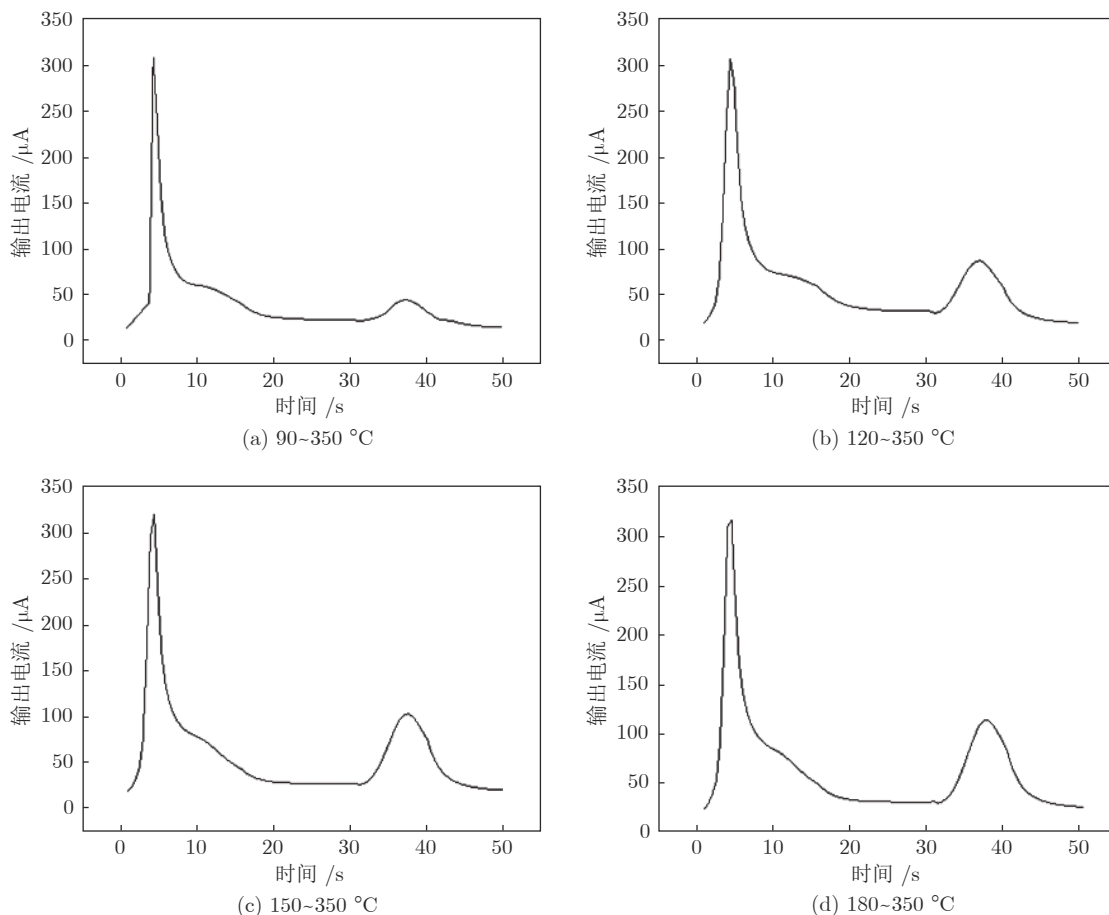


图 8 温度范围分别为 90~350 °C, 120~350 °C, 150~350 °C, 180~350 °C 的矩形波动态响应信号
 Fig.8 Dynamic response signals of rectangular wave with temperature range of 90~350 °C, 120~350 °C, 150~350 °C, and 180~350 °C, respectively

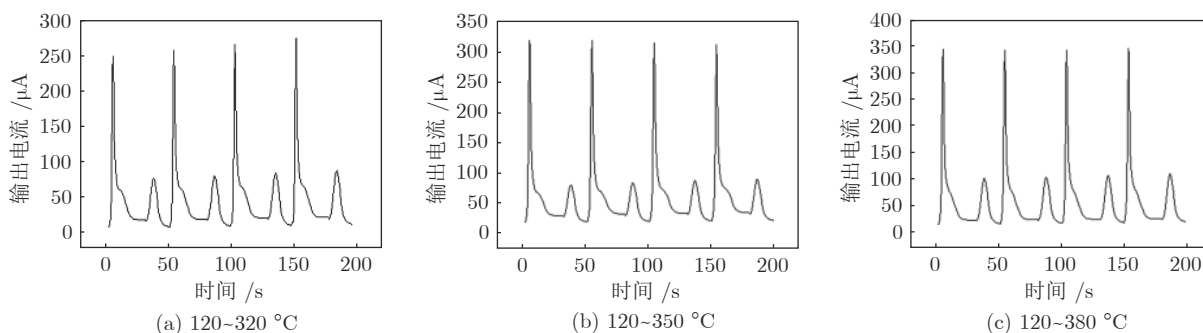


图 9 温度范围分别为 120~320 °C, 120~350 °C 和 120~380 °C 的矩形波动态响应周期重复性信号
 Fig.9 Dynamic response periodic repetitive signal of rectangular wave with temperature range of 120~320 °C, 120~350 °C, and 120~380, respectively

动态测试传感器的一般特点: 具有较快的静态响应时间、不同的气体有不同的最佳工作温度、不同气体在相同温度下气敏响应相差大、具有良好的复现性等. 并得出了最佳工作温度与动态响应信号的最高峰的出现时刻的隐含关系; 不同温度的气敏响应对动态响应波形的影响; 静态测试中的重复性和动态测试中的周期复现性的对应关系. 通过对

矩形波周期、占空比和工作温度范围的调整, 最终选取周期 50 s、占空比 60%、工作温度范围为 120~350 °C. 在不降低动态响应信号的品质的前提下, 降低了动态测试在实际应用中的响应时间和功耗. 并使用支持向量机验证了动态响应信号的品质, 当样本量为 831 (训练集为 731) 时, 精度高达 100%.

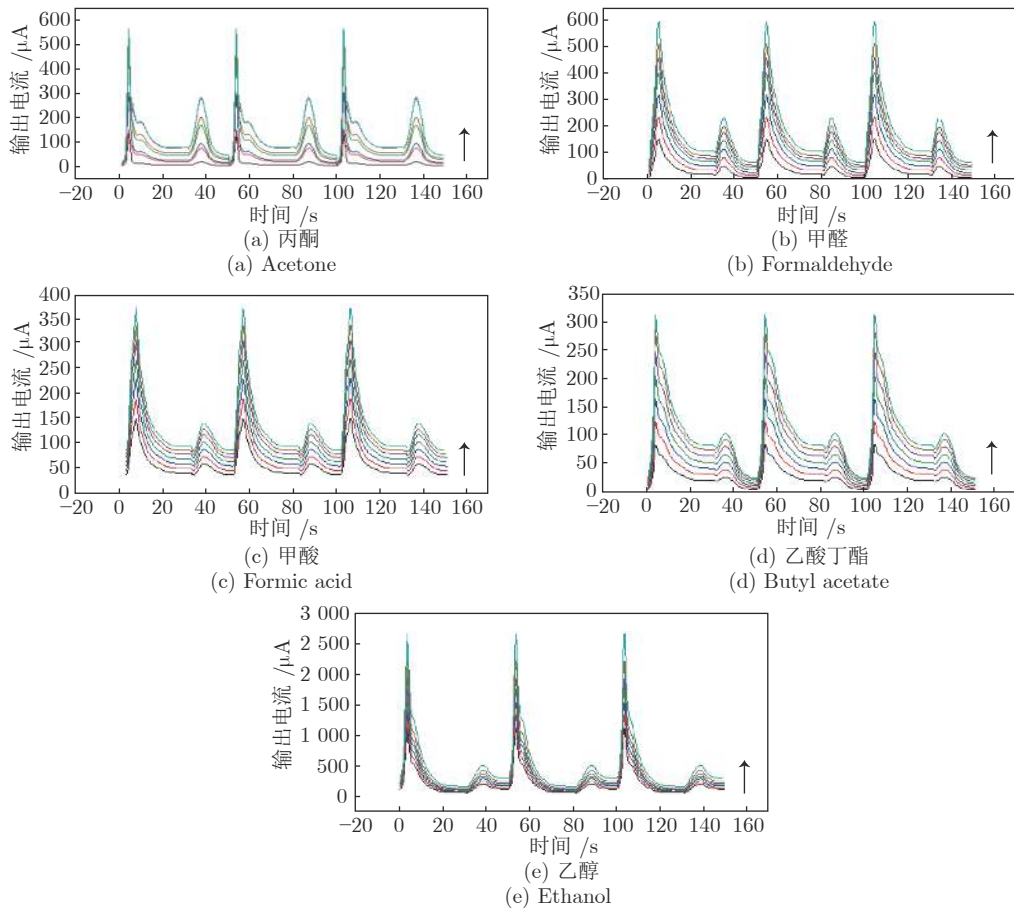


图 10 丙酮、甲醛、甲酸、乙酸丁酯和乙醇的动态响应梯度信号

Fig.10 Dynamic response gradient signals of acetone, formaldehyde, formic acid, butyl acetate, and ethanol

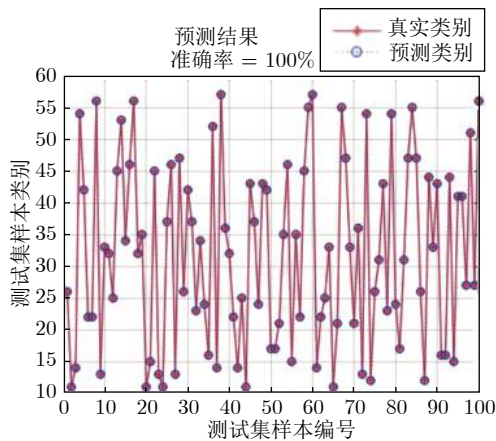


图 11 支持向量机的预测结果

Fig.11 Prediction results of SVM

References

- Cai Peng-Cheng. A brief analysis of the distribution status and causes of acid rain in China. *Science and Technology Information*, 2018, **16**(15): 127-128 (蔡朋程. 浅析中国的酸雨分布现状及其成因. 科技资讯, 2018, **16**(15): 127-128)
- Yang Wei. Investigation on the current situation of VOC in Dalian city. *Environment and Sustainable Development*, 2014, (5): 175-177 (杨威. 大连市 VOC 现状调查与研究. 环境与可持续发展, 2014, (5): 175-177)
- Petrie B, Camachomuñoz D, Castrignanò E. Chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry for environmental analysis of pharmacologically active compounds. *Metabolomics*, 2015, **11**(6): 1514-1525
- Agapiou A, Vamvakari J P, Andrianopoulos A, Pappa A. Volatile emissions during storing of green food waste under different aeration conditions. *Environmental Science Pollution Research*, 2016, **23**(9): 8890-8901
- Wang Ying. Wireless technology, artificial intelligence and sensors become smart home drivers. *China Electronic Business (Basic Electronics)*, 2018, **1064**(7): 35-36 (王颖. 无线技术、人工智能和传感器成为智能家居驱动因素. 中国电子商情 (基础电子), 2018, **1064**(7): 35-36)
- Han Wei-Ji, Sun He, Xu Guang. Review of gas sensors. *Computer Products and Circulation*, 2018, (2): 279 (韩卫济, 孙鹤, 徐光. 气体传感器综述. 计算机产品与流通, 2018, (2): 279)
- Xu Jia-Qiang, Qin Jian-Hua, An Chun-Xian, Zhang Hui-Min. Studies on gas selectivity of semiconductor gas sensor. *Sensor World*, 1997, (8): 7-12 (徐甲强, 秦建华, 安春仙, 张惠敏. 半导体气体传感器的选择性研究. 传感器世界, 1997, (8): 7-12)
- Yu Yang, Zhao Wen-Jie, Wang Xin, Wang Xuan, Shi Yun-Bo. Designer of dynamic temperature modulation system and detection method research for semiconductor gas sensor. *Journal of Sensing Technology*, 2016, **29**(9): 1365-1371 (于洋, 赵文杰, 王欣, 王暄, 施云波. 半导体气体传感器动态温度

- 调制系统设计与检测方法研究. 传感技术学报, 2016, **29**(9): 1365–1371)
- 9 Wei Guang-Fen, Tang Zhen-An, Wang Yong-Qiang, An Wen. Review on temperature modulation technology of gas sensors. *Sensor and Microsystem*, 2010, **29**(5): 1–4 (魏广芬, 唐祯安, 王永强, 安文. 气体传感器的温度调制技术研究进展. 传感器与微系统, 2010, **29**(5): 1–4)
- 10 Huang J R, Gu C P, Meng F L, Li M Q, Liu J H. Detection of volatile organic compounds by using a single temperature-modulated SnO₂ gas sensor and artificial neural network. *Smart Materials and Structures*, 2007, **16**(3): 701
- 11 Liu H Y, He Y H, Nagashima K, Meng G, Tian T. Discrimination of VOCs molecules via extracting concealed features from a temperature-modulated p-type NiO sensor. *Sensors and Actuators*, 2019, **293**(8): 342–349
- 12 Alinoori A H, Masoum S. Multicapillary gas chromatography-temperature modulated metal oxide semiconductor sensors array detector for monitoring of volatile organic compounds in closed atmosphere using gaussian apodization factor analysis. *Analytical Chemistry*, 2018, **90**(11): 6635–6642
- 13 Li F A, Jin H, Wang J X, Zou J, Jian J W. Selective sensing of gas mixture via a temperature modulation approach: New strategy for potentiometric gas sensor obtaining satisfactory discriminating features. *Sensors*, 2017, **17**(3): 573–582
- 14 Vergara A, Llobet E, Brezmes J, Vilanova X, Ivanov P, Gracia I, Cane C, Correig X. Optimized temperature modulation of micro-hotplate gas sensors through pseudorandom binary sequences. *IEEE Sensors Journal*, 2005, **5**(6): 1369–1378
- 15 Vergara A, Llobet E, Brezmes J, Ivanov P, Vilanova X, Gracia I, Cane C, Correig X. Optimised temperature modulation of metal oxide micro-hotplate gas sensors through multilevel pseudo random sequences. *Sensors and Actuators B (Chemical)*, 2005, **111–112**(11): 271–280
- 16 Martinelli E, Polese D, Catini A, Amico A D, Natale C D. Self-adapted temperature modulation in metal-oxide semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators: B (Chemical)*, 2012, **161**(1): 534–541
- 17 Polese D, Martinelli E, Catini A, Amico A D, Natale C D. Self-adaptive thermal modulation of gas sensors. *Procedia Engineering*, 2010, **5**: 156–159
- 18 Durán C, Juan B, Jeniffer C. Response optimization of a chemical gas sensor array using temperature modulation. *Electronics*, 2018, **7**(4): 54–68
- 19 Rai S K, Kao K W, Agarwal A, Gwo S J, Kumar A, Yeh J A. Platinum coating on an ultrathin inn epilayer as a dual gas sensor for selective sensing of ammonia and acetone by temperature modulation for liver malfunction and diabetes applications. *Ecs Journal of Solid State Science and Technology*, 2018, **7**(7): Q3221–Q3229
- 20 An Wen, Wei Guang-Fen, Yang Chun-Ying. Instantaneous spectrum analysis of temperature modulated gas sensor signals. *Journal of Sensing Technology*, 2012, **25**(6): 782–788 (安文, 魏广芬, 杨春英. 气体传感器温度调制信号的瞬时频谱分析. 传感技术学报, 2012, **25**(6): 782–788)
- 21 Wang Xiao-Dong. Signal processing for gas sensor array based on support vector machines. *Journal of Instruments*, 2005, **26**(8): 871–875 (汪晓东. 基于支持向量机的气敏传感器阵列信号处理方法. 仪器仪表学报, 2005, **26**(8): 871–875)
- 22 Zhang Bo, Yang Yun-Xiang. Fabrication and gas sensing properties of SnO₂ nanostructured gas sensors. *Sensors and Microsystems*, 2019, **38**(3): 27–30 (张博, 杨云祥. SnO₂ 纳米结构气体传感器制备与气敏特性研究. 传感器与微系统, 2019, **38**(3): 27–30)
- 23 Yuan Z Y, Zhang J J, Meng F L, Li Y, Li R, Chang Y L, Zhao J P, Han E C, Wang S Y. Highly sensitive ammonia sensors based on Ag-decorated WO₃ nanorods. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2018, **17**(6): 1252–1258
- 24 Ma Jun-Feng, Zeng Yi. Significant improvement of CO sensing performance based on Au-sensitized double-shelled SnO₂ hollow nanocubes. *Journal of Chemistry of Colleges and Universities*, 2018, **39**(9): 19–26 (马俊峰, 曾毅. Au 纳米颗粒负载 SnO₂ 双层空心立方体的 CO 气敏性能. 高等学校化学学报, 2018, **39**(9): 19–26)
- 25 Yang Jie, Wang Ying, Wang Ze-Peng, Xue Yan, Wang Xiu, Hu Jie. Synthesis of flower-like nickel doped tin oxide and its gas sensing properties. *Journal of Sensing Technology*, 2017, **30**(12): 46–51 (杨洁, 王莹, 王泽鹏, 薛炎, 王秀, 胡杰. Ni 掺杂 SnO₂ 花状微结构的制备及其气敏特性研究. 传感技术学报, 2017, **30**(12): 46–51)
- 孟凡利** 东北大学信息科学与工程学院教授. 2009 年获中国科学技术大学博士学位. 主要研究方向为传感材料和纳米传感器. 本文通信作者. E-mail: mengfanli@ise.neu.edu.cn
(**MENG Fan-Li** Professor at the School of Information Science and Engineering, Northeastern University. He received his Ph.D. degree at University of Science and Technology of China in 2009. His research interest covers sensing materials and nanosensors. Corresponding author of this paper.)
- 季瀚洋** 东北大学信息科学与工程学院硕士研究生. 2018 年获得山东建筑大学工学和艺术学双学士学位. 主要研究方向为半导体传感器的温度调制动态测试方法.
E-mail: jihy1996@sina.cn
(**Ji Han-Yang** Master student at the School of Information Science and Engineering, Northeastern University. He received his bachelor degree in engineering and art from Shandong University of Architecture in 2018. His research interest covers dynamic measurement method of temperature modulation for semiconductor sensors.)
- 苑振宇** 东北大学信息科学与工程学院副教授. 2014 年获哈尔滨工业大学博士学位. 主要研究方向为纳米结构气体传感器和微机电系统. E-mail: yuanzhenyu@ise.neu.edu.cn
(**YUAN Zhen-Yu** Associate professor at the School of Information Science and Engineering, Northeastern University. He received his Ph.D. degree at Harbin Institute of Technology in 2014. His research interest covers nanostructured gas sensor and microelectromechanical systems (MEMS).)
- 张 华** 东北大学信息科学与工程学院副教授. 2007 年获东北大学博士学位. 主要研究方向为智能信息的处理、分析和识别. E-mail: zhanghua@ise.neu.edu.cn
(**ZHANG Hua** Associate professor at the School of Information Science and Engineering, Northeastern University. She received his Ph.D. degree at Northeastern University, in 2007. Her research interest covers processing, analysis and identification of intelligent information.)
- 王稼鹏** 2019 年获得东北大学工学学士学位. 主要研究方向为半导体传感器的温度调制动态测试方法.
E-mail: wjp19961028@163.com
(**WANG Jia-Peng** Received his bachelor degree in engineering from Northeastern University in 2019. His research interest covers dynamic measurement method of temperature modulation for semiconductor sensors.)