## 一种非接触式的基于超声波二元气体传感器

概述

一种非接触式的气体传感器已经被制造用来测量在二元气体比如氢气，氦气混合在空气中的定量测量，基于超声信号在空气中的传输时间的测量。一种实验气体以不同的浓度混合在空气中并且它的浓度被测量出的传输时间数据和一个理论上的区分关系所决定。将结果与实际的气体浓度所比较，两者之间被发现有一个比较好的关系。这种方法有能被应用在各种领域的潜力，比如化学工业或者药物诊断。

1. 介绍

在一个给定的二元混合气体中测得某一特定非活跃气体的含量在一些领域有着重要的应用，比如药物制作和处理工业，或者是在一个给定的环境中实时测量一种特定的气体。例如，氢气在工业上广泛使用的，是一个潜在的无污染能源的未来在各个领域的能源需求。然而，当空气中的氢气浓度超过4%时，氢气会形成一个自我爆炸性的混合物，也被称作空气中瓦斯浓度的爆炸下限(LEL)。因此，在线监测如氧气等可与氢气形成自我爆炸混合物的气体，是一个非常重要的安全措施。对于这一点，钯薄膜场效应管已在文献[3-1]报道，可在100ppm级检测氢气。然而，电子器件（二极管或场效应管）在1000-10000ppm左右就会出现饱和，因此，他们并不适用于高浓度至接近甚至高出爆炸下限的氢气。此外，电子设备的响应时间为10-50s，这比改进后的测量方法大很多。所以一个更快且更可靠的且能在爆炸下限有着好的灵敏度的方法成为我们研究的目的。在其他气体检测中存在相似的困难所以一个相对更快的方法在此类应用中更具有应用性。

声音在气体中的速度是一个与压力和密度相关的函数。反过来说，任何气体的密度是一个气体分子的相对分子质量。因此，声速在特定压力和温度的气体中的测量可以用来发现气体或气体混合物的分子量[4]。对于一个非活跃气体混合物，气体压力是每部分气体压力的综合，同样，气体混合物的平均密度是每部分气体密度的加权和。因此，在保持其他参数如压力和温度不变的情况下测量声音的速度，是一个可以测量样品的气体成分的方法。声速可以通过声音脉冲在一端定长空气中传播的时间(TOF)来确定。或者，我们也可以使用一个谐振器，通过测量谐振器的谐振频率来获得声速的变化，今儿获得气体成分变化[7,8]。该技术已经被使用在找出具体的定量气体浓度，例如，在二元气体混合物[7]，在空气中[6]，或在其他载体气体中[5]。基于上述我们建造了一个系统通过测量TOF值得不同区分空气中不同气体成分如氢气，氧气和氦气的含量。然而，当我们计算通过使用我们的TOF数据并使用被Sheen et al.建立的方程计算味汁浓度的一个特定气体时，通过计算出的浓度总是与实际浓度有着非常大的差异。为了理解这种差异，我们获得了一个明显的关系式用来计算二元混合气体中某一给定气体的浓度。这个关系式被用来从TOF数据中计算气体浓度数据。一个良好的测试浓度和实际浓度的协调被获得。下面我们给我们的公式进行推导并拿出我们对于二元混合气体的观察数据与计算出的气体浓度数据。

1. 基本原理

我们在此获得了一种气体(1)在另一种气体(2)的混合物中的声速关系，其中气体(2)通常是空气。在气体介质中的等熵速度v是由下式给出

 (1)

是具体加热气体的比率，和分别表示在恒定压力和恒定体积的单位摩尔具体加热量。在这里，P是气体压力，是气体密度。对于给定的气体，被视为恒定在一个很小的温度变化范围中，在一个恒定的压力P中我们可以写出如下等式

 (2)

其中后缀2和m连接各自的参数表示它是空气还是某种位置气体的值。如果x是气体混合物中一种未知气体的摩尔浓度，那么参数和可以通过线性近似和获得。此外，如果t2和tm表示在气体(2)和混合气体中的传播时间，相应的，如果将发射器与接收器保持固定的距离，我们可以写出，最后通过方程(2)，我们可以得到下式

 (3)

这是一个关于x的二次方程，并且可以通过使用文献[9]中已知的气体热参数和测量的t2和tm来解方程。对于tm的每个值可解出的两个解，那个满足0≤x≤1条件的就是我们需要得到的气体浓度。

由方程(3)得到的关系式也可以进一步简化，当气体混合物中的两种气体分子中含有相同的原子数。在这种情况下，利用方程式(2)和(3)可得到

 (4)

此外，在混合物中若气体(1)浓度较低则方程(4)会产生一个线性近似关系

 (5)

在这里可以被认为是一个近似的常数与t2和tm相比的小值[10]。

1. 实验

我们使用一个来自印度的Roop Telsonic Ultrasonix(P)公司4400MX脉冲接收模型来进行测量。这个系统可以在0-5ms的范围内已10ns的精度测量超声波在空气中的传播速度。传感器(500千赫兹)在脉冲模式下很灵敏，而且它也检测反射信号的回声。脉冲的产生与回声接收之间的时间显示了来回路径信号传播的TOF数据。传感器是固定在连接在空气进口与出口，并且可以提供调整传感器与反射器之间距离的实验箱上。实验箱的温度是用水浴法来维持，示意图见图1。测试气体如氢气被混合在空气中并经过试验箱。空气与氢气的流量分别由质量流量控制器(MFC)和一个旋转式流量计测定。TOF数据记录了纯净空气样品和已知浓度的氢气，氦气和二氧化碳混合物样品。图2显示了一张观测到的TOF数据与氢气浓度之间的函数图象，图3和图4则显示了TOF数据与不同浓度氦气和二氧化碳之间函数关系的图像。需要注意的是，在测量这三组数据时，传感器与反射器之间的距离有些微的不同。



图1 一个用于测量在二元混合气体中一种未知气体浓度的系统原理图



图2 TOF数据与氢气浓度的关系



图3 TOF数据和氦气在空气中浓度的关系。实验数据点显示了对于已选择气体浓度测量的TOF数据，而光滑的曲线是通过获得的TOF数据使用公式(3)计算出的气体浓度数据。



图4 TOF数据与空气中二氧化碳浓度之间的关系。光滑的曲线是通过观测的TOF数据使用公式(3)计算出的气体浓度绘制的

1. 结果与讨论

因为氢气类似于空气的主要成分，都是双原子分子，我们使用公式(4)来测定氢气在空气中的浓度。为此，在纯净空气中的TOF数据t2被直接测量出来，而氢气混合物中的TOF数据t1则被使用报告的空气与氢气中超声波的速度值计算出来。在不同浓度的氢气与空气混合物中观测出的tm数值则被用来计算氢气的浓度。从表1中可以看出，计算值与实际通过试验箱的氢气浓度有着很好的相似度。我们也通过观测的TOF数据和由Sheen等[6]提出的理论表达式计算空气浓度，这些结果都出现在表1中。可以看到的是使用Sheen等[6]的公式计算出的气体浓度要比实际浓度低5倍。通过公式(4)得到的气体浓度值要比实际浓度低百分之七，即在转子流量计和质量流量控制器(MFC)的测量误差之内。同时，我们可以从图2中看出氢气浓度和对应的TOF数据相互之间是线性相关的。这个关系可有公式(5)在低浓度气体条件下得到。此外我们还能得出使用TOF数据测量特定浓度的气体在100-2000sccm的流量范围内与流量变量是独立的。这是因为在这些测量过程中，事实上测量的TOF数据是由前向和反射信号的传播时间构成的。传感器的响应时间被认为是由氢气或其他实验气体从MFC到测试室的时间决定的。此外我们还进行了一些测量来保持测试室（一面墙打开从而将散射时间最小化）成为一个有50L能力的大容器。从一个小容器(0.5L)的氢气将通过打开阀门与大容器的气体混合。系统的响应时间被发现低于测量极限2秒。传感器同时也估测了空气中氦气和二氧化碳的浓度。图3和图4显示了TOF数据与这些气体浓度之间的依赖关系。

表1

测量的TOF数据与各种氢气在空气中的浓度和对应的用不同的公式计算出的浓度值

在MFC中的 测量的 使用Sheen等[6] 现实中使用等式[4]

氢气浓度(&) TOF(μs) 计算出的氢气浓度(%) 计算的氢气浓度(%)

1. 748.120 0.0 0.0
2. 744.380 0.18 1.07
3. 740.640 0.36 2.14
4. 736.920 0.55 3.19
5. 733.180 0.73 4.25
6. 729.360 0.93 5.32
7. 725.680 1.11 6.35

使用测量出的TOF值和公式(3)得出的理论结果同样在这些图中显示出来。于是试验中实际使用的浓度值与理论计算的值之间产生了一个很好的关系。需要指出的是在这些场合计算气体浓度时，公式(3)是必要的，因为这些气体分子内部的原子数和空气分子内部的原子数是不一样的。同样可以看出在处于低浓度的状态下时，这些气体在气体浓度和TOF数据上会表现出一个线性的相似关系。而且还能得到的结论就是二氧化碳的TOF数据会随着气体浓度的增长而增长(与氦气与氢气的表现相反)，因为二氧化碳分子的相对分子质量比空气更大。

我们也检查了随着时间系统的稳定性。若房间内的空气在额定流量范围0-2000sccm内，TOF数据将以每10秒一次的频率被记录下来，且总共会被记录三十分钟。对于七百五十微秒这样一个典型的TOF数值，记录的数据差异被发现在200纳秒之内。上述实验数据对应于测量准确性为0.05%的氢气和氦气，还对应于测量准确度为0.1%的二氧化碳。获取一个TOF数据的典型事件为大约2微秒。因此这个传感器可以用来测量在短的时间间隔内的气体浓度的变化。

作为这项技术的具体应用，我们分析了人类呼出气体的样本，并且测量了不同人呼出的二氧化碳浓度。在正常的呼吸频率上从嘴呼气（期间不使用鼻子呼气），另一端连接到温度恒定在27摄氏度的测量室（体积约为60立方厘米）。之所以选择这个温度，是因为测量所需的环境温度要在这个值上。众所周知，人类呼出气体混合物包括以下几种气体：氮气，氧气和二氧化碳等。但除了水分以外，它们在空气中存在的数量非常少，因此可以忽略不计。呼出的气体几乎是充满水分的，而测量出的实验室的空气的相对湿度约为百分之六十五至百分之七十。这种在水分含量上的差别在从测量的TOF数据计算二氧化碳含量时是需要考虑的。我们注意到，只需要一次简单的向外呼气就足够填充容器，表2可以看出两个人周期的呼出气体的测量出的TOD数据。从这个表可以看出第一个人和第二个人的TOF数据分别为8.2微秒和9.8微秒。为了使用下列表格计算二氧化碳浓度，接下来的一些二氧化碳和空气的参数需要被用到；ρ1 = 44克/摩尔, ρ2 = 29克/摩尔,Cv1 = 29.0焦耳/(千摩尔), Cv2 = 21.0 焦耳 /(千摩尔), γ1 = 1.29, γ2 = 1.41。可以测出第一个人和第二个人呼出气体的二氧化碳浓度分别是3.91%和4.56%。这些测量的值与报导的呼出气体的二氧化碳的值对比差别很小。

表2

测量的TOF数据来自房间空气和两个人在正常呼吸时呼出的气体

循环次数 观察的TOF值(微秒) 在此项试验中使用公式(4)

(呼吸) 计算出的二氧化碳浓度

第一个人 第二个人 第一个人 第二个人

0 770.00 770.00

1 778.22 779.86

2 778.20 779.84 3.91 4.56

3 778.24 779.84 (%) (%)

4 778.22 779.82

5 778.24 779.86

这种方法适用于发现一种未知浓度的不反应气体与其他已知气体混合物的浓度。应该注意的是，传感器与反射器之间的距离加大会提高TOF数据并且因此会增加传感器的分辨率。然而，由于许多气体自身固有的大衰减系数，传感器与反射器之间的距离不能任意增加。此外，需要指出的是我们在该方法中使用的是两次TOF值，比如()，用来计算气体样品中未知的气体浓度。因此，在绝对意义上的精确的时间测量师没有必要的。