

УДК 62-783.2

© Д. Н. Спирякин, А. М. Баранов, 2022

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ

Термокаталитические сенсоры газа — одни из самых широко используемых при измерении концентраций горючих газов. Однако, несмотря на множество достоинств данного типа сенсоров, существуют и недостатки, одним из которых является низкая селективность к целевым горючим газам. В данном исследовании представлены результаты применения методов машинного обучения для распознавания горючих газов в воздухе с использованием термокаталитических сенсоров. Измерения сигнала сенсора выполнялись с использованием метода многостадийного измерительного импульса, описанного в наших предыдущих работах. Для насыщения сигнала информацией о газовом составе окружающей среды данный метод был модифицирован путем значительного увеличения числа стадий измерений. В качестве целевых газов использовались метан и пары ацетона, этанола и бензина. Для обработки многомерного сигнала сенсора применялся метод опорных векторов. Результаты показывают, что предлагаемый подход позволяет идентифицировать газы единственным термокаталитическим сенсором, что может быть использовано при разработке селективных детекторов, реагирующих только на целевые газы.

Кл. сл.: горючие газы и пары, сенсоры газа, термокаталитический сенсор, идентификация газов

ВВЕДЕНИЕ

Использование средств раннего предупреждения, таких как детекторы газа — одно из ключевых действий для поддержания безопасности промышленных производств и домовладений. Несмотря на то что первые детекторы газа созданы более 100 лет назад, потребность в быстрых, точных и селективных методах проведения мониторинга и контроля концентраций газа сохраняется до сих пор.

Для проведения мониторинга утечек горючих газов необходимо использовать сенсоры, способные проводить измерения концентраций горючих газов в воздухе в диапазоне дозрывных концентраций, который составляет обычно до 50% нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) соответствующего газа или пара. Для мониторинга концентрации горючих газов в воздухе используются различные типы сенсоров (термокаталитические, полупроводниковые, оптические и др.). Каждый тип сенсоров обладает своими преимуществами и недостатками. Термокаталитические сенсоры — одни из самых старых и в то же время наиболее распространенных сенсоров газа для детектирования дозрывных концентраций горючих газов. Используя эти сенсоры, возможно измерить концентрацию всех типов горючих газов в широком диапазоне температур. Термокаталитические сенсоры обладают высокой надежностью и стабильностью сигнала, имеют

длительный срок службы. В то же время недостатками термокаталитических сенсоров являются их высокое энергопотребление, низкая селективность к целевым горючим газам и уязвимость к отравляющим смесям [1]. Современные исследования в отношении сенсоров данного типа направлены на более эффективное использование их преимуществ и устранение их недостатков [2–4].

Существует несколько способов увеличения селективности сенсоров газа [5]. Одним из широко используемых методов является выбор температуры нагрева таким образом, чтобы отклик сенсора на целевой газ был максимальным, в то время как на другие газы оставался минимальным. Часто используются фильтры, исключаяющие часть примесей.

Другой широко используемый метод — температурная модуляция. В соответствии с этим методом, сигнал сенсора измеряется при различных температурах нагрева чувствительного элемента. Таким образом, сигнал отражает температурную зависимость реакции сенсора и является уникальным для различных газов. Этот метод широко используется при проведении измерений с помощью полупроводниковых сенсоров [6–8].

Существуют два различных подхода к использованию температурной модуляции для термокаталитических сенсоров. В первом подходе профиль нагрева при проведении измерений имеет синусоидальную форму. При этом проведение спектрального анализа сигнала позволяет определить

тип газа [9]. Во втором подходе осуществляется импульсный нагрев сенсора, а анализ сигнала производится методами машинного обучения [10].

В наших предыдущих работах был предложен метод многостадийного измерительного импульса [2]. Данный метод позволяет существенно снизить среднюю потребляемую мощность термokatалитическим сенсором при проведении измерений. Мостовая схема с двумя сенсорами (рабочим и сравнительным), широко используемая для проведения измерений, заменена схемой с одним сенсором (сравнительный сенсор исключен из схемы). Температурная компенсация при этом осуществляется за счет измерения разностного сигнала (при двух различных температурах). Данный метод может быть расширен для использования температурной модуляции за счет добавления новых измерительных точек.

В данной статье представлены результаты исследования применения температурной модуляции и методов машинного обучения для идентификации горючих газов термokatалитическими сенсорами. Метод использован при проведении измерений метана и насыщенных паров ацетона, этанола и бензина с целью разработки подхода для распознавания газов и, в частности, для селективного детектирования присутствия метана в воздухе. Данная задача является актуальной для бытовых датчиков с термokatалитическими сенсорами в газифицированных домах, т.к., помимо метана, в воздухе могут присутствовать пары различных растворителей, применяемых в быту, на которые датчик также может срабатывать.

СИГНАЛ СЕНСОРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Выполнение измерений при различных температурах сенсора позволяет получить дополнительную информацию о химическом составе среды. Данная информация базируется на составляющих сигнала, зависящих от температуры: температура начала реакции горения, температурная зависимость скорости химической реакции, температура начала диффузионного ограничения скорости реакции. Эти составляющие создают характерный рисунок сигнала сенсора. Данный рисунок уникален для каждого газа. Эти характерные рисунки сигнала могут быть использованы для повышения селективности проводимых измерений.

Принцип работы термokatалитического сенсора основан на беспламенном окислении горючих газов на поверхности катализатора сенсора. Катализатор нанесен на терморезистор, который также выполняет роль нагревателя. Тепло, выделяемое окислительной реакцией, увеличивает температу-

ру этого терморезистора, и его сопротивление изменяется. Количество тепла зависит от теплоты сгорания газов, их концентрации и скорости протекания реакции:

$$S = K \cdot \Delta H \cdot C,$$

где S — сигнал сенсора, ΔH — теплота сгорания, C — концентрация газа и K — коэффициент пропорциональности, зависящий от скорости диффузии, скорости протекания химической реакции и других факторов.

Связь скорости химической реакции с температурой можно выразить через уравнение Аррениуса:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, который зависит от частоты столкновений молекул и вероятности их правильной ориентации во время этих столкновений; E_a — энергия активации реакции; R — универсальная газовая постоянная и T — температура. Коэффициент k_0 также зависит от температуры, но эта зависимость относительно медленная по сравнению с влиянием других факторов.

Кроме температуры, скорость реакции также зависит от скорости диффузии компонентов реакции в объем сенсора. С увеличением температуры скорость реакции достигает значений, когда начинает ограничиваться скоростью диффузии компонентов реакции и в конечном итоге полностью определяется этим фактором. В то же время скорость диффузии также зависит от типа газа и температуры. Таким образом, начальная температура ограничения скорости химической реакции скоростью диффузии также отличается для разных газов и является их характерной чертой.

КОНСТРУКЦИЯ ДАТЧИКА

Измерения сигнала производились с помощью прототипа датчика. Блок-схема датчика представлена на рис. 1.

Управление схемой осуществляется с помощью микроконтроллера Atxmega16E5. Передача данных с датчика производится посредством беспроводной сети. Подключение к сети выполняется с помощью модуля TelegesisETRX3. Он обеспечивает связь по протоколу, совместимому со стандартом IEEE 802.15.4/ZigBee и управляется посредством AT-команд, передаваемых по интерфейсу UART.

Питание датчика осуществляется от литиевой батарейки напряжением 3.6 В. Напряжение батарейки подается на вход DC/DC преобразователя

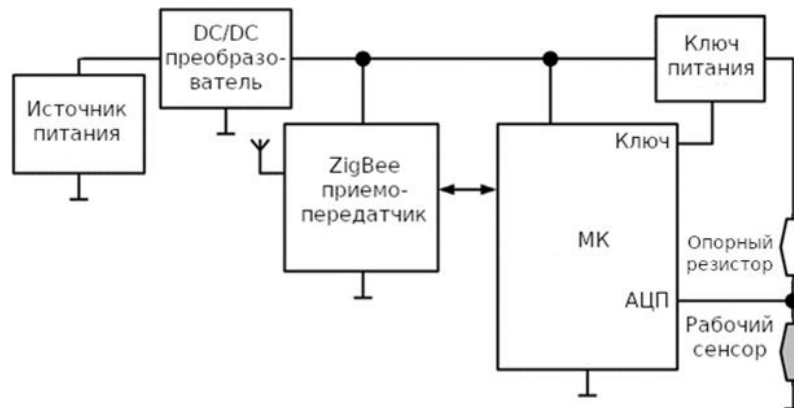


Рис. 1. Блок-схема прототипа датчика газа

TPS63060, обеспечивающего напряжение питания 3.2 В при напряжении на входе в диапазоне от 2.5 В до 12 В.

Для измерений используется термокаталитический сенсор, изготовленный компанией НТЦ ИГД. Сенсор состоит из спирали, изготовленной из литого платинового микропровода в кварцевой изоляции. Толщина платинового микропровода сенсора составляет 10 мкм, толщина изоляции — 2 мкм. Кварцевая изоляция обеспечивает дополнительную защиту платины от внешнего воздействия при высоких температурах и тем самым стабилизирует ее параметры. Сопротивление спирали сенсора при температуре 20 °С находится в диапазоне 10–12 Ом. Температурный коэффициент сопротивления платинового микропровода составляет 0.0035 1/К.

Измерительная схема управляется микроконтроллером и включает в себя два ключа на МДП-транзисторах. Один ключ используется для подключения сенсора к нагревающему напряжению, второй — для подключения к опорному резистору. Для осуществления нагрева сенсора микроконтроллер генерирует сигналы ШИМ с частотой 10 кГц и шириной импульсов, соответствующих необходимому напряжению нагрева. Измерения выполняются между импульсами нагрева. Ключ подключения опорного сопротивления обеспечивает отключение питания сенсора в промежутках между измерениями.

Опорный резистор и сенсор образуют делитель напряжения, подключенный к аналогово-цифровому преобразователю, встроенному в микроконтроллер. Аналогово-цифровой преобразователь микроконтроллера имеет встроенный усилитель, который используется для усиления сигнала в 8 раз, после чего осуществляется его преобразо-

вание в цифровую форму. Полученное значение пересчитывается в значение сопротивления сенсора.

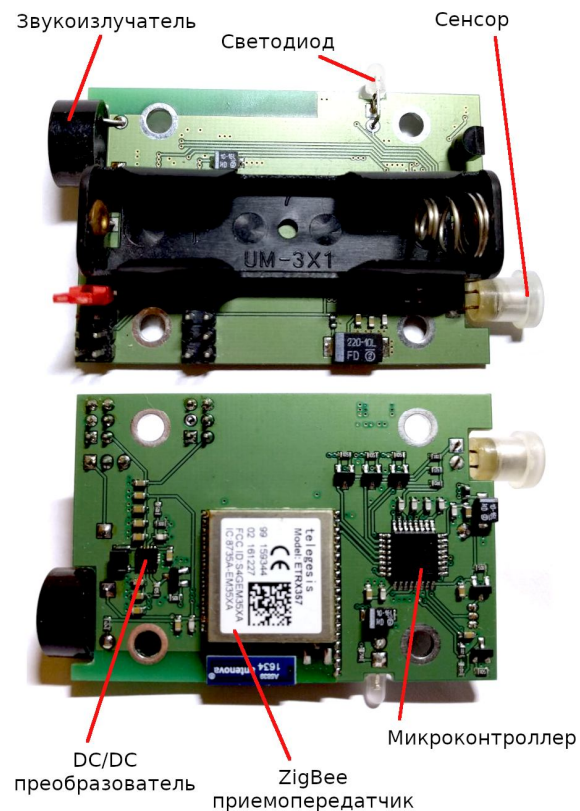


Рис. 2. Прототип датчика газа в сборе. а — вид сверху, б — вид снизу

Микроконтроллер обеспечивает нагрев сенсора по заданному закону и измерение напряжения отклика. Полученная таким образом зависимость напряжения отклика от приложенного напряжения в различных газовых средах передается по беспроводному каналу с помощью модема Telegesis ETRX3 на ПЭВМ, на которой в дальнейшем происходит обработка полученных данных методами машинного обучения.

Фотография прототипа датчика в сборе представлена на рис. 2.

КОМПЕНСАЦИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сгорание газов не является единственным источником изменения температуры сенсора. Наиболее частым фактором, приводящим к колебаниям сигнала сенсора, является изменение температуры окружающей среды. Такие колебания в диапазоне рабочих температур сенсора могут приводить к значимому паразитному сигналу (рис. 3), сопоставимому по величине с пороговыми значениями сигнала для различных газов. Это превышение приводит к ложным срабатываниям устройств и их нестабильной работе.

При проведении измерений многомерного сигнала, предназначенного для распознавания газов, в каждой из точек может происходить горение газа. Поэтому температурная компенсация сигнала за счет разностного сигнала не может быть выполнена. В связи с этим компенсация влияния температуры проводится с использованием отдельного сенсора температуры. По значению температуры вычисляются калибровочные значения для каждой точки измерений.

Температурная зависимость в каждой точке принимается линейной:

$$dR = a \cdot T + b.$$

Определение зависимости осуществляется по данным измерений для двух известных температур:

$$a_i = \frac{R_{i,T_0}}{T_1 - T_0},$$

$$b_i = R_{i,T_0} - T_0 \cdot a_i.$$

При проведении измерений, полученные калибровочные значения вычитаются из значений сопротивления, полученных при текущей температуре.

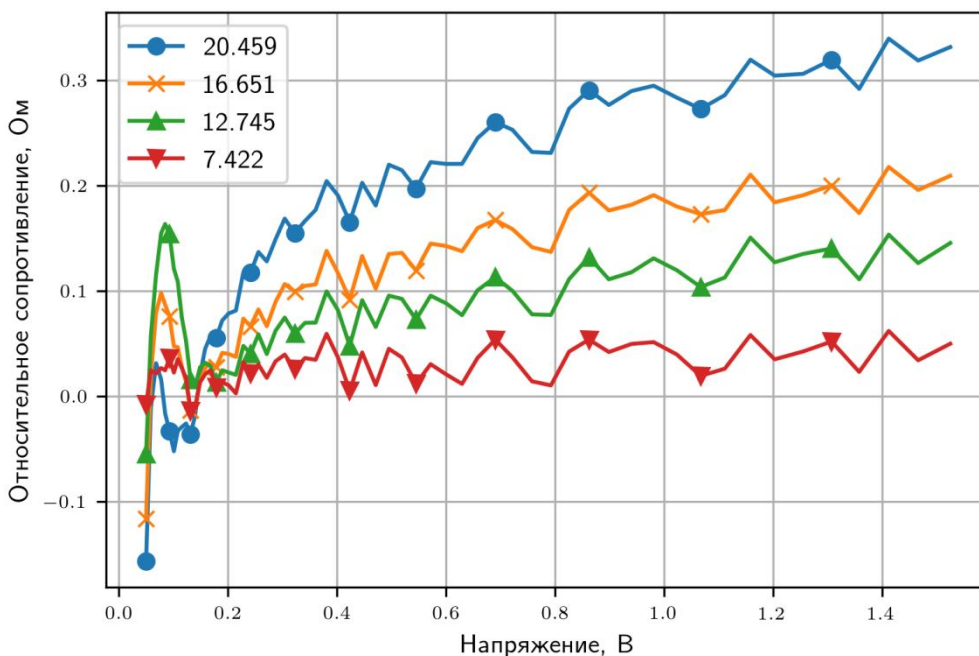


Рис. 3. Температурная зависимость сигнала сенсора. Представлены сигналы для температур 7.422, 12.745, 16.651, 20.459 °C

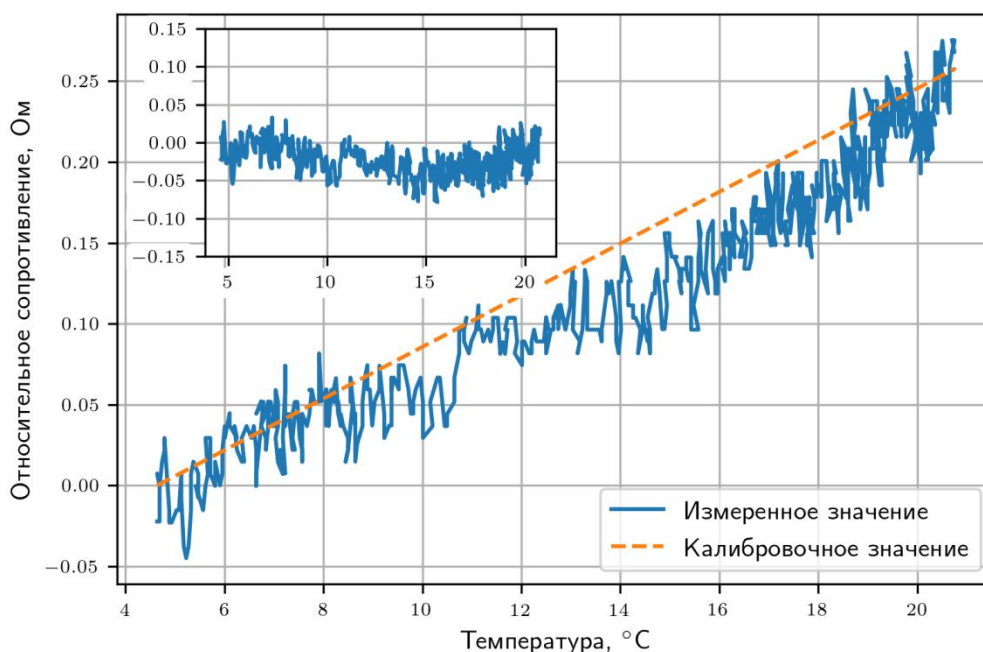


Рис. 4. Температурная компенсация сигнала сенсора по независимым измерениям температуры.

На врезке — откалиброванные значения сигнала

Результат температурной компенсации сигнала при использовании данного метода представлен на рис. 4.

ОБРАБОТКА МНОГОМЕРНОГО СИГНАЛА СЕНСОРА

Датчики газов обычно используют пороговые значения для оповещения при их превышении. Для обработки многомерного сигнала сенсора, представляющего собой зависимости отклика от приложенного к сенсору напряжения, использовались методы машинного обучения. В терминах машинного обучения, задача детектирования газа, выполняемая датчиком, является задачей классификации. При этом осуществляется разделение сигнала на две категории: наличие целевого газа и его отсутствие. Таким образом, для детектирования газов могут быть использованы алгоритмы машинного обучения, реализующие двухклассовую классификацию.

Классификация осуществлялась с помощью метода опорных векторов [11]. При использовании ядерной функции данный метод позволяет рассчитывать разделяющую гиперповерхность в пространстве высокой или бесконечной размерности, в котором осуществляется разделение объектов. Метод основан на идее оптимального построения ги-

перповерхности путем максимизации зазора между гиперповерхностью и объектами. Для обучения модели использовалась библиотека scikit-learn [12].

Линейные алгоритмы классификации, такие как метод опорных векторов, уязвимы к различию в диапазонах переменных. Точность метода опорных векторов может значительно снижаться, если данные не нормализованы [11]. Поэтому измеренный многомерный сигнал сенсора подвергается нормализации, в результате которой все компоненты сигнала приводятся к диапазону $[0, 1]$ в соответствии со следующим выражением:

$$n_i = \frac{x_i - \min(x)}{\max(i) - \min(x)}.$$

Выбор метода опорных векторов основан на его низких требованиях к памяти и вычислительным ресурсам при вычислении разделяющей функции уже обученной модели. Это позволяет реализовать уже обученную модель на устройствах с низкой производительностью и объемом памяти, таких как микроконтроллеры. Разделяющая функция метода опорных векторов описывается следующим выражением:

$$\sum_{i \in SV} y_i a_i K(n_i, n) + b,$$

где y_i , a_i , b — коэффициенты, полученные в результате обучения модели; SV — множество опорных векторов, полученных при обучении модели; $K(n_i, n_j)$ — ядерная функция, выполняющая нелинейное преобразование пространства. В качестве ядерной функции используется радиально-базисная функция:

$$K(n_i, n_j) = \exp\left(-\frac{d(n_i, n_j)^2}{2l^2}\right),$$

где d — евклидово расстояние, а l — линейный масштаб ядра.

Перед обучением осуществляется уменьшение размерности многомерного сигнала применением метода главных компонент [13].

Метод главных компонент часто используется для исследования многомерных данных, обнаружения выбросов, уменьшения размерности и др. Метод полезен для визуализации скрытых структур данных. Интерпретация этих структур позволяет лучше понять связи в данных, чем это достижимо только на основе анализа отдельных переменных, поскольку метод главных компонент позволяет выполнить интерпретацию на основе всех переменных одновременно. Метод часто используется как первый шаг в анализе многомерных данных. Результат применения метода главных компонент представляет собой набор компонент, которые описывают наибольшую дисперсию преобразованных данных. Разложение на компоненты выполнено с помощью библиотеки `scikit-learn` [12].

В данной работе разделение осуществлялось в форме классификации с двумя классами — между метаном и другими газами и парами. При обучении модели данные балансировались для обеспечения одинакового соотношения обоих классов и равного представления всех газов в классе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Многомерный сигнал сенсора представляет собой совокупность значений отклика сенсора, измеренных при разных температурах. Измерения сигнала осуществлялись при температуре окружающей среды и при нагреве напряжением от 125 мВ до 1.5 В с шагом 25 мВ.

Сигнал сенсора для данного раздела измерялся для воздуха, 0.5 об.% метана и насыщенных паров ацетона, этанола и бензина (при температуре 25 °С). Для полученных данных была произведена предварительная обработка с назначением классов. Итоговый набор данных включает более чем 150 объектов с равным распределением классов. Каждый экземпляр класса включает данные сигнала сенсора при различных температурах с проведенной компенсацией температурных изменений окружающей среды, как было описано выше.

Усредненные значения сигнала для отдельных классов представлены на рис. 5. Как видно на рисунке, сигнал метана имеет ярко выраженный максимум при напряжении нагрева выше 0.6 В. В то время как сигнал паров растворителей имеет максимум при напряжении ниже 0.6 В и имеет тенденцию к снижению по мере роста напряжения.

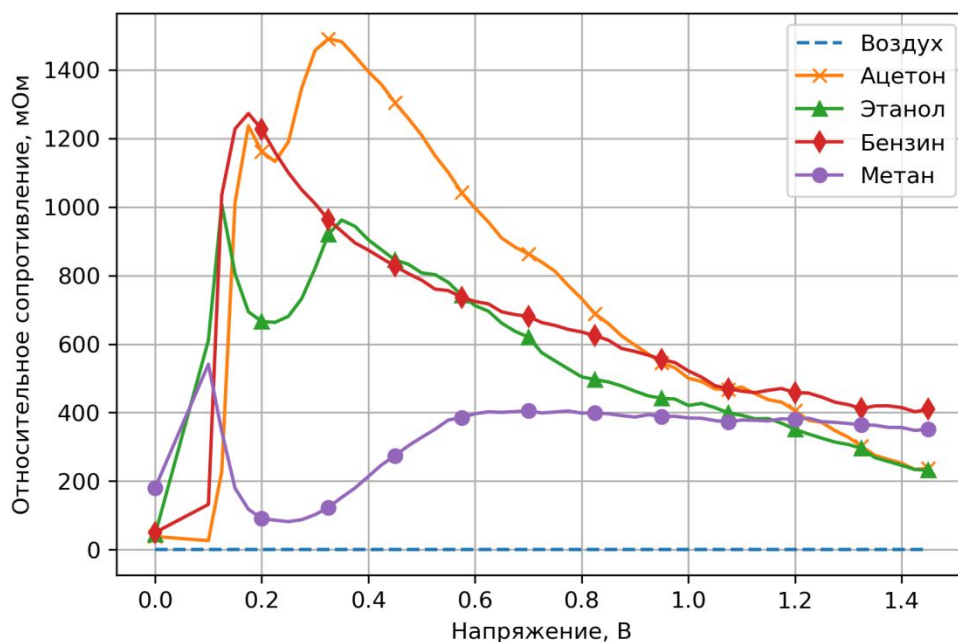


Рис. 5. Усредненные значения многомерного сигнала сенсора для различных газов

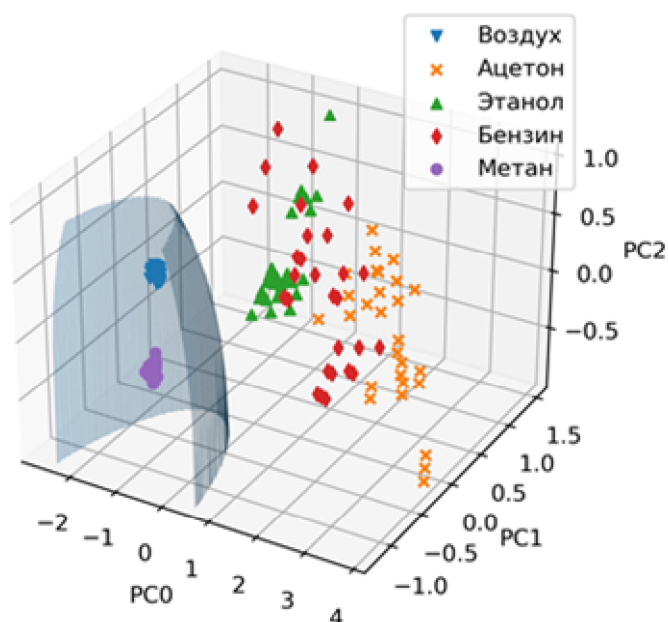


Рис. 6. Главные компоненты многомерного сигнала сенсора и разделяющая поверхность для метана

Как было сказано выше, перед обучением модели произведена нормализация данных, для выравнивания масштабов переменных, составляющих многомерный сигнал.

Перед обучением модели для классификации объектов, производилось обучение модели методом главных компонент с последующим преобразованием данных. Результат преобразования представлен на рис. 6. Разложение выполнялось на 3 главных компоненты: PC0, PC1 и PC2 на рисунке.

3D-представление показывает, что объекты, представляющие один класс, формируют группы, расположенные в различных областях на расстоянии друг от друга. Такое расположение групп показывает, что существует значительное отличие в признаках отдельных объектов, представляющих различные классы. Эти различия делают возможным разделение объектов, используя методы машинного обучения, и их классификацию.

Для разделения метана и паров растворителей была обучена модель на основе алгоритмов метода опорных векторов. Разделяющая поверхность модели представлена на рис. 6. Проекция поверхности показаны линиями, обозначающими неизменное значение главного компонента, который отсутствует в данной системе координат.

Как видно из рисунка, полученная разделяющая поверхность надежно отделяет объекты, представляющие собой метан, от объектов, представляющих собой ацетон, этанол, бензин и чистый воздух. Чистый воздух и метан наиболее четко отделены на всех графиках. В то время как объекты, представляющие собой пары ацетона, этанола и бензина, достаточно сильно распределены по простран-

ству и имеют пересечения. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, колебаниями их концентрации. Во-вторых, профилем нагрева, который задан равномерным шагом по напряжению.

Таким образом, было проведено машинное обучение измерительной системы, включающей датчик газа и ПО на компьютере для обработки данных датчика, для распознавания метана в воздухе. Теперь, если провести измерение неизвестного углеводорода в воздухе, и полученный результат обработки "попадает" внутрь разделяющей поверхности метана, можно сделать заключение, что целевым газом является метан, т.е. была выполнена первая задача по мониторингу состава воздуха — распознан целевой газ (следующей задачей будет измерение его концентрации). Полученное разделение может быть использовано в качестве порогового значения для индикации наличия метана или может служить фильтром, после применения которого порог определяется по уровню сигнала на температуре максимальной чувствительности сенсора.

В данном случае разделение других газов не представляет интереса. Однако при необходимости их разделение может быть выполнено аналогичным образом.

Разделяющая поверхность описывается с использованием 9 опорных векторов. Точность классификации составляет 100%, в силу достаточно большого различия в уровнях сигнала.

Важно отметить, что проводить обработку сложного сигнала датчика, используя его собственный микроконтроллер, не всегда представляется возможным и оправданным. Современной

тенденцией является разработка сенсорных сетей, в том числе для мониторинга газового состава воздуха на промышленных объектах [14]. В состав сенсорных сетей входят как сами датчики, так и исполнительные устройства (а в некоторых случаях и ретрансляторы). Управление сетью осуществляет координатор сенсорной сети, в качестве которого может выступать отдельное устройство с мощным контроллером, большим объемом памяти и различными периферийными устройствами или даже ПЭВМ. В этом случае именно координатор сети может использоваться для обработки большого объема данных от датчиков. Возможна также отправка данных в облачные центры обработки [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье представлены результаты исследования распознавания смесей горючих газов с воздухом с помощью термокаталитических сенсоров. Измерения производились с помощью метода многостадийного измерительного импульса с увеличенным числом стадий. При этом температурная компенсация выполнялась по данным независимых измерений температуры окружающей среды.

Выполнение измерений сигнала сенсора при различных температурах чувствительного элемента позволяет получить дополнительную информацию о протекании окислительной реакции, которая выражается в изменении формы сигнала. Данная форма зависит от типа газа и может быть использована для идентификации.

Было выполнено разделение метана и паров ацетона, этанола и бензина. Разделение выполнялось методами машинного обучения и представляло собой классификацию объектов на два класса: метан и другие газы. Для обучения модели использовался метод опорных векторов. Обучение осуществлялось на предварительно нормализованном и обработанном с помощью метода главных компонент многомерном сигнале сенсора.

Представленные результаты показывают, что предложенные методы позволяют надежно идентифицировать газы, что может быть использовано при разработке селективных детекторов горючих газов, в частности при разработке газовых датчиков для сенсорных сетей для экологического мониторинга воздуха.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-57-56001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.М., Осипова Т.В. Современные тенденции в развитии сенсоров дозврывоопасных концентраций горючих газов (краткий обзор) // Научное приборостроение. 2021. Т. 31, № 4. С. 3–29. URL: <http://iairas.ru/mag/2021/abst4.php#abst1>
2. Spirjakin D., Baranov A.M., Somov A., Sleptsov V. Investigation of heating profiles and optimization of power consumption of gas sensors for wireless sensor networks // Sensors and Actuators A: Physical. 2016. Vol. 247. P. 247–253. DOI: 10.1016/j.sna.2016.05.049
3. Samotaev N., Oblov K., Ivanova A., Pershenkov V. Low power thermocatalytic sensors with nanostructured gas sensitive materials. 2019. URL: <http://repository.utm.md/handle/5014/5753>
4. Karpov E.E., Karpov E.F., Suchkov A., Mironov S., Baranov A., Sleptsov V., Calliari L. Energy efficient planar catalytic sensor for methane measurement // Sensors and Actuators A: Physical. 2013. Vol. 194. P. 176–180. DOI: 10.1016/j.sna.2013.01.057
5. Korotcenkov G., Cho B.K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters: Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey) // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. Vol. 188. P. 709–728. DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.101
6. Hiranaka Y., Abe T., Murata H. Gas-dependent response in the temperature transient of SnO₂ gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 1992. Vol. 9, no. 3. P. 177–182. DOI: 10.1016/0925-4005(92)80213-H
7. Cavicchi R.E., Suehle J.S., Kreider K.G., Gaitan M., Chaparala P. Fast temperature programmed sensing for micro-hotplate gas sensors // IEEE Electron Device Letters. 1995. Vol. 16, no. 6. P. 286–288. DOI: 10.1109/55.790737
8. Parret F., Ménini Ph., Martinez A., Soulantica K., Maisonnat A., Chaudret B. Improvement of micromachined SnO₂ gas sensors selectivity by optimised dynamic temperature operating mode // Sensors and Actuators B: Chemical. 2006. Vol. 118, is. 1-2. P. 276–282. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.055
9. Brauns E., Morsbach E., Kunz S., Baeumer M., Lang W. Temperature modulation of a catalytic gas sensor // Sensors. 2014. Vol. 14, is. 11. P. 20372–20381. DOI: 10.3390/s141120372
10. Kalinowski P., Woźniak L., Strzelczyk A., Jasiński P., Jasiński G. Efficiency of linear and non-linear classifiers for gas identification from electrocatalytic gas sensor // Metrology and Measurement Systems. 2013. Vol. 20, no. 3. P. 501–512. DOI: 10.2478/mms-2013-0043
11. Ben-Hur A., Weston J. A user's guide to support vector machines // Data mining techniques for the life sciences. Humana Press, 2010. P. 223–239.

12. *Scikit-learn: machine learning in Python*.
URL: <https://scikit-learn.org>
13. *Jolliffe I.T., Cadima J.* Principal component analysis: a review and recent developments // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2016. Vol. 374, no. 2065. Id. 20150202. DOI: 10.1098/rsta.2015.0202
14. *Yi W.Y., Lo K.M., Mak T., Leung K.S., Leung Y., Meng M.L.* A survey of wireless sensor network based air pollution monitoring systems // *Sensors*. 2015. Vol. 15, no. 12. P. 31392–31427. DOI: 10.3390/s151229859
15. *Arroyo P., Herrero J.L., Suárez J.I., Lozano J.* Wireless sensor network combined with cloud computing for air quality monitoring // *Sensors*. 2019. Vol. 19, no. 3. Id. 691. DOI: 10.3390/s19030691

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва

Контакты: *Спирякин Денис Николаевич*,
denis.spirjakin@gmail.com

Материал поступил в редакцию 07.12.2021

IDENTIFICATION OF COMBUSTIBLE GASES WITH CATALYTIC SENSORS

D. N. Spirjakin, A. M. Baranov

Moscow Aviation Institute, Russia

Thermocatalytic gas sensors are among the most widely used for measuring concentrations of combustible gases. However, in spite of the variety of advantages of this type of sensors, there are also shortcomings, one of which is low selectivity to target combustible gases. This study presents the results of the application of machine learning methods for the identification of flammable gases in the air using thermocatalytic sensors.

The sensor signal measurements were performed using the multistage measuring pulse method, which was described in our previous papers. To enrich the sensor signal with information about ambient gas composition, the number of stages of the method was drastically increased. Methane and vapors of acetone, ethanol and gasoline were used as the target gases. The multivariate data was processed with the support vector machine method. The results show that the proposed method allows for gas identification using a single catalytic gas sensor. The method can be used in the development of highly selective gas detectors responding only to target gases.

Keywords: combustible gases and vapors, gas sensors, catalytic sensor, gas identification

INTRODUCTION

The use of early warning tools, such as gas detectors, is one of the key actions to maintain the safety of industrial facilities and households. Despite the fact that the first gas detectors were created more than 100 years ago, the need for fast, accurate and selective methods for monitoring and controlling gas concentrations still remains.

To monitor the leaks of combustible gases, it is necessary to use sensors capable of measuring the concentrations of combustible gases in the air in the pre-explosive concentration range, which is usually up to 50% of the lower concentration limit of flame propagation (LEL) of the corresponding gas or vapor. Vari-

ous types of sensors (thermocatalytic, semiconductor, optical, etc.) are used for monitoring the combustible gas concentration in air. Each type of sensor has its own advantages and disadvantages. Thermocatalytic sensors are one of the oldest and, at the same time, the most common gas sensors for detecting pre-explosion concentrations of combustible gases. Using these sensors, it is possible to measure the concentration of all types of combustible gases over a wide temperature range. Thermocatalytic sensors have high reliability and signal stability, and have a long service life. At the same time, the disadvantages of thermocatalytic sensors are their high energy consumption, low selectivity towards target combustible gases, and vulnerability to toxic mixtures [1]. Modern research in rela-

tion to sensors of this type is aimed at more efficient use of their advantages and the elimination of their disadvantages [2–4].

There are several ways to increase the selectivity of gas sensors [5]. One widely used method is to select the heating temperature so that the response of the sensor to the target gas will be maximized, while the response to other gases will remain minimal. Filters are often used to exclude some of the impurities.

Another widely used method is temperature modulation. According to this method, the sensor signal is measured at different temperatures of the sensor. Thus, the signal reflects the temperature dependence of the sensor response and is unique to different gases. This method is widely used in measurements using semiconductor sensors [6–8].

There are two different approaches to using temperature modulation for thermocatalytic sensors. In the first approach, the measurement heating profile is sinusoidal. At that, spectral analysis of the signal allows for the detection of gas type [9]. In the second approach, pulse heating of the sensor is carried out, and signal analysis is conducted by machine learning methods [10].

In our previous studies, the multi-stage measurement pulse method has been proposed [2]. This method significantly reduces the average power consumption of the thermocatalytic sensor during measurements. A bridge circuit with two sensors (operating and comparative), widely used for measuring, is replaced with a single sensor circuit (the comparative sensor is excluded from the circuit). Temperature compensation is carried out by measuring the difference signal (at two various temperatures). This method can be extended to use temperature modulation by adding new measurement points.

This article presents the results of a study on the use of temperature modulation and machine learning methods for the identification of combustible gases with thermocatalytic sensors. The method was used to measure methane and saturated vapors of acetone, ethanol, and gasoline in order to develop an approach for recognizing gases and, in particular, for selectively detecting the presence of methane in air. This task is relevant for household sensors with thermocatalytic sensors in gasified houses because, in addition to methane, the air may contain vapors of various solvents used in everyday life, by which the sensor can also be triggered.

SENSOR SIGNAL AT VARIOUS TEMPERATURES

Additional information on the chemical composition of the medium can be obtained by carrying out measurements at different temperatures of a sensor element. This information is based on the signal com-

ponents that depend on temperature: the temperature of the beginning of the combustion reaction, the temperature dependence of the rate of the chemical reaction, and the temperature of the beginning of the diffusion limitation of the reaction rate. These constituents create a characteristic pattern of the sensor signal. This figure is specific to each gas. These characteristic signal patterns can be used to increase the selectivity of measurements.

The operating principle of a thermocatalytic sensor is based on the flameless oxidation of combustible gases on the surface of the sensor catalyst. The catalyst is applied to a thermoresistor, which also acts as a heater. The heat generated by the oxidative reaction increases the temperature of this thermistor and its resistance changes. The amount of heat depends on the heat of combustion of the gases, their concentration, and the rate of reaction:

$$S = K \cdot \Delta H \cdot C,$$

where S is the sensor signal, ΔH is the combustion heat, C is the gas concentration, and K is the proportionality coefficient depending on the diffusion rate, the chemical reaction rate, and other factors.

The relationship between the chemical reaction rate and temperature can be expressed through the Arrhenius equation:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

where k_0 is a pre-exponential factor that depends on the frequency of collisions of molecules and the likelihood of their correct orientation during these collisions; E_a is the activation energy of the reaction; R is the universal gas constant and T is the temperature. The coefficient k_0 also depends on temperature, but this dependence is relatively slow compared to the influence of other factors.

In addition to temperature, the reaction rate also depends on the diffusion rate of the reaction components into the sensor. As the temperature increases, the reaction rate reaches values when it begins to be limited by the diffusion rate of the reaction components and, ultimately, is completely determined by this factor. At the same time, the diffusion rate also depends on the type of gas and temperature. Thus, the initial temperature of limiting the chemical reaction rate by the diffusion rate can also vary for different gases and is their distinctive feature.

SENSOR DESIGN

Signal measurements were made using a prototype sensor. The sensor block diagram is shown in Fig. 1.

Fig. 1. Block diagram of a gas sensor prototype

The circuit is controlled by the microcontroller Atxmega16E5. The data is transmitted from the sensor via a wireless network. The connection to the network is done using the TelegesisETRX3 module. It provides IEEE 802.15.4 / ZigBee compliant communication and is controlled by AT commands sent over the UART interface.

The sensor is powered by a 3.6 V lithium battery. The battery voltage is supplied to the DC/DC input of the TPS63060 converter, which provides a 3.2 V supply voltage at an input voltage in the range of 2.5 V to 12 V.

For measurements, a thermocatalytic sensor manufactured by ООО "НТЦ ИГД" [NTC IGD Ltd] is used. The sensor consists of a spiral made of cast platinum microwire with quartz insulation. The sensor platinum microwire is 10 μm thick, the insulation is 2 μm thick. Quartz insulation provides additional protection for platinum from external exposure at high temperatures and thereby stabilizes its parameters. The resistance of the sensor coil is in the range of 10–12 Ω at a temperature of 20 $^{\circ}\text{C}$. The temperature coefficient of resistance of the platinum microconductor is 0.0035 1/K.

The measuring circuit is controlled by a microcontroller and includes two keys on MOSFET transistors. One key is used to connect the sensor to the heating voltage, the second one — to connect it to the reference resistor. To heat the sensor, the microcontroller generates PWM signals with a frequency of 10 kHz and a pulse width corresponding to the required heating voltage. Measurements are made between the heating pulses. The key for connecting the reference resistance ensures that the sensor power is disconnected in the intervals between measurements.

The reference resistor and sensor form a voltage divider connected to the analog-to-digital converter built into microcontroller. The analog-to-digital converter of the microcontroller has an integrated amplifier, that is capable of amplifying the signal by 8 times before being converted to digital form. The resulting value is converted into the resistance value of the sensor.

The microcontroller provides sensor heating according to a given pattern and a response voltage measurement. The obtained response voltage dependence on the applied voltage in various gas media is transmitted over a wireless channel using a Telegesis ETRX3 modem to a PC, on which the received data is subsequently processed with the use of machine learning methods. A photograph of the assembled sensor prototype is shown in Fig. 2.

Fig. 2. Prototype gas sensor assembly. a — top view, б — bottom view

COMPENSATION OF AMBIENT TEMPERATURE CHANGES

Gas combustion is not the only source of sensor temperature change. The most common factor causing fluctuations in the sensor signal is a change in the ambient temperature. Such fluctuations in the sensor operating temperature range can result in a significant spurious signal (Fig. 3) comparable in magnitude to the signal thresholds for various gases. This excess leads to false alarms of the devices and their unstable operation.

Fig. 3. Temperature dependence of the sensor signal. Signals for temperatures 7.422, 12.745, 16.651, 20.459 $^{\circ}\text{C}$ are presented

When measuring a multidimensional signal for gas recognition, gas combustion may occur at each of the points. Therefore, temperature compensation of the signal due to the difference signal cannot be performed. In this regard, compensation for the effect of temperature is carried out using an individual temperature sensor. The calibration values for each measurement point are calculated from the temperature value.

The temperature dependence at each point is taken as linear:

$$dR = a \cdot T + b.$$

Dependency determination is performed according to measurement data for two known temperatures:

$$a_i = \frac{R_{i,T_0}}{T_1 - T_0},$$

$$b_i = R_{i,T_0} - T_0 \cdot a_i.$$

During measurements, the obtained calibration values are subtracted from the resistance values obtained at the current temperature.

The result of temperature compensation of the signal using this method is presented in Fig. 4.

Fig. 4. Temperature compensation of the sensor signal in accordance with independent temperature measurements. On tie-in — calibrated signal values

PROCESSING OF MULTIVARIATE SENSOR SIGNAL

Gas sensors typically use threshold values to alert when they are exceeded. Machine learning methods were used to process the multivariate sensor signal,

which is the dependence of the response on the voltage applied to the sensor. In terms of machine learning, the gas detection task performed by the sensor is a classification. In this case, the signal is selected into two categories: the presence of target gas and its absence. Thus, machine learning algorithms implementing the two-class classification can be used to detect gases.

Classification was carried out using the method of support-vector machines [11]. When using the kernel function, this method allows for the calculation of the separating hypersurface in high- or infinite dimensional space, in which the objects are separated. The method is based on the idea of optimal construction of hypersurface by maximizing the gap between the hypersurface and objects. The scikit-learn library was used to train the model [12].

Linear classification algorithms, such as support-vector machines, are vulnerable to differences in variable ranges. The accuracy of the support-vector machines can be significantly reduced if the data has not been normalized [11]. Therefore, the measured multivariate signal of the sensor undergoes normalization, as a result of which all components of the signal are brought to the range [0, 1] in accordance with the following expression:

$$n_i = \frac{x_i - \min(x)}{\max(x) - \min(x)}.$$

The choice of support-vector machines is based on their low requirements for memory and computational resources when calculating the separating function of an already trained model. This allows the already trained model to be implemented on devices with low performance and memory, such as microcontrollers. The separating function of the support-vector machines is described by the following expression:

$$\sum_{i \in SV} y_i a_i K(n_i, n) + b,$$

where y_i , a_i , b are coefficients obtained as the result of model training; SV is a set of support vectors derived from model training; $K(n_i, n)$ is a kernel function that performs a nonlinear transformation of space. As a kernel function, a radial basic function is used:

$$K(n_i, n_j) = \exp\left(-\frac{d(n_i, n_j)^2}{2l^2}\right),$$

where d is the Euclidean distance and l is the linear scale of the kernel.

Prior to training, the dimensionality of a multivariate signal is reduced using principal component analysis [13].

Principal component analysis is often used for multivariate data exploration, outlier detection, dimensionality reduction, and more. The method is useful for visualizing hidden data structures. The interpretation of these structures allows for a better understanding of the relationships in the data than is achievable only on the basis of the analysis of individual variables, since principal component analysis allows the interpretation to be performed on the basis of all variables at the same time. The method is often used as a first step in multivariate data analysis. The result of the principal component analysis is a set of components that describe the largest variance of the transformed data. The decomposition into components is performed using the scikit-learn library [12].

In this work, the separation was carried out in the form of a classification with two classes — methane and other gases and vapors. When training the model, the data was balanced to ensure the same ratio of both classes and an equal representation of all gases in each class.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

The multivariate sensor signal is a collection of sensor response values measured at different temperatures. Signal measurements were carried out at ambient temperature and during heating with a voltage from 125 mV up to 1.5 V, a step of 25 mV.

The sensor signal was measured for air, 0.5 vol.% methane and saturated acetone, ethanol and gasoline vapors (at 25 °C). For the data obtained, preprocessing was performed with the assignment of classes. The resulting dataset includes more than 150 objects with an equal distribution of classes. As described above, each instance of the class includes sensor signal data at different temperatures, compensated for temperature changes in the environment.

The average signal values for the individual classes are shown in Fig. 5. As shown in the figure, the methane signal has a pronounced maximum at a heating voltage above 0.6 V. While the solvent vapor signal has a maximum at a voltage below 0.6 V and tends to decrease as the voltage increases.

Fig. 5. Average values of the multivariate sensor signal for different gases

As mentioned above, prior to training the model, data was normalized to equalize the scales of the variables making up the multivariate signal.

Before training the model for classifying objects, the model was trained using the principal component method followed by data transformation. The result of the conversion is shown in Fig. 6. The decomposition was carried out into 3 main components: PC0, PC1 and PC2 in the figure.

Fig. 6. Principal components of the multivariate sensor signal and the separating surface for methane

A 3D view shows that objects representing the same class form groups located in different areas at a distance from each other. This arrangement of groups shows that there is a significant difference in attributes of the individual objects representing different classes. These differences make it possible to separate objects using machine learning methods and classify them.

A model was trained based on support vector machine algorithms for the separation of methane and solvent vapors. The separating surface of the model is shown in Fig. 6. Surface projections are shown by lines indicating the constant value of the principal component, which is absent in this coordinate system.

As can be seen from the figure, the obtained separating surface reliably separates objects that are methane from objects that are acetone, ethanol, gasoline, and clean air. Clean air and methane are most clearly separated in all the graphs. While the objects that are vapors of acetone, ethanol, and gasoline are quite strongly distributed in space and have intersections. There are two reasons for this. Firstly, due to fluctuations in their concentration. Secondly, the heating profile, which is given by a uniform voltage step.

Thus, machine training of a measuring system including a gas sensor and software of a computer for processing sensor data for detecting methane in the air was carried out. If we measure an unknown hydrocarbon in air, and the obtained processing result "enters" the methane separating surface, we can conclude that the target gas is methane. That is, the first task of monitoring the air composition was completed — the target gas is recognized (the next task is to measure its concentration). The obtained separation can be used as a threshold value for methane indication or may serve as a filter after which the threshold is determined by signal level at the temperature of the maximum sensitivity of the sensor.

In this case, the separation of other gases is of no interest. However, if necessary, they can be separated in a similar manner.

The separating surface is described using 9 support vectors. The accuracy of the classification is 100%, due to the sufficiently large difference in signal levels.

It is important to note that it is not always possible and justified to process a complex sensor signal using its own microcontroller. The current trend is the development of sensor networks, including for monitoring the gas composition of air at industrial facilities [14]. Sensor networks include both sensors themselves and actuators (and, in some cases, repeaters). The network is managed by a sensor network coordinator, which can be an individual device with a powerful controller, large memory and various peripheral devices or even a PC. In this case, it is the network coordinator which can be used to process a large amount of data from sensors. Data can also be sent to cloud-based data centers [15].

CONCLUSION

This article presents the results of a study of the recognition of mixtures of combustible gases with air using thermocatalytic sensors. Measurements were made using the multi-stage measuring pulse method with an increased number of steps. Temperature compensation was carried out according to additional measurements of ambient temperature.

The measurement of the sensor signal at different temperatures of the sensor element provides additional information on the progress of the oxidative reaction, which is expressed in the change in the signal shape. This form depends on the type of gas and can be used for identification.

Separation of methane and vapors of acetone, ethanol and gasoline was carried out by machine learning methods and by means of a classification of objects into two classes: methane and other gases. The support vector analysis was used for teaching. The training was carried out on a multivariate sensor signal, previously normalized and processed by the method of principal components.

The presented results show that the proposed methods make it possible to reliably identify gases, which can be used in the development of selective combustible gas detectors, in particular in the development of gas sensors for sensor networks for environmental air monitoring.

REFERENCES

1. Baranov A.M., Osipova T.V. [Recent trends in the development of sensors for pre-explosive concentrations of flammable gases and vapors of flammable liquids (review)]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2021, vol. 31, no. 4, pp. 3–29. DOI: 10.18358/np-31-4-i329 (In Russ.).

2. Spirjakin D., Baranov A.M., Somov A., Sleptsov V. Investigation of heating profiles and optimization of power consumption of gas sensors for wireless sensor networks. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, vol. 247, pp. 247–253. DOI: 10.1016/j.sna.2016.05.049
3. Samotaev N., Oblov K., Ivanova A., Pershenkov V. *Low power thermocatalytic sensors with nanostructured gas sensitive materials*. 2019.
URL: <http://repository.utm.md/handle/5014/5753>
4. Karpov E.E., Karpov E.F., Suchkov A., Mironov S., Baranov A., Sleptsov V., Calliari L. Energy efficient planar catalytic sensor for methane measurement. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, vol. 194, pp. 176–180. DOI: 10.1016/j.sna.2013.01.057
5. Korotcenkov G., Cho B.K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters: Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, vol. 188, pp. 709–728.
DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.101
6. Hiranaka Y., Abe T., Murata H. Gas-dependent response in the temperature transient of SnO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1992, vol. 9, no. 3, pp. 177–182. DOI: 10.1016/0925-4005(92)80213-H
7. Cavicchi R.E., Suehle J.S., Kreider K.G., Gaitan M., Charapala P. Fast temperature programmed sensing for micro-hotplate gas sensors. *IEEE Electron Device Letters*, 1995, vol. 16, no. 6, pp. 286–288.
DOI: 10.1109/55.790737
8. Parret F., Ménini Ph., Martinez A., Soulantica K., Maisonnat A., Chaudret B. Improvement of micromachined SnO₂ gas sensors selectivity by optimised dynamic temperature operating mode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, vol. 118, is. 1-2, pp. 276–282. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.055
9. Brauns E., Morsbach E., Kunz S., Baeumer M., Lang W. Temperature modulation of a catalytic gas sensor. *Sensors*, 2014, vol. 14, is. 11, pp. 20372–20381. DOI: 10.3390/s141120372
10. Kalinowski P., Woźniak L., Strzelczyk A., Jasiński P., Jasiński G. Efficiency of linear and non-linear classifiers for gas identification from electrocatalytic gas sensor. *Metrology and Measurement Systems*, 2013, vol. 20, no. 3, pp. 501–512. DOI: 10.2478/mms-2013-0043
11. Ben-Hur A., Weston J. A user's guide to support vector machines. In: Carugo O., Eisenhaber F., (eds.) *Data mining techniques for the life sciences*, USA, New Jersey, Humana Press, 2010, pp. 223–239. DOI: 10.1007/978-1-60327-241-4_13
12. *Scikit-learn: machine learning in Python*.
URL: <https://scikit-learn.org>
13. Jolliffe I.T., Cadima J. Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2016, vol. 374, no. 2065, Id. 20150202. DOI: 10.1098/rsta.2015.0202
14. Yi W.Y., Lo K.M., Mak T., Leung K.S., Leung Y., Meng M.L. A survey of wireless sensor network based air pollution monitoring systems. *Sensors*, 2015, vol. 15, no. 12, pp. 31392–31427. DOI: 10.3390/s151229859
15. Arroyo P., Herrero J.L., Suárez J.I., Lozano J. Wireless sensor network combined with cloud computing for air quality monitoring. *Sensors*. 2019, vol. 19, no. 3, Id. 691. DOI: 10.3390/s19030691

Contacts: *Spirjakin Denis Nikolaevich*,
denis.spirjakin@gmail.com

Article received by the editorial office on 07.12.2021