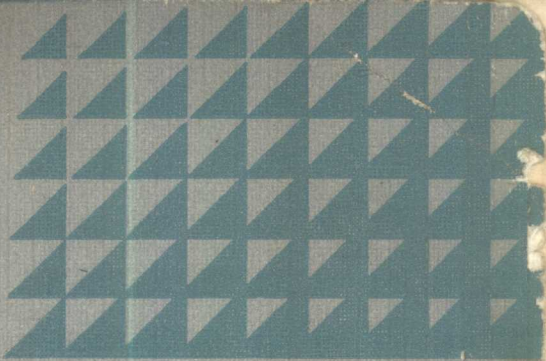




照相药液分析化学

缪进康 王佩芳 编著

中国电影出版社

内 容 说 明

本书系有关照相药液分析的原理、方法以及重要数据资料的手册性参考书。全书共分为三个部分：第一部分着重介绍目前照相工业中常用的化学与仪器分析方法及其基本原理；第二部分汇集了照相药液与废水的各组分(指标)的具体分析方法，并详细说明化学分析中所发生的反应与操作要点；第三部分为重要照相药品手册，从这里可以找到这些药品的物理性质、化学性质及其在照相工业中的用途等。

本书可供电影和照相洗印分析人员、电影工程专业教学人员、感光材料研究及生产部门有关人员和环境保护工作者等学习和掌握照相药液与废水分析的知识与技术，以及了解照相药品性质之用。

照相药液分析化学

缪进康 王佩芳编著

*

中国电影出版社出版
北京印刷一厂印刷 新华书店发行

*

开本：850×1168毫米1/32 印张：13 字数：228,000

1981年7月第1版 北京第1次印刷

印数：1—7,700册

统一书号：15061·170 定价：2.00元

前 言

照相洗印过程中使用着种类繁多、效能各异的化学药品，其中需进行化学分析控制的就有四、五十种之多，这个数量对于洗印部门的分析室来说是相当可观的。为在洗印加工中建立准确的化学控制，作为一名分析人员，应该能根据工艺要求与实际条件，熟练地选用一些分析方法。为此，若手头上拥有一本汇集了常用分析方法及数据资料的照相药液分析化学参考书，会是非常理想的。有鉴于此，我们将已收集到的一些资料，在长期的化学分析工作中所学到的知识，以及积累起来的经验与体会，汇编成本册，奉献给读者们，希望能对今后的工作与学习有所帮助。

本书共分三部分，并列有若干附录。第一部分着重介绍照相药液分析工作中最常遇到的化学分析与仪器分析方法及其基本原理，它是第二部分的理论基础。第二部分汇编了各种药液组分及洗印废水的分析方法，考虑到我国各地区、各单位现有条件差距很大，为此，某些组分的分析列举了数种不同的方法，以便根据现有可能性进行选用。第三部分则汇集了照相药液中常用的化学药品及化工原料、它们的性质与用途、主要药品的照相级标准，以及它们的分析方法等。

本书第二部分由王佩芳编写，第一、三部分及附录则由缪进康执笔。本书在编写过程中得到金驾东同志热忱指导与帮助，谨致谢意。

本书可供影片和摄影洗印部门化学分析人员、胶片和照相药品制造工业的有关人员、环保工作人员、科研工作者，以及有关专业的教学人员参考。

编著者

于一九七九年九月

目 录

第一部分 分析化学的基本原理和方法	(1)
导言	(1)
第一章 容量分析法	(4)
第一节 概述	(4)
第二节 标准溶液	(6)
第三节 中和法	(9)
第四节 氧化还原法	(16)
第五节 容量沉淀法	(20)
第六节 络合滴定法	(22)
第二章 pH 测定及电位滴定法	(27)
第一节 电极电位	(27)
第二节 参比电极——甘汞电极	(29)
第三节 pH 值的测定	(31)
第四节 离子选择性电极	(35)
第五节 电位滴定	(38)
第六节 电位滴定的应用	(44)
第三章 比色法与分光光度法	(51)
第一节 朗伯—比尔定律	(52)
第二节 光电比色法	(55)
第三节 分光光度法	(59)
第四章 火焰分光光度法及原子吸收分光光度法	(69)
第一节 火焰分光光度法	(70)
第二节 原子吸收分光光度法	(75)

第五章 极谱分析法.....	(83)
第二部分 照相药液分析.....	(89)
第六章 显影液	(90)
第一节 黑白显影液	(90)
6.1 对苯二酚—米吐尔分析(铈量法)	(90)
6.2 对苯二酚—米吐尔测定(分光光度法)	(93)
6.3 声带显影浆中对苯二酚—米吐尔分析	(95)
6.4 对苯二酚—菲尼酮测定(分光光度法)	(96)
6.5 对苯二酚—菲尼酮分析(铈量法)	(98)
6.6 菲尼酮分析	(100)
6.7 黑白显影液中氧化产物测定	(102)
6.8 亚硫酸钠分析	(103)
6.9 碳酸钠分析	(104)
6.10 碳酸钠分析(甲基橙指示剂)	(105)
6.11 硼砂分析	(107)
6.12 溴化钾分析	(108)
6.13 溴化钾—硫氰酸钠分析(电位滴定法)	(109)
6.14 硫氰酸盐测定(分光光度法)	(111)
6.15 硫氰酸盐原液分析(沉淀滴定法)	(111)
6.16 首显液中碘化物分析	(113)
第二节 彩色显影液	(116)
6.17 彩色显影剂 TSS、CD-2、CD-3、CD-4分析(铈量法)	(116)
6.18 彩色显影剂 TSS、CD-2、CD-3、CD-4 测定(电流法)	(118)
6.19 彩显液中 TSS、CD-2 及 CD-3 的氧化产物测定	(119)
6.20 羟胺测定(分光光度法)	(123)
6.21 羟胺测定(中和法)	(124)
6.22 亚硫酸钠分析(硫代硫酸钠反滴定法)	(125)
6.23 碳酸盐和亚硫酸钠分析	(126)
6.24 苯甲醇分析(电位滴定法)	(127)

6.25	柠檬酸分析(分光光度法)	(129)
6.26	旧显影液中的柠檬酸分析(分光光度法)	(129)
6.27	柠檬酸分析	(131)
6.28	反转剂 RA-1 和亚硫酸钠测定(碘量法)	(132)
6.29	乙二胺分析	(134)
6.30	乙二胺纯度分析	(135)
6.31	反转片中碘化物分析	(136)
6.32	碘化钾原液分析	(137)
6.33	显影液中防灰雾剂 AF. 9 分析	(138)
第三节 坚膜显影液		(141)
6.34	邻苯三酚测定(亚铁显色法)	(141)
6.35	邻苯三酚测定(分光光度法)	(143)
6.36	邻苯三酚测定(电位滴定法)	(143)
6.37	邻苯三酚分析(酚试剂法)	(146)
6.38	米吐尔分析(分光光度法)	(148)
6.39	显影液中的硫代硫酸钠分析	(149)
6.40	苏打—海波液中碳酸钠及海波分析	(149)
6.41	溴化钾分析	(150)
6.42	氰化铵分析	(151)
6.43	3%硫酸溶液分析	(152)
6.44	10%W/V 氢氧化钠溶液分析	(153)
第七章 各种辅助药液		(155)
第一节 预坚膜液		(155)
7.45	防灰雾剂 6 号(AF. 6)分析(分光光度法)	(155)
7.46	防灰雾剂 6 号(AF. 6)分析(溴化银吸附法)	(157)
7.47	坚膜剂 HA. 2 及福尔马林测定	(158)
第二节 中和液		(161)
7.48	中和剂 NA. 1 测定	(161)
第三节 漂液		(162)
7.49	铁氰化钾分析(碘量法)	(162)
7.50	亚铁氰化钾分析(碘量法)	(163)

7.51	亚铁氰化钾分析(电位滴定法)	(164)
7.52	含聚乙二醇的漂白液中铁氰化钾分析	(165)
7.53	铁氰化钾与过硫酸钾测定	(166)
7.54	赤血盐漂白液中硼砂分析(电位滴定)	(168)
7.55	重铬酸钾分析	(170)
7.56	聚乙二醇分析(分光光度法)	(171)
7.57	赤血盐漂白液中溴化钾分析	(172)
7.58	重铬酸钾漂白液中溴化钾测定	(174)
7.59	重铬酸钾漂白液中钾明矾测定(分光光度法)	(175)
7.60	漂白液中 EDTA-铁铵盐测定	(176)
第四节 定影液		(177)
7.61	硫代硫酸盐单液分析(碘量法)	(177)
7.62	液体硫代硫酸铵原液分析(比重法)	(178)
7.63	硫代硫酸盐和亚硫酸盐分析	(179)
7.64	定影液中钾明矾分析(8-羟基喹啉沉淀法)	(180)
7.65	钾明矾分析(络合滴定法)	(182)
7.66	含银量测定(电位滴定法)	(183)
7.67	含银量测定(佛尔哈德法)	(185)
7.68	含银量测定(比色法)	(186)
第五节 稳定液		(187)
7.69	福尔马林分析(亚硫酸盐加成法)	(187)
7.70	福尔马林分析(次磷酸盐氧化法)	(188)
第六节 坚膜液		(190)
7.71	氰化钠分析(电位滴定法)	(190)
7.72	粘氨酸分析	(191)
7.73	三价铬坚膜液中铬离子测定	(192)
7.74	三价铬坚膜液中碱度测定	(193)
第八章 染液及回洗水		(195)
第一节 染料及染液		(195)
8.75	染料色强和光谱吸收曲线测定	(195)
8.76	染料纸上色层分析	(199)

8.77	染液中染料浓度测定(比色法)	(241)
8.78	染液中钙的测定	(203)
8.79	染液中钠的测定(火焰光度法)	(205)
8.80	染液中钾的测定(火焰光度法)	(206)
第二节 回洗水分析		(207)
8.81	工厂用水碱度分析	(208)
8.82	工厂用水的总硬度分析	(209)
8.83	循环体系中回洗水总碱度分析	(210)
8.84	循环体系中回洗水总硬度分析	(211)
8.85	水处理液中 EDTA-2Na 分析	(212)
8.86	水处理液中碳酸氢钠分析	(213)
8.87	回洗水中钠离子测定(pNa 电极法)	(214)
8.88	回洗水中钙、钠离子测定(火焰光度法)	(215)
第九章 洗印废水分析		(221)
第一节 溶解氧(DO)测定		(223)
9.89	碘量法	(223)
9.90	薄膜电极法(试用)	(227)
第二节 化学耗氧量(COD)测定		(232)
9.91	重铬酸钾法	(232)
9.92	重铬酸钾快速测定法	(236)
第三节 生物化学耗氧量(BOD)测定		(237)
9.93	生物化学耗氧量(BOD)测定	(238)
第四节 颜色测定		(240)
9.94	色度测定(分光光度法)	(240)
第五节 酚类测定		(245)
9.95	4-氨基安替比林法	(245)
9.96	氯仿萃取法	(247)
第六节 显影剂测定		(251)
9.97	TSS, CD-2, CD-3 分光光度法	(251)
9.98	米吐尔-对苯二酚分光光度法	(255)
第七节 金属测定		(258)

9.99	总铬测定	(258)
9.100	总铬测定(二苯碳酰比色法)	(259)
9.101	六价铬测定	(262)
9.102	银含量测定	(262)
第八节 氰化物的测定		(263)
9.103	吡啶联苯胺比色法	(263)
9.104	总氰化物测定(硝酸银滴定法)	(266)
9.105	总氰化物测定(比色法)	(268)
第九节 铁氰化物及亚铁氰化物测定		(271)
9.106	分光光度法	(271)
第十章 其它检验方法		(273)
10.107	各种碱性溶液总碱度测定	(273)
10.108	各种酸性溶液总酸度测定	(274)
10.109	加工溶液比重测定	(275)
10.110	生胶片含银量测定(原子吸收法)	(278)
10.111	生胶片含银量测定(络合滴定法)	(279)
10.112	回收银渣分析	(279)
10.113	加工后乳剂层的 pH 测定	(281)
10.114	加工后乳剂中甲醛含量测定(变色酸法)	(281)
10.115	加工后胶片上海波残留量测定(亚甲蓝比色法)	(283)
附 分析试剂的配制与标定		(288)
一	常用标准溶液配制及标定	(288)
二	常用指示剂	(295)
三	分析试剂	(296)
第三部分 照相洗印用主要化学药品		(316)
第十一章 主要的照相化学药品		(319)
第一节	显影剂	(319)
第二节	保护剂	(330)
第三节	促进剂	(336)
第四节	防灰雾剂	(342)
第五节	漂白剂	(346)

第六节 坚膜剂.....	(349)
第七节 定影剂.....	(353)
第十二章 其它照相化学药品(化工原料)	(356)
附录	(387)
一、原子量表	(387)
二、容量分析中某些化合物的当量.....	(389)
三、生活饮用水水质标准	(392)
四、水的硬度	(392)
五、波美度($^{\circ}\text{Bé}$)与比重(d)的关系(重于水的液体)	(394)
六、主要无机酸水溶液密度(20°C).....	(394)
七、发烟硫酸密度(20°C)与无水硫酸的配制	(397)
八、主要参考书籍.....	(398)

第一部分

分析化学的基本原理和方法

导 言

和所有生产过程一样，工艺控制是照相加工过程的一个重要环节。根据感光材料的特点，工艺控制，除温度与时间等物理条件外，主要包括化学控制和感光测定两部分。化学控制的任務是：用分析手段对各加工药液进行监控，并采取适当措施保持各组分的稳定；而感光测定则是通过对加工效果的检验，以保持生产条件的稳定。通过这两种控制手段就可以使照相材料的加工得到优质高产的效果。虽然，药液组分分析的结果有时会与感光测定数据不相对应，甚至互相矛盾，并且往往是按感光测定结果来调整药液，但大量的实践证明，严格的化学控制仍然是加工过程取得理想效果的基本保证。

现代感光材料品种繁多，性能各异，因而其加工工艺、药液组分及配方也各不相同。以电影洗印部门为例，最常用的胶片有黑白底片、黑白正片、黑白翻正片与黑白翻底片、彩色底片、彩色正片、彩色中间片（翻底片、翻正片、反转翻底片）、声底片等；对电视片摄影来说，则有黑白反转片和彩色反转片；而对于染印法工艺来说，则又有浮雕片及空白片。这些片种的加工都有各自的工艺和配方，而且即使是同样用途的胶片，由于生产厂家及牌号的不同，加工工艺和配方也会有很大差别。对于彩色片来说，则更是如此。因此，感光材料加工过程中所用的各种药液不

下数十种。再者，各加工药液中的主剂虽然只有一、二种，但为了满足影像质量要求，以及使药液具有一定的使用与保存性能，常常需要加入多种辅助药剂。例如，显影液中一般含有显影剂、保护剂、促进剂、抑制剂（防灰雾剂）；定影液中则含有卤化银溶剂、保护剂、坚膜剂，以及起停显与控制 pH 作用的酸或缓冲体系。这些化学药剂加在一起，组成了一个复杂的体系，给分析测定各组分的含量增加了不少的困难。因此，在分析工作中，我们除了要掌握各种方法来分离某些组分、分解某些组分，以及掩蔽另一些组分外，还必须掌握多种的分析方法，才能从这些复杂体系中将各组分一一检出。有鉴于此，我们将在本篇里介绍分析化学中常用的分析方法及其基本原理，除了作为《第二部分照相药液分析》的理论基础外，还便于读者在掌握了这些基本知识后，根据工作中所遇到的药液与组分的具体情况，选用合适的方法进行分析，而不局限于本书所提供的一些具体的分析方法。

作为一门学科来说，分析化学包含了两个部分：确定物质是由哪些成份组成的，称“定性分析”；确定物质中各组分的含量或溶液浓度的称“定量分析”。从原则上来说，对一个物质的分析，必须先定性后定量。不了解物质中究竟有哪些成份，是无法谈及确定其含量的。然而，在实际工作中，除了需要剖析一些外来商品以及研究照相化学反应的历程外，生产上所用的药品、药液的成份都是已知的，只需定量其组分含量就可以了。所以，本书所提供的和讨论的分析方法均属定量分析。

定量分析的方法，根据其测定原理和操作方法不同，又可分为两大类，即化学分析法和物理及物理化学分析法。

化学分析法是利用能定量地进行完全的化学反应来测定组分含量的方法。化学分析法又分为容量分析法、重量分析法、气体分析法等。由于照相药液分析中仅用到容量分析法，因此，本书只讨论容量分析法。

物理及物理化学分析法是利用被测组分的某些物理及物理化

学性质来测定其含量的方法。常见的有光度分析法（比色法、比浊法等）、光谱分析法（发射光谱法、吸收光谱法）、电化学分析法（电位滴定法、电导滴定法、电解法、极谱法等）和色谱法等。这些方法都要用到比较精密的仪器，所以又称为“仪器分析法”。在照相药液的分析中，大量使用的是电位滴定法、比色法及分光光度法。因此，我们将着重讨论这些分析方法；同时，还将适当介绍原子吸收光谱法、火焰光度法、极谱法等。

上述两类分析方法各有其优缺点。化学分析法在测定含量较高（如百分之几以上）的组分时比较准确，所需的仪器设备也很简单，一般洗印部门很易购置，所以是一种普遍使用的方法。但化学分析法速度较慢，也无法测定含量较少的组分。又由于测量时是根据指示剂的颜色来判断反应终点的，因而较难用于有色药液的分析。而仪器分析法则能测定出微量组分的含量。一般来说，仪器操作简单，测定速度快，有利于提高分析工作的劳动生产率，并且有可能向分析工作的连续化、自动化过渡，因而，近几年来，仪器分析法发展速度很快。然而，仪器分析法的分析结果要与标准结果相比较，而标准结果来源于化学分析法，因此可以说，仪器分析法是以化学分析法为基础的。了解了这两类分析方法的优缺点及它们彼此间的关系，我们就可以根据药液组分的具体情况来选择分析方法，使能既快而又准地求得测定结果，为确立稳定的化学控制提供可靠的保证。

第一章 容量分析法

第一节 概 述

容量分析法是将已知浓度的溶液滴加到被测物溶液中使完全反应，根据该溶液的浓度和消耗体积，从而计算出被测物含量的方法。

当量定律指出，各物质间进行完全反应时，参加反应的各物质的当量数相等。这就是容量分析法所依据的基本原理及其计算基础。例如，滴定 10 毫升未知浓度的 NaOH 需消耗 1.0000 N 标准 HCl 8.92 毫升，则 NaOH 浓度可计算如下。

按当量定律 $N_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} = N_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}$

$$\therefore N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{1 \times 8.92}{10} = 0.8920 \text{ N}$$

根据这个例子，我们可以清楚地看到，容量分析法必须要有一个已知准确浓度的溶液（上例中为 HCl），这一溶液称为“标准溶液”或“操作溶液”。将标准溶液从滴定管中滴加到待测溶液中使进行化学反应，这一过程称为“滴定”。当滴加的标准溶液与待测溶液刚好完全反应，这时的状态称为“等当点”。这个等当点，严格地说，是无法求得的，不是标准溶液稍过量，就是稍不足，因而等当点也称“理论终点”。在容量分析中，为了指示等当点的到达，常在待测溶液中加入一种能在等当点附近变色的辅助试剂，称为“指示剂”。指示剂变色时即表示滴定终止，称为“滴定终点”。由于指示剂变色点不一定正巧在等当点上，因此滴定终点与等当点之间总有一定差距，这差距称“滴定误差”。滴定误差

的大小是由这差距决定的，当然也与我们能否迅速而准确地判断终点有关。滴定误差越小，方法越准确。

容量分析法是以化学反应为基础的，它对反应有以下要求：

1. 反应必须能进行到底，即能按一定反应式进行完全反应。
2. 反应必须能几乎是瞬间完成，否则就不能迅速而准确地判读滴定终点。对于不能瞬间完成的反应，应采取措施，如加热或加催化剂来加快反应。也可以采用反滴定法，即先加入一定量的过量的标准溶液，放置一段时间使反应完全，过量部分的标准溶液则用另一标准溶液滴定。

3. 应没有干扰主反应的杂质存在。否则，必须事先给以分离、分解、掩蔽，或转化为其他无干扰性物质。

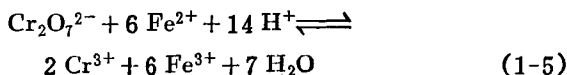
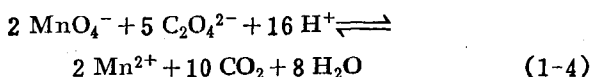
4. 应有确定等当点（滴定终点）的方法。通常都是以指示剂来确定终点。有些物质本身是有色的，当到达完全反应的滴定终点时，颜色消失，例如以还原剂溶液滴定高锰酸钾溶液即是，这称为“自身指示剂”。

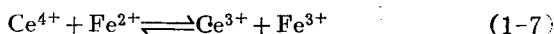
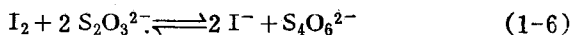
根据滴定时化学反应的类型不同，容量分析法又可分为：

1. 中和法。利用酸碱中和反应进行滴定，其中包括酸、碱的测定（式 1-1）、弱酸盐的测定（式 1-2）和弱碱盐的测定（式 1-3）。反应简式可表示如下。



2. 氧化还原法。利用氧化还原反应进行滴定。由于所用氧化剂的不同，又可分为高锰酸钾法（式 1-4）、重铬酸钾法（式 1-5）、碘量法（式 1-6）、铈量法（式 1-7）等。如：





3. 容量沉淀法。利用生成沉淀的反应进行滴定。如：



4. 络合滴定法。利用络合剂与多价金属离子生成络合物的反应进行滴定。如：

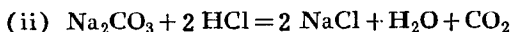
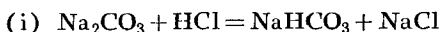


第二节 标准溶液

前已指出，被滴加到待测溶液去的并与之进行反应的已知浓度的溶液称标准溶液。其浓度有两种表示法。

1. 滴定度。以每毫升标准溶液中所含溶质的克数，或每毫升标准溶液相当于被测物质的克数表示。但在实际应用中，更多的是用后一种表示法，其优点是计算方便，标准溶液滴定消耗毫升数乘以滴定度，就可求得试样中被测物质的含量。例如，染印法回洗工艺中水质总硬度的分析，所用标准溶液为 0.01 M EDTA，其滴定度为 1 毫克 CaCO_3 /毫升。若取水样 50 毫升，标准溶液滴定消耗量为 17 毫升，则水样中 CaCO_3 含量为 $1 \times 17 \times 20 = 340$ 毫克/升 = 340 ppm。

2. 当量浓度。以每升溶液中所含溶质的克当量数表示，记为 N。每升溶液含 1 克当量溶质，其浓度为 1 N。由于容量分析法所依据的是当量定律，因而标准溶液的浓度若以当量浓度表示，则有其优越性，即我们可以从标准溶液浓度乘以消耗体积求出被测物质的克当量数，再乘以它的当量，就可算出被测物质实际重量。但是，需要指出的是，某些物质的当量可以因化学反应不同而不同。例如，以 HCl 滴定 Na_2CO_3 ，反应式如下：



从反应式可以知道，HCl 滴定 Na_2CO_3 ，反应可以分别进行到两种不同程度：使 Na_2CO_3 转变为 NaHCO_3 [反应 (i)] 和使 Na_2CO_3 转变为 NaCl 、 H_2O 、和 CO_2 [反应(ii)]。因此，当我们所取的反应终点不同时， Na_2CO_3 的当量分别为 106.0 和 53.0。

作为标准溶液的溶质或基准物质来说，必须具有固定的当量，以免引起混乱。对于象碳酸钠那样其当量因反应程度而不同的化合物来说，通常都选择其中之一作为指定的当量。例如，市售当量试剂碳酸钠即指定其当量为 53.0。照相药液化学分析中重要化合物的当量可参阅附录二。

标准溶液的配制与标定是容量分析的一项极重要的工作。分析结果的误差常常来源于标准溶液浓度的不准确，从而导致化学控制的失败。浓度的不准确可能是由于标定错误，或者在使用保存期间由于各种因素而造成浓度的变化，如 NaOH 溶液吸收空气中的 CO_2 ；碘溶液中碘的挥发； $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的氧化及受微生物的作用等。为此，分析人员必须严肃认真地做好标准溶液的配制、标定与保存工作，并定期检查其浓度。

标准溶液的配制分为直接法与间接法：

1. 直接法 准确称取一定重量的试剂，在容量瓶中配成一定体积的溶液，然后按公式计算出溶液浓度。

$$N = \frac{W}{E \cdot V} \quad (1-10)$$

式中， W 为试剂的准确重量（克）； E 为当量； V 为溶液的准确体积（升）； N 为溶液的当量浓度。

例如，需要配制 0.1 N 的硝酸银标准溶液，已知硝酸银的当量为 169.9，所以，0.1 N 硝酸银标准溶液的重量/体积浓度为 16.99 克/升。准确称取 16.99 克已干燥的硝酸银，在 1 升容量瓶中溶解，并加蒸馏水至刻度，即得 0.1 N 硝酸银标准溶液。

能用直接法配制标准溶液的试剂必须符合下列条件：

(1) 试剂必须在化学上是纯净的，不含有明显的杂质成分。