



照相化学

〔日〕菊池真一 著

科学出版社

照 相 化 学

〔日〕 菊池真一 著

丁 一 译

科 学 出 版 社

1 9 8 3

内 容 简 介

本书是一本照相化学领域中的基础读物,阐述了各种感光材料的机理和制造,特别是对银盐感光材料的作用和有关的照相化学原理作了系统的介绍,并着重叙述了明胶在照相材料中的重要性及其成分和制法。此外,对发展中的各种非银盐感光材料也作了简要的介绍,并对彩色照相印刷制版从理论到实践作了系统论述。为了便于理解和查阅使用,采用了大量图表和试验数据配合文字说明。可供从事照相化学工作的研究人员、科技人员和教师参考,亦可供从事照相感光、印刷制版的技术人员参考。

菊池真一

写真化学(第4版)

共立出版株式会社, 1977

照 相 化 学

〔日〕 菊池真一 著

丁 一 译

责任编辑 林 娜

学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

市政工程水泥制品厂印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年9月第 一 版 开本: 787×1092 1/2

1983年9月第一次印刷 印张: 10 1/2

印数: 0001—8,700 字数: 241,000

统一书号: 13031·2383

本社书号: 3259·13-4

定 价: 1.70 元

序论 照相的用途和工业

1 照相的用途

今天，我们的文化生活要把照相除外是不堪设想的，因为照相已广泛地得到了应用。虽然没有直接对人类生活基本需要的衣食住发生作用，但其中以最高级住房的建设来说，从最初的蓝图一直到建成的外观图都要依赖照相。又比如说，现代人们最高娱乐的电影就是照相工业的产物。保健医疗又必须麻烦X光照相。科学的巨大进步，从生物学方面的显微镜照相到最尖端的原子炉，作为主要的观测手段，都要借助于照相的帮助。

天文学上用眼睛借助望远镜来观测的时代已经过去了，最严格地使用照相的就是这个领域。分光照相近来虽稍微让位于光电管的使用，但至今它对金属的分析仍是不可缺少的。警察和军队又在各个方面利用着照相。警察方面使用照相的最重要的目的是鉴别，而军用方面是侦察，除此之外还有不胜枚举的用途。利用照相

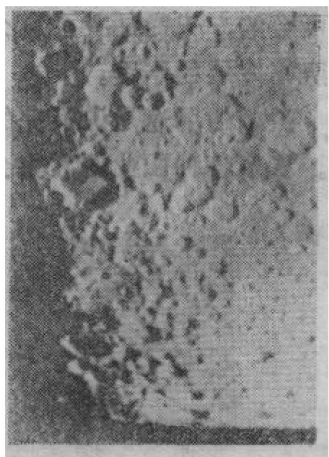


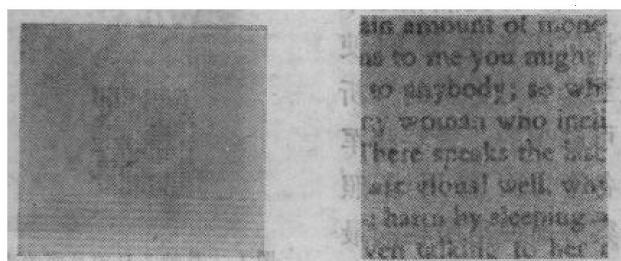
图1 月龄7日的月面的南端部分
(京都大学院内天文台的焦距：
8米，用天文照相机拍摄，全色
干板， Y_2 滤光镜，曝光8秒。)

测量绘制地图是开发资源的第一步。凡是对这些带有科学意义的用途方面，彩色胶片的进展起到应有的贡献，但红外

线、紫外线、放射线用的照相材料也得到广泛地应用。

体育照相、决胜负裁判、南北极地的探险等、连同电影在内没有照相就一事无成。珠穆朗玛峰登山等可以说没有照相就不算有凭据。二十世纪是讲究效率和宣传的时代，一切事务都必须非常讲究效率。在这种情况下，照相复制与印刷相结合，在一切事务中得到应用。把占地面积大的记录拍摄在缩微胶片上，区办事处户口簿的繁重抄写也终于成为历史的陈迹。在启蒙教育和宣传上，照相和电影所起的作用也很大，可与广播、电视相并列。正因为照相这么有用，所以万一被滥用而变成蛊惑人心的材料也就十分可怕。照相不单单是上述新用途方面的伴侣，而且对于古代美术品的研究、记录发掘考古方面，也是不可缺少的，另外，它还是观光旅行和娱乐的最好伴侣。日本的照相爱好者为数之多是世界上屈指可数的，无疑是有了这么为数众多的人的支持，才起到促使照相发展的作用。

照相的用途是说不完的，而且一天比一天使用得更加广泛。从事各种职业的人将会不断发现新的照相用途。



(a) 英文小说第332页
的1/200缩拍

(b) (a)之一部分放大到
200倍

图2 缩微卡

当前可以说是情报工业的时代。电子计算机大量设置在我们的周围，在它的记录部分也使用着照相。还有宇宙观测

卫星摄取的照片转换成电波送到地球上，又重新变为照片再现出来。

2 照相的特性

当人们问及照相是怎么回事？好像英语比日语稍微清楚地表示了它的实质，就是因为是用光描绘这个语源造成的。如果再稍微说得科学一点，就是事后用什么办法将光化学变化固定下来。

1961年前后，在德国创造出了 reprography 的语汇，解释为照相、印刷、复印等用于复制的成象法之总称，并逐渐地通用起来。东京工业大学井上英一教授已经创造了印照工程学这个语汇，这是为将上面提到的 reprography 编进理论体系而作的努力。

照相的特性在于能够感光，并在经过一定时间以后



图3 对文化遗产的照相测量

仍能将其记录保持下来。光是电磁波中的仅仅一小部分。其中，可见光线为4000—7000埃极其有限的部分[见图4(a)]。照相所敏感的区域如图4(b)所示，在1000—12000埃之间。而这个区域是从早期的照相逐渐得到了扩大，所以它的经过

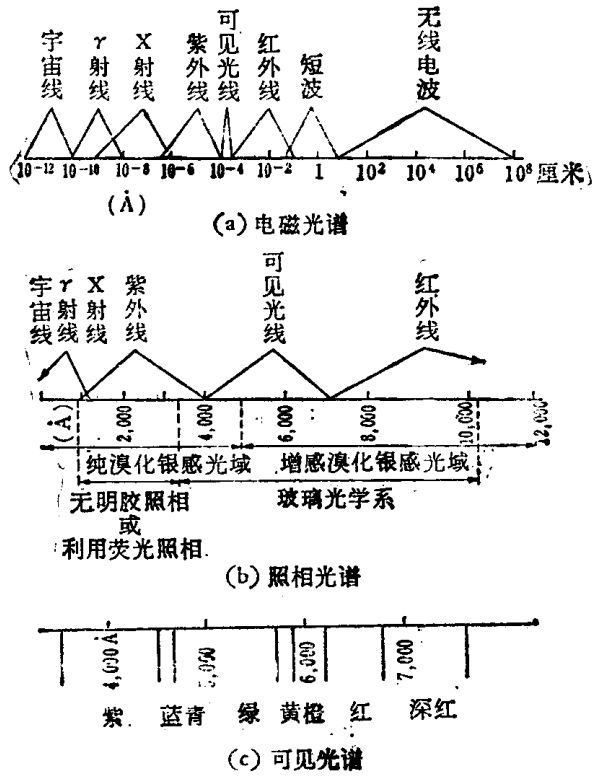


图 4 电磁波光谱

如图 5 所示。

再说，照相不仅是对光，还对质子(H⁺)、氘核(D⁺)、α线、β线、中子等也敏感。

其次，是光的记录问题，人的眼睛对于光的敏感度虽比得上照相，但不能将其感觉长期保留下来，相反，照相却能将光的记录长期保留，这就是照相的最大特点。显影后，照

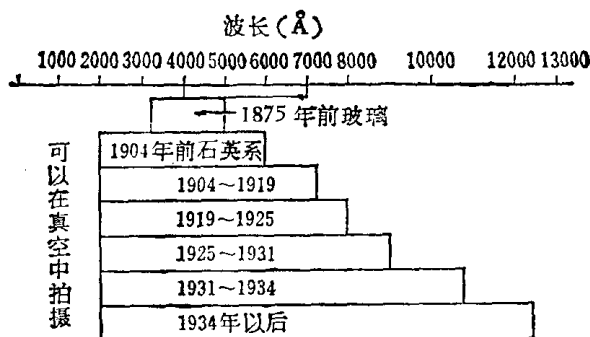


图 5 拍摄可能扩大的范围

片所示的黑化密度 D 是光强度 I 和照射时间 t 之积的函数。

$$D = f(I \times t) \quad (1)$$

照相材料的感光度也渐渐地提高了，据说现在最高的 3 X 在 ASA 200 以上，所以用最近市售的 $f 1.2$ 镜头全打开来拍摄东京三月正午的外景，那就必须用 $1/7000$ 秒的高速快门。但实际上不存在这样快的快门速度，于是不得不缩小光圈，加上滤光镜，按下较慢的快门。

再说，现在市售的胶片中，欲得到感光度快的，如 Polaroid, Agfa Isopan Ultra 等均为 ASA 3000。这些胶片借平常的显影却不一定呈现上述的感光度，但如通过特殊的显影，确实有可能达到这个感光度。然而，在非常弱的光照下，连人眼也不能识别时，只要增加感光时间，就可以将它记录下来。近来，拍摄光度弱的天体的天文照相就与此相当。但是在这种弱光抑或相反是强光的情形下，式 (1) 的关系不能成立，对这点应引起注意。

时间的缩短与延长 照相一般是指将三维空间拍摄成二维空间的记录，但由于电影的发达，在二维空间中加进了时间的坐标，从而可以延长时间来观察。普通的电影每秒是 26

片格，但高速照相机可达到每秒约3000片格。植村恒義试制了每秒70000片格的超高速照相机。

距离的测定 照相是用于从显微镜下微小距离的测定起直到航空照相测量止的有距离的测定。因此，显影后应该注意不使所得的图象失真。为了满足这个条件，需要做到：

(1) 镜头象差应少；

(2) 片基在显影处理后，应避免伸缩，为此尽量使用干板。

(3) 明胶膜等不因处理而产生畸变等。

光和色的记录 这从照相的定义来看，也是理所当然的属性，但测光学是见诸于视觉的，因而还有既借助光电管、同时也利用照相的照相测光学。这个原理归根到底基于式(1)，必须根据一定的显影条件来努力得到一定的黑化密度。

3 各种感光物质及其用途

感光的物质非常之多。通常，即便认不出是否光化学变化的物质，只要放置暗处，就不发生变化这点来看，也能知道与光是有关联的。其中供作照相应用的如表1所示。

银盐作为照相材料使用最为广泛。在溴化银中加进5摩尔%以下的碘化银可成为高感胶片的主体。氯化银是印相纸的主体，而碘化银是湿板的主体。重铬酸盐的感光机理是从 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ，这是基于以下的事实，即将周围保护胶质的鱼胶、蛋白、虫胶、PVA等硬化，使之难溶于温水或水。铁盐遇光后变成亚铁盐，可以利用这亚铁盐和显影过程中加入的赤血盐来成色。

用于普通照相的显影操作如第五章及以后所叙述的，具有很大的放大效应，从表1可以看出，银盐与重铬酸盐以下

表 1 实际使用的感光材料的种类

感 光 主 体	保护胶质	支承体	有无感光放大作用	感光度的大小	目 的
氯化银	明 胶	铜地纸	有	低	密附用印相纸
溴化银	明 胶	铜地纸	有	稍 高	溴化物, 放大印相纸
溴化银, 氯化银	明 胶	铜地纸	有	稍 高	氯溴化物, 放大印相纸
溴化银, 碘化银5%	明 胶	玻 璃	有	高于中等	干 板
溴化银, 碘化银5%	明 胶	乙酰纤维 素片基	有	高于中等 的高感	不燃性胶片
碘化银	火棉胶 鱼胶,	玻 璃	有	低	湿板, 复印
重铬酸盐	PVA	铜, 锌	无	很 低	印刷, 制版
铁 盐	无	纸	无	很 低	晒蓝图
重氮化合物	无	纸	无	很 低	阳图感光纸
感光性树脂	无	铜, 锌	有	低	制版, 电子工业
硒、氧化锌等光导电物质	无	铜, 锌	有	低	电子照相, 制版, 电子工业
感光性玻璃	无		有	很 低	装 饰

的材料相比, 在 10^8 倍以上。即 1 粒银盐粒子可吸收数百个光子, 其结果是借助显影生成 10^{10} 倍的银原子。重铬酸盐 PVA 感光材料与此相反, 吸收一个光子, Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} , 这时 PVA 与几个 CO、OH 基相结合而硬化。

色素遇光是敏感的, 而且很容易褪色, 所以银色素漂白法就是反过来利用了这感光性。另外, 虽然没有写进此表中, 但可因热而变色, 因而形成图象的热压印术已经用于复印, 也有采取用红外线晒制图象的方法。

最近, 制版中有用银盐以外的感光性材料, 其中 PVA 重氮化合物类等是具有代表性的例子。以 PVA-肉桂酸为代表的感光性树脂, 因为它的分辨力非常优越, 因此普遍地用于彩色电视显象管的荫罩、印刷电路、晶体管掩膜等电子工业

方面。

最后，还有硒、氧化锌等无机光导电物质与乙烯吡唑、蒽等有机光导电物质，可用作电子照相（电照相术或静电印刷）的材料。

目 录

序 论 照相的用途和工业	vii
1 照相的用途	vii
2 照相的特性	ix
3 各种感光物质及其用途	xii
第一章 照相感光层的构造	1
1.1 银盐感光材料的历史	1
1.2 高感光度照相材料的化学组成	1
1.3 卤化银粒子的形状和大小	8
1.4 卤化银晶体的形成	13
1.5 利用X射线观察卤化银晶体	15
第二章 照相光化学反应	17
2.1 第一次光化学反应	17
2.2 卤化银光解的量子效率	19
2.3 光量子数的测定	20
2.4 曝光后产生的反应	21
2.5 感光核的存在	23
2.6 灰 雾	25
2.7 因各种辐射线而产生的显影核	27
第三章 卤化银的光吸收和能级, 晶体的缺陷	30
3.1 卤化银的光吸收	30
3.2 关于晶格缺陷的推断	34
3.3 米歇尔的假说及其发展	37
3.4 卤化银的吸收	40
3.5 卤化银的F中心和含硫物的吸收	43

3.6	卤化银的感光和吸收的长波长端	45
3.7	卤化银的电子能级	46
第四章	增感, 卤化银内部的光电效应	48
4.1	化学增感和分光增感	48
4.2	化学增感	48
4.3	分光增感	52
4.4	增感色素的结构	55
4.5	分光增感色素的吸附和增感作用	61
4.6	内部光电效应和增感	68
4.7	超增感和反增感	69
第五章	显影的理论	71
5.1	从电化学角度说明显影	71
5.2	显影液的氧化还原电位	75
5.3	显影液的氧化还原电位测定法	77
5.4	日本市售显影液的氧化还原电位	82
5.5	关于显影机理的各种论点	83
5.6	显影的种类	85
第六章	显影速度 附: 照相特性曲线	87
6.1	显影速度的表示方法	87
6.2	尼泽的相对还原电位	91
6.3	吸附和显影速度	95
6.4	电荷在显影剂中的作用	96
6.5	显影的温度系数	97
6.6	氢离子浓度的影响	98
6.7	显影添加剂对显影速度的影响	98
6.8	银图象的密度和银量的关系	100
6.9	借助显影产生黑化点的发展状态 附: 微粒子显影	101
6.10	显影核的分布	104

第七章	显影液的组成和配方以及显影剂的结构	109
7.1	显影液的组成	109
7.2	显影剂的化学性质	110
7.3	显影剂的特性	114
7.4	各种显影液的配方	115
7.5	特种显影液的配方	120
7.6	超加和性	126
7.7	亚硫酸在感染显影中的作用	126
7.8	增感显影液	128
7.9	钒显影液	129
7.10	显影操作过程中的注意事项	131
7.11	显影效果	133
第八章	定影	135
8.1	停显液	135
8.2	定影	135
8.3	硫代硫酸钠的作用	137
8.4	定影的反应速度	140
8.5	坚膜定影	142
8.6	定影液的配方	142
8.7	快速定影液	144
8.8	单浴显影定影	146
第九章	冲洗, 干燥	148
9.1	冲 洗	148
9.2	干 燥	149
第十章	加厚, 减薄和调色	150
10.1	加 厚	150
10.2	减 薄	152
10.3	调 色	154
第十一章	超增感	159

11.1	定义和分类	159
11.2	冲洗法	159
11.3	将溴化银表面制成银体的方法	161
11.4	利用维持碱性以达到增感	162
11.5	利用还原性物质溶液以达到超增感	162
11.6	使卤化银能增加吸附色素的物质	163
11.7	利用弱酸的增感法	165
11.8	气浴增感法和利用气浴防止灰雾	165
11.9	利用辅助曝光的超增感	166
第十二章 感光度测定法		168
12.1	定义和分类	168
12.2	光源	168
12.3	曝光的给法	175
12.4	密度的测定	183
12.5	感光度的表示方法	185
12.6	特性曲线的数学表示式	189
12.7	颗粒度的物理性处理	191
第十三章 关于照相的各种现象		194
13.1	假照相效应	194
13.2	晒出影像	195
13.3	赫歇尔效应	198
13.4	克雷登效应和维拉德效应以及负感作用	200
13.5	萨巴蒂效应	201
13.6	艾伯特效应	201
13.7	贝克勒尔效应	202
13.8	减感	202
13.9	卡普蓝效应	206
13.10	光晕和光渗	207
13.11	静电斑痕	208
第十四章 照相用明胶		209

14.1	乳剂的基本制法	209
14.2	各种乳剂配方和明胶的用法	211
14.3	明胶在照相中的重要性	217
14.4	明胶的成分和结构	219
14.5	明胶的物理性质	226
14.6	对照相用明胶起作用的成分	230
14.7	明胶的原料及其制法概述	231
14.8	明胶的试验法	234
14.9	明胶的化学性质和合成抑制剂	238
14.10	明胶的乳剂试验	245
14.11	合成抑制剂和银离子的反应	248
14.12	明胶和核酸	250
第十五章 各种照相		253
15.1	湿板照相	253
15.2	扩散转印法	256
15.3	原子核照相	258
15.4	非银盐照相	262
15.5	蓝图	263
15.6	重铬酸明胶照相	265
15.7	电子照相机	269
15.8	重氮照相机	272
15.9	感热照相机	275
15.10	光聚合或感光性树脂	276
15.11	光致色变	279
15.12	液晶	280
第十六章 彩色照相		281
16.1	彩色照相的历史	281
16.2	彩色照相的方式	288
16.3	成色显影法	289
16.4	使用对苯撑二胺类显影剂的彩色显影法	291

16.5	成色剂	304
16.6	自动蒙版	315
16.7	彩色扩散转印	317
16.8	银色素漂白法	319
16.9	三色分色滤色镜和蒙版	320
16.10	相纸晒彩色照片	326
第十七章 照相处理和防止公害		329
17.1	照相处理废液和环境保护	329