
**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

УДК 681.586.67

© Т. В. Осипова, А. М. Баранов, И. И. Иванов, 2023

**МЕТОД ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ КАК СПОСОБ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ**

В данной работе проведено исследование возможности определения концентрации водорода в многокомпонентной газовой смеси с использованием метода главных компонент. Исходные данные получены системой, включающей 8 сенсоров, на каждом из которых измерены свои значения отклика. На основе полученных результатов было установлено, что, вне зависимости от количества сенсоров, полученные значения главных компонент образуют линейные зависимости концентрации, которые пропорциональны между собой. При этом однозначно определяется разная концентрация водорода, чистого или в многокомпонентной смеси. Определена методика исследования и представлены результаты, показавшие, что метод главных компонент позволяет как визуально различать отклики сенсоров при разной концентрации, так и с использованием дополнительных математических операций получить значение концентрации.

Кл. сл.: термokatалитический сенсор, метод главных компонент, определение концентрации, водород, обработка данных

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день существует огромное количество промышленных предприятий, где производятся или используются взрывоопасные газовые смеси; по всему миру распространены миллионы километров нефте- и газопроводов, утечка горючих газов (ГГ) или легковоспламеняющихся жидкостей из которых опасна и может привести к трагическим последствиям. Поэтому обнаружение таких утечек имеет важное значение как для промышленной области, так и в повседневной жизни.

Несмотря на разработку и усовершенствование систем предупреждения и предотвращения опасных ситуаций, связанных с наличием в атмосфере ГГ, повсеместно происходят аварии. Причинами таких аварий являются утечка и выброс газа во время эксплуатационных процессов, связанных с углеводородами. Наиболее частыми причинами являются нарушения правил техники безопасности при эксплуатации оборудования, герметичности соединений и отсутствие надлежащего контроля за технологическими процессами. Такие случаи приводят к серьезным материальным потерям и даже смертельным исходам.

Для обеспечения безопасности и постоянного контроля за окружающей средой в промышленных и жилых районах должно быть установлено измерительное устройство для контроля содержания газов в воздухе. Газовые сенсоры считаются эффективным инструментом для обнаружения утечек ГГ.

В настоящее время для мониторинга ГГ распространены несколько видов сенсоров газа — полупроводниковые, оптические и термokatалитические [1]. Термokatалитические сенсоры газа — одни из самых широко используемых при измерении концентраций ГГ. Однако, несмотря на множество достоинств данного типа сенсоров, существуют и недостатки, одним из которых является низкая селективность к целевым ГГ, т.к. на сенсоре окисляются все присутствующие в атмосфере ГГ.

Решить проблему селективности можно несколькими способами: доработкой самих сенсоров (например, за счет применения фильтров, пропускающих только целевой газ, катализаторов и т. д.) [2], изменением методик проведения измерений [3] или разработкой математических методов обработки получаемых данных [4, 5], использованием мультисенсорных систем.

Также существуют тенденции к изменению некоторых подходов в мониторинге утечек, в частности к интеллектуализации сенсоров газа и в целом систем, состоящих из них [6–8]. Эти системы ориентированы на применение современных типов сенсоров, главное преимущество которых — способность производить быстрый и точный анализ непосредственно на месте сбора данных.

Количество измерений, снятых на протяжении долгого времени, растет с увеличением числа сенсоров, поэтому при анализе данных, полученных мультисенсорной системой, следует выбирать наиболее удобный метод обработки данных. Чаще

всего используются методы снижения размерности: метод главных компонент (МГК) [8], ядерный метод главных компонент [4], линейно-дискриминантный анализ (ЛДА) [9].

МГК используется для исследования многомерных данных, уменьшения размерности и др. Метод осуществляет линейное преобразование набора данных в набор меньшей размерности таким образом, что их дисперсия в малоразмерном наборе максимизируется.

В нашей предыдущей работе [8] представлены результаты, показавшие, что МГК позволяет различать отклики сенсоров при разной концентрации без использования дополнительных математических операций подготовки полученных данных.

Среди ГГ особое место занимает водород. Это связано с тем, что он является одним из самых взрывоопасных газов вследствие того, что он чрезвычайно летуч и имеет самый большой диапазон взрывоопасных концентраций (от 4 до 75% об.). Принимая во внимание тот факт, что водород рассматривается в качестве перспективного вида топлива (или компонента топлива, в частности, в смесях с углеводородами) [10, 11], разработка эффективных сенсоров водорода и методик его мониторинга в воздухе является актуальной задачей.

Газовоздушные смеси воспламеняются (взрываются) только тогда, когда содержание газа в смеси находится между нижним (НКПР) и верхним (ВКПР) концентрационными пределами воспламеняемости соответственно. Количественной характеристикой является степень взрывоопасности, выражаемая в % НКПР. Проблема состоит в том, что ГГ имеют разные НКПР, и если состав газовой смеси неизвестен, то проблема оценки вероятности взрыва газовой смеси чрезвычайно усложняется.

Поэтому задача нахождения степени взрывоопасности смесей ГГ и паров в случае, когда неизвестны состав и концентрация компонентов смеси, является актуальной.

Задачей данной работы является исследование возможности определения концентрации водорода в двухкомпонентной смеси за счет комбинации новой методики измерения, основанной на измерении отклика сенсора в широком диапазоне напряжений, и математической обработки данных на основе МГК. Важность данного исследования связана с оптимизацией параметров и характеристик термокаталитических сенсоров, в частности чувствительности и селективности, а также с необходимостью изменения методик измерения для получения большего числа данных для последующей математической обработки и повышения селективности сенсоров.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СЕНСОРА

Многомерный сигнал сенсора представляет собой совокупность значений отклика сенсора, измеренных при разном приложенном напряжении питания ($U_{пит}$). Измерения сигнала осуществлялись при сканировании с изменением напряжения от 0.05 В до 3.3 В с шагом 0.05 В. В качестве сенсоров были взяты промышленные термокаталитические сенсоры, которые серийно выпускаются фирмой "НТЦ ИГД" [12]. Термокаталитический сенсор был включен в мостовую измерительную схему, в которой в одном плече вместе с ним размещался сенсор сравнения (аналогичный по конструкции сенсор, но без нанесенного катализатора), а во втором плече — два прецизионных резистора с номиналом 1 кОм.

Экспериментальные зависимости отклика сенсора от приложенного напряжения, полученные в процессе сканирования, для водорода (0.96% об.) и пропана (1% об.) приведены на рис. 1.

Из рисунка видно, что отклик сенсора на пропан представляет собой типичную S-образную характеристику. На начальной стадии отклик на пропан отсутствует, т.к. температура еще недостаточна для реакции пропана с кислородом. Начиная с напряжения 1.7 В отклик сенсора резко возрастает (стадия два) и при напряжении порядка 2.2 В выходит на насыщение (стадия насыщения). Насыщение связано с тем, что скорость горения пропана ограничивается скоростью его натекания внутрь сенсора.

Отклик сенсора на водород не имеет начального участка, т.к. водород начинает гореть на катализаторе практически при комнатной температуре [13].

Важно отметить, что в диапазоне $U_{пит}$ от 0.05 В до 1.0 В термокаталитический сенсор имеет практически нулевой отклик для исследованного

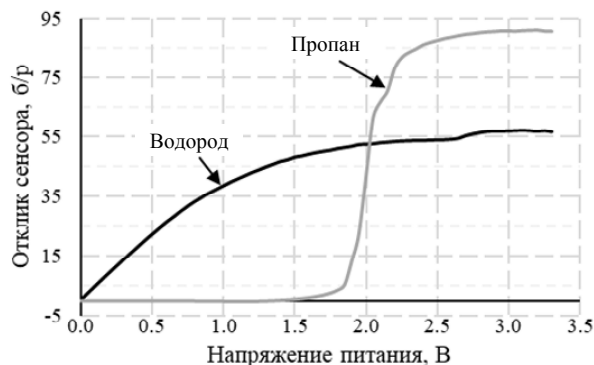


Рис. 1. Экспериментальные зависимости откликов сенсора на пропан и водород от приложенного напряжения питания

Табл. 1. Измеренные концентрации H_2 в газовых смесях при напряжении 0.5 В и 1.0 В

№ смеси	Поток компонентов газовой смеси		Измеренная концентрация H_2 при 0.5 В	Измеренная концентрация H_2 при 1.0 В
	Водород (H_2)	Пропан (C_3H_8)		
	Условные единицы			
1	–	40	0	0
2	8	32	0.24	0.25
3	18	24	0.43	0.44
4	20	20	0.50	0.51
5	26	14	0.66	0.67
6	32	8	0.73	0.75
7	40	–	0.96	0.96

пропана, а для водорода отклик можно заметить даже при достаточно низком напряжении.

Традиционная методика проведения измерений предполагает, что термокаталитический сенсор нагревается напряжением до рабочей температуры, которая лежит в диапазоне насыщения отклика. Сенсор устанавливается в газоанализатор и в дальнейшем калибруется на целевой газ. Важно отметить, что результатом измерения по традиционной методике является только одно измеряемое значение, на основании которого судят о концентрации целевого газа. Такой подход не позволяет использовать потенциальные возможности термокаталитических сенсоров, в частности распознавать газы, если тип газа не был заранее известен.

В то же время, как видно из рис. 1, форма отклика сенсора на газы различна. Поэтому, если измерять отклик сенсора в широком диапазоне нагревающих напряжений, то можно получить значительно больше экспериментальных данных. Используя математическую обработку, можно не только определить концентрацию целевого газа, но и распознавать ГГ, в том числе и в многокомпонентных смесях.

ИЗМЕРЕНИЯ ВОДОРОДА В МНОГОСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЕ

В соответствии с методикой [14] были сняты зависимости отклика термокаталитических сенсо-

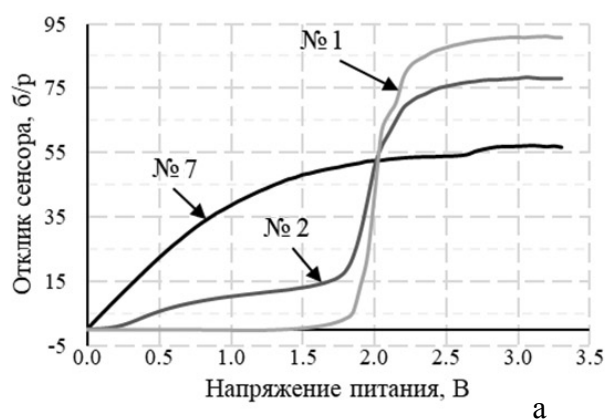
ров (в системе находилось 8 сенсоров) от приложенного нагревающего напряжения в смесях, содержащих два горючих газа (водород, пропан).

Следует отметить, что зависимости для многокомпонентных смесей имеют меньший отклик в сравнении с откликом для чистого водорода. Это связано с тем, что для приготовления смеси были использованы разбавленные ГГ, в результате чего концентрации исходных компонентов снижались. Измеренные концентрации при напряжении 0.5 и 1.0 В компонентов смесей сведены в табл. 1.

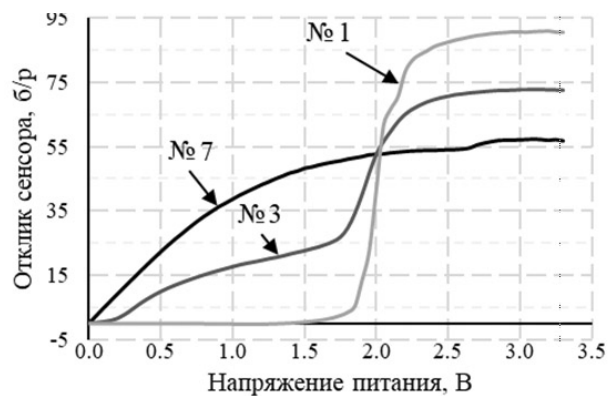
Зависимости от приложенного напряжения для смесей № 1 и № 7 даны на рис. 1.

Полученные усредненные характеристики для газовых смесей представлены на рис. 2. Анализируя полученные зависимости, можно сделать вывод о том, что в диапазоне $U_{пит}$ от 0.05 до 1.0 В сенсор имеет отклик, который вызван процессом окисления исключительно водорода.

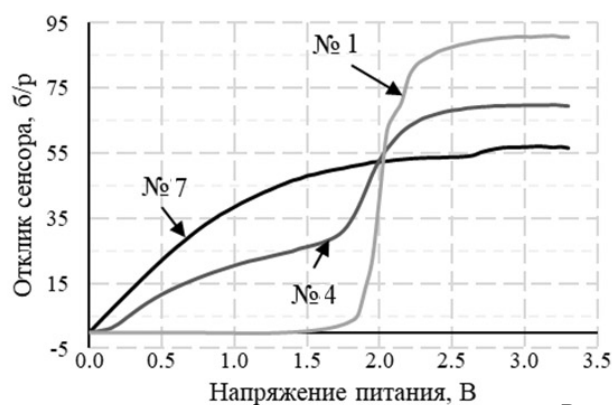
После получения зависимостей для многокомпонентных смесей значения обрабатываются при помощи МГК по методике, описанной в работе [8]. В соответствии с эмпирическим правилом, совокупный процент объясненной дисперсии должен быть не менее 80%, таким образом, при обработке достаточно двух главных компонент (общая дисперсия равна 92.2%, что говорит о минимальной потере информации).



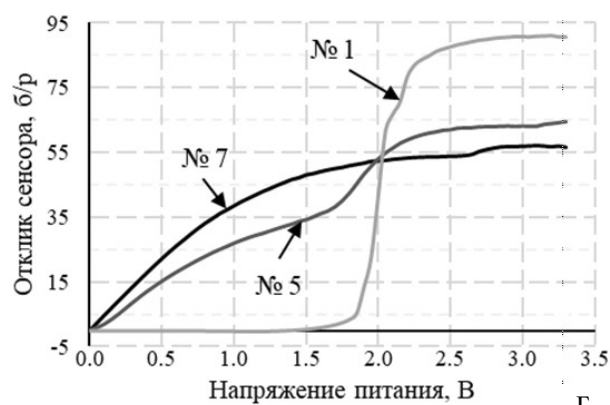
а



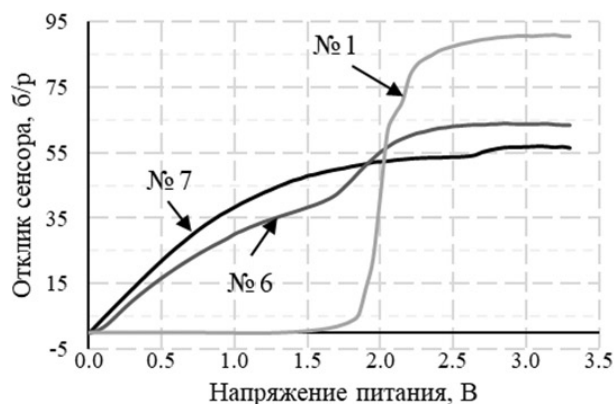
б



в



г



д

Рис. 2. Усредненные зависимости откликов сенсоров на водород, пропан и их смеси (проставлены номера смесей по табл. 1). Каждый график дан в сравнении с кривыми для моносмесей № 1 и № 7

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разложение на компоненты выполнено с помощью библиотеки scikit-learn [15] средствами языка Python 3.11. После обработки откликов системы сенсоров при помощи МГК были получены две

главные компоненты, представленные на рис. 3. Так как задачей данного исследования является определение возможности расчета концентрации водорода в многокомпонентной смеси, то принимается, что отклики сенсора на пропан описывают нулевую концентрацию водорода.

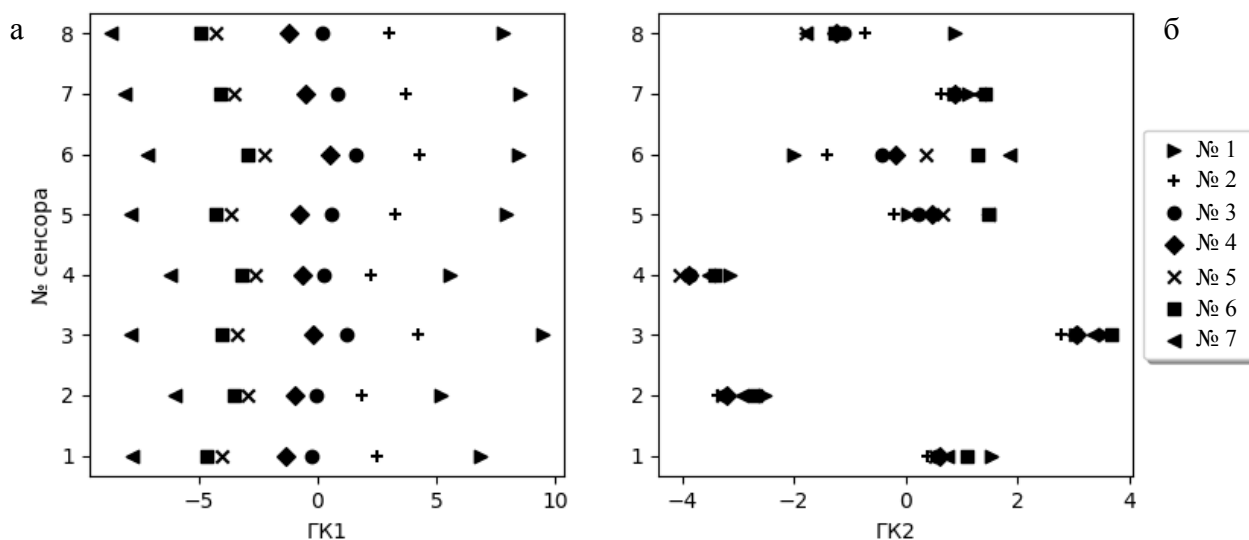


Рис. 3. Главные компоненты, полученные при обработке откликов смесей № 1–7. По оси X отложены значения первой главной компоненты ГК1 (а) и второй ГК2 (б), по оси Y — номер сенсора в системе

Наблюдается, что в рамках одного сенсора значения главных компонент зависят линейно и расположены в порядке уменьшения концентрации водорода в смеси (слева — максимум концентрации (чистый водород), справа — минимум концентрации), образуя свою шкалу распределения концентрации.

Анализируя полученный результат, можно предположить, что концентрация прямо пропорциональна расстоянию между значениями главных компонент. Таким образом, концентрация выражается через следующую формулу:

$$n = n_{100\%} \cdot \left(1 - \frac{R}{R_{100\%}} \right),$$

где $n_{100\%}$ — концентрация чистого водорода, % об.;

$$R = \sqrt{(x_{100\%} - x)^2 + (y_{100\%} - y)^2};$$

$$R_{100\%} = \sqrt{(x_{100\%} - x_{0\%})^2 + (y_{100\%} - y_{0\%})^2};$$

x, y — соответствующие значения главных компонент.

Табл. 2. Расчетные (по предлагаемой формуле) концентрации водорода в смесях

Сенсор	Номер смеси				
	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
1	0.29	0.46	0.54	0.71	0.75
2	0.28	0.45	0.53	0.70	0.74
3	0.29	0.46	0.53	0.71	0.75
4	0.27	0.43	0.51	0.67	0.72
5	0.28	0.44	0.53	0.70	0.74
6	0.25	0.42	0.48	0.65	0.70
7	0.28	0.44	0.52	0.69	0.73
8	0.29	0.45	0.53	0.71	0.74
Среднее	0.28	0.44	0.52	0.69	0.73

Полученные значения концентрации для каждого сенсора, рассчитанные по этой формуле, представлены в табл. 2.

Для наглядного представления рассчитанные значения концентраций, а также экспериментально измеренные при 0.5 В и 1.0 В сведены в единую диаграмму (рис. 4). Для этого были взяты средние значения каждого полученного набора данных.

Относительная погрешность определения концентрации составляет не более 5% от экспериментально полученного значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было проведено исследование методики определения концентрации водорода на основе данных, полученных с термokatалитических сенсоров, при помощи МГК в мультисенсорной системе. Представленная методика позволяет рассчитать значение концентрации водорода как чистого, так и в многокомпонентной смеси, с относительной погрешностью не более 5%.

Показано, что при обработке исходных данных при помощи МГК, вне зависимости от количества сенсоров, полученные значения главных компо-

нент образуют линейные зависимости концентрации, которые пропорциональны между собой. МГК позволяет как визуально различать отклики сенсоров при разной концентрации, так и с использованием дополнительных математических операций получить значение концентрации.

Полученные результаты имеют важное значение для разработки и оптимизации методов анализа состава воздуха, в частности позволят перейти от пересчетов концентрации "внутри" сенсора к математической обработке получаемых с сенсора данных и на ее основе проводить определение концентрации поданного газа. МГК позволяет проводить более полный анализ получаемых данных и дальнейший расчет, т.к. для итогового значения концентрации в расчет берутся не точки, а набор точек в большем диапазоне.

Также, ввиду того что водород становится топливом будущего, новым энергоносителем (его роль будет сопоставима с ролью угля, нефти или газа), разработанный метод общеприменим и перспективен для дальнейшего использования в сенсорах газа, не только сенсорах водорода, которые будут актуальны в ближайшем будущем, но и при распознавании других целевых ГГ.

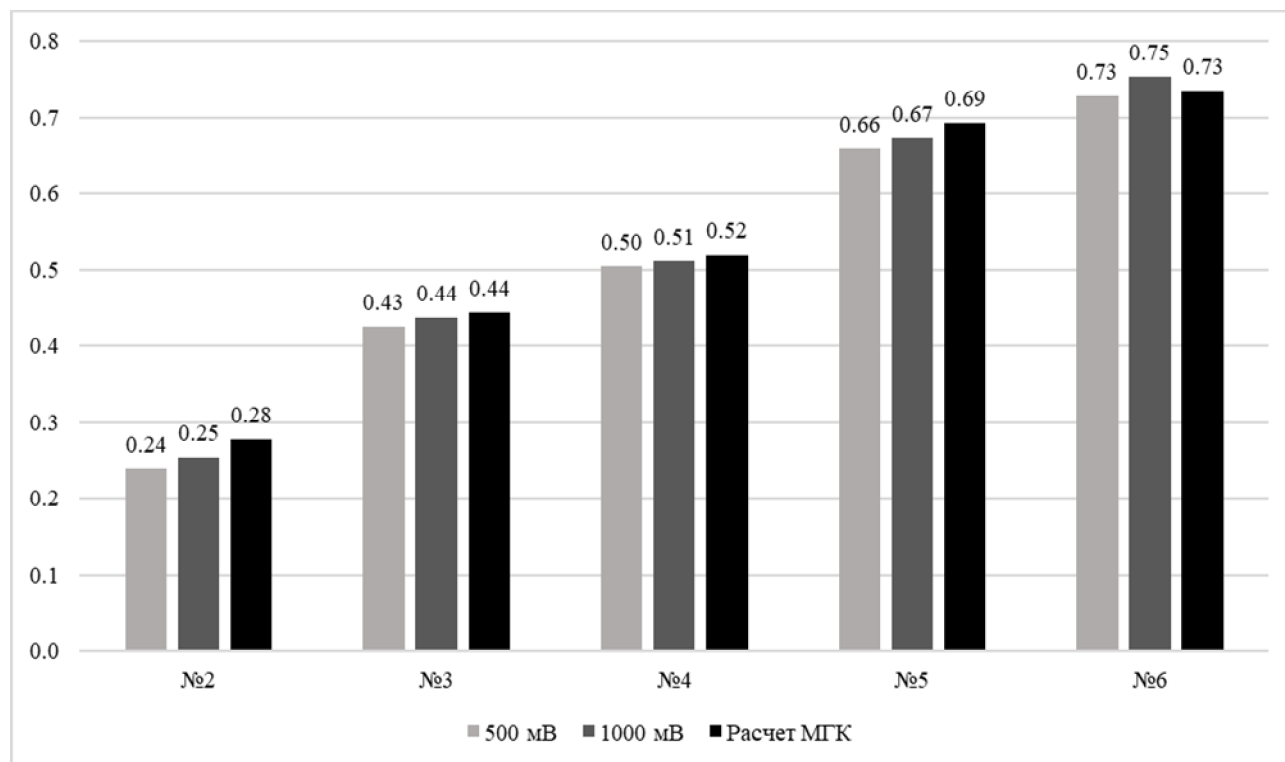


Рис. 4. Диаграмма распределения измеренных и рассчитанных значений для каждой смеси

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 дозрывоопасных концентраций горючих газов и паров горючих жидкостей (краткий обзор) // Научное приборостроение. 2021. Т. 31, № 4. С. 3–29. URL: <http://iairas.ru/mag/2021/abst4.php#abst1>
2. Ma Y., Kaczynski J., Ranacher C., Roshanghias A., Zauner M., Abasahl B. Nano-porous aluminum oxide membrane as filtration interface for optical gas sensor packaging // Microelectronic Engineering. 2018. Vol. 198. P. 29–34. DOI: 10.1016/j.mee.2018.06.013
3. Somov A., Karelin A., Baranov A. and Mironov S. Estimation of a gas mixture explosion risk by measuring the oxidation heat within a catalytic sensor // IEEE Transactions on Industrial Electronics. 2017. Vol. 64, no. 12. P. 9691–9698. DOI: 10.1109/TIE.2017.2716882
4. Спирякин Д.Н., Баранов А.М. Идентификация горючих газов термодаталитическими сенсорами // Научное приборостроение. 2022. Т. 32, № 1. С. 21–34. URL: <http://iairas.ru/mag/2022/abst1.php#abst3>
5. Новиков С.П., Плуготаренко Н.К. Алгоритмы обработки данных отклика чувствительных элементов сенсоров газа в химически агрессивных средах // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия "Приборостроение". 2020. № 4 (133). DOI: 10.18698/0236-3933-2020-4-153-164
6. Kalinowski P., Wozniak L., Strzelczyk A., Jasinski P., Jasinski 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
7. Сысоев В.В., Зюрюкин Ю.А. Мультисенсорные системы распознавания газов типа "Электронный нос": краткий обзор литературы // Вестник СГТУ. 2007. Т. 2, № 1 (24). С. 111–119. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12793666>
8. Осипова Т.В., Баранов А.М., Иванов И.И. Метод главных компонент как альтернативный алгоритм обработки данных термодаталитических сенсоров // Научное приборостроение. 2022. Т. 32, № 1. С. 77–92. URL: <http://iairas.ru/mag/2022/abst1.php#abst8>
9. Кравченко Е.И., Петров В.В., Стегленко Д.В., Бычкова А.С. Разработка методики распознавания образцов газовых смесей с помощью мультисенсорной системы мониторинга // Инженерный вестник Дона. 2012. Т. 23, № 4 (ч. 2). URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1345>
10. Попадьюко Н.В., Рожнятовский Г.И., Дауди Д.И. Водородная энергетика и мировой энергопереход // Инновации и инвестиции. 2021. № 4. С. 59–64. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=45723109>
11. Декарбонизация нефтегазовой отрасли: международный опыт и приоритеты. Центр энергетике МШУ СКОЛКОВО. 2021. [Электронный ресурс]. URL: https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Decarbonization_of_oil_and_gas_RU_22032021.pdf (дата обращения: 09.02.2023).
12. Karpov-sensors. Производство термодаталитических сенсоров горючих газов. [Электронный ресурс]. URL: <http://karpov-sensor.com/> (дата обращения 09.02.2023).
13. Ivanov I., Baranov A., Mironov S. and Akbari S. Selective low-temperature hydrogen catalytic sensor // IEEE Sensors Letters. 2022. Vol. 6, № 5. P. 1–4. DOI: 10.1109/LENS.2022.3168230
14. Иванов И.И., Баранов А.М., Талипов В.А., Миронов С.М., Колесник И.В., Напольский К.С. Разработка эффективных сенсоров обнаружения дозрывоопасных концентраций H₂ // Научное приборостроение. 2021. Т. 31, № 3. С. 25–36. URL: <http://iairas.ru/mag/2021/abst3.php#abst4>
15. Scikit-learn: machine learning in Python. [Электронный ресурс]. URL: <https://scikit-learn.org> (дата обращения 09.02.2023).

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

Контакты: Осипова Татьяна Владиславовна, t.osipova.95@mail.ru

Материал поступил в редакцию 14.02.2023

THE PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS AS A METHOD FOR DETERMINING THE HYDROGEN CONCENTRATION IN MULTICOMPONENT MIXTURES

T. V. Osipova, A. M. Baranov, I. I. Ivanov

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

In this study, the possibility of determining the concentration of hydrogen in a multicomponent gas mixture using the principal component method is investigated. Based on the results obtained, it was found that, regardless of the number of sensors, the obtained values of the main components form linear dependences of concentration, that are proportional to each other. At the same time, a different concentration of hydrogen, pure or in a multicomponent mixture, is uniquely determined. The research methodology is defined, and the results are presented, showing that the principal component method allows both to visually distinguish the responses of sensors at different concentrations, and to obtain the concentration value using additional mathematical operations.

Keywords: thermocatalytic sensor, principal component analysis, determining concentration, hydrogen, data processing

INTRODUCTION

To date, there are a huge number of industrial enterprises where explosive gas mixtures are produced or used; millions of kilometers of oil and gas pipelines are spread all over the world, and leakages of combustible gases (CGs) or flammable liquids from these pipelines are dangerous and can lead to tragic consequences. Therefore, the detection of such leaks is important both in the industrial field and in everyday life.

Despite the development and improvement of warning and prevention systems for hazardous situations associated with the presence of CGs in the atmosphere, accidents occur everywhere. The causes of such accidents are leakage and release of gas during operational processes associated with hydrocarbons. The most common causes are violations of safety regulations and tightness of connections during operations, and a lack of proper control over technological processes. Such cases lead to serious material losses and even deaths.

To ensure safety and constant monitoring of the environment in industrial and residential areas, a measuring device must be installed to monitor the content of gases in the air. Gas sensors are considered an effective tool for detecting CG leaks.

At present, several types of gas sensors are widely used for monitoring CGs: semiconductor, optical, and thermocatalytic [1]. Thermocatalytic gas sensors are among the most widely used for measuring CG concentrations. However, despite the many benefits of this type of sensors, there are also disadvantages, one of which is the low selectivity for target CGs, because all CGs present in the atmosphere are oxidized on the sensor.

There are several ways to solve the problem of selectivity: by improving the sensors themselves (for example, by using filters that pass only the target gas, catalysts, etc.) [2], by changing measurement methods [3], by developing mathematical methods for processing the data obtained [4, 5], by using multisensor systems.

There are also tendencies to change some approaches to leak monitoring, in particular, the intellectualization of gas sensors and, in general, systems consisting of them [6–8]. These systems are focused on the use of modern types of sensors, the main advantage of which is the ability to perform fast and accurate analysis directly at the data collection point.

The number of measurements taken over a long period of time increases with an increase in the number of sensors, so when analyzing data obtained by a multisensor system, the most convenient data processing method should be chosen. The most commonly used dimensionality reduction methods are: principal component analysis (PCA) [8], kernel principal component analysis [4], linear discriminant analysis (LDA) [9].

The PCA is used to study high-dimensional data, dimensionality reduction, etc. The method performs a linear transformation of a data set into a set of lower dimensions in such a way that their variance in a small set is maximized.

Our previous work [8] presents results showing that PCA makes it possible to distinguish sensor responses at different concentrations without using additional mathematical operations for preparing the obtained data.

Hydrogen is a special CG. This is due to the fact that it is one of the most explosive gases, extremely

volatile, and has the largest range of explosive concentrations (from 4 to 75% vol.). Considering the fact that hydrogen appears to be a promising type of fuel (or fuel component, in particular, in mixtures with hydrocarbons) [10, 11], the development of effective hydrogen sensors and methods for its monitoring in the air is an urgent task.

Gas – air mixtures ignite (explode) only when the gas content in the mixture is between the lower (LFL) and upper (UFL) flammability concentration limits, respectively. The quantitative characteristic is the degree of explosiveness expressed in % LFL. The problem is that CGs have different LFLs, and if the composition of the gas mixture is unknown, then estimating the probability of an explosion of a gas mixture becomes extremely complicated.

Therefore, the task of determining the degree of explosiveness of mixtures of CGs and vapors when the composition and concentration of the mixture components are unknown is relevant.

The aim of this work is to study the possibility of determining the hydrogen concentration in a two-component mixture by combining a new measurement technique based on measuring the sensor response over a wide voltage range with mathematical data processing based on PCA. The importance of this study is related to the optimization of the parameters and characteristics of thermal catalytic sensors, in particular sensitivity and selectivity, as well as the need to change the measurement methods to obtain more data for subsequent mathematical processing and increase the selectivity of sensors.

RESEARCH OF SENSOR CAPABILITIES

The multidimensional sensor signal is a set of sensor response values measured at various applied supply voltages (U_{pit}). The signal was measured by means of scanning during a voltage change from 0.05 to 3.3 V with a step of 0.05 V. Industrial thermal catalytic sensors, commercially produced by STC IGD LLC (NTC IGD), were used [12]. The thermal catalytic sensor was included in a bridge measuring circuit, in which a reference sensor (similar in design, but without a catalyst) was placed in one arm along with it, and two precision resistors with a nominal value of 1 k Ω were placed in the second arm.

The experimental dependence of sensor response on applied voltage, obtained during scanning, for hydrogen (0.96% vol.) and propane (1% vol.) is shown in Fig. 1.

The figure shows that the sensor response to propane is a typical S-characteristic. At the initial stage, there is no response to the propane, since the temperature is still insufficient for the reaction of propane with oxygen. Beginning with a voltage of 1.7 V, the sensor response increases sharply (stage two) and at

a voltage of about 2.2 V, reaches saturation (stage of saturation). Saturation is due to the fact that the propane burning rate is limited by the rate of propane flow into the sensor.

The sensor response to hydrogen does not have an initial region, since hydrogen begins to burn on the catalyst at almost room temperature [13].

It is important to note that in the range of U_{pit} from 0.05 V to 1.0 V, the thermocatalytic sensor has almost zero response for the studied propane, and for hydrogen, the response can be seen even at a sufficiently low voltage.

The traditional measurement technique assumes that the thermal catalytic sensor is heated by voltage to the operational temperature, which is within the saturation response range. The sensor is installed in the gas analyzer and subsequently calibrated to the target gas. It is important to note that the result of the measurement according to the traditional method is only one measured value, on the basis of which the concentration of the target gas is judged. This approach does not allow one to use the potential capabilities of thermal catalytic sensors, in particular, to recognize gases if the type of gas is not known in advance.

At the same time, as can be seen in Fig. 1, the shape of the sensor's response to gases is different. Therefore, if the sensor response is measured over a wide range of heating voltages, much more experimental data can be obtained. Using mathematical processing, one can not only determine the concentration of the target gas, but also recognize CG, including in multicomponent mixtures.

Fig. 1. Experimental dependence of sensor responses to propane and hydrogen on the applied supply voltage

HYDROGEN MEASUREMENTS IN MULTI-SENSOR SYSTEM

In accordance with method [14], the dependences of the responses of the thermocatalytic sensors (there were 8 sensors in the system) on the applied heating voltage in mixtures containing two combustible gases (hydrogen, propane) were recorded.

It should be noted that dependences for multicomponent mixtures have a lower response in comparison with the response for pure hydrogen. This is due to the fact that dilute CGs were used to prepare the mixture, as a result, the concentrations of the initial components decreased. The measured concentrations of components of the mixtures at 0.5 and 1.0 V are summarized in Tab. 1.

Tab. 1. Measured concentrations of H₂ in gas mixtures at 0.5 and 1.0 V voltages

Dependences on the applied voltage for mixtures No. 1 and No. 7 are given in Fig. 1.

The obtained average characteristics for gas mixtures are shown in Fig. 2. Analyzing the resulting dependencies, it can be concluded that in the range of $U_{\text{пит}}$ from 0.05 to 1.0 V, the sensor has a response that is caused by the oxidation process of exclusively hydrogen.

Fig. 2. Average dependencies of sensors responses to hydrogen, propane and their mixtures (the mixture numbers are given in Tab. 1)

After obtaining dependencies for multicomponent mixtures, values are processed using PCA according to the procedure described in [8]. In accordance to a rule of thumb, the cumulative percentage of the explained variance should be at least 80%, so two principal components are sufficient for processing (total variance is 92.2%, which means minimal information loss).

RESULTS AND DISCUSSION

Decomposition into components was performed using the scikit-learn [15] library and the Python 3.11 language. After processing the responses received by the sensor system, using the PCA, two main components were obtained, as shown in Fig. 3. Since the task of this study is to determine the possibility of calculating the hydrogen concentration in a multicomponent mixture, it is assumed that the sensor responses to propane describe a zero hydrogen concentration.

Fig. 3 Principal components obtained by processing the responses of mixtures No. 1–7. The X-axis shows the values of the first principal component ГК1 (а) and the second ГК2 (б), the Y-axis shows the number of the sensor in the system

It is observed that for one sensor, the values of the principal components depend linearly and are arranged in order of decreasing hydrogen concentration in the mixture (on the left is the maximum concentration (pure hydrogen), on the right is the minimum concentration), forming its own concentration distribution scale.

Analyzing the obtained result, it can be assumed that the concentration is directly proportional to the distance between the values of the main components.

Thus, the concentration is expressed through the following formula:

$$n = n_{100\%} \cdot \left(1 - \frac{R}{R_{100\%}} \right),$$

where $n_{100\%}$ — concentration of pure hydrogen,

% vol.; $R = \sqrt{(x_{100\%} - x)^2 + (y_{100\%} - y)^2}$;

$R_{100\%} = \sqrt{(x_{100\%} - x_{0\%})^2 + (y_{100\%} - y_{0\%})^2}$;

x, y are the corresponding values of the principal components.

The obtained concentration values for each sensor calculated using this formula are shown in Tab. 2.

Tab. 2. Calculated (according to the proposed formula) hydrogen concentrations in mixtures

For visual representation, the calculated concentration values, as well as experimentally measured at 0.5 and 1.0 V, are summarized in a single diagram (Fig. 4). For this, the average values of each obtained data set were taken.

The relative error of concentration determination is not more than 5% of the experimentally obtained value.

Fig. 4. Distribution chart of measured and calculated values for each mixture

CONCLUSION

In this work, a method was studied for determining the concentration of hydrogen based on data obtained from thermal catalytic sensors using PCA in a multi-sensor system. The presented technique makes it possible to calculate the value of hydrogen concentration, both in pure form and in a multicomponent mixture, with a relative error of no more than 5%.

It has been shown that when processing initial data using PCA, regardless of the number of sensors, the obtained values of the principal components form linear concentration dependences, which are proportional to each other. PCA allows both to visually distinguish the responses of sensors at different concentrations, and to obtain the concentration value using additional mathematical operations.

The results obtained are of great importance for the development and optimization of methods for analyzing the composition of air, in particular, they will make it possible to move from recalculating the concentration "inside" the sensor to mathematical

processing of the data received from the sensor and, on its basis, to determine the concentration of the supplied gas. The PCA allows for a more complete analysis of the obtained data and further calculation since, for the final concentration value, not points but a set of points in a larger range are taken into account.

Also, in view of the fact that hydrogen is becoming the fuel of the future, a new energy carrier (its role will be comparable to that of coal, oil, or gas), the developed method is generally applicable and promising for further use in gas sensors, not only hydrogen sensors, which will be relevant in the near future, but also when recognizing other target CGs.

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. Ma Y., Kaczynski J., Ranacher C., Roshanghias A., Zauner M., Abasahl B. Nano-porous aluminum oxide membrane as filtration interface for optical gas sensor packaging. *Microelectronic Engineering*, 2018, vol. 198, pp. 29–34. DOI: 10.1016/j.mee.2018.06.013
3. Somov A., Karelin A., Baranov A., Mironov S. Estimation of a gas mixture explosion risk by measuring the oxidation heat within a catalytic sensor. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2017, vol. 64, no. 12, pp. 9691–9698. DOI: 10.1109/TIE.2017.2716882
4. Spirjakin D.N., Baranov A.M. [Identification of combustible gases by catalytic sensors]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2022, vol. 32, no. 1, pp. 21–34. DOI: 10.18358/np-32-1-i2134 (In Russ.).
5. Novikov S.P., Plugotarenko N.K. [Algorithms for processing the response data of sensitive elements of gas sensors in chemically aggressive environments]. *Vestnik MGTU im. N.Eh. Baumana. Seriya "Priborostroenie"* [Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Instrument Engineering], 2020, no. 4 (133). DOI: 10.18698/0236-3933-2020-4-153-164 (In Russ.).
6. Kalinowski P., Wozniak L., Strzelczyk A., Jasinski P., Jasinski 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
7. Sysoev V.V., Zyuryukin Yu.A. [Electronic Nose Multi-Sensor Gas Recognition Systems: Literature Summary]. *Vestnik SGTU* [SGTU Bulletin], 2007, vol. 2, no. 1 (24), pp. 111–119. (In Russ.). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12793666>
8. Osipova T.V., Baranov A.M., Ivanov I.I. [Principal component analysis as an alternative algorithm for processing data of thermocatalytic sensor]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2022, vol. 32, no. 1, pp. 77–92. DOI: 10.18358/np-32-1-i7792 (In Russ.).
9. Kravchenko E.I., Petrov V.V., Varezchnikov A.S. [The development of gas recognition technique using multisensor system for air monitoring]. *Inzhenernyi vestnik Dona* [Engineering journal of Don], 2012, vol. 23, no. 4-2. URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1345> (In Russ.).
10. Popadko N.V., Rozhnyatovsky G.I., Daudi D.I. [Hydrogen energy and the global energy transition]. *Innovatsii i investitsii* [Innovation and investment], 2021, no. 4, pp. 59–64. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=45723109> (In Russ.).
11. Skolkovo Moscow School of Management. *Dekarbonizatsiya neftegazovoi otrasli: mezhdunarodnyi opyt i prioritety Rossii. Tsentri energetiki MSHU SKOLKOVO* [Decarbonization of the oil and gas industry: international experience and priorities of Russia. Energy Center MSH SKOLKOVO], 2021. Available at: https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Decarbonization_of_oil_and_gas_RU_22032021.pdf (accessed 09.02.2023). (In Russ.).
12. Karpov-sensors. *Proizvodstvo termokataliticheskikh sensorov goryuchikh gazov* [Production of thermocatalytic sensors of combustible gases]. Available at: <http://karpov-sensor.com/> (accessed 09.02.2023). (In Russ.).
13. Ivanov I., Baranov A., Mironov S., Akbari S. Selective low-temperature hydrogen catalytic sensor. *IEEE Sensors Letters*, 2022, vol. 6, no. 5, pp. 1–4. DOI: 10.1109/LSENS.2022.3168230
14. Ivanov I.I., Baranov A.M., Talipov V.A., Mironov S.M., Kolesnik I.V., Napolskii K.S. [Development of effective sensors for detecting pre-explosive H₂ concentrations]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2021, vol. 31, no. 3, pp. 25–36. DOI: 10.18358/np-31-3-i2536 (In Russ.).
15. Scikit-learn. *Scikit-learn: machine learning in Python*. Available at: <https://scikit-learn.org> (accessed 09.02.2023).

Contacts: *Osipova Tat'yana Vladislavovna*,
t.osipova.95@mail.ru

Article received by the editorial office on 14.02.2023