

基于混合气体分子复合弛豫模型的 一氧化碳浓度检测算法^{*}

朱 明[†] 王 殊 王菽韬 夏东海

(华中科技大学电子与信息工程系, 武汉 430074)

(2007 年 7 月 3 日收到, 2008 年 1 月 19 日收到修改稿)

研究了声波通过混合气体时, 复合弛豫声吸收和声速与气体各成分浓度和声频率之间的依赖关系. 以一氧化碳气体、水蒸气、氮气和氧气的混合气体为例, 分别建立了弛豫声吸收和声速与气体浓度的三维模型, 以及弛豫声吸收与声频率的二维模型. 完成了通过测量弛豫声吸收和声速计算一氧化碳气体浓度的算法推导, 提出了一种依据弛豫声吸收和声速检测气体浓度的简化算法. 仿真实验结果不仅证明了算法的理论可行性, 还给出了算法的最佳适用声频率范围, 并估计了将算法应用于实验的误差原因, 证明了算法具有实际可行性.

关键词: 气体浓度声学检测, 一氧化碳浓度检测, 复合弛豫声吸收, 声速

PACC: 5140, 3450E

1. 引 言

依据声学参数检测气体成分已经被研究了几十年. 使用经典声速公式区分混合气体的理论和实验方法早在上世纪 80 年代就趋于成熟^[1-3]. 用于解释气体复合弛豫声吸收依赖于混合气体成分的 SSH 理论出现更早^[4,5]. 但受实验条件的限制, 直到最近 Dain 和 Lueptow 才将 SSH 理论扩展到三种成分混合气体, 并总结出 D-L 弛豫声吸收理论^[6,7].

Phillips 用上述基础提出了一个气体浓度检测器理论假想——使用声吸收和声速两个参数检测三元混合气体各成分浓度的体积比^[8]. 不过 Phillips 理论中用于计算的这两个参数则完全基于假设. 具体说, 计算混合气体浓度的声吸收和声速是否为该浓度下的真实数据, 在文献 [8] 和 [9] 中均没有陈述.

通过略去经典声吸收的作用, 简化 Phillips 气体浓度检测理论, 本文提出了一种依据弛豫声吸收和声速检测气体浓度的简化算法. 以一氧化碳气体、水蒸气、氮气和氧气的混合气体为例, 使用该算法检测其中一氧化碳气体的浓度. 仿真实验结果不仅理论上证明了算法的可行性, 还给出了此方法的最佳适

用声频率段. 该频率段远低于经典声吸收的作用范围, 印证了简化理论的合理性, 也间接证明了 Phillips 气体浓度检测理论. 最后通过算法本身估计了实验误差对结果的影响, 找到了算法应用于实验的基础.

2. 混合气体的分子复合弛豫理论

2.1. 气体分子碰撞和能量转移理论

根据气体分子碰撞理论, 气体分子通过碰撞交换内部自由度能量和外部自由度能量, 并维持能量平衡^[10]. 内部自由度包括振动能^[11]和转动能, 外部自由度就是平动能. 当声波通过气体时, 声压产生了绝热的压缩——舒张循环, 导致气体分子的内部自由度滞后于外部自由度, 从而产生弛豫声吸收.

D-L 弛豫声吸收理论计算复合弛豫时间时, 忽略了转动能, 并且认为所有分子的平动能没有差别. 其定义的碰撞过程运动特性和能量转移模型如下^[6]: 1) 同类分子的振动与平动能量交换 (V-T); 2) 同类分子内不同振动模式间的振动能量交换 (V-V); 3) 非同类分子间振动与平动能量交换 (V-T); 4)

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60472015)资助的课题.

[†] E-mail: zhuming@mail.hust.edu.cn

非同类分子间振动与振动能量交换 (V-V).

表 1 给出了 CO, H₂O, N₂ 和 O₂ 四种分子存在的所有振动模式. 根据气体分子碰撞理论, 气体分子只有处在最低振动模式或共振振动模式才在碰撞时参与能量转换^[10]. 表 1 指出只有 H₂O 和 O₂ 存在共振振动模式, 碰巧又都是最低振动模式, 所以四种气体分别只有一个振动模式参与复合弛豫过程, $v_1 = 2143 \text{ cm}^{-1}$, $v_2 = 1596 \text{ cm}^{-1}$, $v_3 = 2331 \text{ cm}^{-1}$ 和 $v_4 = 1554 \text{ cm}^{-1}$. v_i 的单位采用光谱方式, 乘以光速 ($3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$) 后转换为赫兹单位的 n_i .

表 1 Lennard-Jones 势能振动频率和碰撞参数^[6,9,10]

	m/amu	v/cm^{-1}	$c_v/(\text{kJ}(\text{kgK}))$	g
CO	28.0	$v = 2143$	0.744	1
		$v_1 = 3657$		1
H ₂ O	18.0	$v_2 = 1596$	1.864	1
		$v_3 = 3756$		1
N ₂	28.0	$v = 2331$	0.743	1
O ₂	32.0	$v = 1554$	0.658	1

2.2. 简化的 D-L 弛豫声吸收理论

由于 D-L 能量转移模型 2) 在 CO, H₂O, N₂ 和 O₂ 混合气体的复合弛豫中不存在, 振动模式 v_i 的下标 i 从某种气体的某个振动模式简化为某种气体. 将这种简化概念应用到 D-L 气体分子能量公式^[6], 其变为

$$\begin{aligned} \epsilon &= c_v T + \alpha_1 c_1^{\text{vib}} T_1^{\text{vib}} + \alpha_2 c_2^{\text{vib}} T_2^{\text{vib}} \\ &+ \alpha_3 c_3^{\text{vib}} T_3^{\text{vib}} + \alpha_4 c_4^{\text{vib}} T_4^{\text{vib}}, \\ \sum_{i=1}^4 \alpha_i &= 1, c_v = \sum_{i=1}^4 \alpha_i c_v^i, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 α_i 是四种气体的浓度体积比, c_v^i 是平动热容, T 是外部温度, c_i^{vib} 是振动热容, T_i^{vib} 是内部振动温度.

(1) 式中的振动热容用普朗克爱因斯坦方式定义^[12]

$$\begin{aligned} c_i^{\text{vib}} &= g_i R \left(\frac{\theta_i^{\text{vib}}}{T_0} \right) \frac{\exp(\theta_i^{\text{vib}}/T_0)}{(\exp(\theta_i^{\text{vib}}/T_0) - 1)^2}, \\ \theta_i^{\text{vib}} &= \frac{hn_i}{k}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 是普朗克常量, $k = 1.380 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ 是 Boltzmann 常数, θ_i^{vib} 是振动的特征温度, g_i 是与分子几何结构有关的退化方式, 表 1 中列出了具体值.

(1) 式的振动温度是计算有效弛豫频率的关键^[6]:

$$\begin{aligned} \frac{dT_j^{\text{vib}}}{dt} &= \frac{T - T_j^{\text{vib}}}{\tau_j^{\text{tran}}} \\ &+ \sum_{i=4, i \neq j}^4 \frac{1}{\tau_{j,i}^{\text{vib}}} \frac{1 - \exp(-hn_j/kT_0)}{1 - \exp(-hn_i/kT_0)} \\ &\times \left[(T - T_j^{\text{vib}}) - \frac{n_i}{n_j} (T - T_i^{\text{vib}}) \right], \\ j &= 1 \dots A. \end{aligned} \quad (3)$$

(3) 式中出现的平动 (V-T) 弛豫时间和振动 (V-V) 弛豫时间分别是

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_j^{\text{tran}}} &= \sum_{i=1}^4 \frac{\alpha_i}{\tau_{j,i}^{\text{tran}}} \quad j = 1 \dots A, \\ \tau_{j,i}^{\text{tran}-1} &= Z(j,i) P_{0 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 0}(j,i) \left(1 - \exp\left(-\frac{hn_j}{kT}\right) \right), \\ \tau_{j,i}^{\text{vib}-1} &= \alpha_i g_i Z(j,i) P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(j,i), \\ j, i &= 1 \dots A \quad j \neq i. \end{aligned} \quad (4)$$

这里 $Z(j,i)$ 是分子 j 和 i 的碰撞比率, 即

$$\begin{aligned} Z(j,i) &= 2N_i \left(\frac{\sigma_j + \sigma_i}{2} \right)^2 \\ &\times \left(\frac{2\pi kT(m_j + m_i)}{m_j m_i} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

$P_{0 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 0}(j,i)$ 和 $P_{0 \rightarrow 1}^{1 \rightarrow 0}(j,i)$ 分别是每次碰撞 V-T 和 V-V 的能量转移概率, 它们由几何因子、碰撞交叉引用因子、振动因子和平动因子共同组成, 即

$$\begin{aligned} P_{j \rightarrow k}^{i \rightarrow l}(a) &= P_0(a) P_0(b) \left(\frac{r_c^*}{\sigma} \right) \\ &\times [V^k(a)] [V^l(b)] \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/2} \\ &\times \left[\frac{8\pi^3 \mu \Delta E}{\alpha^{*2} h^2} \right]^2 \zeta^{1/2} \\ &\times \exp \left[-3\zeta + \frac{\Delta E}{2kT} + \frac{\epsilon^*}{kT} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

有关 (6) 和 (7) 式的详细计算, 见文献 [6,9,10].

(1) 式指出 D-L 理论下的气体分子能量由微观量 (内部温度) 和宏观量 (外部温度) 组成. 但 D-L 理论是基于 Euler 气体方程的, 其声学方程组仍以宏观为基础,

$$\begin{aligned} \frac{p}{p_0} &= \frac{T}{T_0} + \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \rho_0^{-1} \frac{\partial p}{\partial x} &= 0 \frac{\partial \epsilon}{\partial t} - p_0 \rho_0^{-2} \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

其中 $p_0 = \rho_0 RT_0$, $R = R/M$, $\rho = \sum_{i=1}^4 \alpha_i \rho_i$. R 是单位

质量下的气体常数, R 是普氏气体常数, M 是混合气体的平均分子质量.

将(1)(2)式代入(8)式,将(4)(5)(6)(7)式代入(3)式,得到一个微分方程系统.其中变量 $p, \rho, u, \varepsilon, T$ 和 T_i^{vib} 分别代表压力、密度、速度、能量和温度在平均值附近的小幅度波动.将所有物理量写成平面波的形式,

$$f = \bar{f} e^{-i(\omega t - kx)}, \quad (9)$$

其中 \bar{f} 是振幅, k 是有效波数, ω 是声频率的角频率值.微分系统被转换成线性系统,其矢量形式为

$$Ny = 0, \quad (10)$$

其中 $y = (\bar{\rho}, \bar{u}, \bar{p}, \bar{T}, \bar{T}_1^{\text{vib}}, \bar{T}_2^{\text{vib}}, \bar{T}_3^{\text{vib}}, \bar{T}_4^{\text{vib}})$, N 是个 8×8 的系数矩阵,依赖于气体浓度体积比 α_i 和频率 ω .令其行列式等于 0,得到有效波数 k 和频率 ω 的关系. k 通常是一个复数: $k = k_R + i\alpha$.实部与波长成反比例, $k_R = 2\pi/\lambda$, 决定声传播的速度, $a = \omega/k_R$.虚部就是复合弛豫吸收系数 α .为了图形表示方便, D-L 理论使用无量纲每波长弛豫吸收系数 $\alpha\lambda$ 进行分析,简称弛豫吸收系数.

3. 一氧化碳气体浓度检测算法

3.1. 目标气体简化

无论是 Phillips 气体浓度检测理论(根据声吸收和声速值在模型中确定气体各成分的浓度),还是本文提出的简化方法(用弛豫声吸收代替声吸收),都只涉及两个声学参数.显然两个参数只能从三元混合气体中区分成分浓度,而目标选用 $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$ 和 O_2 的四元混合气体.将氮气和氧气的比例依据空气中的浓度固定为 78:21,四种气体的摩尔比分别控制为 $\alpha_1 = 0.1\% - 1\%$, $\alpha_2 = 0.1\% - 1\%$, $\alpha_3 = 0.7879(1 - \alpha_1 - \alpha_2)$ 和 $\alpha_4 = 0.2121(1 - \alpha_1 - \alpha_2)$,四元气体简化为三元气体.并且选定 $\alpha_1 = 0.5\%$, $\alpha_2 = 0.5\%$, $\alpha_3 = 0.78\%$ 和 $\alpha_4 = 0.21\%$ 的混合气体为标准气体.

3.2. 基于声速和弛豫声吸收的 CO 浓度检测算法

经典声速公式为

$$a^2 = (RT/M)(1 + R/c_v). \quad (11)$$

在 Euler 气体方程下(11)式决定的声速与声频率无关.当环境为常温常压时(298 K 和 1 atm)(1 atm = 1.01325×10^5 Pa)图 1 给出了声速依赖 $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$

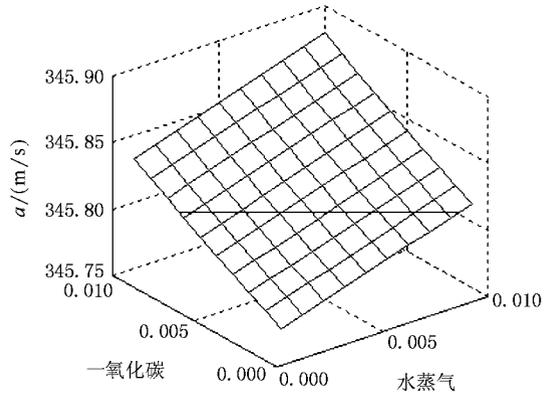


图 1 声速依赖 $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$ 和 O_2 混合气体浓度的三维模型

和 O_2 混合气体浓度的三维模型.标准气体的声速为 345.81 m/s,但由于混合气体的成分超过二元,所以满足此声速的浓度体积比不是唯一的,而是图 1 中 $a = 345.81$ m/s 的水平切线.标准气体的浓度点位于这条切线的中部位置.

气体声吸收由弛豫吸收和经典吸收组成.经典声吸收又由剪切黏度和热传导组成,它们主要作用于 10^4 Hz 以上的高频声频段^[6].对于目标气体,忽略经典吸收,用弛豫声吸收代替声吸收是否合适,图 2 给出了很好的答案.从弛豫吸收系数 $\alpha\lambda$ 依赖声频率的模型可以看出,标准气体的弛豫声吸收在常温常压下主要作用于以 455.1 Hz 有效弛豫频率为中心的上下各约一个 10 倍频程内.此范围低于 10^4 Hz,经典声吸收的作用可以忽略.

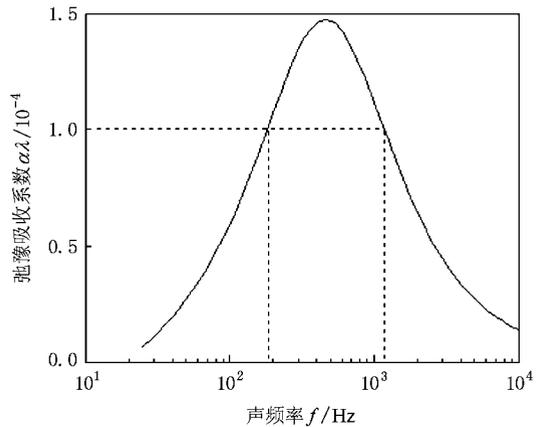


图 2 标准气体的弛豫吸收系数 $\alpha\lambda$ 依赖声频率的二维模型

图 2 显示,在 Euler 气体方程下弛豫声吸收系数强烈依赖于声频率,这与声速不同.如果以 $\alpha\lambda$ 作为参数和间接测量值区分气体浓度,必须确定声频率.选择 $\alpha\lambda = 1.0 \times 10^{-4}$ 时的两个频率点 $f_1 = 182.2$ Hz

和 $f_2 = 1180 \text{ Hz}$,分别建立无量纲每波长弛豫吸收系数 $\alpha\lambda$ 依赖 CO , H_2O , N_2 和 O_2 混合气体浓度的三维模型 如图 3 和图 4.

由于 f_1 和 f_2 处在有效弛豫频率两侧 , $\alpha\lambda$ 对一氧化碳浓度的依赖性相反.在有效弛豫频率左侧 随着一氧化碳浓度的增加 $\alpha\lambda$ 单调减少 ;在右侧却相反 单调增加.若选择频率过于接近弛豫频率 , $\alpha\lambda$ 则不在单调 ,而是变成拱形.

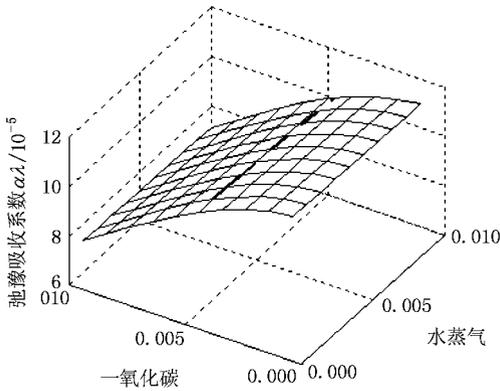


图 3 $f_1 = 182.2 \text{ Hz}$ 时 ,弛豫吸收系数 $\alpha\lambda$ 依赖 CO , H_2O , N_2 和 O_2 混合气体浓度的三维模型

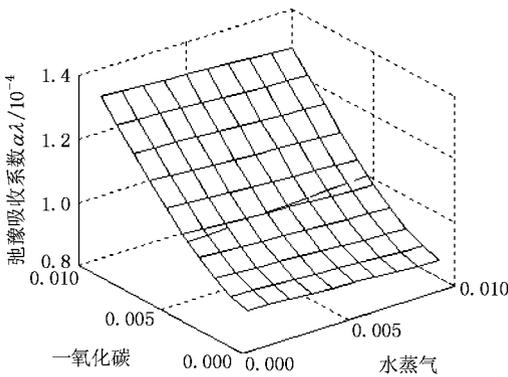


图 4 $f_2 = 1180 \text{ Hz}$ 时 ,弛豫吸收系数 $\alpha\lambda$ 依赖 CO , H_2O , N_2 和 O_2 混合气体浓度的三维模型

与声速相似 ,标准气体在 f_1 和 f_2 下的 $\alpha\lambda$ 有唯一值 1.0×10^{-4} ,但满足 $\alpha\lambda = 1.0 \times 10^{-4}$ 的浓度也不是唯一的 ,而是图 3 和图 4 中的水平切线.将满足声速和弛豫声吸收条件的两条切线投影到同一浓度平面时 ,两条曲线的交点就是算法得到的气体浓度.采用 $f_1 = 182.2 \text{ Hz}$ 的声频率时 ,图 1 和图 3 投影获得图 5.实线是满足声速 $a = 345.81 \text{ m/s}$ 的浓度曲线 ,虚线是满足弛豫吸收系数 $\alpha\lambda = 1.0 \times 10^{-4}$ 的浓度曲线.交点得到一氧化碳气体浓度为 0.506% .同理采

用 $f_2 = 1180 \text{ Hz}$ 的声频率时 ,图 1 和图 4 投影获得图 6.得到一氧化碳气体浓度为 0.492% .

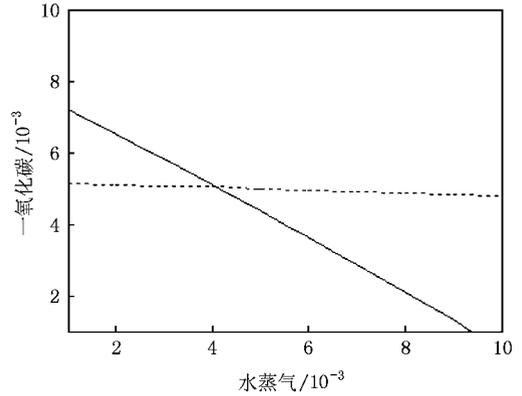


图 5 声速切线(实线 , $a = 345.81 \text{ m/s}$ 图 1)和弛豫吸收系数切线(虚线 , $\alpha\lambda = 1.0 \times 10^{-4}$,图 3)在浓度平面的投影

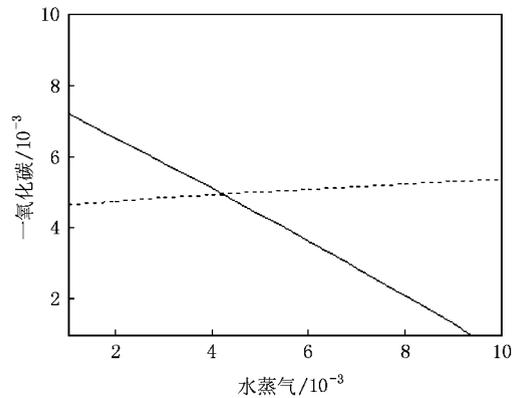


图 6 声速切线(实线 , $a = 345.81 \text{ m/s}$ 图 1)和弛豫吸收系数切线(虚线 , $\alpha\lambda = 1.0 \times 10^{-4}$,图 4)在浓度平面的投影

3.3. 算法讨论

由图 5 和图 6 可知 ,算法在得到 CO 浓度的同时也可获得了 H_2O 的浓度.并且从图中还可以看出弛豫吸收系数曲线(虚线)几乎平行于 H_2O 浓度的坐标轴 ,这说明算法对 H_2O 的浓度具有不敏感特性.这种不敏感特性亦可从(1)至(10)式的推导关系中得到验证.

表 2 标准气体的平动弛豫时间 $\tau_{j,i}^{\text{trans}}^{-1}$

	N_2	O_2	CO	H_2O
N_2	0.0004	19.880	0.8606	0.0001
O_2	0.0914	641.41	51.885	0.0105
CO	0.0004	22.896	0.8403	0.0001
H_2O	0.0013	37.211	1.8795	0.0002

表 3 标准气体的振动弛豫时间 $\tau_{j,i}^{\text{vib}^{-1}}$

	N ₂	O ₂	CO	H ₂ O
N ₂	0	372.8	1832	103.4
O ₂	2.568×10^5	0	5.853×10^6	126.1
CO	583.9	2707	0	0.506
H ₂ O	1.011×10^6	1790	1.552×10^4	0

通过(4)至(7)式计算可以得到标准气体平动弛豫时间 $\tau_{j,i}^{\text{trans}^{-1}}$ 和振动弛豫时间 $\tau_{j,i}^{\text{vib}^{-1}}$ 的结果,见表2和表3.其中,表2中的列是(4)式计算得到的平动弛豫时间 $\tau_{j,i}^{\text{trans}^{-1}}$ 中气体浓度 α_i 的系数,表3中的列是 α_i 参与(5)式计算的结果.对比表2和表3中的数据,可以看出 H₂O 对应列的值是其他气体的几分之一甚至小几个数量级.这说明在该四种气体弛豫时间 $\tau_{j,i}^{\text{trans}^{-1}}$ 和 $\tau_{j,i}^{\text{vib}^{-1}}$ 的计算中 H₂O 的贡献很小.

表2和表3中数值结果反映的特性也可从 D-L 理论中得到解释.参与弛豫的气体分子内部能包括振动能和转动能.非极性分子(如 CO, N₂ 和 O₂) 中振动能起主导作用,极性分子(如 H₂O) 中转动能起主导作用^[10].而计算能量转移概率的(7)式只包含振动因子,即 D-L 弛豫理论忽略了分子内转动能的作用.这就导致 D-L 理论计算得到的弛豫时间中极性分子比非极性分子小,即由(4)(5)式计算出的 $\tau_{j,i}^{\text{trans}^{-1}}$ 和 $\tau_{j,i}^{\text{vib}^{-1}}$ 中极性分子的值比非极性分子小.反映在表2和表3中 H₂O 对应列的值是其他气体的几分之一甚至小几个数量级.

因 $\tau_{j,i}^{\text{trans}^{-1}}$ 和 $\tau_{j,i}^{\text{vib}^{-1}}$ 的结果中 H₂O 对应列的值相对很小,且(4)(5)式只包含气体浓度 α_i 的一次项,所以弛豫时间 $\tau_{j,i}^{\text{trans}^{-1}}$ 和 $\tau_{j,i}^{\text{vib}^{-1}}$ 随 H₂O 浓度的一次项变化不大.将 $\tau_{j,i}^{\text{trans}^{-1}}$ 和 $\tau_{j,i}^{\text{vib}^{-1}}$ 的结果代入(3)式后,可以发现振动温度 T_i^{vib} 随 H₂O 浓度的一次项变化也不大.并且再将 T_i^{vib} 代入(1)式后,得到的分子弛豫能量 ϵ 随 H₂O 浓度的二次项变化不大.最后将 ϵ 代入(8)式后,转换得到线性系统的矩阵 N 随 H₂O 浓度的二次项变化亦不大.并最终导致矩阵 N 求解出的弛豫吸收系数对 H₂O 浓度变化的波动不大,具有不敏感特性.该结论正好符合了图5和图6中反映的情况,即弛豫吸收系数曲线都基本平行于 H₂O 的坐标轴.

同时从表2、表3中还可以发现 H₂O 对应列的数

值并不为0,即极性分子 H₂O 也包含振动能.这就是导致图5、图6中弛豫吸收系数曲线也并非完全平行于 H₂O 坐标轴的一个关键原因.另外将(9)式引入后,得到的弛豫吸收系数还包含了声频率 f .这就使得弛豫吸收系数会随声频率 f 的升高有所改变,又与图5、图6中的现象相符合,即图6中的弛豫吸收系数曲线相对图5在声频率 f 由低到高变化的过程中出现稍微的上偏移.

4. 仿真结果和实验系统误差估计

4.1. 标准气体仿真实验结果

仿真实验平台选择:CPU Intel P4 2.0 GHz, 512M 内存, MATLAB 7.0.1 仿真软件.选定 0.5% CO, 0.5% H₂O, 0.78% N₂ 和 0.21% O₂ 的混合气体为标准待测气体.表4给出了在常温常压下利用算法得到的四种气体中 CO 浓度的仿真实验结果.

表 4 标准气体仿真实验结果

声频率/Hz	$\alpha/10^{-4}$	结果/%	绝对误差/%	相对误差/%
40.7	0.2	0.504	0.004	0.8
69.2	0.4	0.504	0.004	0.8
101.6	0.6	0.504	0.004	0.8
138.6	0.8	0.507	0.007	1.4
182.2	1.0	0.506	0.006	1.2
238.8	1.2	0.506	0.006	1.2
334.1	1.4	0.513	0.013	2.6
638.9	1.4	0.489	-0.011	-2.2
895.2	1.2	0.489	-0.011	-2.2
1180	1.0	0.492	-0.008	-1.6
1562	0.8	0.489	-0.011	-2.2
2167	0.6	0.492	-0.008	-1.6
3333	0.4	0.491	-0.009	-1.8
6776	0.2	0.493	-0.007	-1.4

仿真实验选取的声频率范围是以有效弛豫频率 455.1 Hz 为中心的上下各约一个 10 倍频程,对应弛豫吸收系数在最大值的 1/10 以内.表4指出越靠近有效弛豫频率,算法的仿真结果误差越大.即对实验气体而言,太靠近有效弛豫频率的范围 334.1—638.9 Hz 算法是不适用的.因为此时弛豫吸收系数依赖气体浓度的平面变为拱形,等值切线不再单调,声速和弛豫吸收系数投影曲线的交点也不再唯一.

在有效弛豫频率两侧,左侧出现正误差,右侧出现负误差,左侧误差绝对值略小于右侧.在实验选择的范围内,算法整体误差还是相对较小的,基本可以控制在 2.6% 以内.建议测量声频率段选择小于有效弛豫频率的一个 10 倍频程,此范围误差更小、距离经典吸收作用范围更远.

4.2. 算法应用于实验系统的误差估计

将算法应用于实验系统时,实验装置主要应该由数字信号处理器激励并接收超声波传感器组成,在确定声频率下测量声速和弛豫声吸收值,低频时由声吸收值直接代替弛豫声吸收值.实验系统误差除电子设备本身的误差外,主要就是声速和弛豫声吸收的测量误差,以及超声波传感器激励声频率的不稳定.首先,电子设备本身的误差一般都很小可以忽略.其次,从图 1 可以发现,在整个计算范围内声速和 CO 气体的浓度测量值几乎都是线性关系.再次,图 3 和图 4 也说明弛豫声吸收系数和 CO 气体的浓度测量值在切线附近($\pm 5\%$ 以内)也基本满足线性关系.最后,表 5 给出了 $f = 182.2 \text{ Hz}$ 和 $\alpha\lambda = 1.0 \times 10^{-4}$ 点声频率偏差仿真实验结果,图 7 是相应声频率漂移与误差关系图.表 5 和图 7 共同说明在 $\pm 5\%$

表 5 $f = 182.2 \text{ Hz}$ 和 $\alpha\lambda = 1.0 \times 10^{-4}$ 点声频率偏差仿真实验结果

声频率/Hz	偏差/%	结果/%	绝对误差/%	相对误差/%
191.3	5	0.583	0.083	16.6
189.5	4	0.568	0.068	13.6
187.7	3	0.552	0.052	10.4
185.9	2	0.538	0.038	7.6
184.0	1	0.521	0.021	4.2
182.2	0	0.506	0.006	1.2
180.4	-1	0.485	-0.015	-3.0
178.6	-2	0.464	-0.036	-7.2
176.7	-3	0.443	-0.057	-11.4
174.9	-4	0.426	-0.074	-14.8
173.1	-5	0.404	-0.096	-19.2

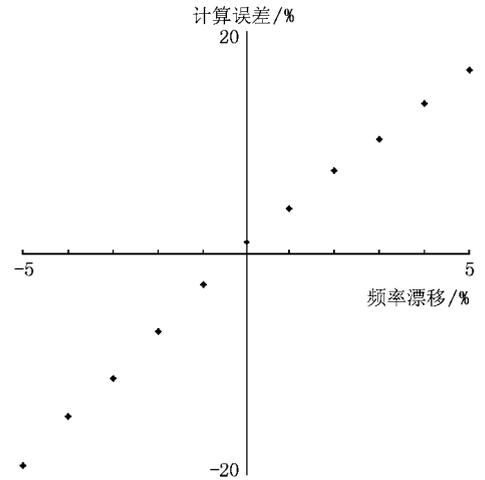


图 7 $f = 182.2 \text{ Hz}$ 和 $\alpha\lambda = 1.0 \times 10^{-4}$ 点声频率漂移与误差关系图

的漂移范围以内,声频率和 CO 气体的浓度测量值同样满足线性关系.综上所述可以对算法得到如下估计:实验设备引入的误差与计算结果之间都基本满足线性关系,可以通过多次实验的平均值减少误差.

5. 结 论

使用声速和复合弛豫声吸收两个声学参数,从一氧化碳气体、水蒸气、氮气和氧气的混合气体中测量一氧化碳气体浓度的算法,证明了简化后的 Phillips 气体浓度检测理论假设.仿真实验给出了使用该方法的最佳声频率段——小于有效弛豫频率的一个 10 倍频程内,此范围的相对误差小于 1.2%,且远离经典吸收作用范围.算法本身可以估计实验误差对计算结果的影响,二者之间的线性关系使得系统可以通过多次测量平均减少实验误差,算法拥有应用于实际的基础.目标气体与空气中加入一氧化碳气体有 99% 以上的相似度,仿真结果可以进一步类推到从空气中检测一氧化碳气体的浓度,这是算法的实际意义.

[1] Tinge J T, Mencke K, Bosgra L, Drinkenburg A A H 1986 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **19** 953

[2] Polturak E, Garrett S L, Lipson S G 1986 *Rev. Sci. Instrum.* **57** 2837

[3] Hallewell G, Crawford G, McShurly D, Oxoby G, Reif R 1988 *Nucl.*

Instrum. Methods Phys. Res. A **264** 219

[4] Schwartz R N, Slawsky Z I, Herzfeld K F 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 1591

[5] Lewis J W L, Shields F D 1967 *J. Acoust. Soc. Am.* **10** 100

[6] Dain Y, Lueptow R M 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 1955

- [7] Dain Y ,Lueptow R M 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **110** 2974 [10] Lambert J D 1977 *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases* (Oxford : Clarendon) p43
- [8] Phillips S ,Dain Y ,Lueptow R M 2003 *Meas. Sci. Technol.* **40** 70 [11] Sun G H ,Wang C X ,Yang X D ,Zhu J 2002 *Chin. Phys.* **11** 910
- [9] Petculescu A G. ,Lueptow R M 2005 *J. Acoust. Soc. Am.* **117** 175 [12] Holman J P 1988 *Thermodynamics* (New York : McGraw-Hill) p684

An acoustic gas concentration measurement algorithm for carbon monoxide in mixtures based on molecular multi-relaxation model^{*}

Zhu Ming[†] Wang Shu Wang Shu-Tao Xia Dong-Hai

(Department of Electronics and Information ,Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan 430074 ,China)

(Received 3 July 2007 ; revised manuscript received 19 January 2008)

Abstract

In this paper ,we disclose the relations between multi-relaxation absorption and the acoustic parameters when ultrasound propagates in gas mixtures ,such as the relation between concentrations of constituents and acoustic frequencies . In the meantime , the dependence of acoustic velocity on the same parameters is discussed . Based on the sample consisting of carbon monoxide , water vapor ,nitrogen and oxygen ,we establish the three dimensional model for the relation between concentrations of mixture constituents and relaxation absorption and acoustic velocity respectively . Further more ,we give the two dimensional dependence between relaxation absorption and acoustic frequency . We propose a simplified algorithm to calculate the carbon monoxide concentration by measuring the relaxation absorption and acoustic velocity . Simulation results proved the feasibility of this method and showed the appropriate range of acoustic frequency . The origins of errors arising in the application of the method are indicated in this paper .

Keywords : acoustic measurement of gas concentration , detection of carbon monoxide concentration , multi-relaxation absorption , acoustic velocity

PACC : 5140 , 3450E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60472015).

[†] E-mail : zhuming@mail.hust.edu.cn