

熱示差掃描卡量計 DSC 的原理

一、前言

在諸多的化學分析儀器中，熱分析儀獨樹風格，品味截然迥異。大部份的化學分析儀都是以「微觀」的角度進行直接或間接的探討，但熱分析儀卻在巨觀的世界下獨領風騷。例如光譜儀是利用放射或吸收光譜來檢定官能基的型態或所含元素為何？層析儀則是利用分離分析的技術來檢定化合物的組合和種類。光學顯微鏡則是利用顯像原理放大樣品直接進行觀察。它們都明確地鑑定了物質的微觀特性，但是這些微小物質的集合行為又如何呢？

在「巨觀」的世界下仍疑存了許多問題。大部份工業的應用是利用物質的巨觀性質而非微觀性質。當然巨觀性質是微觀結構的集合行為，但是僅有微觀結構卻無法直接推論出巨觀行為。而由巨觀行為的具存現象卻可用微觀結構來找尋合理的說明。就如同量子物理幫助說明了很多物質現象，但是仍未可普遍應用在一般工業。

如果您從事於工業技術研究、產品開發或產品管制等工作，多半與材料的巨觀性質息息相關，而熱分析儀將成為最佳的幫手。熱示差掃描卡量計（Differential Scanning Calorimeter），簡稱 DSC 是所有熱分析儀中最基本，也是應用最廣的熱分析儀，在此特別針對其原理與設計加以介紹，使您對熱分析儀能有進一步的瞭解。

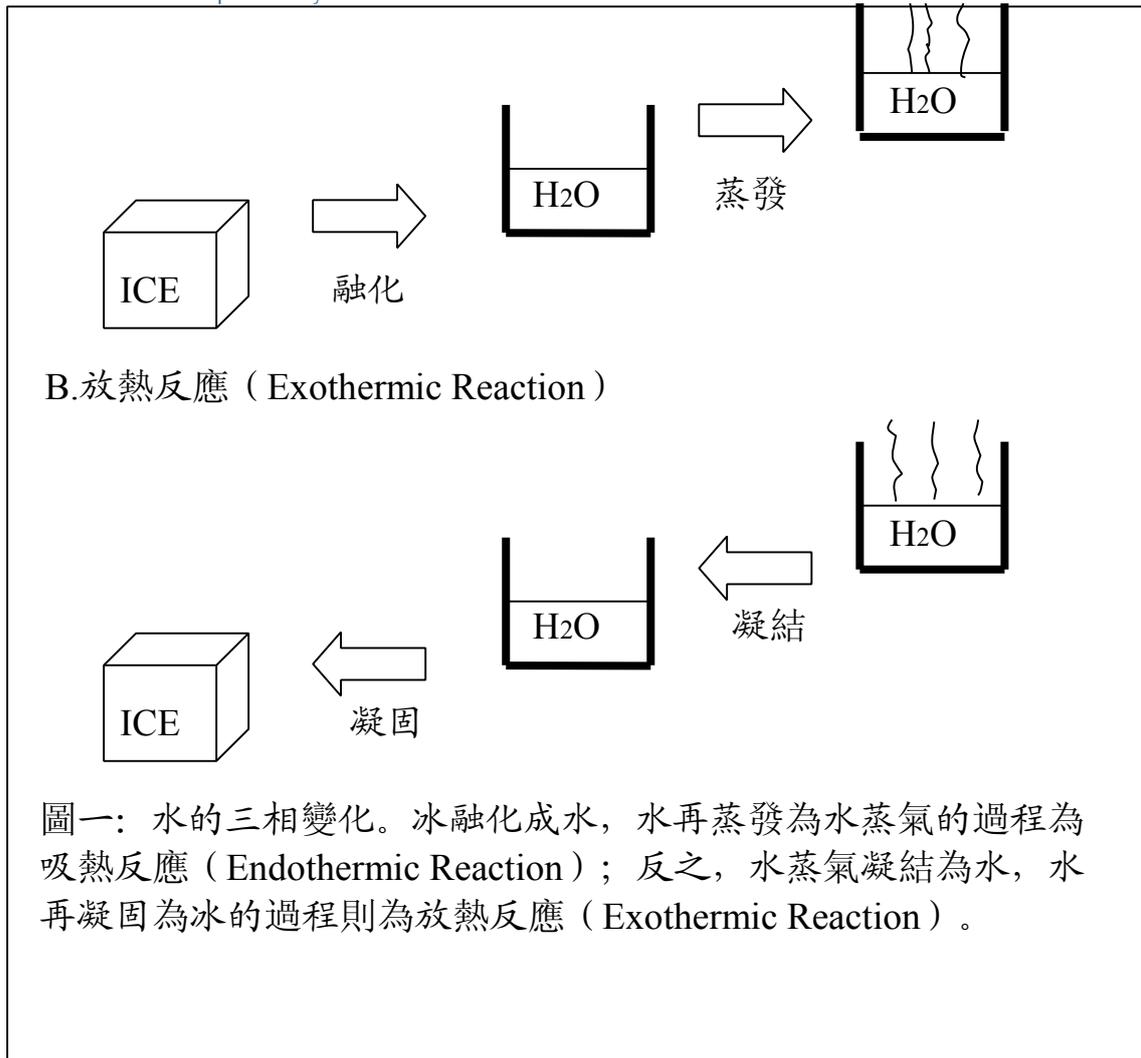
二、原理

熱示差掃描卡量計（Differential Scanning

Calorimeter），簡稱 DSC，其利用的原理，簡單地說，就是將樣品和參考物置於可作等速升降溫速率，或維持恆溫的加熱爐中，並通以穩定流速的氣體（例如氮氣）使爐體內的氣體環境維持恆定，測定樣品在定溫速率下加熱或冷卻，或以恆溫的方式進行下，其熱焓量的變化，連續地以「能量差」的函數形式記錄下來。

當樣品發生熔融、蒸發、結晶、相轉變等物理或化學變化時，常會伴隨著吸熱或放熱反應，使樣品與參考物間產生溫度差或熱阻抗值的差，熱分析圖譜中將會出現吸熱或放熱帶，進而可推測樣品之性質。以水的三相變化為例，如圖一所示，冰溶化成水，水再蒸發為水蒸氣的過程為吸熱反應（Endothermic Reaction）；反之，水蒸氣凝結為水，水再凝固為冰的過程則為放熱反應（Exothermic Reaction）。經由 DSC 則可清楚地觀察這些因相轉變所伴隨的能量變化情形，簡言之，DSC 所應用的原理，就是量測樣品能量的變化情形，進而推測樣品之性值。

反應（Endothermic Reaction）



三、設計

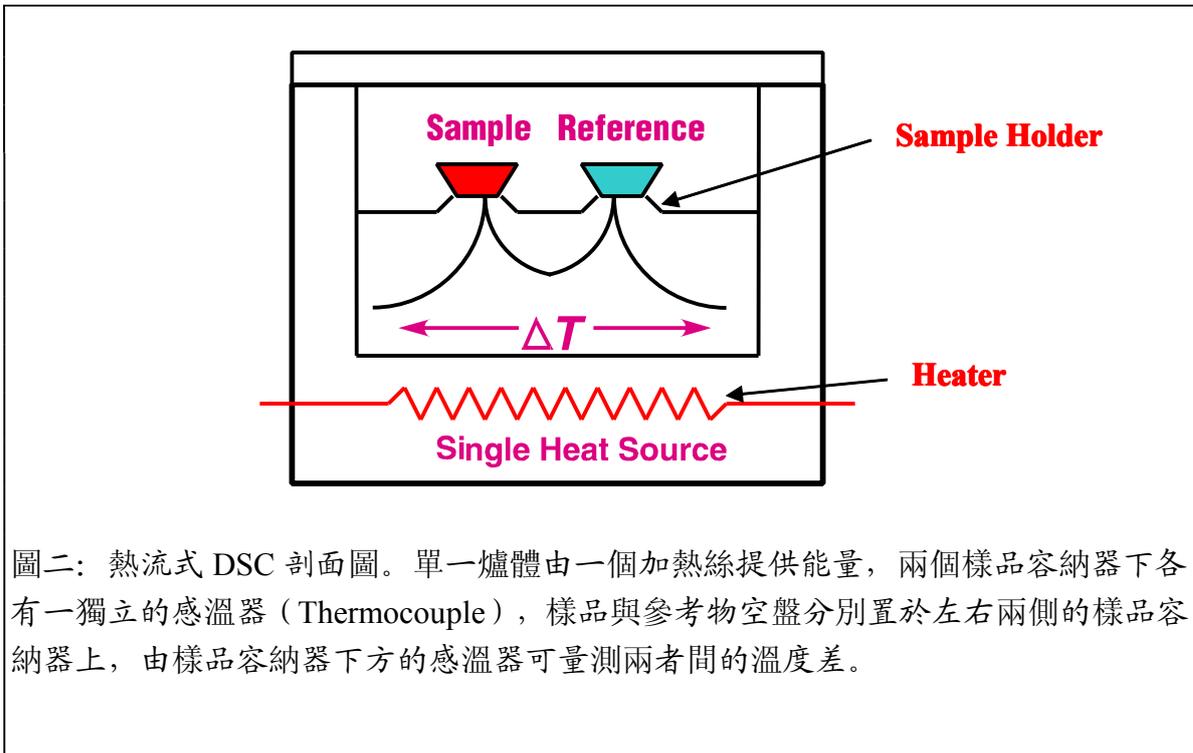
SC 的原理雖然都是在量測樣品在受熱及溫度影響下，能量的變化，但依其設計方式上的不同，目前市面上的 DSC 可分為以下兩種型式：**熱流式 DSC (Heat Flux DSC)** 及 **補償式 DSC (Power Compensation DSC)**。茲將其設計的方式分述如下：

1. 熱流式 DSC (Heat Flux DSC)

熱流式 DSC 的設計方式，如圖二所示，主要是將樣品和參考物置於內含兩個樣品容納器 (Sample Holder) 的加熱爐中，因為是單一爐體所以共用同一個加熱絲，兩個樣品容納器下各有一獨立的感溫器 (Thermocouple)，分別量測樣品及參考物的溫度，當樣品在定溫速率下加熱或冷卻，或以恆溫的方式進行測量時，樣品會因為吸熱或放熱，使其與參考物間產生一個溫度差 ΔT ，如圖三所示，連續地以溫度

差的函數形式記錄下來，再利用 $\Delta T \cdot R = \Delta Q$ 的關係式轉換成能量的變化 ΔQ ，故其量測熱的方式是屬於間接式地焓量變化。

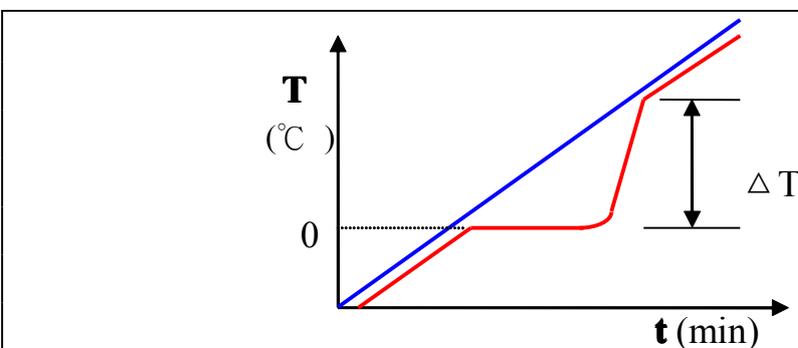
的關係式轉換成能量的變化 ΔQ ，故其量測熱



圖二：熱流式 DSC 剖面圖。單一爐體由一個加熱絲提供能量，兩個樣品容納器下各有一獨立的感溫器 (Thermocouple)，樣品與參考物空盤分別置於左右兩側的樣品容納器上，由樣品容納器下方的感溫器可量測兩者間的溫度差。

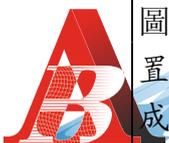
溫度差 $\Delta T = T_S - T_R$ (T_S 為樣品溫度， T_R 為參考物溫度)，因為其能量的變化是由 ΔT 轉換為 ΔQ 。在一定時間下，溫度差 ΔT 的大小與熱焓量的變化 (Enthalpy change)、樣品比熱 (Heat capacity) 及總

熱阻抗值 (Total thermal resistance, R) 成比例，其中影響所測 ΔQ 的準確度最大的因素是 R 值。DSC 靈敏度要高，需要有大



圖三：以水的變化為例說明溫度差的成因。將樣品 (冰) 與參考物 (不潔冰的空盤) 置於加熱爐中作等速率升溫，參考物因為是空盤，所以其溫度變化和加熱爐相同成線性升溫，但冰在 0°C 時會因吸熱而開始融化，所吸收的熱能轉變為冰的融化能，在此過程中溫度一直維持在 0°C 直到冰完全融化成水，才會進一步開始升溫，因此有溫度延遲的現象，在相變化的過程中 (冰融化成水)，樣品與參考物間會產生溫度差 ΔT 。

性質、樣品



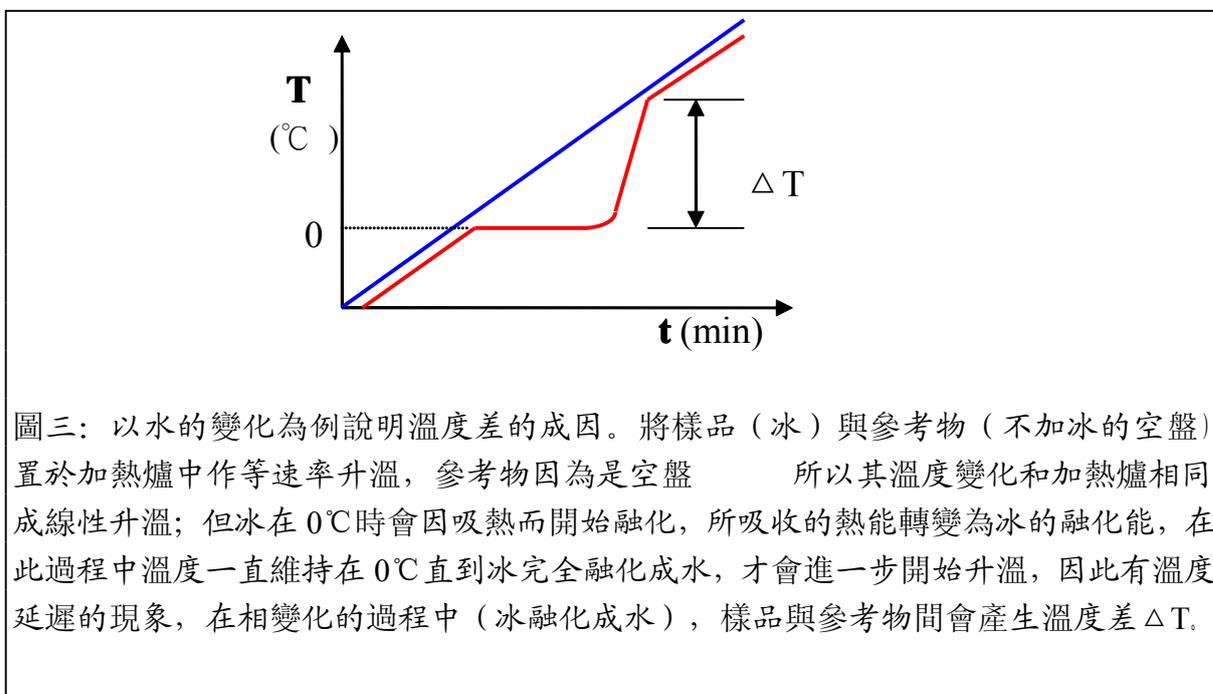
精儀器

陳玉惠

carol.chen@aandb.com.tw

品阻抗值則以預測值計算，因此根據一般發表之論文可知熱流式 DSC 所量測的能量

誤差約為 5 %，此數據所有熱流式 DSC 皆如此。

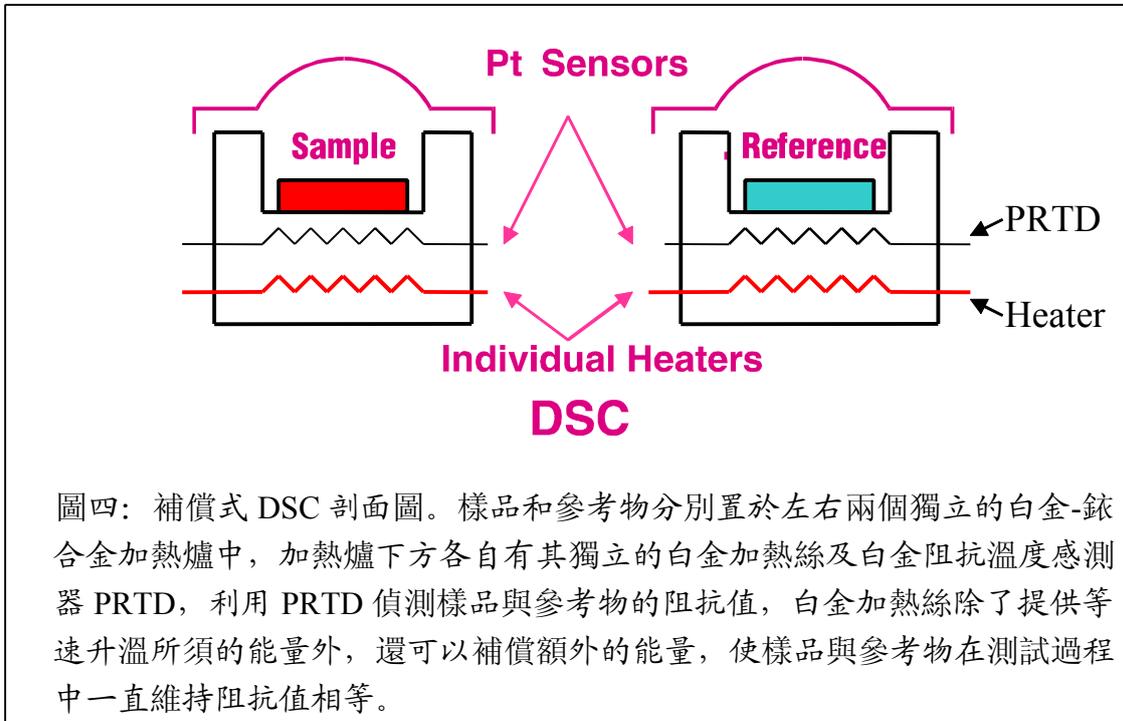


熱流式 DSC 在設計上將樣品和參考物置於同一個加熱爐中，為了避免彼此相互干擾，兩者間必須有一定的距離，故熱流式 DSC 的爐體通常較大（直徑約 5 公分）。同時，也因為爐體較大，直接影響到 DSC 的升降溫速度，目前市面上熱流式 DSC 最快的升溫速度為每分鐘 200°C。

在爐體材質上，一般多採用 Cu-Cr 合金、Cu-Ni 合金或 Ag，雖然這些材質具有耐高溫的優點，卻不耐氧化，且抗酸鹼及耐腐蝕的能力卻不佳，因此 Perkin-Elmer 熱流式 DSC6 改採熱質量低且耐腐蝕的鋁合金覆陶磁作為熱流式 DSC 的爐體，增加爐體的使用壽命。

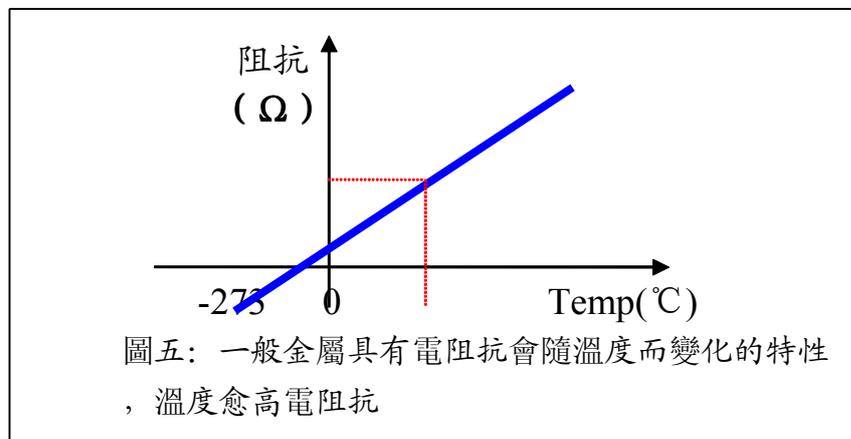
2. 補償式 DSC (Power Compensation DSC)

補償式 DSC 為 PerkinElmer 的專利，其設計的方式，如圖四所示，是將樣品和參考物分別置於兩個獨立的白金-鈱合金加熱爐中，加熱爐下方各自有其獨立的白金加熱絲及白金阻抗溫度感測器 (Platinum resistance temperature detector, PRTD)。白金加熱絲可作精確且快速的加熱提供能量；白金阻抗溫度感測器 PRTD，如圖五所示，PRTD 經由偵測阻抗值 (Ω) 的大小可得到全溫層樣品的溫度值大小。



當樣品在定溫速率下加熱或冷卻，或以恆溫的方式下進行測定時，樣品會因為發生熔融、蒸發、結晶、相轉變等物理或化學變化時，產生吸熱或放熱反應，使樣品與參考物經由 PRTD 所偵測到的阻抗值不同，藉由白金加熱絲快速提供額外能量，補償

兩者間的能量差，使樣品和參考物的阻抗值維持相同，而其所提供的能量與樣品所吸收或釋放的反應熱相同，故其屬於直接式地量測熱焓量的變化。



PRTD 即是利用金屬電阻抗與溫度間的線性關係，由偵測電阻抗的大小來決定其溫度。白金是目前物理學家一致公認阻抗值與溫度間的關係線性最佳的材質，其線性關係可從-250°C到 900°C，只要作一點溫度校正即可得到全溫層準確的溫度值。阻抗值會隨著環境溫度變化而改變，補償式 DSC 利用白金阻抗溫度感測器 (Platinum resistance temperature detector, PRTD) 可準確量測到樣品與參考物間阻抗值的變化，再經由白金加熱絲快速提供能量，使樣品與參考物的阻抗值維持相等。

以樣品熔融為例，樣品在熔點開始熔化會吸收能量，造成樣品爐的阻抗值比參考爐低，由白金加熱絲迅速對樣品爐提供額外的能量，使其阻抗值與參考爐維持相等。

此外，當樣品發生結晶或交連 (Curing) 時會放出能量，使樣品爐的阻抗高於參考爐，由白金加熱絲迅速對參考爐提供額外的能量，使其阻抗值與樣品爐維持相等。

補償式 DSC 就是利用這樣交互補償的方式使樣品與參考物的阻抗值在測試的過程中維持相等，所提供的額外能量即為樣品本身的反應熱，故補償式 DSC 在能量準確度上比熱流式 DSC 高出許多，能量準確度可達 $\pm 1\%$ 。在結晶度、結晶動力學、交連研究、交連動力學、比熱值等與能量有關的研究上，補償式 DSC 能提供靈敏且準確的數據。

此外，補償式 DSC 在設計上使用白金-鈹合金爐體，質量小於一公克，具超強抗腐蝕

的能力，某些樣品例如耐燃劑、PVC 等，在升溫的過程中會釋放出腐蝕性物質例如 HCl，白金-鈹合金爐體能有效抵抗這些物質的腐蝕，增加爐體的壽命。

由於爐體質量很小，熱交換速度快，故其升降溫速度可達每分鐘 500°C，為目前世界上升降溫最快的 DSC。升降溫速度快除了可以節省測試時間外，其最大的優點在於有些材質例如 PU，T_g 點的比熱變化小，不易測定，故須利用驟冷 (Quench) 的方法使高分子的排列更為不規則，有時須每分鐘 300~400°C 的冷卻速率才可以看到明顯的 T_g，因此僅能使用具快速降溫能力的補償式 DSC 才能測到類似材料的 T_g 點。

其它像在交連時間的研究上，常需快速將溫度升到一特定溫度，再觀察樣品在此溫度下交連所需的能量及時間，若升溫速度不夠快，樣品在還未達到特定溫度前就已經開始交連，或已經交連完畢，就無法測得準確的結果，唯有具快速升溫能力的補償式 DSC 才能反應樣品實際的真實狀況。

其它與結晶有關的測試，亦須有快速降溫的功能才可測得，如一般的結晶半週期、結晶動力學等。

PerkinElmer 的 Diamond DSC 均屬於補償式 DSC 更是 PerkinElmer 幾十年來在補償式 DSC 的最佳傑作，集靈敏、準確、方便於一身的高科技產品。