

RADEX 與 DSC 於熱分析技術之原理探討及應用比較

近二十年來，隨著國內外的化學製程日新月異，發生失控反應事件的機率有增長的趨勢，藉由針對化學物質熱穩定性質所研發出的熱分析儀器，其實驗所得的數據與熱譜圖可進行物質各項熱、動力特性分析。在本研究中介紹 RADEX 與 DSC 的基本原理以及應用比較，希冀藉由短時間的實驗獲得物質的熱力學性質與動力學參數，再根據這些性質參數提供給工廠作為參考，以作為製程設計與安全評估考量的依據。

陳宇敬、王敬、葉展安、徐啟銘

一、前言

熱分析是提供改變溫度環境或保持一個特定溫度以觀察物質正被轉化性質的一種技術。此技術通常是探討影響物質於特殊環境和不同階段製程的微細構造、相轉變、電材和機械等性質。另外，根據國際熱分析協會 (The International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC) 定義：熱分析是一些物質特性的評估，而時間或溫度是評估的參數⁽¹⁾。

陳宇敬先生目前就讀於國立雲林科技大學環境與安全工程系。

王敬先生目前就讀於國立雲林科技大學環境與安全工程系。

葉展安先生目前就讀於國立雲林科技大學環境與安全工程系。

徐啟銘先生為美國密蘇里大學化學工程博士，現任國立雲林科技大學環境與安全工程研究所副教授。

根據定義而言，滿足以下性質者才能稱為熱分析：

1. 可量測物理特性。
2. 量測物質的物理特性必須直接或間接藉著溫度反應而呈現。
3. 溫度是製程量測中所應控制⁽²⁾。

如果以上三者任一個不能滿足即不能被稱為熱分析。

基本上，用於熱分析的卡計有微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimeter, DSC)、微差熱分析儀 (differential thermal analyzer, DTA)、熱重量分析儀 (thermogravimetric analyzer, TGA) 和微熱重量分析儀 (derivative thermogravimeter, DTG)。這些卡計是用以觀察物質能量變化、溫度改變和重量改變的技術工具。表 1 顯示常見熱分析儀器其理論與量測模式。

在熱分析技術中，有不同的熱動力學參數可作為評估與應用的依據，RADEX 和 DSC 系統能藉

表 1.
常見熱分析儀器之理論與量測模式⁽³⁾。

T_s = 樣品的溫度 (K)
 T_r = 參考品之溫度 (K)
 ΔT = 樣品和參考品間之溫差 (K)
 M_s = 樣品的重量 (mg)
 M_r = 參考品之重量 (mg)
 ΔM = 樣品和參考品間之重量 (mg)

物理性質	測量模式	熱分析理論
溫度	1. 昇溫曲線判斷 2. 冷卻曲線判斷 3. 微差熱分析儀	DTA ($T_s - T_r$) = ΔT
焓	微差掃描熱卡計 (補償式 DSC 和熱流式 DSC)	DSC dH/dt
溫度和焓	結合微差掃描熱卡計和微差熱分析儀 且能測量壓力	RADEX dH/dt & ΔT
重量	熱重量分析儀 (重量差為重量變化)	TGA、DTG ($M_s - M_r$) ΔM & dM/dt

由這些參數描述動力昇溫掃描環境下，物質之基本行為模式。熱分析系統能藉著實驗數據引導作定性與定量分析，例如熱譜圖中反應物波峰之面積。在實驗室中藉著積分熱譜圖中波峰之面積，能獲得反應物之熱量、熱變化、聚合反應的放熱現象和不同物質之熔解熱。以下針對常用的熱分析儀器 DSC 與新型態 RADEX 系統作一原理與應用說明。

二、儀器簡介

RADEX 為一新型的熱分析儀，於 1985 年發展完成，它曾被用來研究一種爆炸性的燃料 Berlinerblau，但其最主要的研究目標在於建立一可結合更新研究技術的分析系統，即結合微差掃描熱卡計及微差熱分析儀之特點，其目的為取代早期 (1960 年) 舊式的 Geigy-Kner 系統，並且加入恆溫分析功能。另外，RADEX 系統同時可以連接六個實驗爐體進行不同的物質實驗，俾能節省許多實驗的時間。

RADEX 最早應用於 1985 年 11 月 1 日在歐洲所發生的 Sandoz 事件。此事件的經過為：沿著荷蘭及德國潺流的萊茵河 (Rhine) 因為上游染料工廠發生大火，導致染料燃燒，大量有毒物質流入河內，造成大多數存在於河內的魚類死亡。RADEX 即是分析此次事件染料的特性以及危害物質其基本物化特性之熱分析儀器。

RADEX 最主要功用為量測熱流率 (heat flow)。在加熱爐體 (jacket) 與實驗器皿 (test cell) 間，有一段空氣間隔，於實驗時分別量測加熱爐體

與實驗器皿溫度，此時會有一溫度差，這溫度差會與熱流率成比例關係 (熱流率的改變大多數相對於空氣的溫度變化，亦即熱流率為溫度函數)。

RADEX 的實驗原理與 DTA 及 DSC 相仿，不過它只有一個加熱裝置容納一個實驗器皿，所以在作參考物質校正 (reference calibration) 時，必須先經過一個精準的校正實驗作為基準線 (baseline)，然後才能進行實驗，並不像 DSC 實驗，可同時進行

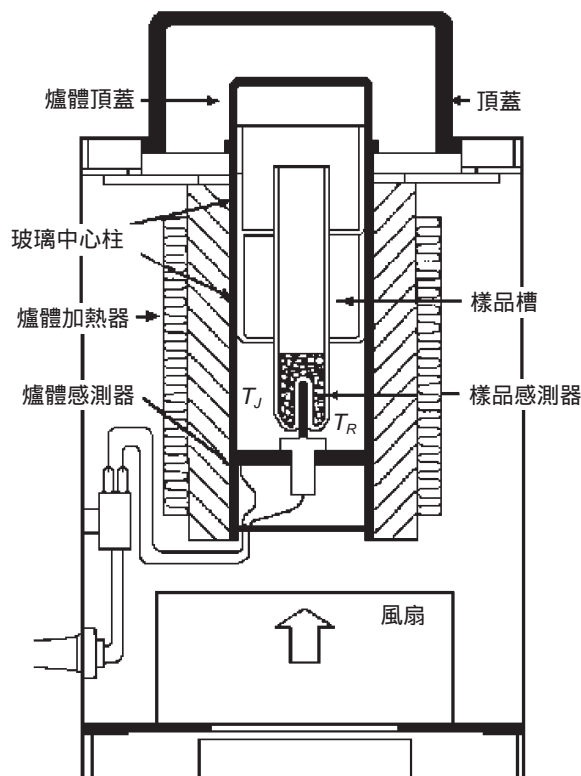


圖 1. RADEX 結構圖⁽⁴⁾。

參考物質 (reference) 及實驗樣品 (sample) 的實驗⁽⁵⁾。

DSC 為將樣品及參考物質分別置放不同實驗器皿，但是為同一加熱爐體中，以定溫速率下加熱或冷卻，或以恆溫方式進行加熱，測定其熱焓量變化，連續地以「能量」差函數形式記錄下來。當樣品發生熔融、蒸發、結晶、相轉變等物理現象或化學變化時，熱分析圖譜中將會出現吸熱或放熱帶，進而可推測樣品的基本熱性質。

DSC 設備主要是由兩個獨立白金材質加熱爐 (furnace) 組成，將樣品與參考物分別置於此兩加熱爐內，並且在爐體下方分別都有獨立加熱絲和感應器，在實驗過程中記錄試驗樣品與參考物保持溫度相同所需之電能差，此能量差將與樣品所吸收或釋出的反應熱相等 (參見圖 2)⁽²⁾。

DSC 是將樣品與參考品間的溫度差信號經過差熱放大器放大後，送至功率補償單元，自動改變試樣與參考物下方之加熱功率比，使得試樣雖有吸、放熱現象，但功率得到即時補償，讓試樣與參考物間之溫度差始終保持近似零，最後將補償功率與實驗時間記錄下來即可獲得 DSC 熱譜圖，故其量測熱焓量變化的方式是屬於直接式 (參見圖 3)⁽²⁾⁽⁶⁾。

三、原理探討

RADEX 與 DSC 的基本原理為根據 Borchardt 和 Daniels 理論所發展而得。Borchardt 和 Daniels

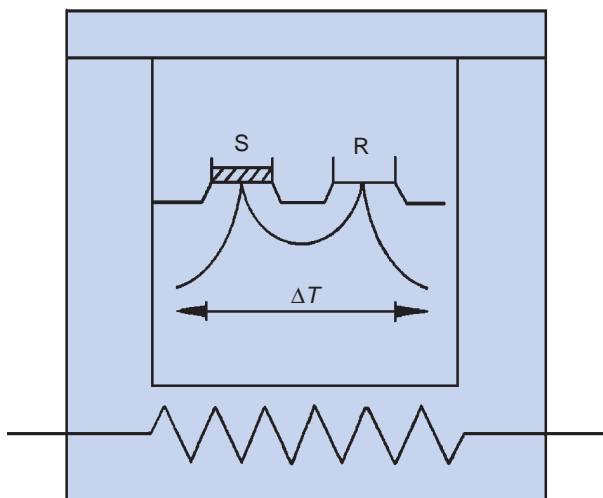


圖 2. DSC 基本構造圖；S：樣品，R：參考品⁽²⁾。

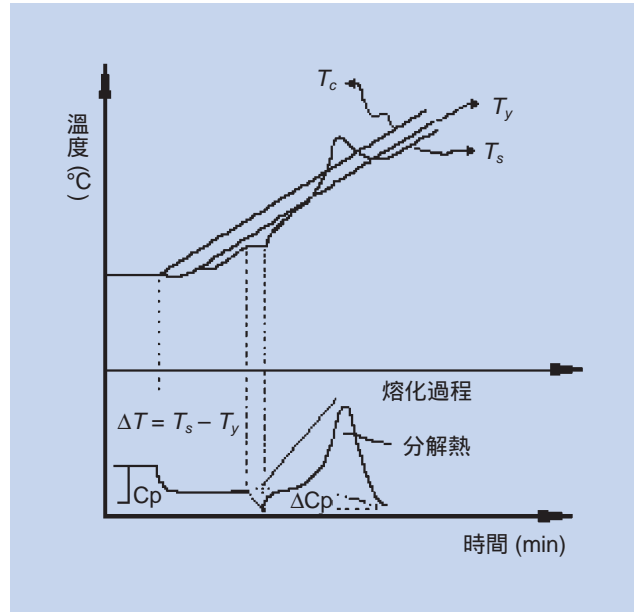


圖 3. DSC 掃描熱譜圖及 $\Delta T (T_{\text{sample}} - T_{\text{reference}})$ 顯示圖⁽³⁾。

的動力模式乃藉由單一 DSC 掃描熱譜圖計算推估活化能 (E_a)、頻率因子 (Z)、反應熱 (ΔH)、反應級數 (n) 與反應速率常數 (k)。因此在工業中這是最普遍的方法去推估 DSC 的動力參數，並內建於 DSC 的動力計算模式。此模式假設如下：

1. 反應屬於 n 階反應。
2. 單一溫度的反應速率能由阿瑞尼方程式 (Arrhenius equation) 描述⁽⁷⁾。

假設此模式是 n 階反應，則遵守之速率方程式可得：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

這模式也假設單一溫度的反應速率常數 $k(T)$ 依阿瑞尼士方程式描述：

$$k(T) = Ze^{-E_a/RT} \quad (2)$$

將方程式 (2) 取對數可得

$$\ln k(T) = \ln Z - E_a/RT \quad (3)$$

如果遵守阿瑞尼士方程式，則 $\ln k(T)$ 對 $1/T$ 應為一直線。活化能和指數前函數能夠從斜率和截

距中求得。將 (2) 式代入 (1) 式可得：

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ze^{-E_a/RT}(1-\alpha)^n \quad (4)$$

取對數：

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln Z - \frac{E_a}{RT} + n \ln(1-\alpha) \quad (5)$$

方程式 (5) 可從 $z = a + bx + cy$ 解釋複雜的線性關係，除此之外，基本的參數 (da/dt 與 α) 能由 DSC 實驗中加以估計，例如從圖 4 中之例子。

DSC 之應用

$$\alpha = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \quad (6)$$

和
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{dH}{dt}}{\Delta H_0} \quad (7)$$

基本上，DSC 的原理來自熱力學第一和第二定律。

熱力學的第一定律是能量守恆定律：

$$\Delta U = Q - W \quad (8)$$

通常，在實驗期間熱分析卡計假設質量和壓力不會改變，因此內能變化 U 也能寫成：

$$U = U(T, V) \quad (9)$$

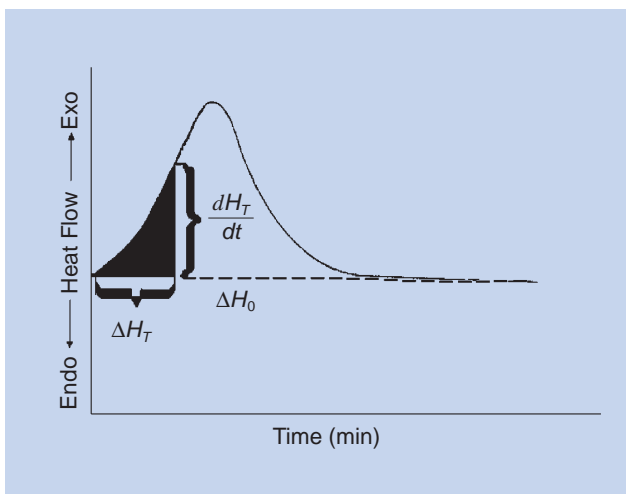


圖 4. 對於動力模式推估參數方法。

$$\text{和 } \Delta U = Q - p\Delta V \quad (10)$$

但 ΔU 的數值相當於系統中作功的有效體積，並依狀態焓的定義而被取代。

$$H = U + pV \quad (11)$$

在定壓下，焓的變化為：

$$(dH)_p = dU + pdV \quad (12)$$

以及，由 Hess 定律，系統中的熱量變化相當於物質焓的改變。

$$(\Delta H)_p = Q \quad (13)$$

而樣品在定壓下的比熱， C_p ，可以被寫成：

$$C_p = \left(\frac{dH}{dt} \right)_p \quad (14)$$

$$\text{或 } H_T = H_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (15)$$

從 DSC 量測的 C_p 有它的特性應用，如下述：

1. 瞭解物質未知的特性，包含混合或溶解狀態的物質。
2. 可與文獻值比對並應用於製程產業上⁽⁸⁾。
3. 由 C_p 計算焓與實驗性的數值，並且使用絕熱熱卡計，如加速熱卡計 (accelerating rate calorimeter, ARC) 或緊急排放安全處理儀 (vent sizing package2, VSP2) 設計一緊急洩放系統⁽⁹⁾。
4. 計算熱慣性， Φ (phi) 當物質為不可壓縮的固態或液態，其假設 $C_p = C_v$ ，而能夠被利用⁽¹⁰⁾。

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{m_s C_{v,s} + m_c C_{v,c}}{m_s C_{v,s}} \quad (16) \\ &= \frac{m_s C_{p,s} + m_c C_{p,c}}{m_s C_{p,s}} \end{aligned}$$

5. 計算不可回復溫度的時間 ($\theta_{T_{NR}}$, s)⁽¹¹⁾：

$$\theta_{T_{NR}} = \frac{MC_v}{Ua} = \frac{MC_p}{Ua} \quad (17)$$

明顯地，熱力學第二定律相當可逆製程熵的變

化。熵的定義為⁽¹²⁾：

$$dS = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (18)$$

$$\text{或 } \Delta S = \int \frac{Q_{rev}}{T} \quad (19)$$

在穩定狀態下每個可逆或不可逆變化的系統，遵守 $dS \geq 0$ ，並且 S 可以被測量：

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (20)$$

或大體來說

$$S_r = S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (21)$$

因此，下述關係式：

$$dU = TdS - pdV \quad (22)$$

在這關係中，功和熱量被一個狀態方程式取代。兩個狀態方程式被定義為：

$$A = U - TS \quad (23)$$

$$\text{且 } G = H - TS \quad (24)$$

在熱分析中， T 與 p 為實際的參數，意指從由狀態 1 至 2 的轉換過程，這狀態為 $G_1 = G_2$ 。以 G 、 H 和 S 中之關係來解釋圖 3 為代表的 DSC 中曲線非常有用。

樣品的熱流值 \dot{Q} ，單位以 mW 來表示，來自爐內壁 c 以及參考品 r 。下述式子包含⁽²⁾：

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= \dot{Q}_{cs} + \dot{Q}_{rs} \\ &= K_{cs}(T_c - T_s) + K_{rs}(T_r - T_s) \end{aligned} \quad (25)$$

熱流是利用加熱樣品獲得 \dot{q} 至熱反應或轉換的過程：

$$\dot{Q}_s = C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} \quad (26)$$

在這個式子， C_s 為樣品與樣品坩堝比熱，由式 (25) 與 (26) 可得：

$$\begin{aligned} \dot{Q}_s &= C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} \\ &= K_{cs}(T_c - T_s) + K_{rs}(T_r - T_s) \end{aligned} \quad (27)$$

一個相似的關係式可以獲得熱流 \dot{Q} 至參考品 r ：

$$\begin{aligned} \dot{Q}_r &= C_r \frac{dT_r}{dt} \\ &= K_{cr}(T_c - T_r) + K_{rs}(T_r - T_s) \end{aligned} \quad (28)$$

假使參考品為惰性物質，則把 \dot{q} 視為不存在，此時的近似值成為 $K_{cs} = K_{cr} = K'$ 。將式 (27) 與 (28) 相加得：

$$\begin{aligned} \dot{Q}_s - \dot{Q}_r &= C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} - C_r \frac{dT_r}{dt} \\ &= K'(T_c - T_s) - K'(T_c - T_r) + 2K_{rs}(T_r - T_s) \end{aligned} \quad (29)$$

並且

$$\begin{aligned} C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} - C_r \frac{dT_r}{dt} \\ = (K' + 2K_{rs})(T_r - T_s) \end{aligned} \quad (30)$$

使用

$$T_s = T_r - (T_s - T_r) \quad (31)$$

並且

$$K' + 2K_{rs} = K \quad (32)$$

變成

$$\begin{aligned} (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} - C_r \frac{d(T_r - T_s)}{dt} + \dot{q} \\ = K(T_r - T_s) \end{aligned} \quad (33)$$

或

$$\begin{aligned} T_r - T_s &= \Delta T \\ &= \frac{(C_s - C_r)dT_r}{K} - \frac{C_s d(\Delta T)}{K} + \frac{\dot{q}}{K} \end{aligned} \quad (34)$$

由式 (34) 歸納出三個關係式：

- (1) $[(C_s - C_r)/K] (dT_r/dt)$ 為當開始量測時，由樣品和參考品間之比熱不同使基準線上昇。
- (2) $C_s \cdot d(\Delta T)/K \cdot dt = d(\Delta T)/dt$ 為 DSC 曲線在轉換的過程期間為不等於零中之斜率， (C_s/K) 也被稱

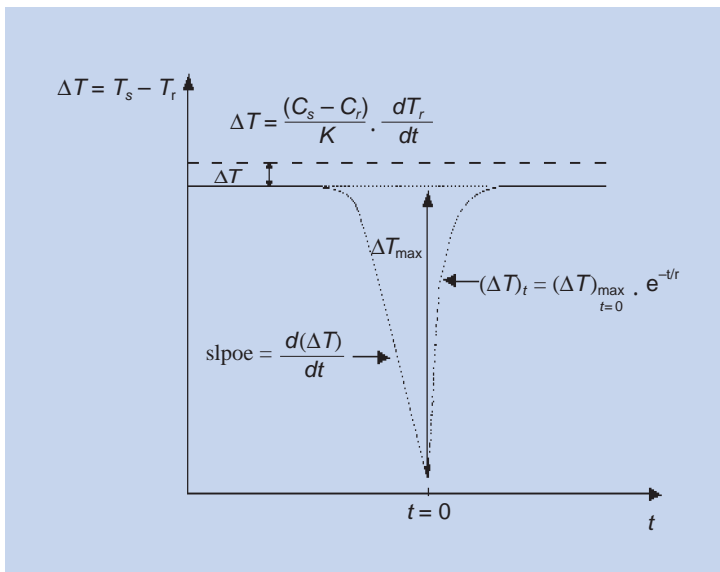


圖 5. DSC 熱流率理論圖⁽²⁾。

為時間常數，。

(3) $\frac{\dot{q}}{K}$ = 反應或轉換與熱流有關。

當這反應是完整的且 \dot{q} 值為零時，隨著反應的變化其溫度差對時間的關係可以下式表示：

$$(\Delta T)_t = (\Delta T)_{\max} \cdot e^{-t/\tau} \quad (35)$$

從式 (35) 及 ΔT 與 K 值的反比關係可知，當 K 值越小設備讀取熱流的雜訊越大；反之，當 K 值越大設備讀取熱流的雜訊越小，此現象可由圖 5 呈現出來。圖 5 中，結合式 (34) 與 (35) 之原理，可看出物質於反應過程中會因為熱流的產生，造成吸、放熱曲線的形成。

四、應用比較

RADEX 可以掃描溫度 (scanning temperature) 之範圍為 0 - 400 °C，超過此溫度範圍雖然仍可以讀取數據，但其參考價值與感測之靈敏度就值得懷疑，RADEX 的靈敏度最大可達到 5 mW，DSC 的靈敏度最大可達到 10 μ W。

在熱分析中，最主要探討之動力參數為反應階數、物質之活化能、速率常數以及反應之頻率因子。利用 RADEX 與 DSC 系統，可以求得反應之

活化能、速率常數以及起始吸放熱溫度 (onset temperature, T_0)，再利用阿瑞尼士方程式計算出頻率因子，最後即可求得反應速率。另外，RADEX 與 DSC 系統也可求得物質本身之比熱值 (specific heat, C_p , J/g)，對於探討未知物質之性質有很大的幫助。

RADEX 比起 DSC 有一個特別的優點，就是可以讀取壓力值。RADEX 的玻璃實驗器皿可以耐壓到 20 - 50 bar，但是，RADEX 另有 100 bar 及 200 bar 的高壓坩堝，所以利用 RADEX 進行實驗時，可以得到實驗器皿內的壓力現值，最大耐壓範圍為 1,050 - 1,500 psi，這是 DSC 及 DTA 所不能做到，也是 RADEX 的優點之一。

DSC 顯然是現在最普遍的熱分析技術，主要有兩種型式：熱流式 DSC 以及功率補償式 DSC。而 RADEX 為新型態的熱分析系統，此兩種型式的熱分析技術，其用途及原理大致相同，以下為一般常見的用途。

1. 熱危害分析

熱危害分析主要針對各項物質於作業場所或是儲存容器內其安全性之探討。若以異丙苯過氧化氫 (cumene hydroperoxide, CHP) 舉例說明，當已知實驗條件：CHP 重量 5.100 mg，濃度為 80%，掃描速率為 4 °C/min，並利用 Mettler 公司的 DSC25 儀器做一恆溫掃描，掃描溫度範圍為 30 - 300 °C，可得一熱譜圖，如圖 6 所示。或利用 SYSTAG 公司的 RADEX 系統，針對同樣的實驗條件進行實驗掃描，也可得一熱譜圖，如圖 7 所示。這兩張圖形均以 CHP 80% 為樣品，分別以 RADEX 與 DSC 作昇溫掃描所作熱譜圖。

在圖中反應焓為 1,366.4 J/g，且峰之最大值為 184.4 °C 時，功率為 5.1 W/g。利用 RADEX 或 DSC 簡單的進行熱量掃描後，即可得知大多數物質其擁有的放熱量為多少，接著可利用絕熱卡計 (如 ARC 或 VSP2 等) 或是其它熱卡計進行更深入的物質物化特性探討⁽¹³⁾。

另外，針對 RADEX 與 DSC 系統進行活性化學物質之催化現象探討，主要可分為幾個部份⁽¹⁴⁾：

(1) 利用一件有兩相似反應 (一階初始反應及自催化

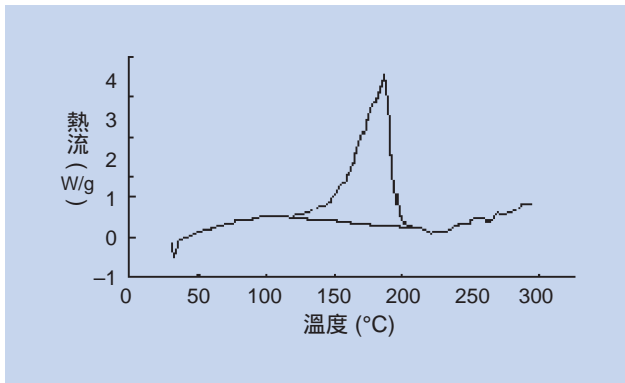


圖 6. DSC 於 CHP 80% 之熱譜圖。

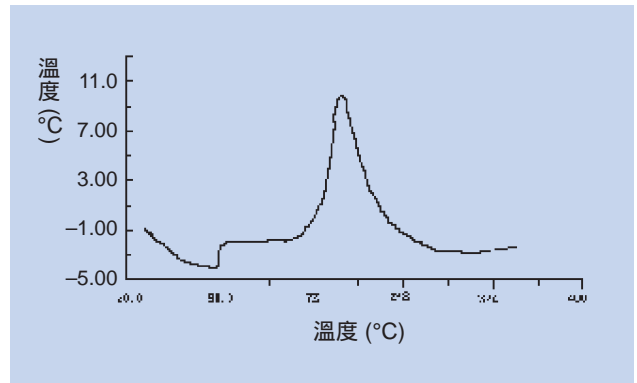


圖 7. RADEX 於 CHP 80% 之熱譜圖。

反應) 的動力模式, 具有不同活化能情況下說明。在一定溫度範圍 (室溫至 400 °C) 時, 可以觀察到一些化學行為變化。

- (2) 自催化反應其反應階數與恆溫熱譜圖形有關係。
- (3) 提高化學反應溫度, 分解小部份觸媒的結果, 對於後續降低物質的熱穩定性有重要意義⁽¹⁴⁾。
- (4) 探討化學物質在動力學上意義。利用阿瑞尼士方程式以及縱軸為 $1/k$ 與橫軸為溫度之圖形求得活化能。
- (5) 恆溫或是常溫狀態下, 物質在化工廠儲存或是加工程序上因外在或是自發產生能量 (大多為熱能), 所造成之安全與危害問題, 可利用 RADEX 或 DSC 實驗所得數據加以探討。

2. 結晶度量測⁽¹⁾

DSC 是一種可直接定量測出結晶度之方法, 因吸熱峰面積等於熔融熱 (heat of fusion, ΔH_f , 單位: cal/g), 而熔融熱大小又假設正比於結晶度的大小, 因此 100% 理論結晶度 (% crystallinity = $\Delta H_f / \Delta H_f \times 100\%$) 即是理論熔融熱 ΔH_f 與實際量測所得之真實熔融熱 ΔH_f 之比值。除了可偵測結晶度外, RADEX 與 DSC 也可以模擬各種冷卻條件來觀察不同結晶相對冷卻速率的影響, 以達控制結晶相的目的。

3. 玻璃轉化點 (T_g) 的量測^(1,2)

DSC 也可以量測玻璃轉化點 (glass transition

temperature, T_g)。

T_g 在 DSC 的測量中將會呈現一溫度區間, 而 T_g 點的定義迥異, 有人用溫度區間的中點 (mid-point), 有人卻指溫度區間的起始 (onset) 點。一般影響 T_g 值的因素有:

- (1) 當側鏈基的分子量增加太大, 反而會阻礙運動, 造成 T_g 點上昇。
- (2) 極性基的高分子其 T_g 點較高, 極性基越強, T_g 值越高。
- (3) 添加可塑劑會降低分子間之引力, 使得分子運動容易, T_g 點降低。
- (4) 橡膠會因加硫後形成架橋作用, 並因極性基硫 (S) 的導入而提升 T_g 點。

4. 熟固性材料熟化度的量測

熟化反應在熱譜圖中將會呈現一放熱峰, 而放熱峰的面積即指熟化熱 (heat of curing), 放熱峰的峰點溫度即是熟化反應速率最高的溫度點。熟化度的計算, 簡單的說就是樣品熟化熱與完全生料 (complete green material) 熟化熱的比值。

5. 燃料方面的應用

熱分析技術在研究油頁岩方面有其特殊意義, 於其所掃描出的熱譜圖中, 吸熱峰相當於油頁母岩的熱分解。在此峰下的面積及反應焓的數值與頁岩中母質的含量成正比, 故由吸熱峰的面積可測定頁岩的產油率, 一般 RADEX 與 DSC 在這方面的準確率可達到 ± 8 L/ton。

6. 藥物方面的應用

熱分析技術在這個領域曾經作出無數重要的研究與探討，例如：熔點、以熔點測定純度、多晶現象、水分測定、藥品 - 賦形劑的互作用、測定無機物、對氣候的穩定性以及在架上的壽命。利用 RADEX 與 DSC 可以定性及定量的測定用於治療胃及十二指腸潰瘍、胃炎及礦物質缺乏症的藥物製品中的有效成份。其他應用與物化特性分析如表 2。

五、RADEX 與 DSC 比較

經由前幾節介紹 RADEX 與 DSC 系統，本文中針對兩種儀器原理進行比較，希望能瞭解儀器之基礎原理，以便更瞭解熱分析的應用。經由比較可知待測物質在各別儀器所需條件及各別儀器量測的情形，於量測時可依各儀器量測範圍而進行選擇，

表 2. RADEX 與 DSC 之應用範圍與相關資訊⁽¹⁵⁾。

現象和資訊	RADEX	DSC
比熱		
焓的改變、熱變化、結晶		
溶化、部份溶化、部份面積量測		
物質結晶的純淨度		
蒸發、昇華、脫附、蒸發		
固相與固相之間變化、多態性		
玻璃轉化、軟化		
熱分解、高溫分解退極化、熱穩定		
合成分析		
氧化分解、氧化穩定		
化學反應、聚合作用		
反應動力學工程		
線性膨脹係數		NA
壓力傳遞量測		NA

：完全應用。 ：部分應用。 NA：無法應用。

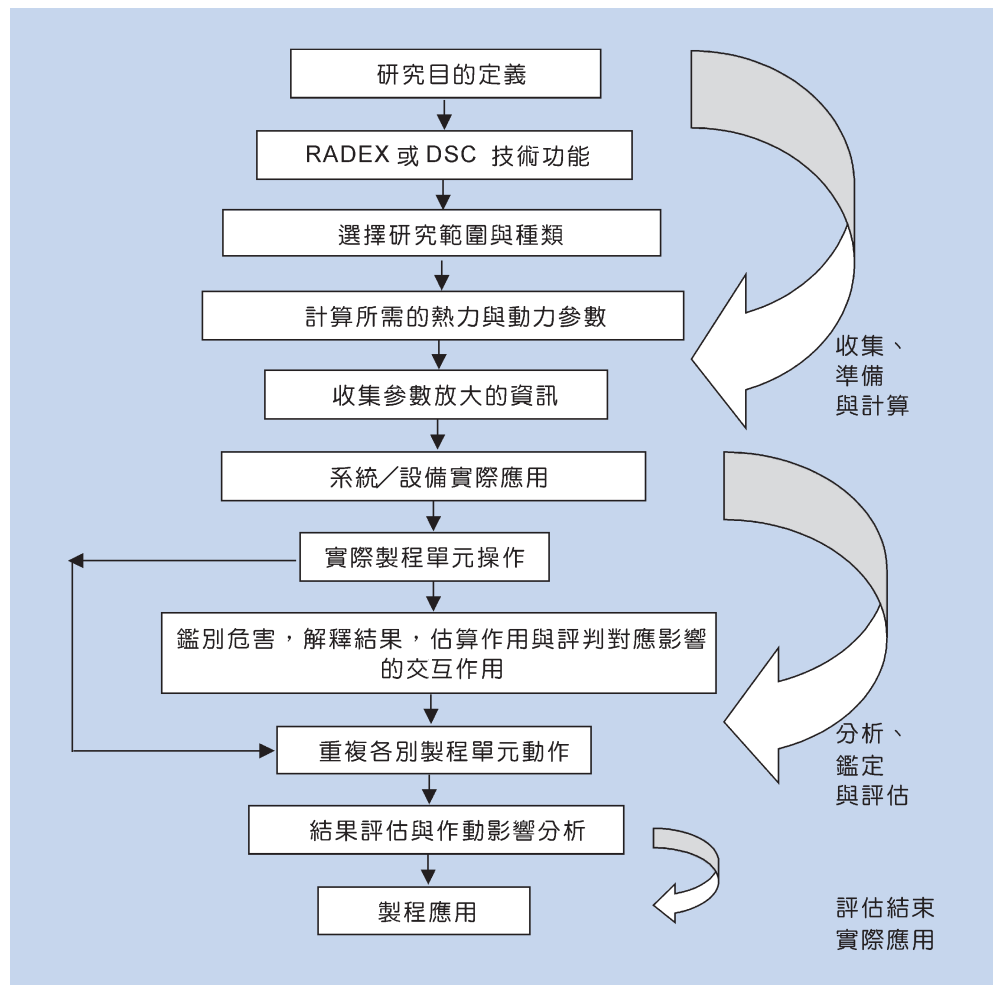


圖 8. 熱分析於製程評估與設計之應用流程⁽¹⁷⁾。

熱卡計名稱	RADEX	微差掃描熱卡計 (DSC)
原理	原理與 DTA 及 DSC 相仿，不過它只有一個加熱裝置容納一個實驗器皿，所以在作參考物質校正時，必須先經過一個精準的校正實驗作為基準線，然後才能進行實驗。	在恆溫狀態下，量測物質反應所產生之熱量變化。 在加溫掃描下，連續量測物質因受熱熔解聚合或分解產生之熱量變化。
溫度範圍	0 - 400 °C	-170 - 750 °C
溫度穩定性	0.05 °C/min	0.1 °C/24 hr
溫度零敏度	0.5 - 5 mW	10 μ W
溫度掃描	是	是
測量時間	在數小時內即能完成最多六組實驗	在數小時內即能完成一組實驗
樣品種類	固體、液體	固體、液體
測試罐材質	玻璃器皿 100 ml、 高壓坩鍋 100 ml	鋁盤 0.2 mL、銅、0.4 mL、 不 鋼 0.4 mL、高壓坩鍋 0.4 mL
校正品材質	銻、鉛、銅	銻、鉛、銅
備註	1. 與 DSC、DTA 相仿。 2. 能夠測量壓力。 3. 一次最多可同時測量六組。	1. 能做昇溫及恆溫掃描。 2. 只能一次測量一種樣品。 3. 無法中途加料。 4. 無法測量反應過程的壓力。 5. 實驗數據可提供給工廠製程做參考。

表 3.
RADEX 與 DSC 之基本
操作原理比較。

熱卡計名稱	RADEX	微差掃描熱卡計 (DSC)
優點	1. 具較高掃描速率且可長時間操作。 2. 由於較大的試樣尺寸可得較高的靈敏度。 3. 可測混合物或非勻相的物質。 4. 實驗成本較為低廉。 5. 可測得昇溫過程之壓力及氣體流動情形。 6. 用途廣泛測試的範圍不只侷限於測量物質之熱分解或聚合反應，亦可用於氧化及催化等反應之測試。 7. 爐體較小，控溫較容易。	1. 可做恆溫昇溫測試。 2. 可以少量的樣品來測試熱變化。 3. 實驗時間短，僅需數小時的時間即可完成。 4. 可做火災之危害模擬。 5. 體積小、操作簡單。 6. 不需時常校正。 7. 低溫操作溫度可低至 -170 °C。 8. 單一掃描實驗可估計分解或反應熱複雜掃描可決定反應動力。
缺點	1. 應用尚未普及文獻上較不常見。 2. 校正工作較為複雜。 3. 若試樣品為高揮發度液體，不適合進行開放性測試。	1. 一次只能量測一種樣品。 2. 恆溫下由於測試量微小，只能偵測放熱值較大的物質。 3. 無法測樣品反應之壓力變化。 因為測試量微小，所以偵測的型態為固體及液體，無法從事氣態分析。

表 4.
RADEX 與 DSC 之優缺點比較。

如 RADEX 的掃描範圍為 0 - 400 °C、DSC 的掃描範圍為 -170 - 750 °C。在此將其較完整的原理比較歸納如表 3 所示。

經由表 3，可以詳盡的瞭解 RADEX 與 DSC 之基本操作原理，在操作儀器之時，能夠清楚得知 RADEX 與 DSC 不同所在。

藉由比較儀器之優缺點，可在量測物質上依待測物的性質進行選擇，如此可減低其誤差。而 RADEX 與 DSC 儀器之優缺點比較如表 4 所示。

六、結論

隨著產業技術提昇，製程越來越多物質被積極開發到化工相關產業上，因此一些熱分析儀器如 RADEX 與 DSC 等將被運用至越來越大的範圍，同時熟悉與探究熱分析運用在任何特定區域的影響非常重要，圖 8 為熱分析技術(如 RADEX 與 DSC)實際的運用流程圖，計算熱、動力參數並放至實際製程上，相關方法理論 Geigy 與 Moor 等人曾提出⁽¹⁶⁾，因此藉由熱分析的儀器與技術，可讓更多工廠與業界瞭解物質的基本熱性質，進一步應用於製程的設計與安全評估。

致謝

本文承蒙雲林科技大學環境與安全工程所研究生彭登志先生熱心指導及校正，特此感謝。

參考文獻

1. W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3rd ed., New York : Academic Press, 1 (1989).
2. G. van der Plaats, *The Practice of Thermal Analysis*, Mettler Toledo, November, 3 (1992).
3. J. W. Dodd, *Thermal Methods*, London, 3 (1987).
4. *Radex-solo A New System for Low Cost Thermal Hazards Screening*, Company Report, Systag, Switzerland, (1996).
5. C. M. Shu, D. J. Peng, and Y. J. Yang, *Applications of DSC and RADEX on Thermal Hazard Analysis-Examples on Hydroperoxides*, Process Safety Laboratory, Department of Environmental and Safety Engineering, National Yunlin University of Science and Technology, Touliu, Taiwan, R.O.C. (2000).
6. K. Vogel and G. Widmann, *Journal of Thermal Analysis*, **35**, 329 (1989).
7. W. Jang, *A Review of DSC Kinetic Methods*, Du Pont Report (Undated).
8. R. F. Speyer, *ISBN 0-8247-8963-6*, 1st ed., Marcel Dekker, USA, 2 (1994).
9. D. I. Townsend, and J. C. Tou, *Thermochimica Acta*, 2 (1980).
10. S. J. Empere, R. Nomen, R. Serra, and P. Cardillo, *J. Loss Prev. Process Ind.*, **10** (1), 55 (1997).
11. J. C. Leung, *Three Day Seminar*, 10-12 May, 30 (1995).
12. M. J. Moran and H. N. Shapiro, *ISBN 0-471-07681-3*, 3rd ed., 35 (1996).
13. S. M. Rowe and K. V. Middle, *Advances in Adiabatic Dewar Calorimetry*, The Annual EDUG Meeting Papers, 21-25 June, (1999).
14. S. Chervin and G. T. Bodman, Phenomenon of Autocatalysis in Decomposition of Energetic Chemicals, *The Annual EDUG Meeting Papers*, 21-25 June, (1999).
15. Mettler Star Seminar Report, *Mettler-Toledo Pac Rim AG-Taiwan Branch*, October (1997).
16. S. T. Moor, *Selecting Hazard Identification Techniques to Ensure Completeness*, British Nuclear Energy Society, UK, 172 (1994).
17. NFPA 49, *Code for Hazardous Chemical Data*, National Fire Protection Association, Quincy, Massachusetts, USA, 145 (1993).