

文章编号:1674-2869(2011)04-0030-05

氧化铁红标准色卡的制备及其测色方法的建立

王继科¹, 刘青花², 陈金芳^{3*}

(1. 武汉工程大学科技处, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074;

3. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:为了研究氧化铁红颜料的标准色卡, 配制出不同颜色的氧化铁红的标准样, 借助于配色原理配制出从深紫到黄 20 种不同红色的氧化铁红颜料; 制作了氧化铁红色卡, 以供氧化铁红测色时比照; 另外, 建立了一种测色方法, 即用氧化铁红色卡作为参照物, 将待测样品放在色卡中间的空白处, 利用扫描仪进行扫描, 用 Photoshop 对扫描的色卡的色块区进行去斑等处理, 而后用拾色器对氧化铁红的样品进行了测色. 大量的实验数据表明该测色方法的重现性和稳定性较好.

关键词:氧化铁红; 色卡; 制备

中图分类号: TQ622.1⁺5

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.0084

0 引言

在世界范围内, 氧化铁红颜料是重要的无机红色颜料, 其产销量仅次于钛白, 是第二大无机颜料^[1]; 由于它无毒, 生产成本低, 色谱广, 遮盖力、着色力、耐光性、耐热性、耐碱性、耐稀酸性和耐腐蚀气体性能等都很好, 因此被广泛地应用于建筑材料、涂料、塑料、橡胶、陶瓷、玻璃、造纸、油墨、美术颜料、医药、化妆品等行业^[2-4].

氧化铁红是重要的无机彩色颜料^[5]. 颜色是氧化铁红的重要技术指标之一, 也是其最富有特征的性质^[6]. 颜色是人眼受到一定波长和强度的辐射能的刺激所引起的一种神经上的感觉, 物体的颜色是由于照射到物体上的光波被反射出来, 作用到眼部视神经的结果, 这是光产生颜色的外因; 但是反射光的性能与物体的本质有关, 这是颜色产生的内因, 氧化铁红与自然界的其他物质一样产生颜色的根本原因在于氧化铁的分子结构上有一发色团, 铁红发红色的基团 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe} \cdot \text{FeO}_3$ ^[7]. 虽然颜色与氧化铁的化学组成紧密相关, 但化学组分相同, 晶体结构不一定相同; 并且颗粒大小、粒度分布、杂质含量等等方面的差异都会造成颜色上的差异^[6].

国内颜料色光的检测大多使用目测法, 规定在相同条件下将颜料分散至展色剂中, 在日光下

或标准光源下与标准样品进行平行比较, 色光差异的评级分为: 近似、微、稍、较等 4 级. 在国际上颜料色光的测定无论是在实验设备、光源条件、观测环境和观测者的比色条件都做了比较严格的规定^[8]. 在正常情况下肉眼观察虽然敏锐, 而且分辨率比较高, 但对于不同色调饱和度的细微观测往往无能为力, 而且目测法对色调或明度的比较结果只能作文字评述, 很难准确评判, 作为数据保存则更为困难.

国际上普遍采用的一种颜色标定方法是 CIE (国际照明委员会) 标准色度学系统, 该方法是以视觉生理为基础, 能较为精确确定颜色, 可使结果数字化, 叙述更加准确, 重复性好, 便于作为资料保存. 这与目测法比较, 可信度大大提高. 仪器测量^[9-10]包括: **a.** 光谱光度测色法, 即用光谱光度计对样品进行光谱光度测量, 测得光源的相对光谱功率分布或物体的光谱反射因数(或光谱透射比), 由此获得光源或物体色的三刺激值和色品坐标. **b.** 刺激值直读测色法, 即用光电积分式测色仪器, 以相对色度学原理进行颜色测色. 测色仪器的探测器利用三片或四片滤光片来模拟 CIE 标准观察者. 光电积分式测色仪器包括光电色度计和色差计等.

随着计算机技术及其外部设备的快速发展, 采用计算机进行颜色再现的技术已经是非常成熟

收稿日期: 2011-01-20

作者简介: 王继科(1962-), 男, 湖北麻城人, 工程师. 研究方向: 化工医药和新能源.

* 通信联系人: 陈金芳, 教授, 硕士研究生导师. 研究方向: 化学工艺.

了^[11-12]. 在传统生产中计算机测色技术的应用,大致可以分为2类,一类是借助专用颜色测量仪器的测色配色,计算机测色配色技术是指借助高精度的颜色测量仪器进行色样反射光谱测量,提供原始数据,利用计算机软件进行颜色评价和配方计算. 另一类是借助非专用颜色测量仪器的测色配色,借助非专用颜色测量仪器的测色配色可以通过多种途径进行取色,如采用扫描仪、数码相机等. 但采用这些取色配色方法时,有几个因素不容忽视. 第一,输入设备扫描仪或数码相机及显示器等的精度及采用分辨率对颜色的再现影响. 第二,这些设备所谓的取色,实际上是取一个实体的图像或者是集体色,并非单一均匀色,其受基质的表面光洁度即反射性能影响很大.

Photoshop 是 Adobe 公司开发的图像处理软件^[13-14],同时也是一个完整的色彩管理系统,在软件不断升级的过程中,色彩管理功能也有很大的改进. 当计算机处理颜色时,颜色可以被定义为许多不同的色彩模式. 在 Photoshop 中两种最常用的模式:RGB 和 CMYK 模式. RGB 是色光的彩色模式,R 代表红色,G 代表绿色,B 代表蓝色. 三种颜色每一种都有 256 个亮度水平级. 图象各部分的色彩均由 RGB 三个色彩通道上的数值决定. 当红(R)、绿(G)、蓝(B)三个值都为 0 时,合成黑色. 当三种颜色的值相等时,会得到灰或白,所以灰色和白色并不是没有彩色信息,而是三种色彩值相等. 当某种颜色中 RGB 中的其中一个值大于另外两个值时,图象便呈现该值对应的色彩. 如当 R、G、B 值分别为 100,100,150 时,则会合成出蓝色.

标定颜色前的制备标准色卡是很关键的. 制作色卡的标准样品^[15]应具备用于颜色测量反射标准的基本性质,包括:**a.** 稳定性,包括热色、湿色、光色稳定性等;**b.** 均匀性,包括其反光均匀性及表面平整性;**c.** 耐久性,即易于保存、便于清洗及运输;**d.** 非荧光;**e.** 完全不透明性. 色卡样品的编号采用英文字母加数字的方法. r 表示红色;颜色的深浅用数字表示,由深至浅编为 1、2、3…….

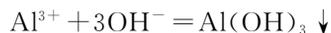
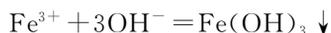
2 实验部分

2.1 仪器及原料

接触式温度计、箱式节能电阻炉、磁力搅拌器、电子天平(精度为万分之一克)、干燥箱(温度范围为 50~200 °C);扫描仪,装有 Photoshop 软件的电脑. 无水三氯化铝,金山区兴塔美兴化工厂生产;无水三氯化铁,上海精化科学研究所生产;氨水,开封东大化工有限公司试剂厂生产;碳酸氢

氨,天津市东丽区天大化学试剂厂生产;以上药品均为分析纯.

2.2 反应方程



2.3 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 的组成设计

表 1 $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 的组成设计

Table 1 The design of composition of $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$

反应物名称	产品编号						
	反应物用量/mL						
	A	B	C	D	E	F	G
FeCl ₃ 溶液(1.0 mol/L)	20	20	20	20	20	20	20
AlCl ₃ 溶液(0.007 mol/L)	0	0.42	2.1	4.2	5.0	6.3	8.4
产品中 Al 的质量分数	0	0.01	0.05	0.10	0.12	0.15	0.20

注:产品中 Al 的质量分数以 Al_2O_3 计.

2.4 氧化铁红颜料的制备

称取一定量的 FeCl_3 ,溶于去离子水配制成 1.0 mol/L 的溶液. 配制 1.0 mol/L 的氨水溶液(pH=11.7). 按照实验要求取出一定体积的氨水,将所需的碳酸氢铵溶解其中,调节到 pH 为 8~10 值,即得到碳酸氢铵-氢氧化铵沉淀剂溶液. 取 20 mL FeCl_3 溶液按配方比例加入 AlCl_3 溶液. 先将 150 mL 沉淀剂倒入到反应容器中,在 100~120 r/min 搅拌下,将 FeCl_3 和 AlCl_3 混合溶液滴加到沉淀剂溶液中,反应温度保持在 50~55 °C,控制反应最终的 pH 为 7~8,过滤,80 °C 干燥,煅烧研磨,即得氧化铁红颜料.

2.5 氧化铁红标样的配制

根据配色原理选用制备的氧化铁红产品 A、B、C、D、E、F、G、上海环球氧化铁厂生产的氧化铁红(130 #)和从硫铁矿烧渣中提取的氧化铁红,按一定的比例混合,充分研磨 10 小时,使颜色分布均匀,制备出一系列红色的氧化铁红,作为测色的作为标准物. 氧化铁红标样的配制方法为:**a.** 将从硫铁矿烧渣中提取的氧化铁红和上海环球氧化铁厂生产的氧化铁红(130 #)按一定的比例配制 r01~r08(见表 2);**b.** 用 A、B、C、D、E、F、G 氧化铁红与上海环球氧化铁厂生产的氧化铁红(130 #),按不同的比例配制 r09~r15(见表 3);**c.** 用 A、B、C、D、E、F、G 氧化铁红进行不同比例的配制 r16~r20(见表 4).

2.6 色卡的制作

2.6.1 制作色卡的步骤^[16] **a.** 选取规格为 240 mm×200 mm 不同厚度的纸板作为色板;**b.** 用打孔器在 240 mm×200 mm 均匀钻出 10×11(行×列)个直径为 6 mm 的小圆孔,小圆孔的正面用透明胶封口,作为色块区;**c.** 选取不同含水率的

氧化铁红颜料;**d.** 在圆孔中填入氧化铁红颜料,压平;**e.** 所填氧化铁红颜料层 $22\sim 19\text{ g/m}^2$ (每个小孔);**f.** 用另一张薄纸板 $240\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ 覆盖背面,冷表。

表 2 氧化铁红样品 r01~r08

Table 2 r01~r08 of sample of ferric oxide red

标准样品编号	$\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\%$	130# $\text{Fe}_2\text{O}_3^{**}/\%$
r01	100	0
r02	98	2
r03	94	6
r04	90	10
r05	88	12
r06	86	14
r07	80	20
r08	60	40

注: * 硫铁矿渣提取的; ** 上海环球氧化铁厂生产的。

表 3 氧化铁红样品 r09~r015

Table 3 r09~r015 of sample of ferric oxide red

标准样编号	产品号	质量分数*/%	质量分数**/%
r09	A	100	0
r10	A	50	
r11	A	0	100
r12	C	50	50
r13	C	100	0
r14	D	100	0
r15	E	100	0

注: * 用分析纯的 FeCl_3 和 AlCl_3 在碱性条件下合成; ** 上海环球氧化铁厂生产的 130# Fe_2O_3 。

表 4 氧化铁红样品 r16~r20

Table 4 r16~r20 of sample of ferric oxide red

标准样编号	颜料编号	质量分数/%	颜料编号	质量分数/%
r16	E	50	F	50
r17	F	100		
r18	F	67	G	33
r19	F	50	G	50
r20	G	100		

注: 用分析纯的 FeCl_3 和 AlCl_3 在碱性条件下合成的。

2.6.2 制作色卡的方法 **a.** 氧化铁红的含水率实验,即分别对不同含水率的氧化铁红进行了制卡实验;**b.** 色板厚度和材料的实验,即分别选用 1.5 mm、1.0 mm 的厚纸板,0.5 mm 的塑料板,0.2 mm 的纸板,0.1 mm 的纸板进行实验;**c.** 封塑用胶的实验,即分别选用保鲜膜封塑、用透明胶带、过塑膜进行实验;**d.** 过塑温度的实验,即用 145、130、120、110 $^\circ\text{C}$ 进行过塑实验。

2.7 颜色测量方法原理

笔者根据量值传递的原理,借助于计算机

Photoshop 软件技术和扫描仪等科学手段,建立氧化铁红的测试方法。本方法要求制作氧化铁红标准色卡,作为量值传递的标准物,用于实现准确一致的测量,保证量值传递的计量标准。

2.7.1 方法与原理 **a.** 三原色原理。任何颜色都可以用红(R)、绿(G)、蓝(B)三种颜色来表示。这三种颜色被称为三原色。如果三者中 R 占的比例大则颜色显红色;G 占的比例大则颜色显绿色;**b.** 占的比例大则颜色显蓝色。R 值的大小表示颜色的亮暗(色度),R 占的比例(R%)大小表示红色纯度(饱和度)的高低;**c.** 测色方法。将 20 个不同的氧化铁红样品颜色由深到浅排列在同一张色卡上,用扫描仪扫描(分辨率 3000 i)到电脑,在 Photoshop 里对色卡进行去斑,去蒙灰和划痕处理,用拾色器取同一色块不同位置的三原色 RGB 的数值,检验色块压制的均运性。对同一色块测值反复多次取平均值,作为该色块的 R、G、B。同一样品制成多张色卡,固定其中一色块作为 Photoshop 处理的标准,看前后两次测的得 R、G、B 是否接近,检验其稳定性。

2.7.2 Photoshop 测色步骤 用 Photoshop 处理氧化铁红色卡;**a.** 用 Photoshop 打开扫描图片;**b.** 利用工具栏里的圆形选框选取任意色块;**c.** 打开菜单选择/选取相似,重复操作至色块被全部选定;**d.** 打开菜单选滤镜/杂色/去斑,反复十次;**e.** 打开菜单选滤镜/杂色/蒙灰划痕,反复四次;**f.** 打开菜单选滤镜/杂色/中间值;**g.** 工具栏/颜色取样器,设置取样 5×5 平均值,对色块的不同方位进行取样读出 RGB 三原色的值。

3 结果与讨论

3.1 产品颜色与 AlCl_3 加入量的关系

随着 AlCl_3 加入量的变化,产品颜色发生明显的变化,见表 5。

表 5 产品颜色随 AlCl_3 加入量的变化Table 5 Variation of product color with addition of AlCl_3

产品编号	A	B	C	D	E	F	G
颜色	红棕→黄红→土黄色						

3.2 氧化铁红不同含水率及其特征

随着氧化铁红含水率的变化,所制色膜呈现不同的特征,见表 6。

3.3 色板厚度和材料的优、缺点

使用不同厚度的材料制备色板各有优劣,具体见表 7。

表6 氧化铁红含水率的实验表

Table 6 Characteristic with different water ratio of membrane of ferric oxide red

含水率	特征
>30.0%	太稀,铺展薄,无法压制,大量的水渗透纸板
-20%	易铺展,薄厚适中,但不易压制,有水渗透纸板,干后有裂缝
-10%	易铺展,易压制,有少量的水渗透进入纸板且干后有裂缝
-5%	易铺展,易压制,但有微量的水渗透进入纸板且干后有微小的裂缝
-2%	不易铺展,较易压制,色片的薄厚分布较为均匀,干后有微小的裂缝
<1%	由于氧化铁红是粉体,易飞扬,没有粘性太干不易压制成块,所制成的色膜空隙率大,过塑时会导致气泡,影响色相真实性

表7 使用不同色板材料制备结果

Table 7 Characteristic with different colour palette

纸板厚度/ mm	优点	缺点
1.5 mm 厚纸板	填料压制氧化铁红色膜表面平滑,颜色分布均匀	压膜困难,易漏,耗费氧化铁红颜料,不易封塑制卡
1.0 mm 厚纸板	填料压制氧化铁红色膜表面平滑,颜色分布均匀	压膜困难,易漏,耗费氧化铁红颜料,不易封塑制卡
0.5 mm 塑料板	外观平整光滑规则,轻便易压制成表面没有空隙率的一层氧化铁红,不影响色相的测定	塑料板有一定的硬度,钻孔困难,氧化铁红粉体不可能压成薄片,时间一长,过塑的薄膜与磁卡分层,氧化铁红遗漏,影响质量
0.2 mm 纸板	外观平整光滑规则,轻便,颜料的用量非常少,易过塑制卡	色膜薄,氧化铁红又是吸附力较大的粉体,不易压制,过塑厚又气泡,颜色不均匀
0.1 mm 纸板	外观平整光滑规则,轻便,颜料的用量非常少,易制卡,颜色较为均匀,无气泡,无裂痕	色膜薄,氧化铁红又是吸附力较大的粉体,不易压制

3.4 封塑用胶及其使用效果

由于保鲜膜封塑太薄不易压平,且表面不平滑,这样影响光的投射率和折射率,从而影响色相的真实性;透明胶带具有粘性,表面易粘附一层氧化铁红,压制均匀,且薄厚适中不影响测量结果,但色卡质量不稳定,时间稍长会破损,影响测量;如果将其进行过塑,质量会相对比较稳定.过塑膜的表面平滑但没有粘性,易用过塑机冷表和过塑,但由于较厚,过塑时易产生气泡,影响氧化铁红色相的真实性.

3.5 过塑温度高低及其效果

当温度大于130℃时,过塑膜不平滑;当温度

小于110℃,过塑膜不会粘在一起,压不紧;120℃时过塑膜平滑,粘结好,色膜较为平滑均匀.过塑后冷表两次,色板压的更平滑,填料孔的氧化铁红压得更紧密,减少了气泡及空隙率,色相分布更均匀,可减少测量值与真实值之间的误差.

3.6 制备氧化铁红标准色卡的特性

选用r20号铁红作为处理的标准,即r20号氧化铁红的R值为128作为处理的标准,从上表的数据中可看出编号相同的氧化铁红利用Photoshop测的RGB值非常接近,说明色卡的色块压制均匀,数据具有较好的重复性.

实验证明不同的色卡中编号相同的氧化铁红测出的RGB值也非常接近,证明该方法稳定性好.

从扫描的色卡可知,样板色卡上氧化铁红的颜色从左到右、自上到下颜色逐渐变浅,亮度逐渐增加,颜色自紫红向黄红转变;右斜线上颜色自上到下颜色逐渐变浅,亮度逐渐增加,左斜线上色调相同,测得的R、G、B值同样呈这种变化趋势.

此张色卡红色色调不基齐全,但在一定的范围内可以作为氧化铁红颜色对照的依据.

用此色卡作为量值传递的标准,即它的色相(R、G、B)值作为参照值,把氧化铁红样品卡放在色卡中间,就可测量氧化铁红色相值;这种方法测出的色相值是具有可比较性的.

表8 氧化铁红样卡中不同样号的RGB的平均值

Table 8 Average value of RGB with different color card sample of ferric oxide red

序号	R	G	B
01	80.6	37.8	18.1
r02	83.8	31.8	15.9
r03	91.8	38.3	15.6
r04	93.2	38.4	15.9
r05	96.5	37	14.9
r06	96.8	35.7	13.7
r07	98.3	34.7	14.5
r08	101.3	31.9	12.1
r09	105.6	32	11.3
r12	109.7	26.3	11.6
r10	110.4	27.9	13.5
r13	117.9	32.3	10.2
r11	119	27.6	12.7
r15	119.1	33.5	8.9
r14	120.2	34.2	8.3
r16	134.6	40.0	6.1
r17	134.0	44.1	4.6
r18	143.8	50.2	4.5
r19	137.7	50.5	4.3
r20	128.1	50.2	10.9

3.7 色卡块区的制备

通过上述实验分析,选用 0.1 mm 薄纸片作为色板,氧化铁红样品的含水率在 1%~2%,采用透明胶带封口,120 °C 时过塑,两次冷表,制成的色卡色块区(如图 1),颜料色光的检测效果最佳.

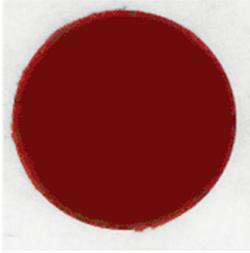


图 1 氧化铁红样品色卡色块区

Fig. 1 Color lump of color card sample of ferric oxide red

3.8 氧化铁红的标准样卡的制作

在 240 mm×200 mm 的色板上钻 10×11(行×列)个直径为 6 mm 的小圆孔;色板中间是 40 mm×60 mm 的活动小色板,以备放样用.色板的单面用透明胶带封口,孔中填入氧化铁红颜料,另一面用同样大小的色板覆盖,冷表、过塑.制作的色卡如图 2,颜料色光的检测使用方便,对比明显.

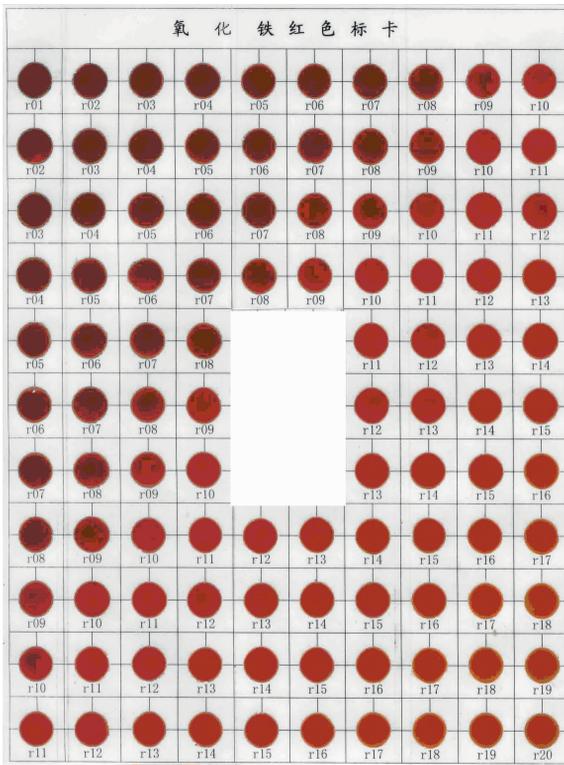


图 2 色卡扫描图片

Fig. 2 Scanning of color card sample of ferric oxide red

4 结 语

a. 本实验研制的氧化铁红标准色卡颜色分布均匀,色卡的颜色的 R 值从大到小分布,色块颜色色泽由暗到亮,纯度即饱和度由高到低呈扇性分布,稳定性较好.

b. 实验表明,用 Photoshop 测氧化铁红颜色的三原色,稳定性和重复性很好;这种方法测出的氧化铁红三原色 RGB 值具有可比较性;该方法确实可行.

参考文献:

- [1] 周宏民,刘跃进,熊双喜.湿法合成氧化铁颜料规律的探讨[J].无机盐工业,2001,33(3):16.
- [2] 周厚俊,柴延森.氧化铁红生产新工艺及技术经济[J].无机盐工业,1998(3):6.
- [3] 朱连芬.国内铁系颜料的现状及发展方向[J].中国涂料,1997(3):9-12.
- [4] 张之洁,华东发,赵业松,等.磁铁矿砂制取氧化铁红的研究[J].湿法冶金,2001,20(1):34-36.
- [5] 邹月飞,蔡红云.由钛白副产绿矾制超微细和高着色力的氧化铁系颜料[J].化工环保,1997,17(6).
- [6] 朱骥良.颜料工艺学[M].北京:化学工业出版社,1989:184-194.
- [7] 周厚俊,柴延森.氧化铁红生产新工艺及技术经济[J].无机盐工业,1998,(3):6.
- [8] 涂料工艺编委会编.涂料工艺[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [9] 俞康泰.现代陶瓷色[M].武汉:武汉工业大学出版社,1999.
- [10] 李亨.颜色技术原理及应用[M].科学出版社,1994.
- [11] 薛朝华,俞从正.计算机测色配色技术在皮革工业中的应用探讨[J].中国皮革,2003,32(11):18-21,41.
- [12] 程凤侠,王克建,陈贵斌.计算机测色配色技术在毛皮染色中应用的研究[J].中国皮革,2004,33(15):31-35,40.
- [13] 刘震. Photoshop 中的色彩理论及颜色管理[J].江西广播电视大学学报,2002(3):60-65.
- [14] 张玉孔.解析 Photoshop 中的“色阶调整”[J].潍坊学院学报,2004,4(4):81-83.
- [15] 倪晓丽.标准物质质量溯源性初探[J].计量技术,2002(11):45,61.
- [16] 菲纳研究公司.色卡的制作方法:中国 94190977.8 [P].1996-02-14.