

## 通过激光衍射分析颜料颗粒的粒度分布

### 引言

颜料和油漆是重要的工业原料。它们在每个人的生活中扮演了重要角色，每个人都要用到它们。从化妆品到汽车涂料，从家庭油漆到低级圆珠笔的油墨，或无所不在的喷墨打印机，所有人都会在日常工作中遇到各种各样的颜料和油漆。

某一颜料/涂料体系的应用性能取决于色素颗粒的粒度分布。粒径决定着着色强度或颜色深度（忽略颜料的自我散射）；此外，粒径也可能是色素体系本身一个重要的物理参数。例如，在印刷油墨中，油墨粒子应不大于分配油墨的喷嘴交付系统尺寸，这一点是很重要的。

某一色素吸收光（着色强度）能力随着颗粒直径的减小而增加，并相应增加表面积，直到颗粒对于入射光线来说变得透明。这一因素使测量颗粒粒径对今天的许多颜料应用非常关键。

### 用激光衍射分析测量颜料粒径

很多技术已被用来衡量颜料系统的微粒粒度分布，其中，激光衍射已越来越成为最常使用的技术。易用性加上分析时间短，通常不到一分钟，使激光衍射成为许多公司过程控制的主要方法。不过，它有一个缺点：大多数颜料系统为微米性质，而这一尺寸范围使得标准激光衍射仪器在准确信息方面不太容易。

重要的是：首先要明白激光衍射粒度分析仪测量微米材料大小有困难的原因。由激光束照亮时，大颗粒在小角度散射光强，可以容易地在散射模式下探测最大值和最小值。这意味着探测器放置在小角度（相对于光路），有足够角度分辨率，可以侦测散射模式下的细节。它可以在材料分析中精确测量这些最大值和最小值，还可以测定平均粒径以及粒度分布。

相反，小粒子光散射弱，没有任何可辨的最大值和最小值，直到达到高角度

测量才能分辨。在图 1 可以看出，一旦有颗粒小于 1 微米，在测量过程中弱散射信号和平稳角模式会遇到许多困难。散射模式中，在测定粒度方面没有可以描述的显著特征。

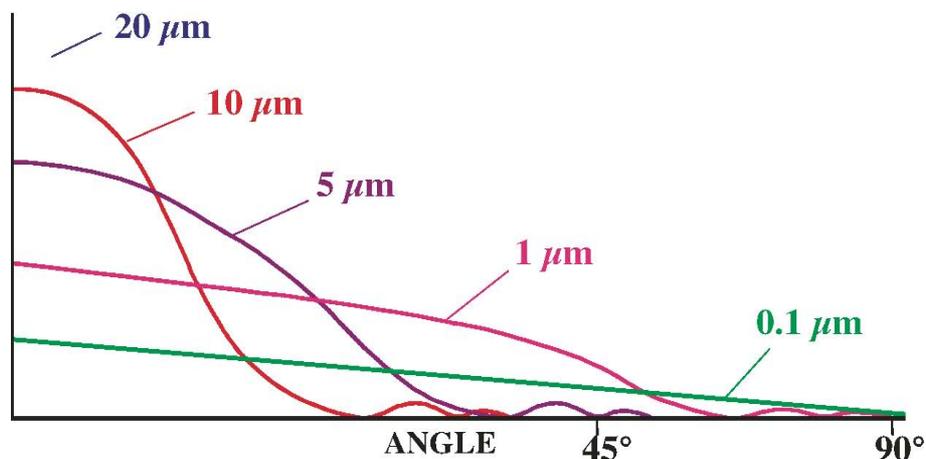


图 1.来自粒径小于 1 微米大小微粒的弱散射信号，对于在高角度测最大值或最小值有困难

不同厂家采用了不同的解决方案来克服这些局限，获得了不同程度的成功。大部分努力都集中在测量背散射光和使用次级短波长光方面。通过缩短波长，主要保证了能产生较大光通量（与标准的激光光源相比），从而获得了成功。其次，通过使用较短波长，粒度和光波波长的比值增加，从而提高了测量较小颗粒的能力。但是贝克曼考尔特采取了不同的方式：发明了一种新技术，以改进标准激光衍射系统的亚微粒粒径测量。这涉及到除了在一个广泛的角度范围内的主衍射激光光源之外，还利用不同波长散射光的偏振效应。该技术被称为 PIDS，即偏振强度微分散射。

## PIDS

PIDS 中采用的技术很简单，利用了行之有效的光散射的米氏理论。PIDS 依赖光的横向性质，即光包括一个矢量磁场和一个电矢量，它们互相垂直。例如，如果电矢量是“上下的”，则光被称为垂直偏振。

当我们使用某一波长和偏振的光照射样品时，电场会建立一个偶极。在这偶极中的电子之振动将在此传播光源的同一偏振平面上进行。粒子中的振动偶极将把光辐射到处振动方向以外的所有其它方向。

PIDS 利用了这一现象。用三种波长（在 Beckman Coulter LS 230 和 LS 13 320

中为 450 纳米、600 纳米、900 纳米) 的光连续照射样品, 首先用垂直偏振光照射, 然后用水平偏振光。然后在各个角度下测量样品的散射光或再辐射光。通过分析每一波长下垂直和水平偏振光的差异, 我们可以得到有关样品的粒度分布。重要的是要记住, 我们是测量垂直和水平偏振信号之间的差异, 而不是简单地测量某一特定偏振处的值。

然后, 将来自 PIDS 信号的强度和散射角对比数据与来自仪器初始激光的强度与散射角对比数据相结合, 准确地给出一个从亚微米到毫米的连续粒度分布 (在 Beckman Coulter LS 230 和 LS 13 320 中的 0.04 微米至 2000 微米)。

## 颜料的问题

使用激光衍射工具测量颜料时有一个独特的问题, 而大部分其它材料没有此问题。市场上可购买到的仪器所测量的绝大多数样本不着色, 这使得它们的分析更直截了当一些。但是, 为了准确测量着色颜料样品的粒度分布, 必须了解材料的真实折射率及其虚部。

虽然大多数分析人员都很了解真实折射率, 但是了解虚部较少。其是样品在某一特定波长展示的吸光率程度。白色或透明材料没有吸光率。对于颜料来说, 它们看起来有颜色的原因在于它们吸收了某些波长的光。举例来说, 当在 630 nm 下有最大吸光率的蓝色颜料与氩氛激光 (波长 633 纳米, 被许多厂家选择为主要激光光源) 相遇时, 它本质上表现为黑色物体。当计算粒度分布时, 必须考虑到这一点, 特别是当颗粒粒度小的时候。否则当粒度较小时将导致重大错误的发生增加。

因此, 我们很容易地看到, 折射率虚部的量化对于准确测定颜料粒子系统是非常重要的。

## 确定虚部

测定色素虚部可以使用紫外/可见分光光度计, 它可以测量某种材料在每一给定波长下的相对吸光率。

在进行分光光度计测量时, 必须选择一种能将颜料颗粒溶解成分子的液体。由于光通过样品时的衰减是由于吸收和散射同时造成的, 因此需要减少散射, 以正确地测量吸收率。如果不能找到一个合适的介质来溶解颜料颗粒, 也可以选择

非常小的粒子进行测量。不过，这样会出现误差，由于粒子散射会造成吸光率的高估。对于彩色材料来说，需要测得每一波长下复折射率的虚部，选择性地使用它们为特定样品计算完整米氏理论光学模型。

当进行颜料分析时，利用其他信息来源初步核实或确认所取得的成果也是有利的。一旦相关资料已经证明某一模型适合某一样本的，则可以有信心地将此模型用于此材料的分析。相关资料的最佳来源是显微照片。这些显微照片可以是光学显微镜或电子显微镜的成像照片。这种方法对于检测少量大粒度材料尤为重要。对于许多颜料系统都存在有大粒度颗粒的问题，这是由于所使用的尺寸减小或磨碎技术造成的。球磨机加工后的颗粒有少量大粒径颗粒，可能无法被激光衍射侦测，特别是如果没有将折射率虚部考虑在内时。

如果跟踪磨碎过程一段时间，就可以很好地确定某一特定颜料光学模型的适用性。如果已采用正确的折射率值来创立此光学模型，应该能得到不断降低的平均粒径。图 2-4 显示的是测量颜料颗粒粒度分布时，使用正确虚折射率的例子。图 3 的数据是与图 2 是相同的，但采用了蓝色颜料的虚值进行分析。注意：超大颗粒的窄分布和缺乏。

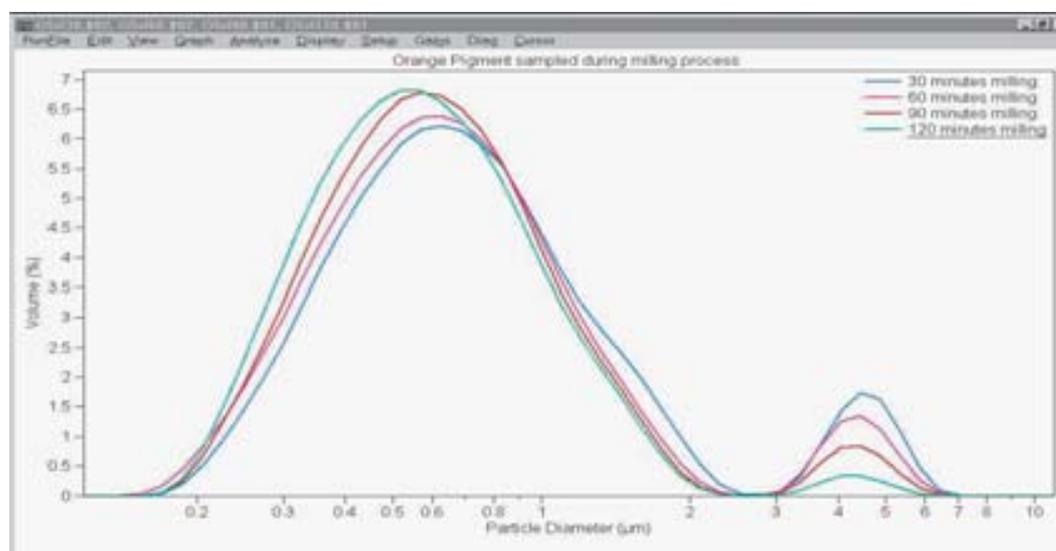


图 2.两小时内逐步磨碎的橙色颜料的粒度分布，所示最大紫外/可见光吸收率在大约 450 纳米

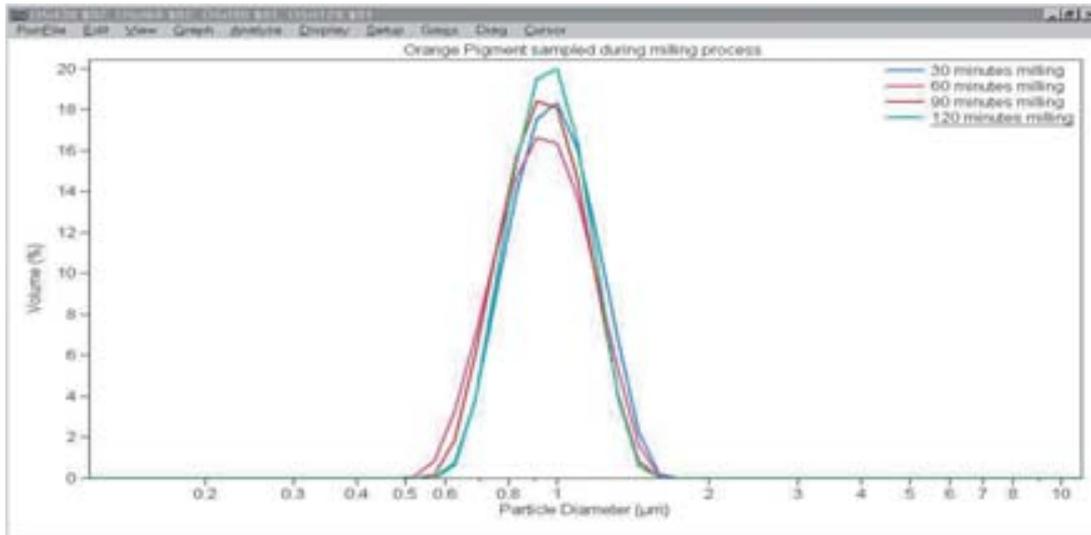


图 3.粒度分布数据与图 2 相同，但使用了错误的虚折射率值

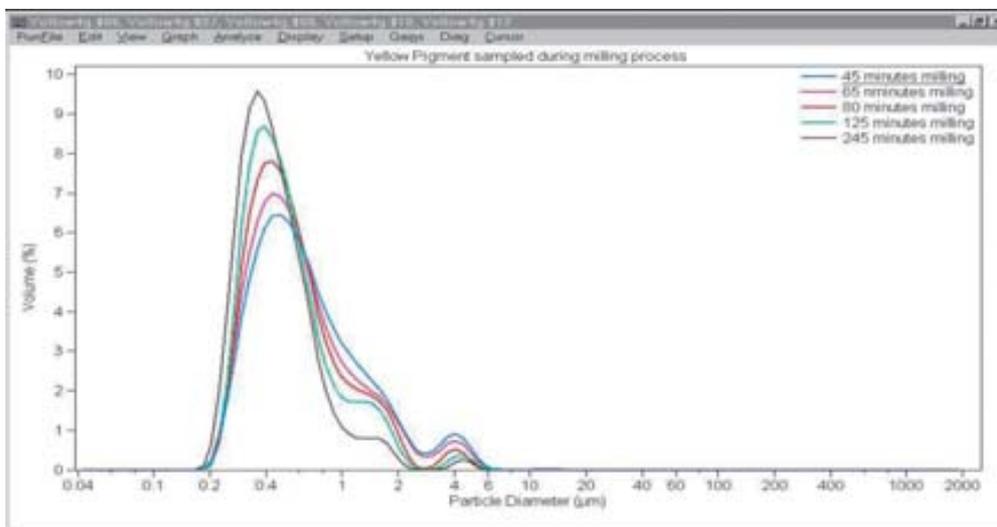


图 4.黄色颜料，历时四小时内的研磨，使用紫外/可见光谱法测定虚值折射率得到了有意义的粒度分布。也可用其他方法佐证此粒度分布。

## 形状问题

对所有激光衍射仪器的批评是：这些仪器没有考虑测试材料的形状（不论颗粒多大）。原因来自于一些用于计算粒度分布的潜在假设（计算时采用分析期间产生的原始数据）。

用于计算粒度分布的数学模型基于球体的散射光。所以任何已报告的粒度分布数据实际上都相当于分析材料的球体分布数据。在大多数情况下，这是很适当的，因为大多数颗粒近似球形体系。

磨碎颜料的颗粒不会是十全十美的球形，因此使用上述技术会怎样影响他们

的粒径测定？理想的评价办法是参照已知材料。

其中一个例子是一种宽 46.9 nm、长 130.8 nm 的单分散、球状的亚微米赤铁矿纺锤状材料，它们的近似长宽比为 3:1，用扫描电子显微镜（SEM）进行测量（图 5）。

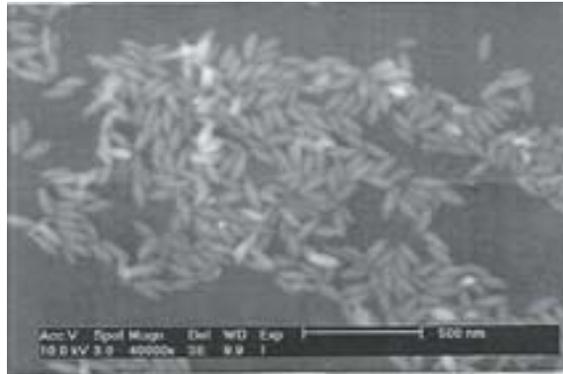


图 5.SEM 显微照片显示的是一个具有代表性的赤铁矿锭分析样本。

赤铁矿纺锤状微粒的光学性能由紫外/可见光谱法确定折射率的虚部，由紫外/可见光谱椭圆对称法确定折射率的实部。使用 Beckman Coulter LS 13 320 测量的平均粒径报告值为 78 纳米（图 6），它处于测量期间通过照明光束的粒子的随机运动范围内。

## 综述

如果使用了正确的方法，可以采用改进的多波长激光衍射成功地测量微粒颜料样品的粒径。折射率可以通过使用不同的手段进行测定。使用其它技术来初步证实了所测得的结果，也是值得考虑的。