

卡尔维（CALVET）式量热仪的工作原理

The Principle of CALVET Calorimeter

北京爱威森机电技术开发公司 杨森森

在热力学研究中，需要精确研究测量样品中所产生的热量变化及热交换所产生的能量。为此法国 SETARAM 公司根据 50 年代法国化学家 E·Calvet 教授提出的差示热导式微量热计原理，最先设计制作了卡尔维式热检测器，生产了各种型号的世界最好的量热仪。

其原理结构如图所示(请见《现代科学仪器》2002 年第 3 期第 62 页)。所研究测量的样品及参比物置于由几百至几千对热电偶串联组成的环绕型检测器中，参比物用于减弱样品池及外部环境对热效应的干扰。其外部由质量很大 (>>样品量) 导热性良好的金属量热块所包围。量热块使样品与外部形成“绝热”环境，并基本上保持其温度的一致性。样品在实验过程中所产生的总热量有 95%~99% 以上被检测出来，总热电势正比于热功率，而与内外温度分布及热源（包括样品本身）的形式无关。

因为量热块的质量体积远大于（几万至几百万倍）样品质量体积，当量热块温度稳定后，其外部环境温度及内部样品温度的变化均不会对量热块温度造成影响。其恒温稳定性达到士 0.001~0.00001℃。借助管道及外部控制装置，在恒温状态下可以将外部气体、液体等引入量热仪内部样品池，而基本上不受该外部环境的影响（量热仪及样品温度基本保持稳定）。因此，量热仪可以作为开放体系进行内、外部的固-固、气-固、液-固、液-液等二相间的交换反应实验，这是普通闭合系统所无法达到的，使其应用范围比起普通差式扫描量热仪（DSC）要扩展很多，可以进行许多其它类型所不能进行的开放体系热信号新实验。

环绕型检测器将整个样品池四周及上下部的部分空间“全部包围”起来。因此不管样品量多少，样品本身的导热性如何，样品形状位置如何，样品池厚薄及导热情况如何，从理论上说，只要样品有热交换过程，CALVET 检测器均可以将其完全检测出来而不受上述各项因素的影响。实际上用该原理设计制造的量热仪，由于参比样品池及管道采用同样品池相同的形状及材料，实验测试过程中，参比物及参比体系基本不变，并同样品及样品体系的非实用热噪声等信号采用差示信号相互抵消。因此实际成品仪器其检测过程基本上（可根据实际情况修正或忽略不计）不受样品种类、形状、位置、多少、样品池类型等多种因素影响，测量可以连续无限地精确进行。

CALVET（卡尔维）式热检测器的几百至几千对热电偶是由每只热电偶相互串联组成一组环绕型热电偶堆，多个环绕型热电偶堆上下叠加串联组成热电偶堆柱包围在样品、参比池四周。样品与参比热电偶堆柱结构形状完全相同，样品环绕型热电堆柱与参比环绕型热电堆柱联接成差示输出（电信号输出相反），当温度扰动或其它扰动热信号同时加在样品与参比时，其输出电信号相互抵消，约等于零，使干扰及影响降低到可以忽略的地步。当样品或与外界发生热变化（热交换）时，参比基本不变，有用信号被检测记录下来，进行进一步分析测定。CALVET 式检测器由于多组热电堆串联，其电信号相互叠加，因此检测灵敏度非常高。另外其样品量可以从几微升至几百毫升（最大几升）。因此，相对灵敏度（绝对灵敏度/样品容量）非常高，可以测到非常微弱的热量变化（例如细菌活动产生的热变化）并且具有非常高的信号稳定性。因此实用灵敏度、精密度远高于其它类型的热检测器。

为了感谢 E·Calvet 教授所做的贡献，法国 SETARAM 公司将此种类型的检测器命名为 CALVET（卡尔维）式热检测器，把用此种检测器制造的量热仪命名为卡尔维式量热仪。