

照相化学

江逢霖 谢 璵 编著
吴再郎 审校

复旦大学出版社

DF42/09

照相化学

江逢霖 谢 璵 编著
吴再郎 审校

复旦大学出版社

(沪)新登字 202 号

责任编辑 秦金妹

责任校对 张利勇

照 相 化 学

江逢霖 谢 璵 编著

复旦大学出版社出版

(上海国权路 579 号)

新华书店上海发行所发行 复旦大学印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 7.875 字数 195,000

1994 年 5 月第 1 版 1994 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—1,000

ISBN 7-309-01287-9/O·131

定价: 18.00 元

内 容 提 要

本书系统介绍照相化学的基础知识和基础理论,包括照相乳剂的制备,卤化银性质,潜影理论,显影理论,彩色感光材料成色机理和量子化学计算法在照相化学中的应用等,另附乳剂制备,黑白冲放技术和彩色冲放技术等实习内容和实际应用知识。本书可供理、工科化学类学生选读“照相化学”课程的教材或参考书之用,也可供从事感光材料科研或生产,彩色照相摄影,彩色照相冲扩的人员工作中参考用。

71.63
10

序 言

本书是在过去4年中我们为复旦大学化学系本科三年级学生开设选修课——照相化学所用讲稿的基础上,修改整理而成。鉴于该课程是为理科类化学本科生开设,因此讲授内容主要是照相化学的基础理论,如卤化银晶体与微晶体的结构与性质、微晶生长条件、潜影理论、显影理论、彩色照相成色机理、量子化学计算方法在照相化学中的应用等,为了使学生对照相化学学科有较全面的了解,还增加了必要的感光材料制备知识,和感光材料的若干重要性能的讨论,同时还安排了一些实习,并收集了较为丰富的彩色冲放技术知识资料作为附录。全书材料,共讲授约36学时。

(不包括实习。)

本书在编写过程中,曾得到中国感光学会前理事长吴再郎教授、上海感光胶片总厂屠惠霖高级工程师的支持,曾与上海感光胶片总厂一分厂宋建时总工程师、龚秉南高级工程师有过许多有益的讨论,在此谨表深切谢意。

复旦大学助理实验师卢翠萍同志为完成本书所列各项实习以及整理本书书稿做了许多工作,作者表示最深切的感谢。全书完稿后,由吴再郎教授作了仔细的审阅与校正,提出了许多重要的修改意见,使本书增色不少。

作者主要从事理论化学教学与科研工作,编写本书,颇感力不从心,但鉴于国内还缺少一本从理论化学角度出发编写的照相化学专著或教材,因此,冒昧编写本书,目的主要还只是作为抛砖引玉之用。因此,挂一漏万,书中不当之处,或恐难免,尚祈

国内外有关专家和各方面读者，不吝指正为感。

江逢霖 谢 雯

复旦大学化学系

一九九二年十一月

目 录

第一章 照相乳剂	1
I. 绪论.....	1
II. 感光材料的照相性能.....	3
III. 感光材料的分类.....	8
IV. 银盐感光材料的结构.....	11
V. 照相乳剂制备.....	12
VI. 照相用明胶.....	21
VII. 光谱增感.....	26
VIII. 参考文献.....	34
 第二章 卤化银微晶	37
I. 卤化银的晶体结构.....	37
II. 卤化银的溶解度.....	39
III. 银的络合离子.....	45
IV. 卤化银的吸附.....	48
V. 卤化银的吸收光谱.....	50
VI. 卤化银晶体的能带结构.....	54
VII. 卤化银晶体的离子导电性.....	57
VIII. 卤化银晶体的电子导电性.....	60
IX. 卤化银晶体的形状.....	62
X. 影响卤化银晶形的若干因素.....	64
XI. 晶面习性对乳剂增感性能的影响.....	69
XII. 晶形研究进展.....	71

XIII. 参考文献	78
第三章 潜影理论	82
I. Gurney-Mott 理论	82
II. Mitchell 理论	94
III. 含有多价阳离子卤化银乳剂的潜影形成过程	101
IV. 其他潜影理论	106
V. 潜影的测定	107
VI. 潜影形成机理的计算机研究	109
VII. 参考文献	110
第四章 显影与定影	115
I. 显影剂	115
II. 显影热力学	121
III. 显影机理	129
IV. 显影动力学	132
V. 显影液配方	141
VI. 超加和性	144
VII. 显影终点	144
VIII. 边缘效应	145
IX. 定影	146
X. 参考文献	149
第五章 彩色照相	153
I. 加色法与减色法原理	153
II. 彩色感光材料的结构和工作原理	155
III. 成色显影法	159
IV. 彩色扩散转印法	182

V. 银色素漂白法·····	184
VI. 参考文献·····	185
第六章 量子化学计算在照相化学中的应用 ·····	186
I. 量子化学计算方法简介·····	186
II. 量化方法研究潜影问题·····	194
III. 量化方法研究成色剂·····	196
IV. 参考文献·····	197
附录 I 实习 ·····	199
实习一 照相乳剂的制备·····	199
实习二 (1)黑白负片的冲洗·····	202
(2)黑白照片的制作·····	204
实习三 (1)彩色负片的冲洗(C-41 冲洗)·····	208
(2)彩色相纸冲洗 (EP-2 冲洗)·····	212
参考文献·····	218
附录 II 彩色照相的高温快速冲洗 ·····	219
I. 彩色负片C-41 冲洗·····	219
II. EP-2 洗印工艺和推荐配方·····	225
III. 彩色反转片 E-6冲洗·····	239
参考文献·····	242

第一章 照相乳剂

I. 绪 论

感光材料是指能感受光或质子、中子、 α 线、 β 线等射线对它的作用并能将其记录保存下来的材料，或指曝光后发生化学变化，经过适当显影、定影处理，能形成影像的材料。感光材料可分为银盐感光材料和非银盐感光材料两大类。银盐感光材料的感光主体是卤化银，具有较高的感光度，主要用于照相摄影。非银盐感光材料的感光主体有重铬酸盐、铁盐、重氮化物、感光性树脂等不同种类，感光度都很低，主要用于印刷、制版、工程蓝图等工艺过程。本书主要讨论银盐感光材料，因为迄今为止，银盐感光材料仍是最主要的感光材料，也仍是感光科学研究的主要对象。

在银盐感光材料的发展历史中，有以下几个关键事件。

1839年，法国人 Daguerre (Jacques Mandé Daguerre, 1787~1851)发明了银板法摄影。他往光滑如镜的银板上熏以碘蒸气，使生成一层碘化银，用这覆有碘化银层的银板作为感光材料进行摄影（在烈日下曝光数十分钟），受光照的 AgI 还原为 Ag 。经上述曝过光的银板放在汞蒸气中熏，使还原的 Ag 发生汞齐化，成为银汞齐。最后用硫代硫酸钠洗去未曝光的碘化银，就得到了一张由银-汞齐组成的正像。这是现代银盐照相的先驱。

1851年，出现了珂罗酊湿版法照相术。珂罗酊，或称硝棉胶，是硝化纤维溶于乙醇或乙醚而成的胶状物。往珂罗酊中加入碘化钾溶液，搅匀后，均匀地涂布在一块清洁的平玻璃板上，然后将

这玻璃板放入硝酸银溶液中浸渍。经 AgNO_3 浸渍后的涂有 KI 珂罗酊膜的湿的玻璃片取出后，立即进行照相曝光（几秒钟），以后再经硫酸亚铁酸性溶液显影（使感光过的 AgI 还原成 Ag ），经加厚处理再经 KCN 或 NaCl 溶液定影（洗去未感光的 AgI ），就得到黑白与实物相反的图像，即照相底片。将底片上的图像再在含 AgI 的蛋白纸上晒印就得到正片。相对以上银板法而言，湿版法是一个重大的飞跃，因为湿版的感光灵敏度比银板的要高几百倍以上，湿版曝光只须几秒钟，从而使照相技术得以普遍推广。但干了的湿版，感光灵敏度很低，所以必须在潮湿状态下照相，使用很不方便。

1871 年，出现了溴化银明胶干版。因为干燥状态的溴化银比碘化银感光灵敏度要大得多，所以可用干版进行照相。但这种溴化银干版只对蓝紫光敏感，对红、黄、绿光并不敏感，即不能对红光、黄光、绿光感光。1876 年，发明了增感染料，将这种有机染料加入到溴化银明胶乳剂中，可使乳剂感受蓝紫以外的其他色光，即可同时对红光、黄光、绿光感光。

1887 年，首次出现了以（硝酸）纤维素酯薄膜代替玻璃板的感光软片。本世纪 40 年代，又出现了用三醋酸片基代替硝酸片基的安全软片。70 年代以后，又出现了聚酯片基，它有薄而强度大等优点。

在彩色感光材料方面，本世纪初出现了三层乳剂直接生成彩色影像的彩色负片和相纸。这已是现代彩色感光材料的基本构型了。

本世纪 80 年代，出现了有特殊晶形的特种颗粒新型卤化银乳剂，主要有平板型（或称片型）的 T 颗粒乳剂、双层结构乳剂和单分散规则晶癖乳剂。这些新型乳剂的一个共同特点是：兼具高的感光度和高的解像力（而老式乳剂，在这两点上不能兼顾），并有低的银耗量。有报道，这种新型乳剂的感光度有的可高达

36 Din。新型的黑白胶卷和彩色胶卷都已用上了这种新型乳剂。

为了解、生产和改进这种新型乳剂，必须要有足够的现代科学技术和基本理论知识，除了工艺技术的继续改进外，主要应加深对银盐照相机理的认识，即用先进的科学方法，测试照相性能和了解感光机理，用量子化学、动力学和信息理论等理论手段和计算机模拟方法，阐明照相化学基本过程，以指导进一步的实验。

II. 感光材料的照相性能

银盐感光材料经照相后，将外界景物变成影像而记录下来，这种影像，是以银粒堆积的密度来表示景物的明暗程度。对应于景物暗的部位，影像上堆积的银粒少，密度薄而透明，对应于景物明亮的部位，影像上堆积的银粒多，密度厚而不透明。感光材料的照相性能是指决定和影响这种照相画面影像的各种因素的总称。

图 1.1 是表征感光材料若干主要照相性能的曲线，称为特性曲线，是光密度 D 对曝光量 H 的对数 $\lg H$ 所得的曲线。曝光量 H 等于被摄物照度 E （勒克司）与曝光时间 t （秒）的乘积，光密度 D 等于透光率 T 倒数的对数，即 $D = \lg \frac{1}{T}$ ，而透光率 T 又等于 F/F_0 ，这里 F_0 是测量影像密度时所用入射光的光通量， F 是相应的透射光的光通量。

1. 光密度和最大光密度

光密度 D 的定义已如上述，它表征感光材料在光作用下黑化的程度，即表征单位面积画面上堆积银颗粒数目的一个参数。光密度越大，画面越不透明。

最大光密度 $D_{\max}$ ；对某一确定的感光材料，随着曝光量增加，光密度也上升，但有一极大值，光密度所达到的这一极大值，称为相应感光材料的最大光密度。图 1.1 中标出了 $D_{\max}$ 。

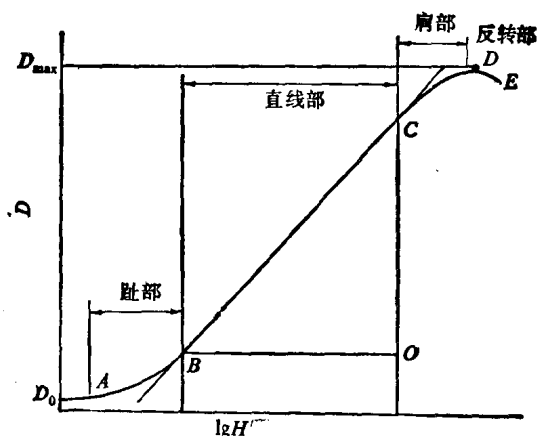


图 1.1 感光材料的特性曲线

2. 感光度 S

S 就是感光材料对光敏感的程度，或感光速度高低的标志。迄今，国际上没有一个统一的关于感光度的定量定义。目前主要应用的有 DIN 制、ASA 制和 FOCT 制。DIN 制为德国标准制，中国使用的 GB 制感光度，其定义与 DIN 制感光度相同。DIN 制定义感光度 $S_{(DIN)}$ 为：

$$S_{(DIN)} = 10 \lg \frac{1}{H_{(D_0+0.1)}} \quad (1.1)$$

式中 $H_{(D_0+0.1)}$ 是光密度值等于 $D_0+0.1$ 处的曝光量， D_0 是特性曲线趾部外延与纵轴交点处的光密度，即后面将要提到的灰雾值。每增加 3 DIN，感光度提高一倍。

ASA 制为美国所用，其感光度 $S_{(ASA)}$ 的定义为：

$$S_{(ASA)} = \frac{0.8}{H_{(D_0+0.1)}} \quad (1.2)$$

比较(1.1)、(1.2)两式, 可见感光度 ASA 为 100 时, 将(1.2)代入(1.1)可算出, 感光度 DIN 为 21; 感光度 ASA 为 200 时, DIN 为 24。ASA 值差一倍时, DIN 数值差 3。

ГОСТ 制为前苏联所用, 其感光度 $S_{(ГОСТ)}$ 的定义为:

$$S_{(ГОСТ)} = \frac{1}{H_{(D_0+0.2)}} \quad (1.3)$$

由于 $H_{(D_0+0.2)}$ 与 $H_{(D_0+0.1)}$ 之间没有确定的函数关系, 所以 $S_{(ГОСТ)}$ 和 $S_{(ASA)}$ 、 $S_{(DIN)}$ 间也没有一定的对应关系, 但通常市售胶卷, ГОСТ 值为 ASA 值乘以 0.9, 即有, 21 DIN = 100 ASA = 90 ГОСТ。这三种感光度的常见对应关系如下表:

DIN	15	18	21	24	27
ASA	25	50	100	200	400
ГОСТ	22	45	90	180	350

黑白正片是将黑白底片上的影像经又一次曝光翻拍在其上的感光材料, 其上图像的黑白情况和原来的实际景物一致。黑白正片主要用于放映用电影拷贝, 所以要求低的灰雾(D_0)值和高的反差, 工业上标示黑白正片感光度 $S_{(正片)}$ 的一种定义为:

$$S_{(正片)} = \frac{3}{H_{(D_0+1.0)}} \quad (1.4)$$

$S_{(正片)}$ 和 $S_{(DIN)}$ 、 $S_{(ASA)}$ 、 $S_{(ГОСТ)}$ 没有任何对应关系, 通常黑白正片的感光度 $S_{(正片)}$ 为十几到廿几。

3. 反差和反差系数

被摄体明暗差别的程度或影像黑白色调的对比差数称为反

差。感光材料的反差系数 γ 等于影像反差和被摄体反差之比。在特性曲线上，可以看出 γ 的严格定义为：

$$\gamma = \tan \alpha = \frac{a}{b} \quad (1.5)$$

如图 1.2 所示，反差系数的大小决定了画面影像层次的丰富程度。

4. 宽容度

宽容度 L 是指感光材料能按比例记录被摄体反差的能力，也就是感光材料在感光上的伸缩性或感光范围。宽容度大，能真实记录明暗差别大的景物。图 1.3 表明了 L 的严格定义，图中特性曲线的直线段为 BC ， B 点的横坐标值为 $\lg H_1$ ， C 点的横坐标值为 $\lg H_2$ ，则，

$$L = \lg H_2 - \lg H_1 \quad (1.6)$$

一般黑白底片的宽容度在 1.8~2.1 间，实用上，还提出有效宽容度概念，它是将特性曲线趾部与肩部反差系数 $\gamma \geq 0.2$ 的线段也计入宽容度后所得的扩展宽容度值。如图 1.3 所示，特性曲

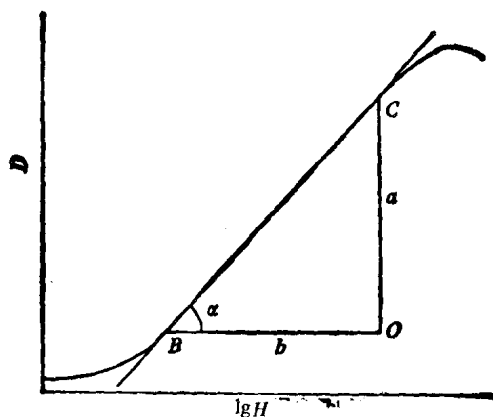


图 1.2 反差系数的定义

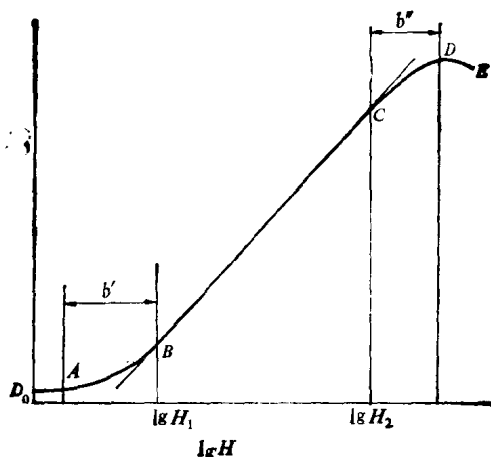


图 1.3 宽容度定义

线趾部 AB 段的 $\gamma \geq 0.2$, AB 在横轴上的投影长度为 b' , 特性曲线肩部 CD 段的 γ 也 ≥ 0.2 , CD 在横轴的投影长度为 b'' , 则有效宽容度 L' 为

$$L' = L + b' + b'' \quad (1.7)$$

5. 感 色 性

按黑白感光材料对不同波长光线感光灵敏度不同, 而有色盲片、分色片、全色片、红外片、紫外片之分。色盲片只对波长为 $400 \sim 450 \text{ nm}$ 的蓝、紫色光敏感; 分色片或称正色片, 对 $400 \sim 550 \text{ nm}$ 的黄、绿、青、蓝、紫色光均敏感; 全色片则对波长为 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 的全部可见光均敏感; 红外片能感受波长大于 700 nm (至 $1 \mu\text{m}$) 的红外辐射; 紫外片能感受 220 nm 至 450 nm 的紫外辐射与蓝、紫光。图 1.4 用图形表明这些不同感光材料的感色波长范围。

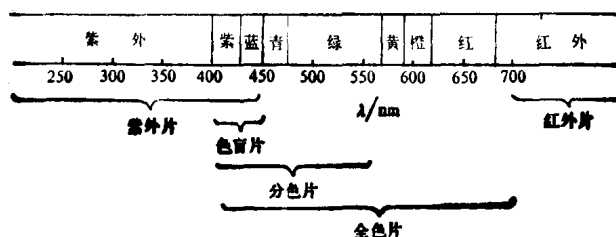


图 1.4 不同感光材料的感色波长范围

6. 颗粒性和颗粒度

在显微镜中或放大照片上，对观察感光材料上所记载影像中的颗粒状态，对颗粒的均匀程度的主观感觉或印象称为影像的颗粒性。对影像中颗粒直径平均尺寸和颗粒分布状态的客观度量称为影像的颗粒度。

7. 解像力和清晰度

感光材料的解像力 R 是指每毫米胶片(感光材料)上所摄最大可分辨的平行线条的数目。例如，黑白电影正片的解像力 R 大多在每毫米 80~180 条之间。

感光材料的清晰度则是指所摄影像线条边沿的锐度，即影像轮廓清晰的程度。清晰度和解像力是不同的概念。

8. 灰雾 D_0

未曝光感光材料显影加工后的光密度 D_0 ，称为灰雾 D_0 值，如图 1.1 特性曲线图上所示。

III. 感光材料的分类

按感光材料所含光敏物质的种类，可分银盐感光材料和非银