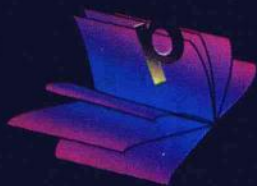


刘家真 编著

感光材料 冲洗与保存



湖北美术出版社

感光材料冲洗与保存

刘家真 编著

湖北美术出版社

(鄂新登字 06 号)

感光材料冲洗与保存

刘家真 编著

出版发行 湖北美术出版社

地址 武汉武昌东亭路 2 号

电话:6813105

邮编:430077

经销 新华书店

印刷 武汉市洪山区新集印刷厂

版次 1996 年 8 月第 1 版

1996 年 8 月第 1 次印刷

开本 787×1092mm 1/32

字数 200 千字

印张 8.75

印数 1—3150 册

ISBN 7-5394-0619-4/Z·8

定价:9.50 元

序

读到书名我就想起了纯粹派摄影大师安塞尔·亚当斯。

人们公认亚当斯是迄今为止个人风格建立在技术上比重最高的摄影家。他认为，在摄影创作过程中，拍摄、显影与制作是三个关键，三者同样重要。分区曝光、冲洗中的影调控制与精细的放大技术是构成亚当斯纯粹风格的坚实技术基础。

亚当斯把底片当成乐谱，把放大当成演奏。他始终坚持自己冲洗底片，自己放大照片。亚当斯的一生是演奏的一生。“演奏”是可以重复的，但“乐谱”的制作——底片冲洗却是一次性的。冲洗完成的底片极难改变。

由于科技的进步，特别是彩色负片冲扩的普及，摄影技术日益简化。正像柯达公司创始人乔治·伊斯曼当年所承诺的：“你只管按快门，其余的我们来做。”如今，人们轻而易举地就能领略到摄影的乐趣。与此同时，蹩足的摄影家也愈来愈多。他们只管按快门，其作品艺术生命的另一半掌握在别人手里。即使从事黑白摄影往往也是重拍摄轻制作。底片随拍随放，越积越多，以致无法查找、霉变损坏的就更多。

《感光材料冲洗与保存》一书的选题，切中摄影界普遍存在的薄弱环节。

亚当斯非常强调拍摄前对于影像的“想象”。他认为，作为

一个摄影艺术家,在进行创作的时候,不仅要观察景物本身,更重要的是能够预见被摄体在最后完成的作品上所能体现出来的最后影像。这就需要我们充分掌握底片的曝光控制和显影控制。就冲洗过程中的显影控制而言,充分了解显影原理、现在流行的各种感光材料的性质和冲洗标准,是十分必要的。《感光材料冲洗与保存》从感光化学的角度,集纳了中外部分摄影家的实践经验,对彩色与黑白感光材料的冲洗与底片保存,进行了比较充分的阐述,并提供了许多具有实用价值的配方。这对于摄影入门者和蹩足的摄影家都是非常重要的一课。

技术不能代替艺术,但艺术创造又总离不开技术。这里我们不妨重温一遍另一位纯粹派摄影大师爱德华·威斯顿的名言:

“技术的好坏,在于创造者的思想不在于手法;一位优秀的摄影技师也许是位很不高明的艺术家,但是一位优秀的艺术家却常常力图使自己成为一位优秀的技师,以便更好地表达他的思想。”

丁遵新

1996年4月21日东湖

目 录

第一章 银盐感光材料的特性.....	1
第一节 银盐感光材料.....	2
第二节 银盐感光材料的某些共性.....	9
第三节 银盐感光材料的某些特性	21
第二章 黑白显影	32
第一节 影像的形成	32
第二节 显影液与显影效果	42
第三节 冲洗条件与显影效果	71
第三章 黑白显影液的选用	86
第一节 感光材料与黑白显影液	87
第二节 微粒显影液、超微粒显影液及高清晰度 显影液	92
第三节 高气温与低气温下的显影液.....	105
第四节 快速显影液.....	111
第五节 高反差显影液与低反差显影液.....	114
第六节 补救性显影液.....	117
第七节 显影液的配方设计.....	129
第四章 停显、定影与水洗	135
第一节 定影.....	137
第二节 定影液的种类.....	148
第三节 水洗与干燥.....	155
第四节 黑白底片质量分析.....	167
第五章 彩色感光材料的冲洗.....	179

第一节	彩色感光材料成色原理·····	179
第二节	彩色冲洗原理·····	184
第三节	彩色冲洗药品与器具·····	194
第四节	冲洗对影像质量的影响·····	200
第六章	显影条件控制与药品配制·····	208
第一节	显影条件的控制·····	208
第二节	药液的配制·····	216
第七章	照片、底片的保存·····	234
第一节	黑白照片、底片的污损·····	235
第二节	黑白影像的发黄、退色与生斑·····	241
第三节	黑白照片、底片的耐久性冲洗·····	248
第四节	黑白照片、底片的保存·····	253
第五节	彩色照片、底片的退色·····	264
第六节	彩色感光材料及彩色影像的保存·····	273

第一章 银盐感光材料的特性

凡是见光后,随光线强弱发生不同变化而产生“潜影”,再经过一定的化学或物理方法处理,能产生固定可见影像的摄影材料,都称为感光材料。感光材料区别于其他材料的最根本点,在于感光材料中含有感光剂。感光剂能在光波作用下发生一定变化,而将声音、图象记录到感光材料上。

从感光剂来看,感光材料可分成两大类,一类以卤化银为感光剂,称为银盐感光材料;另一类以非银盐的其他感光物质为感光剂,称为非银盐感光材料。银盐感光材料的历史最长,使用也最广泛,它几乎应用于任何感光成像法。但银盐感光材料也有许多不足之处,如为了得到影像,通常还需要用溶液处理多次,而许多非银盐感光材料却不需要这样处理。尽管今天的卤化银干法过程已对湿法处理有了许多改进,但难以改进的是,在有核辐射发生的地方,由于卤化银对离子辐射的敏感而受到严重损伤,而使卤化银感光材料的应用受到局限。银的资源缺乏,价格昂贵,也是人们寻求非银盐感光材料的理由。

尽管非银盐感光材料随着现代化技术的发展,应用范围在不断扩展,它们具有不用贵金属银、资源丰富、制造工艺简便、复制加工方便、速度快、不需暗室操作、解象力高等优点,但与银盐感光材料相比,仍略逊一筹。这主要是由于卤化银具有以下优点,而使银盐感光材料历时 100 多年却仍能在光学

成像体系中处于领先地位。卤化银的主要优点如下：

1. 宽范围的光谱感光性(从 X 射线到红外线)；
2. 可以有选择地对特定光谱部分感光而制作彩色；
3. 有极大感光度和高度解象力；
4. 与其他同等感光体系相比，单位面积中容纳信息量大；
5. 经过适当设计，成像时间可达到只需几秒钟；
6. 最后形成的黑白影像，有永久保存性；
7. 银可以回收与反复使用。

至今银盐感光材料仍是使用得最广泛的感光材料，也是本书的研究对象。

第一节 银盐感光材料

感光材料主要由感光乳剂与乳剂支持体构成。感光乳剂层主要成份是照相明胶与卤化银颗粒，卤化银是感光物质，它均匀地分散在照相明胶中。干燥的感光乳剂层薄而脆，极易受机械性损伤；在冲洗加工中潮湿的感光乳剂层因吸水膨胀，极易断裂。为弥补乳剂层本身机械强度的不足，必须使其依附在有一定平整度和机械强度的支持体上。支持体依感光材料使用目的不同大体分为纸基、片基和玻璃板三种。感光乳剂层与纸基构成的感光材料叫照相纸，感光乳剂层与塑料片基构成的感光材料叫感光胶片；感光乳剂层与玻璃板构成的感光材料叫干板或硬片。

感光乳剂层是感光材料的核心部分，它直接决定着感光性能。无论是黑白感光材料还是彩色感光材料，其感光剂都是

由银盐组成,明胶将银盐均匀地分布在支持体上。

一、卤化银

银盐感光剂的主要成份是卤化银,卤化银是卤族元素中的氯、溴、碘与金属银形成的化合物的总称,它们包括氯化银、溴化银和碘化银,都仅仅极微溶于水,已溶解的卤化银能离解成银离子和卤离子。按溶解度而论,氯化银极微溶于水,溴化银比氯化银更少溶解,而碘化银则不溶解。

卤化银本身是“色盲”的。几乎无色的氯化银仅对紫外线及极短波长的紫色区域光线感光;淡黄色的溴化银仅对蓝色区域光线感光,感光可达波长 480 毫微米。由此可见,氯化银与溴化银都不能感红色。碘化银的作用十分重要,在负片乳剂中它可以增加感光范围。如添加碘化银的溴化银——混合的溴碘化银乳剂,其感光范围扩大到 500 毫微米。

表 1.1

卤化银的各种性质

卤化银	分子式	颜色	分子量	熔点(°C)	溶度积	感光长波 长端(毫微米)
氯化银	AgCl	无色	143.32	455	1.95×10^{-10}	390
溴化银	AgBr	淡黄	187.77	434	6.3×10^{-13}	480
碘化银	AgI	黄	234.77	145.8 552	0.95×10^{-16}	420

表 1.1 列出了卤化银的各种性质。照相乳剂中的卤化银可以是纯溴化银或氯化银,但通常是由这两种卤化银的混合物或由溴化银与碘化银的混合物组成。卤化银的成份不同,对光的敏感程度不一样。按感光速度快慢排列的次序是:在溴化银中加入了微量碘化银的乳剂感光速度最快,溴化银次之,氯化银乳剂感光最慢。

一般说来,负片乳剂中含有溴化银与少量碘化银。依靠制备乳剂的适当配方和条件,可以用这种卤化银混合物制出感光度很高的乳剂,如在溴化银中加入 5% 以下的碘化银可制成高感光胶片的乳剂。但也可以把溴化银乳剂制成中等感光速度的(如放大纸用)和低速的(接触印相纸)乳剂。

氯化银仅适用于低速正片乳剂。把溴化银与氯化银的数量按 1 比 20 到 1 比 1 的各种比例混合,可制成感光速度与照相特性不同的各种各样的乳剂。

表 1.2 列出了几种实际使用的感光材料的组成与性质。

表 1.2 实际使用的感光材料

感光主体	保 护 胶 质	支持体	有无感光 放大作用	感光度 大 小	目 的
氯化银	明胶	钡地纸	有	低	接触印相纸
溴化银	明胶	钡地纸	有	稍高	放大纸
溴化银、氯化银	明胶	钡地纸	有	稍高	放大纸
溴化银、5% 的碘化银	明胶	乙酰纤维 素片基	有	高于中等 的高感的	安全胶片
碘化银	火棉胶	玻璃	有	最低	湿板、复印

卤化银的晶体颗粒大小十分悬殊,最大直径可达 20—50 微米(10^{-6} 米),最小直径仅有 50 纳米(10^{-9} 米),其他大部分颗粒都在 0.1~4 微米之间。晶体颗粒的形态很不规则,多呈三角形、六角形、梯形和圆柱形等,但混合卤化银乳剂的晶体是一致的,都是混合卤化银晶体。

卤化银的类型、形态、大小及分布状况在很大程度上决定了感光材料的性能,如感光快慢、解像力高低、反差大小等。在

氯化银和溴化银乳剂中常用氯化银以得到较细的颗粒、较高的反差以及使影像色调偏向棕黑色。

二、明胶

明胶是从动物的皮、骨头中提炼出来的一种高级动物胶，照相明胶是制备感光材料用量最大、性能最复杂的一种原料。明胶在感光材料中具有多种作用：

1. 分散卤化银并使它悬浮，防止卤化银沉积。

明胶是一种粘性胶体，便于乳剂涂布成膜，形成厚薄均匀的乳剂层，并使乳剂层与片基牢固地结合在一起，不易脱落。

明胶能被吸附于卤化银晶体表面，吸附有明胶的卤化银晶体被明胶一个个分离开。被吸附的明胶层阻碍了卤化银颗粒的聚集和沉积，使卤化银晶体颗粒在乳剂层内呈稳定的均匀分散状态，这是银盐感光材料可以形成清晰影像的重要原因。

乳剂层中明胶与卤化银的比例对感光材料的照相性能有一定影响。如增加明胶浓度可使颗粒生长缓慢，形成较细的卤化银颗粒，降低感光速度和增强反差。

2. 显影时，如果没有明胶包裹卤化银粒子，就不会出现曝光部分和未曝光部分的显影速度之差。

卤化银是较活泼的，见光后会立刻被还原。化学上惰性的明胶包裹了卤化银后，可阻碍卤化银晶体的自发还原，使被明胶分散的卤化银颗粒在显影液内的还原反应，首先从曝光强的部分开始。

3. 含于明胶中的增感物质和抑制性物质，能提高乳剂的感光度和起到抑制灰雾的作用。

照相明胶的原料中，含有极微量的杂质，这些杂质从照相

作用上看,大致可分为:含硫增感剂(如一些硫化物杂质)、还原增感剂(如明胶内原来含有的醛类与还原酮类)、抑制剂(与明胶大约同分子量的硫的蛋白质)。

含于天然明胶内的硫化物或醛类等杂质,能导致含银原子的感光中心的生成,增加了卤化银晶体感光中心的数量,提高了卤化银的感光速度。另外,明胶还有吸卤作用,即它能与卤族的原子结合,吸收曝光生成的卤族元素($\text{AgX} \xrightarrow{\text{光}} \text{Ag} + \text{X}$),阻止了或减少曝光时生成的卤族原子与银原子的重新结合($\text{Ag} + \text{X} \longrightarrow \text{AgX}$),从而提高了乳剂层的感光效率。

含于明胶内的天然抑制剂能防止感光度的降低并抑制灰雾的发生,改善了乳剂的保存性。

不同明胶原料含有不同比例的以上三种成份,使得不同原料制出的明胶具有不同特点,如小牛皮可制出最富抑制性的明胶,而鲸鱼皮制出的明胶灰雾少,但感光不高等。

三、黑白感光材料乳剂层

黑白感光材料乳剂层内,除含有银盐与明胶外,还含有增感剂,稳定剂与涂布添加剂等其他成份。

(一)增感剂

从卤化银本身来看,它只对光谱的紫外区、紫色区和蓝色区的光线有敏感作用,而对绿、黄、红光几乎不起作用,因此纯净的卤化银晶体感光性能较差。为了提高卤化银的感光速度和扩大感光范围,需要在乳剂中加入一些增感剂。目前常用的增感剂种类很多,按其增感特点可以分为化学增感剂和光学增感剂两大类。

某些有机染料可以吸收长波长光的辐射能,并将这些能量传递给卤化银,使卤化银能在长波长光区感光,这种染料称

为光学增感剂。光学增感剂加入卤化银乳剂后,扩大了乳剂层对长波长光的感光性,这种作用称为光学增感(又称光谱增感)。加入光学增感剂的卤化银乳剂的敏感光谱扩大到绿光、红光、以至红外光。这不仅提高了乳剂的感光范围,也提高了乳剂的感光速度。

在乳剂制造过程中,加入微量的含硫化合物或还原剂或重金属盐,使其与卤化银晶体反应,生成银、金或硫化银的微小质点,即形成感光中心。感光中心的形成和增多,提高了卤化银晶体对蓝、紫光的感光速度,这种增感方法称为化学增感,乳剂中加入的增感物质称为化学增感剂,经化学增感的卤化银对蓝光、紫外光外的可见光,如红光、绿光仍不敏感。

(二)稳定剂

银盐乳剂调制到一定程度,可达到预期的感光速度,但通常它难以处于稳定状态,有可能使感光度下降。为使这种恶化作用停止或减少,可在乳剂涂布前添加稳定剂,防止支持体涂布乳剂形成感光材料后,在存贮期间感光度发生变化。

(三)涂布添加剂

在胶片或纸片上涂布乳剂之前,除了在乳剂中添加增感和稳定剂外,还需添加如下药品:

1. 湿润剂 为获得光滑均匀的乳剂涂层以及为后来冲洗过程中均匀湿润,必须添加湿润剂。

2. 防灰雾剂 减缓胶片在保存过程中灰雾密度上升的物质。

3. 坚膜剂 为提高明胶耐软化温度,增加乳剂层机械强度,保证胶膜坚硬而经受得住冲洗过程的正常处理,必须添加坚膜剂。

4. 表面活性剂 为降低乳剂表面张力,有利于乳剂的均匀涂布,必需加入表面活性剂。

5. 防腐剂 防止乳剂内增感染料氧化而加入的物质。

6. 杀菌剂 对明胶水溶液中添加杀菌剂,防止储存中明胶滋生细菌。

四、彩色感光材料乳剂层

根据成色的原理与方法,彩色摄影必须经过色彩的分解与合成两个过程,色彩的分解与合成有两种方法:加色法与减色法。由于加色法有很大局限性,现今彩色感光片的制作大多以减色法为主,其乳剂层为多层结构。

彩色负片与彩色反转片乳剂层构造基本相同,均为多层结构,除片基外还有三层乳剂层,每层之间有明胶间隔。最上面是明胶保护层,片基上面涂有防光晕层。防光晕层上的三层感光乳剂能分别记录景物色彩被分解产生的蓝、绿、红三原色,构成三个分色影像层,然后在彩色显影过程中使它们转变成各自的补色,从而得到由黄、品红、青三色影像层叠合的彩色片。

彩色感光片的三层感光乳剂层的分布为:感蓝层在最外面;其下方是胶态银黄滤光层,以吸收蓝光;黄滤光层的后面是感绿乳剂层,靠片基的是感红乳剂层。感蓝、感绿、感红乳剂层由上而下的顺序是彩色负片与彩色反转片常用的排列方式,称为正型排列。现今彩色正片采用倒型排列,即由上而下的顺序是感绿、感红、感蓝乳剂层。

在彩色感光乳剂层中,除含有黑白感光乳剂的主要成份外,还含有取得彩色影像的重要成份——成色剂。

成色剂是一种化学物质,它本身并不是染料,而是一种能

产生染料的中间体。这种中间体只有在显影过程中与彩色显影剂氧化物结合反应,才能生成染料,再由染料构成彩色影像。

感光乳剂层中的成色剂一般有两类,一类是水溶性成色剂,另一类是油溶性成色剂。水溶性成色剂涂布困难,灰雾度大,保存性差,色彩不够鲜艳,染料稳定性不好,易退色,并在乳剂层中对银盐的增感染料有减感作用。已被油溶性成色剂取代。油溶性成色剂灰雾度小,保存性好,不易扩散串层,对银盐的光谱增感极少影响,所生成染料稳定性好,色彩鲜艳,不易退色。自 1953 年柯达公司研制成功后,至今一直在国际上处于领先地位。

第二节 银盐感光材料的某些共性

感光材料的性能相当多,如光学性能、物理性能、化学性能等。光学性能直接影响到感光材料的照相特性,而其物理性能、化学性能对感光材料的冲洗与保存有很大影响。本章仅就后者进行研究。

银盐感光材料由于含有许多共同成份,使它们具有了许多共性,直接影响着感光材料的冲洗与保存。

一、有效期内照相性能最佳

银盐感光材料的乳剂中,若增感剂与稳定剂达到了平衡,该银盐感光材料就应具备了最佳照相性能和最低灰雾水平。但稳定剂并不能保证银盐感光材料的各项照相性能永远与出厂时一致,感光材料出厂后,银盐仍在进行着十分缓慢地变化,而使感光材料的照相性能逐渐衰退,直至完全失去原有质

量标准。

目前的感光材料，一般都是生产几个月后感光度才有所下降，而在这之后的数月甚至数年间又几乎无变化。然后再经过一段时间，感光度就又降低。另一方面，感光材料的灰雾在最初一段时期内几乎没有变化，经过一段时间，通常是从感光度降低时灰雾也就开始缓慢增加了。为保证摄影质量，生产厂家对各类感光材料都标有不同的有效期，它表明产品在有效期内，各项性能及衰退程度将保持在指定的容许范围内。

在前苏联国家标准中，对感光材料的有效期规定为：一般摄影用胶卷的有效期为两年。高感光度胶卷，一年后感光度的降低为最初的40%，灰雾增加为最初的50%。目前，国内市场出售的黑白胶卷、黑白相纸、彩色胶卷、彩色相纸的有效期大多为两年。

有效期是有前提的，即被保存的感光材料应在规定的条件下储藏、运输与保存。高温、潮湿会促使感光材料发生变化，如夏季炎热时期三个月内的变化要比秋凉后9个月的变化还大。低温时变化缓慢，在10℃以下冰箱中能够保存的时间是室温下保存时间的两倍以上。在-18℃左右的低温下保存感光材料，感光度的降低和灰雾增加可忽略不计。

近年来，由于照相乳剂技术的进展，感光材料的保存性得以改善，即使是接近到期的感光材料，也不必担心。象Plus-X等中速胶卷，过期2—3年，感光度有可能降低，但摄影时只要将光圈开大半档或一档即可。高感光度的胶卷五年左右可能产生相当高的灰雾，F级的微粒胶卷，经过十年左右时间才可能产生同样高的灰雾。

为尽量减少感光材料恶化，在储运、保存时，一定要注意