

感光材料化学

GANGUANGCAILIAOHUAXUE

于丽薇 林华 赵慧春 王天元 编著

黑龙江人民出版社

感光材料化学

GANGUANGCAILIAOHUAXUE

于丽薇 林华 赵慧春 王天元 编著

黑龙江人民出版社

图书在版编目(CIP)数据

感光材料化学 / 于丽薇, 林华, 赵慧春编著. — 哈尔滨:
黑龙江人民出版社, 2009. 9
ISBN 978 - 7 - 207 - 08433 - 0

I. 感… II. ①于…②林…③赵… III. 感光材料—应用
化学—教材 IV. TQ571

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 170210 号

责任编辑: 孙国志 张 红
装帧设计: 张红凤

感光材料化学

Ganguang Cailiao Huaxue

于丽薇 林 华 赵慧春 王天元 编著

出版发行 黑龙江人民出版社
通讯地址 哈尔滨市南岗区宣庆小区 1 号楼
邮 编 150008
电子邮箱 hljrmcbs@yeah.net
网 址 www.longpress.com
印 刷 黑龙江神龙联合制版印务有限责任公司
开 本 880 × 1230 毫米 1/32
印 张 9.75
字 数 250 千字
版 次 2009 年 9 月第 1 版 2009 年 9 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 207 - 08433 - 0/O · 26
定 价 22.00 元

(如发现本书有印刷质量问题, 印刷厂负责调换)

本社常年法律顾问: 北京市大成律师事务所哈尔滨分所律师赵学利、赵景波

目 录

第一章 黑白感光材料	(1)
第一节 黑白感光材料的种类	(1)
第二节 黑白感光材料的构造	(9)
第三节 片基与乳剂层的组成及特性	(16)
第二章 黑白感光材料的冲洗	(22)
第一节 曝光与潜影	(22)
第二节 显影原理	(25)
第三节 显影液的组成及常用显影剂	(30)
第四节 常用典型显影液的配制	(46)
第五节 定影和水洗	(65)
第六节 典型冲洗方法介绍	(75)
第三章 光与色	(88)
第一节 光的基本知识	(89)
第二节 光的散射	(90)
第三节 光的三原色和三补色	(92)
第四节 物体的颜色	(97)

第五节 色彩的形成原理	(100)
第四章 彩色感光材料	(109)
第一节 彩色感光材料的显色原理	(109)
第二节 彩色感光材料的种类	(111)
第三节 彩色感光材料乳剂层及其排列顺序	(118)
第四节 成色剂	(121)
第五节 彩色显影过程中的氧化反应	(123)
第六节 彩色显影中染料形成	(125)
第七节 彩色感光材料的成色过程	(129)
第五章 彩色感光材料的冲洗原理	(132)
第一节 彩色显影液的主要成分	(132)
第二节 彩色显影液的 pH 值	(147)
第三节 酸性定影液的成分和作用	(150)
第四节 定影主要反应历程及影响因素	(157)
第五节 漂白液的成分及作用	(161)
第六节 二次定影及水洗	(166)
第七节 坚膜液的成分及作用	(170)
第八节 润湿液	(175)
第六章 彩色片的快速冲洗工艺	(178)
第一节 彩色照片 EP-2 冲印工艺	(178)
第二节 彩色负片 C-41 冲洗工艺	(187)
第三节 彩色反转片 E-6 冲洗	(196)
第四节 彩色相纸的冲洗套药系列	(206)
第七章 标准溶液的配制与标定	(210)
实验一 NaOH 和 HCl 标准溶液的配制与标定	(210)

实验二 EDTA 标准溶液的配制与标定	(213)
实验三 水的总硬度的测定	(216)
实验四 I_2 和 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的配制与标定	(219)
第八章 彩色显影液的分析	(223)
实验五 彩色显影剂的测定	(223)
实验六 亚硫酸钠的测定	(226)
实验七 碳酸盐的测定	(227)
实验八 苯甲醇的测定	(228)
实验九 硫酸羟胺和盐酸羟胺的测定	(230)
实验十 乙二胺的分析	(231)
实验十一 柠檬酸的测定	(232)
实验十二 溴化钾含量的测定	(234)
第九章 定影液的分析	(237)
实验十三 硫代硫酸盐的测定	(237)
实验十四 亚硫酸盐的测定	(239)
实验十五 定影液酸性的测定	(239)
实验十六 定影液中银含量的测定(漂定液也适用)	(240)
第十章 漂白液的分析	(243)
实验十七 EDTA - FeNa 的测定	(243)
实验十八 漂定液中溴化物含量的测定	(245)
第十一章 坚膜液、稳定液的分析	(246)
实验十九 甲醛的测定	(246)
实验二十 碱的分析	(249)
实验二十一 钾矾含量的测定	(250)

第十二章 黑白显影液及首显液的分析	(252)
实验二十二 M-Q 显影液的测定	(254)
实验二十三 亚硫酸钠的测定	(257)
实验二十四 溴化物、硫氰化物的测定	(258)
实验二十五 碘化物的测定	(260)
实验二十六 P-Q 显影液中显影剂的测定	(262)
附 录	(266)
参考文献	(299)
后 记	(301)

第一章 黑白感光材料

第一节 黑白感光材料的种类

感光材料是摄影过程中记录光学影像的媒介和摄影影像的载体。摄影中使用的感光材料由感光乳剂和承载感光乳剂的载体组成。

感光材料的种类很多,根据感光材料的载体质料不同,可将感光材料分为感光胶片和感光纸。

一、感光胶片的种类

若载体为透明的片基,这类感光材料称为感光胶片。

1. 按用途大致分为下列几类:

(1) 负片

负片是用来拍摄实际景物的,通常称为胶卷。将负片装入照相机进行拍摄曝光,再经过冲洗加工,在胶片上可产生与景物明暗相反的负像,成为扩印用的底片。

(2) 正片

正片也是一种胶片。正片一般用于印制放映用的拷贝。由于负片不能直接观赏,所以还要使实拍得到的负片在正片上再曝光,经冲洗后得到与原景物明暗一致的正像。如电影胶片或幻灯片。

(3) 中间片

拍摄实际景物得到的负片又称为原底片。如果要制作的照片数量很大,就需要用原底片制作一些和原底片基本相同的翻底片。方法是先制作翻正片(正像),再用翻正片印制出翻底片。翻底片可以和原底片一样印制照片,而原底片则可以保存起来。翻正片和翻底片统称为中间片。

(4) 反转片

反转片和负片一样,是用于实际景物的拍摄。但反转片需要经过翻转加工后,方能得到正像画面,供直接放映电影或幻灯时使用。所以,反转片兼有负片和正片的双重性能。

(5) 红外片

红外片多用于军事、科技摄影,在电影的特技制作中也有应用。红外片的特点是它只感蓝紫光 and 红外线,拍摄时要加用红滤光片,将蓝紫光滤掉,透过红外线,使胶片只对红外线产生有效曝光。

2. 按形态大致分这样几类:

硬片—又称干片,用玻璃作片基,现已淘汰。

软片—以三醋酸纤维素酯或涤纶作片基,分页片和卷片两种,页片有 4~12 英寸等多种规格。

(1) 我国目前使用的型号

120—宽 61mm,长 815mm,背后有衬纸,可拍不同规格的画

幅:如 60mm × 60mm,可拍 12 张;或拍 60mm × 45mm 可拍 16 张;或拍 60mm × 90mm 8 张;或拍 60mm × 70mm 10 张。

135—原是电影胶片,两边有齿孔,装在遮光的暗盒里使用,无衬纸。一般以 36mm × 24mm 画幅的胶片 36 张为一卷。也有 24、20、16 及 12 张装的胶卷。可拍画幅有 36mm × 24mm, 24mm × 24mm 或 24mm × 18mm 三种,还可以拍 24mm × 72mm 的宽幅画面。

(2) 国外目前使用的型号

除 120、135 外,国外使用的还有 220、110、126 等多种型号。

220—宽度和 120 胶卷一样为 61mm,长度比 120 长一倍,拍摄张数也多一倍。仅片头及片尾有保护纸,不能使用红窗计数。目前,只用于彩色胶片。

110—画幅为 17mm × 13mm,有如 16mm 电影片,有齿孔,分 20 张和 36 张两种包装规格。每卷有两个比 135 小的暗盒,中有连接板,曝光后胶片从供片暗盒至收片暗盒,不必倒片,冲洗时在全黑中破盒取出,多用于彩色负片,它是快速装片系统中的一个型号。

126—同样是快速装片系统中的一个型号,暗盒如同 110,画幅为 28mm × 28mm,片宽为 35mm,每幅下面有一齿孔,每卷有 12 张及 28 张两种包装,目前也只用于彩色负片。

超小型片——供小型照相机使用,画幅为 11mm × 8mm,有 36 张装、18~20 张装及 15 张装的。

170mm 片—使用 70mm 宽银幕电影片拍摄,画幅和 120 胶片规格相仿,边缘打有齿孔。

碟式片 (DISC)—又叫圆盘胶片,画幅尺寸是 10.6mm ×

8.2mm,比110画幅还小,供碟式照相机使用,每卷片能拍15幅图像。

(3) 新型胶卷

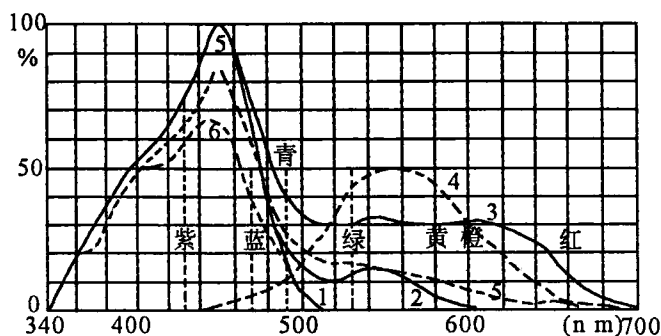
APS胶卷—这是一种新型胶卷。胶卷较135小,画面为30.2mm×16.7mm,是135画幅面积的58%;感光度分别有ISO100/21°、ISO200/24°及ISO400/27°三类;片背附有一道磁带,能记载每一张照片的信息,可为放大照片提供必要的数椐,既能保证照片的放大质量,又节省时间。用APS照相机拍摄,一般照相机不能兼容,是柯达等公司联手推出的一种小型新颖照相机。

3. 按感色性能分这样几类:

(1) 色盲片 只能感受蓝、紫色短波光,对其他色光迟钝或不感受,多用于电影拷贝片、幻灯片,可用作文字、图表的翻拍,片速(感光度)低,感色性差,宽容度小,但银粒较细腻,解像力高,反差大。

(2) 分色片 乳剂中加入了光谱增感剂红色素,对蓝、紫色光以外的黄、绿色也能感受,但对蓝、紫色光更为敏感,不感受红色光,适于拍摄一般无红色物体在内的景物。其片速、银粒、宽容度、反差、感色性与解像力等介于色盲片与全色片之间。

(3) 全色片 乳剂中加入了能感受黄、绿及红色光的光谱增感剂——绿色素,能感受全部色光。市场上销售的黑白胶卷几乎都是全色片。全色片片速高,宽容度大,感色性能好,但银粒较粗,解像力较低,反差较平。



胶片的光谱感受曲线

4. 记录非可见光影像的胶片

(1) 红外线片 是利用红外线进行拍摄的感光片,能感受红外区的不可见光,同时也对可见光中的蓝色短波光及紫外线敏感,因此,必须加用深红滤色镜把蓝色光线及紫外线滤去,使红外线感光片只在红外线及少量红色光下曝光。加工处理如同一般的黑白感光片。

(2) 紫外线片 利用波长短于 200nm 的中紫外线或真空紫外线摄影时,需要用紫外线片。这种胶片的明胶含量在 0.1% 以下,是特制的感光材料。拍摄时要用特制的石英玻璃镜头,并要在镜头前加用紫外滤光片,防止可见光干扰。利用 320 ~ 380nm 的近紫外线摄影,可用常规胶片。

(3) X 射线片 透明片基的双面都涂布卤化银乳剂,以达到较高的感光度和反差,专门用于波长短于紫外线而长于伽玛射线,范围约为 100nm 到 0.00001nm 的 X 射线摄影。一般分为无增感屏胶片和增感屏胶片两种。

以上三种记录不可见光波段影像的胶片主要用于科研、刑事

侦察和医疗方面。

5. 常用的特殊感光片

(1)染料型黑白胶片 是近些年开发的新型黑白胶片,它将彩色胶片的制造工艺用于制造黑白胶片。染料型黑白胶片具有这样的优点:

具有非常大的曝光宽容度,染料型黑白胶片的标称宽容度一般为 ISO400,但可以根据需要将胶片感光度设定在 ISO50 - 1600 间使用;影像颗粒细,清晰度高,具有可变反差。

20 世纪 80 年代末,英国伊尔福(Ilford)厂生产的 XPI 型 400 黑白胶片采用银盐作感光剂,在冲洗过程中把银去掉留下了染料影像,漂下的银则可以回收。黑白染料胶片采用 C-41 彩色负片冲洗工艺,染料组成的无银图像颗粒细,宽容度大。这是一种新型感光片,它的冲洗、制作均可通过彩扩店完成。

(2)波拉(Polaroid)一步成像感光片 由胶片和承受纸组成,每一张胶片的边缘有一药包,包内装有糊状显定合一的稠液或颗粒状的药丸。曝光后,由拍摄者将其拉出,照相机后背上的两个挤压棍轴将药包挤破,药剂被均匀地涂布在胶片的乳剂面上进行显影和定影,由此,胶片生成银影负像。再靠定影液将胶片上未显出影像的剩余银盐溶解并转移到对面涂有灰化剂的承受纸上,灰化成黑色的正像。这种胶片有页片和卷片,正片和负片;也有可同时得到正片和负片的正/负片;有黑白片和彩色片,有的感光度还很高。20 世纪 90 年代初,波拉公司生产出品一次成像幻灯片。该幻灯片和普通的 135 胶片一样,任何 135 照相机都能使用,但必须用波拉公司提供的内有显定药膜的加工盒加工,即得到一卷供放映用的黑白或彩色幻灯片。

(3)微泡胶片 这是无银系列中一种常用的正性感光材料。其影像不是由金属银组成,而是用肉眼看不见的极细小的微泡组成。微泡的直径只有 $0.5 \sim 2\text{nm}$,能对紫外线产生散射作用。有微泡的地方看到的是黑点,没有微泡的地方是透明的片基,光线由此通过。微泡胶片是用涤纶作片基,用热塑料树脂作载体,用对紫外线敏感的重氮盐作光敏剂。重氮盐感光后分解,生成氮气在热塑料树脂中产生微泡。这种胶片的显影、定影很简单,可在一台机器上完成,利用紫外线光热显影和光定影干处理,不用化学药品。这种胶片感光范围接近紫外区,对可见光不敏感,无需在暗室操作,多用作电影拷贝片,不能用于拍摄。

二、感光纸的种类

感光纸又称为照相纸,其载体为反光率较高的纸基,其性能、特点与正片一致,可分为黑白照相纸和彩色照相纸。

1. 黑白照相纸

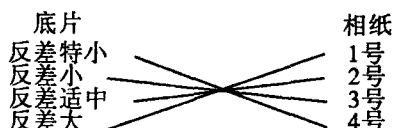
黑白照相纸用于制作黑白照片。一般可按反差的大小分为不同的纸号,按感光度可分为印相纸和放大纸。直接正像照相纸可以从透明正像画面直接制作黑白照片,不必进行反转冲洗。

(1)普通感光纸

感光纸(即相纸、放大纸)和感光片比较,一是感光度较低,二是感色性较差,因涂布的是色盲性乳剂。感光纸按其性能和用途可分为不同的类型。

①按反差性能可分为1~4号纸。1号纸是软性纸反差小;2号纸是中性纸,反差适中;3号纸是硬性纸,反差较大;4号纸是特硬纸,反差极大。国外还有0号纸和5号纸,前者特软,后者特

硬;软性感光纸的宽容度大,硬性感光纸的宽容度小。底片的反差性与相纸的关系如下:



②按用途可以分成印相纸和放大纸两种。印相纸以氯化银作感光剂。放大纸比印相纸的感光度要高 40 ~ 100 倍。印相纸的银粒比放大纸细。感光纸的感光度与反差有关,软性感光纸要比中性的感剪度高,中性的又比硬性的感剪度高。

③从感光纸的表面结构看,有光泽面、半光泽面、无光面、半无光面、微粒面、粗面、丝面、绸纹面、布面、绒面等数种。表面有光泽的纸反差较强,表面粗糙的纸反差较小。此外,感光纸表面的光滑或粗糙,对于影像的细微影纹表现效果也不相同。表面有光泽的感光纸表现得比较鲜明、锐利。表面粗糙的感光纸表现比较柔和。底片影像银粒粗或放大倍率大时,应用粗面的无光纸,银粒的痕迹就会消失在粗面的纸纹中。表面有光泽的感光纸,可以表现较丰富的层次。

(2) 新型感光纸

全色相纸——一种对所有色光都敏感的相纸。一般印、放相纸的乳剂是色盲性的,乳剂对光不够敏感,以便于暗室操作。全色相纸因涂布全色性乳剂,对任何色光都能感受,它可以使用滤色镜来控制黑白照片的影调,也可以供彩色底片放大黑白照片用。

可变反差相纸——这是国外厂家生产的一种供放大黑白照片用的高感光度涂塑相纸,放大时,可利用不同颜色、不同密度的滤色片,改变相纸的反差效果。可替代各种不同反差的相纸。不用滤

色片时,其反差相当于2号相纸。其原理是在纸基上涂有两种不同反差的乳剂,其中一种只感蓝、紫色光,反差高;另一种只感绿光,反差低。这两种不同反差的乳剂是混合后单层涂布的。通过加用不同颜色(品红或黄)、不同深浅(密度)的滤色片来改变光色,从而在照片上得到所需要的反差效果。比如加品红滤光片阻挡了绿光,抑制了低反差乳剂,相纸的反差就提高了;加黄滤光片则阻挡了蓝紫色光,抑制了高反差乳剂,相纸的反差就降低了。其反差范围相当于0号纸至6号纸。国外称多反差相纸或多级相纸。

2. 彩色照相纸

彩色照相纸用于由彩色底片制作彩色照片,彩色照相纸不分纸号,一般只有一种反差。

3. 彩色反转照相纸

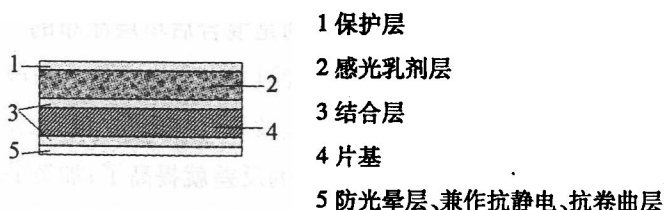
彩色反转照相纸用于以彩色反转片或彩色正片画面为摹本制作彩色照片。即:以彩色反转片或彩色正片画面代替一般放大中的彩色底片,通过彩色放大机在彩色反转纸上曝光,再按照彩色反转片的加工过程进行冲洗,获得彩色照片。

第二节 黑白感光材料的构造

摄影中通常使用的感光材料,起主要作用的是感光乳剂。将感光乳剂涂布在感光载体上,使感光材料具有一定的机械强度。感光材料大体上可分为卤化银体系、非常规卤化银体系及非卤化银体系三类,此章介绍的是以卤化银体系为主的摄影黑白感光材料,具体说就是胶片与相纸,前者是负性材料,后者是正性材料。

感光材料化学

胶片的主要组成成分是片基和乳剂,相纸的主要组成部分则是纸基和乳剂。黑白胶片构造如下图:



一、乳剂

乳剂的主要成分是明胶和卤化银(银盐)。卤化银是指溴化银、氯化银或碘化银这些感光性能好的银盐,这些银盐呈极细微的颗粒状态,大的直径约为 $1 \sim 20\mu\text{m}$,小的只有 $0.1\mu\text{m}$ 。银盐不溶于水,不能直接涂布在片基或纸基上,必须在水中加入适量的胶质才能使银盐颗粒均匀地悬浮在胶液中。这种胶液呈淡黄色乳液状,所以我们叫它乳剂。

1. 银盐

银盐属等轴系结晶,结晶角度为 60° 或 120° ,呈三角形、六角形、梯形、方形、圆形,有时向某一方向突出发展成为不规则的特殊形状。

碘化银的感光性能较低,呈黄色。氯化银的感光性能较高,呈白色。溴化银的感光性能高,呈乳白色,印相纸多用氯化银,胶片用溴化银,放大纸两者都使用。碘化银单独使用时感光度较低,掺入溴化银后能提高乳剂的感光度。如果掺入量超过 5%,感光度又会下降。我们使用的胶卷大都掺有少量碘化银在内。

感光片上的乳剂膜,一般 100cm^2 的重量为 $0.3 \sim 0.5\text{g}$,其中