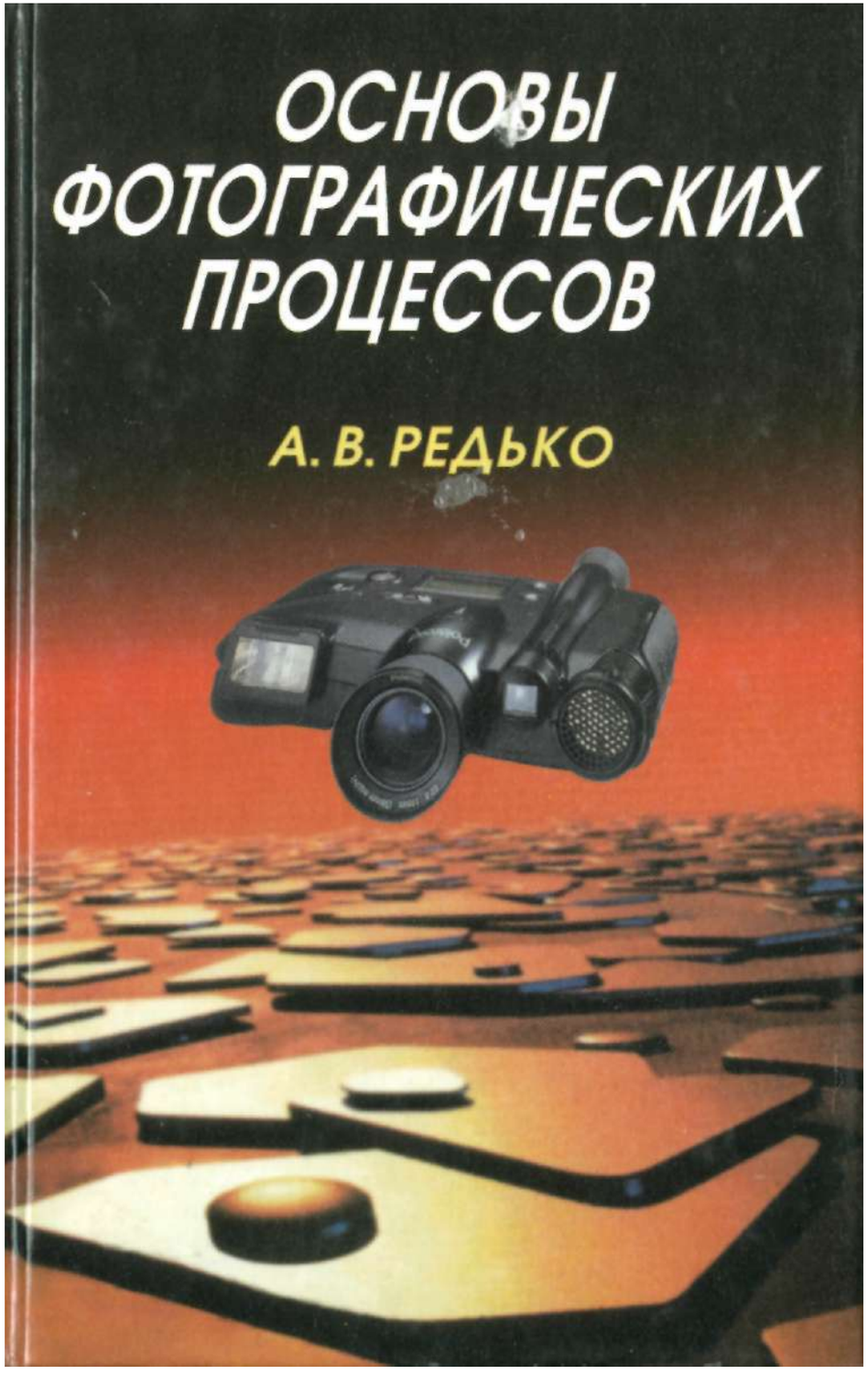
ОСНОВЫ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А. В. РЕДЬКО



А. В. РЕДЬКО

ОСНОВЫ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Издание второе, дополненное и исправленное

Рекомендовано Министерством общего и профессионального образования Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям «Приборостроение» и «Оптико-электронные приборы и системы».

Санкт-Петербург
1999

ББК 37.91я7
Р 33

А. В. Редько
Р 33 Основы фотографических процессов: Учеб. пособие. Серия «Учебники для вузов. Специальная литература» — СПб.: Издательство «ЛАНЬ», 1999.— 512 с, ил.

ISBN 5-8114-0146-9

В книге, состоящей из четырех частей, автор достаточно подробно излагает основы современных галогенсеребряных фотографических процессов. Как видно из бе содержания, она трактует не только практически важнейшие проблемы черно-белой и цветной фотографии, но и принципы и особенности цифровой фотографии, и предназначена быть учебным пособием для студентов и аспирантов, специализирующихся в области фотографической технологии. Этим обстоятельством определяется ясность и простота изложения, яркий индивидуальный авторский стиль и способ подачи материала. Это — серьезный труд, выполненный на достаточно высоком научном уровне и с большим методическим тактом. Здесь же представлены результаты многолетних научных исследований, выполненных автором книги. Поэтому книгу нельзя рассматривать только как результат удачного обобщения известных фактов: она в определенной степени — оригинальный научно-методический труд.

Книга рекомендована в качестве учебного пособия Министерством образования России, и представляет, кроме того, интерес для широкого круга специалистов и фотолюбителей, знакомых с физикой и химией в объеме средней школы.

ББК37.91я7

Рецензент
д. т. к. *проф. Л. В. Красный-Адмони*

Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона будут
преследоваться в судебном порядке.

©Издательство «Лань», 1999
© А. В. Редько, 1999
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 1999

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Доктор технических наук, профессор Редько Анатолий Владимирович — ведущий специалист в области научной и прикладной фотографии и кинематографии, автор 8 учебников и монографий, более 170 изобретений и научных трудов, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах, академик Международной Академии наук высшей школы, заведующий кафедрой фотографии и технологии обработки светочувствительных материалов Санкт-Петербургского государственного университета кино и телевидения.

Окончив в 1964 г. с отличием Ленинградский институт киноинженеров, Анатолий Владимирович на кафедре фотографии института прошел путь от младшего научного сотрудника до доктора наук, профессора, академика. Длительное время был деканом химико-технологического факультета. В настоящее время в Санкт-Петербургском государственном университете кино и телевидения читает студентам основные специальные теоретические дисциплины: «Основы фотографии», «Теория фотографических процессов», «Теоретические основы процессов обработки светочувствительных материалов» и «Фотографические процессы регистрации информации».

Педагогическая и научная деятельность профессора Редько А. В. отличается высоким профессионализмом: он читает лекции студентам с большим методическим тактом, на высоком научном уровне, используя не только мировой уровень науки, но и свои достижения в научных разработках. Его исследования в области быстрой высокотемпературной

обработки черно-белых и цветных кинофотоматериалов характеризуются большой результативностью и внедрением в промышленность. По результатам своей научной и педагогической работы написал ряд учебников; основные из них: «Специальные процессы обработки кинофотоматериалов» (1987), «Основы черно-белых и цветных фотопроцессов» **(1990),** «Фотография» (1995), получили высокую оценку студентов и профессионалов.

В1998 г. профессор Редько А. В. выиграл Грант Фонда выдающегося фотографа Виктора Хассельблада (Швеция), направленный на содействие исследованиям и преподаванию фотографии в высших учебных заведениях на академическом уровне.

Специалисты в области фотографии высоко оценивают научно-методический уровень научных докладов и лекций профессора Редько А. В. Результаты его исследований были представлены на Международных конгрессах по фотографической науке в 1970 г. (Москва), 1974 г. (Дрезден), 1982 г. (Кембридж), 1986 г. (Кельн), **1990** г. (Пекин) и Международных конгрессах по скоростной фотографии и фотонике (1980г, 1991г.), так же на Научных Советах **РАН** по химии фотографических процессов (1997г.). Сегодня в рамках Научного Совета по техническим наукам Санкт-Петербургского отделения Международной Академии наук высшей школы он активно проводит исследования по научному направлению «Физические и химические процессы регистрации информации».

Л. В. Красный-Адмони
Доктор технических наук

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ИСТОРИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ ФОТОГРАФИИ

90-летию со дня рождения
моего учителя, выдающегося ученого, профессора
Юрия Николаевича Гороховского посвящаю.

В истории развития науки еще никогда не было так, чтобы великое открытие или новый технический метод зарождались на пустом месте. Этому событию всегда предшествуют вековые наблюдения и многолетняя работа ученых. Так произошло и с изобретением фотографии. Благодаря значительным открытиям в области физики, химии, оптики и механики удалось разработать фотографический метод практического получения изображений на солях серебра.

Фотографический метод возник в начале XIX в. Официальной датой изобретения фотографии является 7 января 1839 г., когда способ практического получения изображения на солях серебра, открытый французом Луи Жаком Цагерром, был обнародован на заседании Французской Академии наук.

Термин *«фотография»* был предложен 14 марта 1839 г. английским астрономом Д. Гершелем. Это название впоследствии стало общепризнанным и сохранилось по настоящее время. В переводе с греческого языка фотография (photos — *свет,* grapho— *пишу)* означает *«светопись»*. В России фотографию называли «светописью», котя это название не являлось полным ее определением. Сегодня можно сказать, что *фотография* это *самостоятельная область науки, техники и искусства, предназначенная для автоматического получения неизменных вещественных изображений предметов окружающего нас мира и очень удобное незаменимое средство регистрации всевозможных излучений, имеющих место при протекании*

химических и физических процессов. Потребовалось 160 лот напряженной работы многочисленных коллективов исследователей, чтобы фотография стала совершенным техническим методом регистрации информации, каким она является сегодня.

Дагерротипия

Первая попытка получить изображение с помощью камеры-обскуры была предпринята в Англии в 1802 г. *Гемфри Дэви* и *Томасом Веджвудом,* которые экспонировали в камере обычную бумагу, пропитанную раствором азотнокислого серебра и поваренной соли. С помощью такой бумаги, между волокнами которой образовывался в результате пропитки хлорид серебра, можно было получить изображение различных фигур. Правда, вскоре эксперименты были прекращены, так как экспонирование длилось часами, а изображение получалось малоконтрастным и при рассмотрении на свету полностью исчезало.

Рис. 1
Жозеф Нисефор Нъепс (1765-1833). Военный инженер, первый крупный изобретатель в области фотографии, подготовивший изобретение дагерротипии.

Несколько позже во Франции по разработке методов получения изображения на светочувствительных веществах начал свои исследования *Жозеф Нисефор Нъепс* (рис. 1). Изучая различные светочувствительные вещества, он обнаружил, что если чистый кристаллический йод подвергнуть возгонке, а затем пары его сублимировать на серебряную пластинку, то такая пластинка становится светочувствительной.

[1] *Камера-обскура* (темная комната) представляла собой закрытый ящик с небольшим отверстием в одной из стенок. Будучи направленной на какой-нибудь предмет, камера позволяла получить на противоположной стенке перевернутое изображение предмета. Изобретение камеры-обскуры приписывается итальянцу Леонардо да Винчи, гениальному ученому, мыслителю и художнику XV в., который рекомендовал использовать ее для рисования.

Ж. Н. Ньепс в то время не мог понять, что в этом случае образуется светочувствительное йодистое серебро. Учитывая то обстоятельство, что изображение получалось при экспонировании в камере-обскуре крайне вялым (слабо контрастным), Ж. Н. Ньепс пришел к заключению, что йод непригоден для получения изображений окружающих нас предметов.

Это побудило Ж. Н. Ньепса направить свои усилия по другому пути — на исследования асфальта-смолы природного органического происхождения, который обладал хорошей растворимостью в некоторых растительных маслах, например, в лавандовом масле. Светочувствительный асфальт наносился тонким слоем на цинковую или оловянную пластину, которая затем экспонировалась в камере-обскуре с очковой линзой. При действии света асфальт терял растворимость и становился твердым. В лавандовом масле происходило

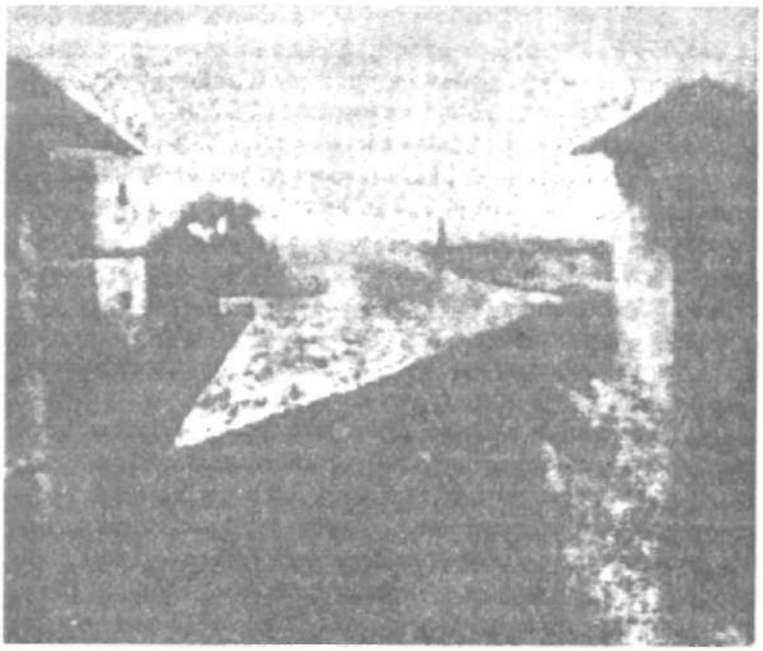


Рис. 2
Первая в мире черно-белая фотография: вид из окна рабочего кабинета Ж. Н. Ньепса (1826 г.).

Рис. 3
Луи Жак Манде Дагерр (1789-1851). Известный художник-декоратор, изобретатель дагерротипии, первого фотографического процесса, получившего широкое распространение.

растворение асфальта только в участках, где не действовал свет. Затем после обработки в лавандовом масле цинковая пластина травилась азотной кислотой на определенную глубину и после этого остатки затвердевшей смолы удалялись с ее поверхности. Полученные на пластине углубления заполнялись типографской краской с помощью валика. Прикладывая сверху лист бумаги, можно было получить одноцветное позитивное изображение. Несмотря на очень низкую светочувствительность асфальта (выдержка на прямом солнечном свете достигала 6-8 часов), Ж. Н. Ньепс считал, что предложенный процесс может быть с успехом применен для изготовления типографских клише картин, рисунков, чертежей. В 1825 г. он опубликовал свое открытие, назвав его *гелиографией.* Однако предложенный процесс как чисто фотографический метод широкого развития не получил. Итак, Ж. Н. Ньепс был первым, кто получил фотографическое изображение на светочувствительном веществе с помощью камеры-обскуры (рис. 2). Оригинал цинковой пластины, покрытой светочувствительным асфальтом, которую Ж. Н. Ньепс экспонировал в течение 8 часов, находится в музее Техасского университета в Соединенных Штатах Америки.

В то же самое время в Париже художник-декоратор *Луи Жак Манде Дагерр* (рис. 3) изобрел так называемую диораму. Диорама представляла собой ряд картин на длинной ленте холста, очень больших размеров, закрепленного на двух вертикальных валах. Перематывая эту ленту с одного вала на другой, Л. Ж. Дагерр демонстрировал свои пейзажи зрителям: «Дремучий лес в разные часы дня», «Извержения Везувия» и др., применяя при этом разные приемы освещения. Это было любимое зрелище парижан. За короткий период времени диорама несколько раз горела, и Л. Ж. Дагерр по-

тратил много усилий на ее восстановление. Одновременно он продолжал искать способ, позволяющий быстрее рисовать такие большие полотна. Посетив однажды в Париже оптическую мастерскую знаменитого оптика В. Шевалье, Дагерр узнал от него об экспериментах Ж. Н. Ньепса по изысканию светочувствительных веществ, позволяющих регистрировать всякого рода изображения.

В182 7 г. Дагерр и Ньепс заключили договор о совместном сотрудничестве. Вскоре, в 1833 г., Ньепс умер, и Дагерр по условиям договора унаследовал оборудование и все дневники экспериментов.

Повторяя опыты Ж. Н. Ньепса по возгонке йода на серебряную пластину, при случайных обстоятельствах Дагерр получил отчетливое и хорошо видимое позитивное изображение объекта съемки.

7 января 1839 г. секретарь Парижской академии наук, физик и астроном Доминик Франсуа Араго доложил об успехах художника Л. Ж. Дагерра, получившего с помощью светового луча прочное изображение на серебряной пластине в камере-обскуре.

30 июля 1839 г. великий химик Гей-Люссак убедил пэров в том, что изобретение имеет будущее, и Французская палата депутатов одобрила закон о приобретении его в собственность государства и назначила пожизненную пенсию не только Дагерру в сумме 6000 франков в год, но и наследнику Ньепса сыну Исидору Ньепсу в сумме 4000 франков. В августе 1839 г. способ был обнародован и назван *дагерротипией*. Это выдающееся изобретение легло в основу всего последующего развития фотографии.

Существо процесса заключается в том, что медная пластина, покрытая тонким слоем серебра, тщательно отполированная до зеркального блеска, помещается в специальный ящик, полированной стороной вниз. Снизу ящика под пластиной помещается чашка с кристаллическим йодом. При подогреве йод начинает возгоняться и пары его сублимируются на полированной серебряной пластине. Йод вступает в реакцию с серебром, и пластина покрывается тонким слоем йодистого серебра, становясь светочувствительной. Такая очувствленная пластина экспонировалась в камере-обскуре с очковой линзой. После экспонирования

пластину помещали в тот же ящик, но теперь в чашку вместо йода наливали ртуть. При подогревании она испарялась, и пары ее оседали на поверхности экспонированной пластинки только в тех местах, где подействовал свет, давая при этом отчетливое позитивное изображение объекта.

Заслуга Л. Ж. Дагерра состояла в том, что он впервые нашел способ превращения скрытого изображения в видимое. Суть этого явления, которое сам Л. Ж. Дагерр не смог объяснить, заключалась в том, что йодистое серебро под действием света разлагалось с выделением мельчайших частиц металлического серебра, на которых концентрировались пары ртути. Проявленная в парах ртути пластинка затем обрабатывалась в течение нескольких часов в растворе поваренной соли для удаления йодистого серебра, оставшегося в участках, где не действовал свет. Позже удалось существенно сократить процесс удаления неэкспонированного йодистого серебра за счет использования тиосульфата натрия, который был предложен еще в 1839 г. астрономом Д. Гершелем. Л. Ж. Дагерр рекомендовал разработанный им процесс в основном для получения портретов. При портретной съемке выдержки достигали на ярком солнечном освещении 15 мин, из-за низкой светочувствительности йодистого серебра. Это было большим неудобством. Для преодоления этих трудностей интенсивно проводились работы в двух направлениях по усовершенствованию процесса дагерротипии, а именно, как по пути повышения яркости оптического изображения, даваемого камерой-обскурой, так и по пути увеличения светочувствительности фотопластинок. Появилась потребность в разработке светосильных оптических систем, лишенных аберраций, так называемых ахроматических линзах, которые клеились из двух стекол, так как простое увеличение светосилы линзы в камере-обскуре существенно ухудшало качество изображения из-за аберраций, присущих оптическим системам.

С другой стороны, для очувствления полированной серебряной пластинки чуть позже стали применять не чистый йод, а смесь йода с небольшим количеством брома, что способствовало повышению светочувствительности в несколько раз. Все эти мероприятия привели к тому, что уже в 1841 г. выдержки сократились с 15 мин до 3 мин, а да-

герротипия, как дешевый и быстрый способ получения портретов, получила повсеместное распространение, несмотря на то, что ей присущи были следующие недостатки: изображение было видно только при рассмотрении под определенным углом; для получения изображения нужна была дорогая серебряная пластина; невозможность моментальной съемки из-за малой светочувствительности; пары ртути, которая использовалась для визуализации изображения, очень ядовиты; изображение малоустойчиво, так как амальгама постепенно разлагалась с выделением ртути; изображение на пластинке получалось в одном экземпляре и было зеркально-обращенным.

Последующая замена дорогих серебряных пластинок на стеклянные с нанесенным на них тонким слоем из металлического серебра еще более удешевила этот процесс и это способствовало тому, что он просуществовал до 1852-1853 гг.

Тальботипия

Почти одновременно с Ж. Н. Ньепсом и совершенно независимо от него в Англии над методами получения фотоизображения работал видный ученый того времени *Вильям Генри Фокс Тальбот* (рис. 4). В своей работе он исходил из способа, предложенного в 1802 г. Г. Дэви и Т. Веджвудом, купавших бумагу в растворе азотнокислого серебра, а затем в растворе поваренной соли и сумевших получить видимое изображение предметов, положенных на очувствленную бумагу. Фокс Тальбот нашел, что изменение последовательности купания бумаги в указанных выше растворах существенно повышает светочувствительность. Если Г. Дэви и Т. Веджвуд не смогли найти способа закрепления полученного на бумаге изображения, которое при рассматривании под действием света исчезало, то Фокс Тальбот впервые предложил обрабатывать пропитанную бумагу после длительного экспонирования в растворе поваренной соли для удаления оставшегося хлористого серебра. Это мероприятие позволило «закреплять» полученное изображение на бумаге и делать его устойчивым по отношению к дальнейшему воздействию света. Разработанный Фоксом Тальботом 20 августа 1835 г. процесс получил название *калотипия*.

Рис.4
Вильям Генри Фокс Тальбот (1800-1877). Изобретатель калотипии — фотографического процесса на бумаге, основные принципы которого — двухступенность (негатив—позитив), химическое проявление, оптическая печать легли в основу последующего развития фотографии. Известный физик, астроном, член Королевского Общества Бри тане кой Академии наук.

Однако Фокс Тальбот, будучи крупным ученым, занимаясь широким кругом вопросов, не придал большого значения разработанному способу и не занимался его совершенствованием.

Издание в 1839 г. Л. Ж. Дагерром своей работы и широкое распространение дагерротипии заставило Фокса Тальбота вернуться к исследованиям в этом направлении. Он решил улучшить свой процесс, учитывая при этом и недостатки, присущие дагерротипии. В 1842-1843 гг. Фокс Тальбот разработал новый фотографический процесс, впоследствии названный *тальботипией,* который во многом предопределил дальнейшее развитие фотографии.

Сущность процесса, предложенного Фоксом Тальботом, заключалась в том, что обычная бумага купалась в растворе йодистого калия, а затем в растворе азотнокислого серебра. Светочувствительность такой бумаги во много раз выше, чем пластинок Л. Ж. Дагерра, а выдержка при съемке сокращалась до одной минуты. После экспонирования бумаги в камере-обскуре получалось слабое видимое негативное изображение снимаемого предмета, которое существенно усиливалось обработкой в растворе галловой кислоты. Негатив после полного цикла химико-фотографической обработки погружался в расплавленный воск, что делало его почти прозрачным и давало возможность вести печать на такую же бумагу (рис. 5). Таким образом, благодаря открытию Фокса Тальбота впервые можно было осуществить получение нескольких позитивных копий с одного негатива. Кроме того, Фокс Тальбот создал так называемый «волшебный фонарь» — прообраз современного увеличителя, и применил его для получения увеличенного позитивного изображения.

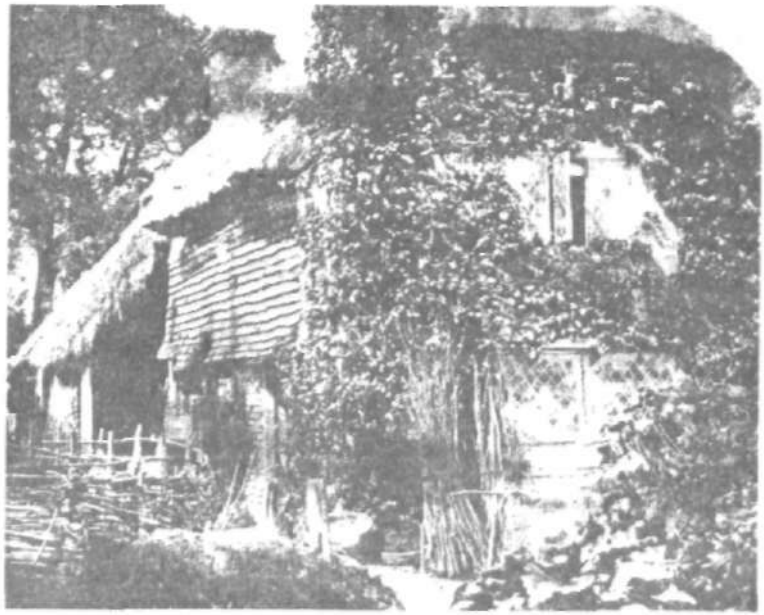


Рис. 5
Калотипия Фокса Тальбота (музей науки, Лондон).

Заслуга Фокса Тальбота заключалась в том, что он впервые открыл и применил на практике процесс проявления скрытого изображения, разделил фотографический процесс на две стадии — негативную и позитивную, что дало возможность получения нескольких позитивных изображений с одного негатива с помощью контактной или оптической печати.

Как было образно сказано в юбилейной статье «Русского фотографического журнала» по случаю пятидесятилетия «светописи», способ Фокса Тальбота победил потому, что он содержал в себе «здоровое зерно», из которого разрослось роскошное дерево с многочисленными ветвями — современная фотография.

Тальботипия по сравнению с дагерротипией несомненно явилась более совершенным техническим методом, так как она обладала рядом прогрессивных черт, открывших перспективу дальнейшего развития фотографии. Тем не менее вследствие широкого распространения дагерротипии, процесс, предложенный Фоксом Тальботом, так и не смог ее вытеснить.

Мокрый коллодионный процесс

В1852 г. дагерротипия и тальботипия были полностью заменены новым методом, более совершенным, который стал следующим шагом в развитии фотографии, получившим название *мокрый коллодионный процесс,* предложенный в 1851 *т.о£[гличоняномФредерикомСкоттомАрчером(рис.* **6).**

Применение этого процесса существенно повысило светочувствительность и позволило получить изображение исключительно высокого качества, особенно по резкости. Это обстоятельство привело к тому, что мокрый коллодионный процесс применяется и по настоящее время в некоторых специальных областях (полиграфия, изготовление шкал и сеток и т. д.).

Предложенный Ф. С. Арчером способ, основан на применении коллодия — раствора коллоксилина, особого сорта нитроклетчатки в смеси спирта и эфира, густой и быстросохнущей жидкости. На стеклянную пластинку поливают слой свежеприготовленного коллодия, который теряет текучесть после испарения эфира. До тех пор, пока в слое сохраняется спирт, он остается влажным и проницаемым для воды и различных водных растворов. Такая высохшая пластинка купается сначала в растворе йодистого калия, а затем в растворе азотнокислого серебра. При этом в слое коллодия образуются мельчайшие кристаллы йодистого серебра. В таком виде мокрая пластинка экспонируется и проявляется в проявителе, содержащем соли сернокислого закисного железа или пирогаллол.

К преимуществам мокрого коллодионного процесса следует отнести:

высокую чувствительность (выдержка при съемке сократилась до долей секунды);

использование стеклянной подложки существенно облегчило печать с негатива;

хорошее качество негативного изображения;

дешевизну.

Однако данный метод обладал и недостатками:

изготовление пластинок необходимо было производить непосредственно перед съемкой;

съемку и химико-фотографическую обработку проводили на еще не высохшей пластинке;

быстрое высыхание слоя приводило к его непроницаемости.

Наряду с мокрым коллодионным процессом был предложен «сухой коллодионный процесс», который отличался от первого тем, что в слой коллодия вводились гигроскопические вещества — соли лития, магния, которые в силу своей гигроскопичности создавали влаги в высохший слой коллодия. Сухой коллодионный процесс устранил некоторые недостатки мокрого коллодионного способа, но несколько уменьшил светочувствительность слоя и резкость изображения. Мокрый коллодионный способ вытеснил все предшествующие ему методы получения фотографического изображения и просуществовал почти 20 лет до 1871 г.

Рис.6
Фредерик Скотт Арчер '1813-1854). Изобретатель мокрого коллодионного .роцесса (1851 г.), пришедшего на смену дагерротипии.

Сухие бромосеребряные желатиновые слои

В1871 г. английский врач *Ричард Лич Мвддокс* (рис. 7) впервые предложил для приготовления «светочувствительной жидкости» использовать желатин — белок животного происхождения, получаемый из костей и кожи крупного рогатого скота, который хорошо набухает в холодной воде и становится проницаемым для водных растворов. При нагревании он плавится, а при охлаждении опять студенится. При сушке в мягком режиме получается пленка, хорошо набухающая в воде.

Р. Меддокс неожиданно обнаружил, что если в подогретый желатиновый раствор вначале ввести азотнокислое серебро, а затем добавить бромистый или йодистый калий,

то приготовленная таким образом «светочувствительная жидкость», получившая в фототехнологии не совсем правильное название «фотографическая эмульсия» , обладает светочувствительностью во много раз выше, чем известные до сих пор светочувствительные системы.

Рис. 7
Ричард Лич Мэддокс (1816-1902). Изобретатель броможелатинового процесса, сделавшего возможным изготовление сухих фотографических пластинок и предопределившего возникновение современной фотопромышленности.

Причем, если раствор желатина с образовавшимися в нем микрокристаллами галогенида серебра выдержать некоторое время при повышенной температуре, то светочувствительность эмульсии возрастает в сотни и тысячи раз. Это случайно обнаруженное свойство желатина привело не только к тому, что с момента открытия до настоящего времени все фотографические эмульсии приготавливаются в основном на желатине. Применение желатина стало крупным шагом в дальнейшем развитии фотографии и создало широкие предпосылки для промышленного изготовления фотоматериалов.

Рис, 8
Герман Вильгельм Фогель (1834-1896). Профессор химии в Берлине, автор ряда книг по фотографии, открывший явление оптической (спектральной) сенсибилизации фотографических слоев красителями (1873 г.).

Еще одним важным шагом вперед, открывшим новые возможности в фотографии, было

[1] *Эмульсиями* называются системы, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда находятся в жидком состоянии. Системы же, в которых дисперсная фаза твердая (микрокристаллы галогенида серебра), а дисперсионная среда находится в жидком состоянии следует называть *суспензиями.*

изобретение немецкого химика *Германа Вильгельма Фогеля* (рис. 8), который в 1873 г. обнаружил, что введение в галоген-серебряную эмульсию некоторых красителей вызывало расширение светочувствительности галогенидов серебра от сине-фиолетовой к длинноволновой части видимого излучения. Это явление получило название *оптическая* или *спектральная сенсибилизация* и обеспечило прогресс в цветной фотографии.

Параллельно с усовершенствованием фотографических эмульсий велись работы и по изысканию новых подложек для светочувствительных эмульсионных слоев. До 80-х гг. прошлого столетия все негативные материалы готовились только на стеклянной подложке, что создавало в свою очередь большие трудности, в особенности при использовании фотографии в полевых условиях.

Касаясь вклада русских ученых в развитие фотографической науки, нельзя обойти молчанием имена многих наших соотечественников.

История фотографии в России

Во многих странах Европы, в том числе и в России фотографы и изобретатели с первых дней появления фотографии искали способы коренного улучшения дагерротипии, которая на начальном этапе имела ряд недостатков.

Уже в апреле **1839** г. член-корреспондент Академии наук России Иосиф Христианович Гамель по просьбе академиков К. М. Вера и Ф. Ф. Брандта во время своей заграничной командировки в Англию знакомится с Фоксом Тальботом, которого он называл английским Дагерром, и изучает **его** изобретение — процесс гелиографии. В своем письме Академии наук России от 15 июля 1839 г. И. Гамель сообщает: «Я думаю, не нужно указывать Академии, что те снимки, которые выполнены во Франции Ж. Дагерром, весьма отличаются от английской гелиографии».

И. Гамеля прежде всего привлекало основное достоинство гелиографии — возможность негативно-позитивного пути фотографического процесса, т. е. возможность размножения копий. Вся информация об изобретении фотографии, направляемая И. Гамелем в Академию наук России, рассматривалась академиками с большим интересом. Так,

собрание Академии наук России поручает выдающемуся химику Юлию Федоровичу Фрицше изучить метод калотипии, передавая ему всю информацию, направляемую из-за границы И. Гамелем. К письмам в Российскую Академию наук И. Гамель приложил полное описание тальботипии и несколько фотоснимков. Сегодня в Архиве Академии наук хранится 12 калотипов, на некоторых имеется даже подпись самого Фокса Тальбота и дата — апрель 1839 г.

И. Гамель, посетив после Англии Францию для более детального изучения метода Дагерра, знакомится не только с Жаком Дагерром, но и с сыном изобретателя фотографии Исидором Ньепсом. Устанавливает с ними дружеские отношения, о чем сообщает в августе 1839 г. в своей обширной записке в Академию наук России, которая опубликована в Bulletin, 1840, т. VI, с. 317-336.

Во Франции И. Гамель не только изучает процесс дагерротипии, но и приобретает аппаратуру и принадлежности для изготовления фотоснимков в магазине фирмы братьев Жиру, которые явились издателями брошюры Ж. Дагерра «Historie et description...», где подробно была описана дагерротипия.

Изготовленные И. Гамелем при помощи Исидора Ньепса фотоснимки и аппаратура были направлены в Россию и подробно изучались на заседании Академии наук 6 сентября 1839 г., где было поручено химику И. Г. Гессу и физику Э. Х. Ленцу изготовить более совершенные фотоснимки.

Находясь за границей в период с 1839 по 1841 г., И. Гамель неоднократно направлял в адрес Академии наук России на имя Президента Академии графа С. С. Уварова фотографии, выполненные по методу Ж. Дагерра, для ознакомления с новым искусством. 18 сентября 1841 г. И. Гамель направил в Академию наук России фотографию женской фигуры, которая, по его словам, была первым в мире фотоснимком, вьшолненным в Париже с живого человека. Находясь в дружеских отношениях с Исидором Ньепсом, И. Гамель получил от него подлинные документы по истории фотографии с целью определить, кто же на самом деле является изобретателем фотографии — Луи Жак Дагерр или Нисефор НьеПс.

29 ноября 1850 г. в протоколе Конференции Академии наук записано: «Академики. Гамель представил отдельную

оригинальную корреспонденцию господ Ньепса, Бауера, Леметра, Венсена Шевалье, Дагерра и др., относящуюся к первоначальному происхождению и успешному развитию фотографии, — корреспонденцию, которой он обязан господину Исидору Ньепсу, которая заключает подлиннейшие документы для выявления вопроса о приоритете этого важного изобретения...»

После смерти И. Гамеля научные материалы по фотографии перешли по наследству к его племяннику Вильгельму Гамелю, который проживал в Петербурге. В1863 и 1868 гг. упомянутые документы были переданы в Академию наук России, за что по ходатайству Академии Вильгельму Гамелю **в 1869** г. был пожалован орден Станислава 3-й степени (фонд-2 Академии наук, опись 1,**1863** г., № 24, лист **19-22).**

Архив академика И. Гамеля включает в себя **168** отдельных документов, среди них и доклады физика и астронома Доменико Франсуа Араго в Парижской Академии наук 7 января 1839 г. и в Палате депутатов Франции 3 июля **1839** г., где было сообщено мировой общественности об изобретении фотографии Луи Жаком Дагерром.

Вначале по постановлению Конференции Академии наук России вся переписка И. Гамеля и документы были переданы в библиотеку Академии, а через некоторое время на хранение в Архив Академии, где долгое время оставались никому не известными.

Что касается практического вклада русских фотографов, то спустя уже несколько месяцев после объявления об изобретении дагерротипии больших успехов добился московский гравер и изобретатель Алексей Греков. Для повышения долговечности дагерротипного изображения на серебряной пластине А. Греков предложил покрывать ее тонким слоем золота, применив для этого гальванопластику, выдающееся изобретение русского ученого Б. С. Якоби. С помощью гальванопластики на пластину для упрочнения дагерротипа наносился тонкий слой золота, что повышало качество изображения и способствовало большей его сохранности.

Кроме того, А. Греков первым в мире предложил с помощью гальванопластики наносить слой серебра на медные или латунные пластинки, что сделало дагерротипию более дешевой и доступной большему числу людей.

В мае и июне 1840 г. в газете «Московские ведомости» А. Греков публикует ряд статей, в которых рассказывает о способе упрочнения изображения на металлической пластине, почти на два месяца опередив в этом француза Ипполита Физо, сообщившего о своих опытах в трудах Французской Академии наук. Об этих удивительных изобретениях А. Грекова сообщалось в Петербургской газете «Посредник», 1840 г. № 43; 1841 г. № 26, а также в ноябрьском «Журнале Французской Академии наук» за 1840 г.

Опытами А. Грекова по созданию дагерротипов с прочным изображением, лишенным зеркального блеска, и изготовленных на меди и латуни, заинтересовался француз Марен Дарбель, который для изучения метода специально приехал в Москву. О своих впечатлениях по усовершенствованию дагерротипии А. Грековым М. Дарбель письмом сообщил академику Доменико Франсуа Араго, приложив к письму дагерротипы. Д. Араго об изобретении А. Грекова не только доложил во Французской Академии наук, но и опубликовал об этом информацию в журнале «Comptes Rendus des Seances de l'Akademedes Sciences», 1840, № 20, p. 824.

А. Греков существенно усовершенствовал процесс изготовления светочувствительных пластинок для дагерротипии, что позволило готовить пластинки за 12 часов до фотосъемки, и это стало большим достижением в практике фотографии того времени.

Кроме того, А. Греков первым в России овладел не только техникой дагерротипии, но и методом Фокса Тальбота получения изображения на светочувствительной бумаге, о чем было сообщено 25 мая 1840 г. в газете «Московские ведомости» . Чуть позже, в апреле 1841 г., А. Грековым была выпущена в свет брошюра « Живописец без кисти и без красок, снимающий всякие изображения, портреты, ландшафты в настоящем их цвете и со всеми оттенками в несколько минут».

В июне 1840 г. А. Греков открывает первый в России «художественный кабинет» для портретной фотосъемки, применив кресло с особыми подушечками для поддержки головы человека. Это позволяло получать резкие фотографии, в то время как другие фотографы терпели неудачу, так как выдержка при фотосъемке на солнце длилась 2-3 минуты, а в пасмурную погоду достигала 4-5 минут.

Несмотря на то что значение изобретений А. Грекова для фотографии было бесспорным, иностранные, и, к сожалению, и российские историки фотографии несправедливо забыли его имя, хотя он вправе занять достойное место рядом с именами первооткрывателей фотографии.

Первое дагерротипное заведение было открыто в Санкт-Петербурге в ноябре 1841 г. на улице Никольской (теперь улица Глинки) у Большого театра (сейчас Консерватория) двумя компаньонами Давиньоном и Фоконье. Первым же русским профессиональным дагерротипистом стал живописец Перский, который работал в своем фотоателье в Санкт-Петербурге на Разъезжей улице у Пяти углов.

Большой вклад в развитие портретной фотосъемки в России на заре возникновения фотографии сделал Сергей Левицкий (Львов-Львицкий). В 1839 г. он начал заниматься фотографией, купив у А. Грекова дагерротипный фотоаппарат. Первые фотографии С. Левицким были сделаны на Кавказе, куда он отбыл в составе Государственной комиссии, членом которой был и химик Российской Академии наук Ю. Ф. Фрицше, отвечающий за развитие фотографии в России. Кстати, Ю. Фрицше внес существенное улучшение в способ Фокса Тальбота, применив при проявлении аммиак, что по существу явилось первым исследованием в области фотографии, выполненным в России.

С. Левицким во время командировки на Кавказ были сделаны удачные дагерротипы видов городов Пятигорска и Кисловодска. Некоторые из них попали во Францию к знаменитому оптику Венсену Шевалье, у которого С. Левицкий приобрел фотообъектив для своей камеры-обскуры. В. Шевалье представил восхитительные дагерротипы, выполненные С. Левицким, на Парижскую выставку и получил за них золотую медаль.

Для повышения технического уровня в области дагерротипии С. Левицкий в 1845 г. уезжает в Италию, где снимает виды Рима и портреты русских художников, проживающих в Италии. По возвращении на родину он становится профессиональным фотографом и 22 октября 1849 г. в Петербурге, напротив Казанского собора, в доме, который находился на месте нынешнего Дома Книги, открывает «дагерротипное заведение» под названием «Светопись».

После изобретения мокрого коллодионного процесса в 1851 г. Скоттом Арчером, первым в России С. Левицкий изучает фотографию на стеклянных фотопластинках с последующей печатью на фотобумагу и достигает хороших результатов. За серию портретов, выполненных в 1851 г. на фотопластинках 30х40 и 24х30 см, С. Левицкий на Всемирной выставке в Париже получает золотую медаль. Необходимо отметить особо, что это была первая золотая медаль на Всемирной выставке за фотографические работы.

В1859 г. С. Левицкий снова возвращается в Париж, где открывает фотографический салон, который, по мнению журнала «Фотограф», 1864 г., № 3-4, является лучшим фотографическим заведением Парижа. С. Левицкий первым предложил объект фотосъемки изображать на фотографии в двух позах, иногда даже в разной одежде. Например, снимаемый человек разговаривал с самим собой, пожимая себе руку, или играл на пианино и слушал свою игру и т. д. Работая в Париже С. Левицкий одним из первых фотографов в Европе ввел сменные декоративные фоны, что было довольно интересным нововведением. Кроме того, он предложил ретушь негативов для уничтожения (уменьшения) технических недостатков, хотя в дальнейшем в журнале «Фотограф», 1880, № 3 выступил против злоупотребления ретушью.

В1867 г. С. Левицкий снова возвращается в Петербург, где открывает фотоателье, в котором была создана богатейшая галерея портретов выдающихся русских писателей, художников, общественных деятелей. Здесь С. Левицкий проводит опыты по применению в портретной фотографии электрического света и по сочетанию солнечного света с электрическим. По совету русского ученого Б. С. Якоби он снимает дагерротипы при свете дуги Петрова. Свои достижения С. Левицкий не держал в секрете и рассказывал о них в многочисленных статьях. Так, в журнале «Фотограф», 1882, № 3С. Левицкий отмечает, что «решение фотографической задачи вырабатывается не в борьбе двух светов, а, напротив, в художественном разумном сочетании». По сообщению журнала «Фотограф», 1883, N° 11 портреты, выполненные С. Левицким, представленные на Венской выставке по эффекту и по мягкости освещения пре-

восходили лучшие фотоснимки, выполненные при дневном освещении иностранными фотографами. Исследования С. Левицкого нашли свое практическое применение не только в современной фотографии, но и в кинематографии.

В эти годы в становлении фотографии в России живое участие принимали видные русские ученые, например, Д. И. Менделеев, В. И. Срезневский, которые совместно с С. Левицким в 1878 г. создали Пятый фотографический отдел Русского технического общества. В. И. Срезневский, будучи одним из образованнейших специалистов в области фотографии, способствовал развитию отечественной фотопромышленности. Распространением фотографических знаний в это время занимался ежемесячный журнал «Фотограф» , под редакцией А. В. Фрибеса, который начал выходить в свет с 1864 г. Выдающиеся представители русской науки считали своим долгом читать бесплатные публичные лекции об успехах фотографии в естествознании, астрономии, полиграфии. Так, крупный ученый, химик Н. Н. Бекетов в своем труде «Речи химика», СПб, 1908, с. 8 и 12 отмечает, что «фотография подобно зрительной трубе и микроскопу дает в распоряжение человека еще новый орган, новое средство для его развития».

С появлением мокрого коллодионного процесса в России начались кустарные, и часто мало удачные, попытки отдельных фотографов самостоятельно изготавливать коллоксилин. Большой вклад в решение этой проблемы внес известный русский химик К. Х. Манн, который опубликовал монографию о свойствах коллоксилина в зависимости от способа его приготовления. Так как в это время свойства коллоксилина не были изучены ни в России, ни за рубежом, то работа К. Х. Манна явилась большим научным вкладом. В лаборатории, созданной К. Х. Манном, изготовляли коллоксилин не только для практических нужд фотографов в России, но и для фотографов многих стран Европы, вплоть до появления бромосеребряных желатиновых фотопластин.

Далее хотелось бы рассказать о вкладе в фотографическую науку и технику талантливого изобретателя Леона Викентьевича Варнерке (настоящее имя Владислав Малаховский), поляка по национальности, который принимал участие в польском национальном восстании 1863-64 гг.

Л. Варнерке родился в России в 1837 г., где прошли его юношеские годы. В 1870 г. он уезжает в Англию и в Лондоне открывает химико-фотографическую лабораторию. Наиболее важными работами Л. Варнерке в области фотографии следует назвать создание первого катушечного фотоаппарата с роликовой кассетой, содержащей съемный бромосеребряный коллодионный слой, нанесенный на желатиновый прорезиненный шелк или бумажную ленту. Кроме того, Л. Варнерке в 1880 г. первым в мире сконструировал для испытания броможелатиновых фотослоев стандартный сенситометр, который просуществовал, пожалуй, до внедрения в фотографическую практику сенситометра Хертера и Дрифилда. За выдающиеся заслуги в области фотографии Л. Варнерке в 1881 г. был награжден «Медалью Прогресса», учрежденной Королевским фотографическим обществом Великобритании.

Известно, что если идея витает в воздухе, то обязательно найдется человек, который выразит ее в чертежах и металле. К таким людям необходимо отнести Почетного члена Императорского Русского Технического общества Павла Матвеевича Ольхина, хотя он является одним из тех, кто не попал в объектив истории.

Фотографией П. М. Ольхин начал заниматься с 14 лет, и тут ему помогла судьба. В 1843 г. в Петербург приехал профессиональный дагерротипист К. Даутендей из Магдебурга, очень хороший фотограф, уже выставлявший свои работы на выставках. К сожалению, Даутендей попал в весьма затруднительное финансовое положение и был вынужден просить о помощи родственников П. М. Ольхина. Они снабдили К. Даутендея деньгами, и он смог открыть небольшое фотоателье для съемки, в котором всего в двух комнатах располагалась фотолаборатория. Целыми днями П. М. Ольхин пропадал в лаборатории и как химик-теоретик прекрасно дополнял фотографа профессионала К. Даутендея. К сожалению, коммерческая деятельность ателье и большая стоимость реактивов и оборудования не позволяли проводить в фотоателье серьезные эксперименты («Записки НРТО», Петроград, 1916 г.).

Только в 1861 г. П. М. Ольхин смог собрать достаточную сумму для приобретения оборудования и приступить к са-

мостоятельным экспериментам. В своей лаборатории он испробовал все существующие к тому времени виды фотографии от броможелатиновых пластинок до цветной автохромной фотографии. Огромный опыт, собранный в лаборатории, привел к появлению в 1887 г. ежемесячного журнала «Фотографический вестник» под его редакцией. До 1911 г. «Фотографический вестник» был откровением для фотографа, занимающегося светописью, особенно в провинции, где проблема с отсутствием литературы стояла особенно остро. В своем журнале П. М. Ольхин помещал не только теоретические выкладки, но и практические рецепты, химические составы и методы обработки фотоматериалов. Все данные, попадавшие на страницы журнала, тщательнейшим образом проверялись, т, к. в то время появлялось множество шарлатанов, спекулировавших на огромном интересе к фотографии. Многие известные ученые впервые увидели свои статьи в печатном виде именно на страницах журнала «Фотографический вестник».

Кроме редакторской работы, П. М. Ольхин не оставлял и научную деятельность; так, в 1873 г. он составил подробное руководство по фотографии. В 1893 г. было подготовлено «Руководство к химической лабораторной практике в маленьких лабораториях, особенно светописных», а в 1911 г. книга «Фотографирование цветов».

За свои выдающиеся заслуги в деле развития фотографии в России Павел Матвеевич Ольхин в 1891 г. был принят в почетные члены Императорского Русского Технического Общества.

Можно назвать десятки имен русских изобретателей, получивших патенты на оригинальные фотографические приборы и материалы. Так, в 1854 г. русский изобретатель И. Ф. Александровский изобрел стереофотоаппарат и получил на него патент. Год спустя изобретатель Измайлов сконструировал оригинальный фотоаппарат, рассчитанный на зарядку шести дюжин фотопластин. Фотоаппарат и устройство для проявления фотопластин на свету, которые помещались в небольшом чемодане, сконструировал в 1885 г. подполковник российской армии И. И. Филипенко. Походная фотолаборатория для проявления представляла собой коробку из жести, в ее нижней боковой стенке имелась щель

по размеру фотопластинки; в крышке коробки располагалась воронка с резиновым шлангом, а внизу крепился шланг с зажимом. Фотопластина располагалась в специальном светонепроницаемом мешке, из которого она помещалась в фотокамеру. После экспонирования фотопластина втягивалась обратно в мешок, который одевался на выступ коробки, что позволяло переносить фотопластину внутрь коробки, где проходила ее химико-фотографическая обработка.

Чуть позже в 1890 г. лейтенант русской армии Н. Н. Апостоли для целей морской фоторазведки сконструировал двухобъективную фотокамеру, верхняя часть которой позволяла осуществлять наводку на резкость по матовому стеклу, а визирование проводилось во время фотосъемки нижней частью фотокамеры. Обе части камеры имели одинаковые фотообъективы, которые были взаимосвязаны между собой кремальерным устройством.

В1894 г. фотограф Н. Яновский изобрел фотографический аппарат, позволяющий представить движущийся объект в виде серии моментальных фотографий, отражающих отдельные фазы движения.

На Российской промышленной выставке в 1896 г. изобретатель И. И. Карпов представил серию своих фотокамер, среди них была и зеркальная камера «Рефлекс», предназначенная для съемки на сухие бромосеребряные фотопластины, которая стала прообразом фотокамер нескольких зарубежных фирм. Фотокамера «Рефлекс» имела меха, которые выдвигались вверх, что позволяло рассматривать изображение снимаемого объекта в зеркале. Фокусирование проводилось за счет перемещающегося фотообъектива, зеркало в момент экспонирования поворачивалось и открывало доступ свету, который обусловливал построение оптического изображения на поверхности фотопластин. Скорость работы шторок затвора фотокамеры регулировалась особым заводным устройством.

В 1899 г. студент Московского высшего технического училища Н. Поляков получил патент на конструкцию фотокамеры с автоматическим регулированием выдержки, в котором предлагалось использовать фотозатвор в соединении с селеновым фотоэлементом, что на много лет опередило зарубежную техническую мысль.

В 1904 г. А. А. Поповицкий получил патент не только в России, но и за границей на конструкции зеркальных объективов и фотокамер с отражательным зеркалом. Зеркальные фотообъективы исключали хроматическую аберрацию и по сравнению с обычными линзовыми объективами имели меньшие потери света.

В годы первой мировой войны А. В. Мартынов сконструировал перископическую установку, предназначенную для фотосъемки панорам неприятельских позиций. Она состояла из перископа, лимба с делениями, отвеса, штатива и фотокамеры, закрепленной в верхней части перископа на специальной площадке.

Русская изобретательская мысль, несмотря на техническую отсталость царской России, мало чем уступала зарубежной. Отставание касалось в основном практической реализации и промышленного внедрения изобретений. Военные задачи по обороне страны заставляли военных специалистов проявлять инициативу по внедрению фотографии для целей воздушной и наземной разведки.

Воздушное фотографирование в России относится к 18 мая 1886 г., когда поручик русской армии А. М. Кованько в свободном полете воздушного шара произвел фотосъемку с высоты 800 метров в районе Петербурга. В этом же году Л. Н. Зверинцев произвел воздушную фотосъемку специальной аэрофотокамерой с кассетой 24x24 см, сконструированной В. И. Срезневским. Так возникла необходимость в создании специальной аэрофотоаппаратуры. Чуть позже капитаном русской армии С. А. Ульяновым была разработана серия фотоаппаратов, которые предназначались в основном для перспективных съемок с аэростатов. Были сконструированы аэрофотоаппараты с объективами, имеющими фокусные расстояния от 21 до 100 см, которые с успехом были применены во время русско-японской войны для уточнения топографических карт.

Пионер аэрофототопографии и инженерной фотограмметрии в России Р. Ю. Тиле создал в 1898 г. панорамограф, представляющий собой комплексную фотокамеру с семью фотообъективами. Центральный объектив позволял получать нормальные плановые фотоснимки, боковые шесть фотообъективов, расположенных под углом 30°, —

перспективные снимки видимого горизонта. Эти фотоснимки обрабатывались на приборе перспектометре конструкции Р. Ю. Тиле, что позволяло получать ортогональный план местности. Необходимо отметить, что данное фотооборудование Р. Ю. Тиле изобрел гораздо раньше, чем аналогичное оборудование появилось в Австрии и Франции.

С зарождением авиации начинается значительный прогресс в области фоторазведки. Это обстоятельство ставило новые задачи в области конструирования аэрофотоаппаратов. Так, в 1913 г. полковник русской армии В. Ф. Потте создал пленочный полуавтоматический фотоаппарат размером 13х18 см для маршрутной аэрофотосъемки с кассетой на 50 кадров. Внутри фотоаппарата был расположен часовой механизм, который взводил фотозатвор и перематывал аэрофотопленку после экспонирования. Конструкция аэрофотоаппарата была очень удачна, и впоследствии она была заимствована рядом зарубежных фирм.

Во время первой мировой войны русский офицер Гавриил Андрианович Тихов, служивший в авиации, предложил для гашения зеркально отраженных солнечных лучей от поверхности воды (бликов) поляризационную призму (впоследствии поляроиды). Для улучшения визуального наблюдения за расположением немецких войск на передней линии фронта Г. А. Тихов применил контрастирующие светофильтры. В 1917 г. впервые в мире, опираясь на законы атмосферной оптики, Г. А. Тихов в монографии «Улучшение фотографической и визуальной разведки» рассмотрел вопросы воздушного наблюдения. Особо хотелось бы отметить научную деятельность В. Ф. Найденова, который, работая в Военно-инженерной академии в Петербурге, в 1908 г. в своей монографии «Измерительная фотография и применение ее к воздухоплаванию» дал математическое обоснование способов фотографического трансформирования аэрофотоснимков. В. Ф. Найденов сконструировал первый в России фототрансформатор, с помощью которого перспективные аэрофотоснимки преобразовывались в плановые.

Необходимо отметить, что, несмотря на недостаточно разработанную в то время теорию фотограмметрии, изобретатели в России все же выполняли прикладные рабо-

ты, которые являлись весьма ценными, определяющими прогресс в данной области знаний.

Ряд русских фотографов-изобретателей стремился расширить возможности фотографии как искусства. К ним необходимо прежде всего отнести Ивана Васильевича Болдырева, который родился в 1850 г. в семье донского казака. Работая в Новочеркасске учеником фотографа, он часто встречался со студентами Петербургской Академии художеств, которые подали ему мысль об изобретении «объективных стекол», позволяющих при портретной групповой съемке передавать не только линейную, но и воздушную перспективу. Для этого необходим был короткофокусный фотообъектив. Изучая законы оптики и испытывая различные комбинации стекол, И. В. Болдырев достиг большого успеха. Поступив слушателем в Академию художеств, он продолжал заниматься фотографией. Во время поездки в Крым испытал свой короткофокусный фотообъектив и получил хорошие результаты, о чем он сообщает фотографическому отделу Русского технического общества. По рекомендации фотографического отдела фотообъектив И. В. Болдырева в 1878 г. был испытан в фотоателье фотографа А. Деньера и показал удивительный результат. Изображение снимаемой группы было очень резким, с полным соблюдением перспективы, о чем было сообщено в журнале «Обзор графических искусств», 1878 г., №8.

Несмотря на то что специалисты в области фотографии высоко оценили изобретение И. В. Болдырева, его постигла судьба, типичная для многих открытий, выполненных в России русскими изобретателями, выходцами из народа. Чиновники отказали И. В. Болдыреву в отправке «двухдюймового фотообъектива» на Всемирную выставку в Париж. В 1883 г. в Петербурге была опубликована брошюра «Изобретения и усовершенствования, сделанные по фотографии И. В. Болдыревым», где он подробно рассказал горькую правду о своих трудностях и неудачах и познакомил читателей, как бывает трудно осуществить изобретение, даже очень полезное, если не имеешь средств. «На обширной „матушке"-Руси немало прошло бесследно весьма полезных изобретений, — писал автор брошюры, — вследствие того, что

люди, обладающие средствами, верят в авторитетность, а не в труд бедняка, который много хорошего придумывает, и тем дают заглохнуть полезному изобретению самоучек-практиков и даже теоретиков».

Потерпев неудачу при внедрении в практику своего короткофокусного фотообъектива, И. В. Болдырев все же продолжает свою изобретательскую работу. На этот раз его изобретательские усилия были направлены на изготовление гибкой прозрачной «смоловидной» пленки взамен бьющегося стекла, которое являлось основой для фотопластин.

В своей второй брошюре «Изобретения и усовершенствования, сделанные по фотографии И. В. Болдыревым», СПб, 1886 г. он подробно рассказал о том, что «смоловидная» пленка не боится ни сырости, ни высокой температуры, не горит и, положенная в воду на сутки, нисколько не изменяется — остается такой же прозрачной и эластичной.

Вначале И. В. Болдырев применил пленку для изготовления мокроколлодионных слоев. Позже, в начале 80-х гг. на пленку он наносил и броможелатиновую эмульсию, получив при этом великолепные результаты. Это изобретение демонстрировалось на Всероссийской промышленной выставке в 1882 г., но эксперты, представляющие бюрократическую верхушку, не заметили этого изобретения.

В своей брошюре И. В. Болдырев писал: «Теперь осталось бы пользоваться изобретением смоловидной пленки для практического применения ее в широких размерах и сохранить честь изобретения за Россией. К сожалению, я лично не обладаю достаточными средствами для того, чтобы провести дело приготовления пленок фабричным путем». Несмотря на призывы изобретателя-патриота, негорючая, прозрачная и гибкая пленка не была внедрена в фотографию. Это первостепенно важное изобретение И. В. Болдырева почти на 20 лет предвосхитило применение фирмой «Кодак» в 1908 г. целлулоидной пленки, предложенной пастором Гудвином, в США при изготовлении катушечных фотопленок.

Кроме того, И. В. Болдырев в 1889 г. сконструировал точно действующий моментальный фотозатвор для объектива, который на заседании Русского технического общества в 1889 г. был признан «лучшим из всех имеющихся в

продаже». С помощью своего короткофокусного фотообъектива и моментального фотозатвора И. В. Болдырев достиг заметных успехов при фотосъемке пейзажа из окна вагона поезда и портретов, за что получил награды в 1882 г. на Московской выставке, а в 1885 г. на Международной выставке изобретений и усовершенствований в Лондоне.

В 70-80-е гг. с появлением броможелатиновых слоев произошло существенное повышение светочувствительности фотоматериалов, что позволяло проводить фотосъемку с очень короткой выдержкой в доли секунды. Для решения этой проблемы много сделал изобретатель из Витебска фотограф С. А. Юровский, который первым в истории фотографии, еще в 1882 г., сконструировал шторно-щелевой фотозатвор. Если раньше фотозатвор открывал и закрывал объектив фотокамеры, то, как объяснил в своем изобретении С. А. Юровский, ему удалось разрешить вопрос моментальной съемки движения. Шторно-щелевой фотозатвор С. А. Юровского располагался перед фотопластиной и при высокой скорости работы фотозатвора обеспечивал равномерное экспонирование фотослоя по всему полю кадра. Соглашаясь с принципом построения такого фотозатвора, члены отдела фотографии Русского технического общества считали, что фотозатвор чрезвычайно трудно внедрить на практике, о чем было сообщено от имени комиссии в журнале «Фотограф», 1883, № 4. Так очередное выдающееся изобретение нашего соотечественника не было внедрено в России. Фотозатворы конструкции С. А. Юровского спустя некоторое время были выпущены английскими фирмами «Терри» и «Торнтон Пикар», а одна из многочисленных конструкций фотозатвора, видоизмененная инженером Оттомаром Аншютцем, была выпущена в Германии фирмой «Герц». Однако приоритет С. А. Юровского был забыт, а изобретение шторно-щелевого фотозатвора приписывают О. Аншютцу.

Одновременно с развитием в России изобретательской деятельности в области конструирования фотоаппаратуры проводились также и научные изыскания, целью которых было стремление раскрыть механизм возникновения скрытого изображения, проявления латентного изображения и

Рис.9
Владимир Владимирович Лермантов (1845-1919). Автор первой научной концепции фотографического проявления (1877 г.). Организатор первой в России учебной университетской лаборатории по физике (Петербургский университет).

образования видимого изображения. Русские ученые в то время проявляли живой интерес не только к овладению техникой фотографического процесса, но и к изучению механизма превращений, имеющих место при его протекании.

Научным исследованием, опережающим свой век, была, пожалуй, выдающаяся с точки зрения физической химии работа физика-экспериментатора, ассистента Петербургского университета Владимира Владимировича Лермантова (рис. 9). Еще в 1877 г. В. В. Лермантов высказал идею о электрохимическом процессе проявления, предусмотрев серебряную природу скрытого фотографического изображения, которое состоит из мельчайших частиц металлического серебра и формируется в процессе экспонирования фотографического слоя. Эти серебряные частицы, согласно гипотезе В. В. Лермантова, играют роль электродов в процессе проявления, представляющем собой электрохимическое восстановление галогенида серебра в металлическое серебро.

Несмотря на то что научные результаты В. В. Лермантова были опубликованы не только на русском языке, но и в широко известном журнале «Journal de Physique», признанию этой теории в то время препятствовал высокий научный авторитет великого химика В. Освальда, высказавшего по теории фотографического проявления свою точку зрения. Только через 20 лет, в 1897 г., приоритет по электрохимическому механизму фотографического проявления был признан не за В. В. Лермантовым, а за Абеггом, несмотря на то что Н. Хамантов,- ученик В. В. Лермантова, еще в 1882 г. продолжил работу и провел количественную оценку разных проявляющих растворов с электрохимической точки зрения. Н. Хамантов показал, что на-

блюдается увеличение электродвижущей силы гальванического элемента по мере повышения восстановительной способности проявляющего раствора. Эта точка зрения, высказанная еще в 1877 г. В. В. Лермантовым об электрохимическом механизме процесса фотографического проявления и экспериментально подтвержденная Н. Хамантовым, сохранилась до наших дней и является общепризнанной.

Рассматривая вопросы фотографического проявления, необходимо упомянуть имя известного ученого, специалиста в области физической химии, профессора Московского технического училища Николая Александровича Шилова. Н. А. Шилов совместно со своим учеником Я. М. Катушевым разрешил важную проблему проявления, непонятную с физико-химической точки зрения: присутствие в проявляющем растворе двух восстановителей — проявляющего вещества и сульфита натрия. Он установил механизм взаимодействия сульфит иона и проявляющего вещества, как при окислении кислородом, растворенным в воде, так и при восстановлении экспонированного галогенида серебра. В работах, выполненных в 1912-1914 гг. Н. А. Шилов показал, что окисление, например, гидрохинона и сульфита натрия является сопряженным процессом, причем оба партнера реагируют друг с другом, образуя конечные продукты, отличающиеся от соединений, получаемых при их раздельном окислении. Н. А. Шилов первым в России разъяснил роль сульфита натрия при проявлении.

90-е годы прошлого столетия ознаменовались периодом широкого применения фотографии в науке и технике. В связи с этим хотелось особо отметить вклад в фотографию Евгения Федоровича Буринского — основоположника русской судебной фотографии, с 1894 г. сотрудника Российской Академии наук.

Возглавив в Академии наук лабораторию по восстановлению древних письмен, Е. Ф. Буринский разработал уникальный метод выявления угасших текстов, состоящий в многоступенном повышении утерянного контраста на документе. В 1843 г. при раскопках Московского Кремля были найдены 40 документов, относящихся к XIII веку, написанных на сыромятных кусках кожи, на которых

специалисты Академии Бельштейн и Бекетов так и не смогли обнаружить ни одной буквы. По просьбе Е. Ф. Буринского академики передали эти документы на исследование в фотографическую лабораторию Академии наук. Применив для работы коллодионные фотопластинки, Б. Ф. Буринский изготовил по несколько одинаковых черно-белых негативов с каждого документа. Затем, сняв эмульсионные слои с негативов и сложив их вместе один на другой, он получил более контрастное негативное изображение. Далее с каждого негатива были получены диапозитивы, и снятые с подложки фотографические слои он опять сложил вместе. Последовательно увеличивая контраст негативов без повышения зернистости, им были получены фотоснимки, на которых невидимые и полустертые буквы стали доступными для чтения. Оригинальная научная работа по восстановлению «цветоделительным» способом «древних письмен» произвела в научной среде сенсацию, и Е. Ф. Буринскому, с формулировкой «за метод исследования, равный значению микроскопа», в 1898 г. Российской Академией наук была присуждена Ломоносовская премия.

Великий русский химик Дмитрий Иванович Менделеев уделял большое внимание развитию в России фотографии, которую он называл вторым зрением человека. Являясь одним из основателей V фотографического отдела Русского технического общества, он способствовал развитию фототехники и разнообразному применению достижений научной фотографической мысли. В своей фундаментальной работе «Основы химии», 1868 г. Д. И. Менделеев писал: «Химические процессы фотографии имеют большой интерес не только для практического, но и теоретического свойства». Необходимо особо отметить, что Д. И. Менделеев первым четко обозначил две равнозначные области — науку о фотографии и фотографию в науке.

Далее следует назвать другого знаменитого русского ученого, который содействовал развитию фотографии,— профессора Климента Аркадьевича Тимирязева. В его трудах, научных докладах можно найти большое количество ценных советов по вопросам фотографии, основанных на его научных исследованиях. Так, в своем научном докла-

де «Фотография природы и фотография в природе», прочитанном 19 марта 1895 г. для студентов, К. А. Тимирязев ярко, доступно и одновременно строго научно разъяснил сущность фотохимических процессов, происходящих при фотографировании. В другом научно-популярном труде «Фотография и чувство природы» аргументированно выступил в защиту того, что фотография является искусством: «Тонкого знатока искусств, ценящего в каком-нибудь обломке архаической статуи или редком листе avant le lettre тот их неумолимый оттенок красоты, который недоступен пониманию толпы, отталкивает в фотографии именно ее доступность — ее демократичность. Да, фотография демократизирует искусство и, прежде всего, ту область, которая по своему существу сама демократична, — красоту природы ».

К. А. Тимирязев был не только крупным ученым и фотохудожником, но и прекрасно владел техникой передачи красоты природы на фотографическом снимке. Он щедро делился своим опытом и знаниями, так, в журнале «Фотографическое обозрение», 1896, № 3 в большой статье «Несколько слов о фотографировании растений » подробно рассказал о технике фотографирования растений и природы. За серию совершенных и великолепных диапозитивов, на которых изображены растения и природа, К. А. Тимирязев был удостоен серебряных медалей в 1895 г. на Московской фотографической выставке, а годом позже на Нижегородской всероссийской промышленной выставке. Кроме того, К. А. Тимирязев принимал активное участие в работе фотографических обществ и несомненно являлся крупным мастером ландшафтной фотографии в России, при этом большую практическую работу проводил и в области цветной фотографии. Так, в 1897 г. на заседании Российского фотографического общества прочитал доклады на темы: «Об успехах цветной фотографии» и «Возможна ли научная аргументация в области художественной фотографии».

90-е годы прошлого столетия и начало 1900-х годов было ознаменовано появлением в России нового поколения деятелей научной и прикладной фотографии. К ним следует отнести прежде всего профессора Н. В. Преображенского,

Рис. 10
Вячеслав Измаилович Срезневский (1849-1937). Выдающийся деятель отечественной фотографической техники. Руководитель единственного в дореволюционной России полупромышленного производства фотографических материалов (Лаборатория Варнерке и 1С). Основатель и первый декан Высшего института фотографии и фототехники в Петрограде.

который в 1905 г. в Московском университете успешно проводил исследования в области соляризации (уменьшение оптической плотности при больших экспозициях). Астроном Сергей Константинович Костинский в **1904** г. впервые обнаружил явление «смежных мест», обусловленное истощением проявляющего раствора в участках фотографического слоя, получивших различные экспозиции, и приводящее к микроэффектам проявления.

Среди ученых, внесших существенный вклад в фотографическую науку и технику в России можно назвать профессоров: А. А. Поповицкого (фотооптика, первый ректор Высшего института фотографии и фототехники в Петрограде, ныне Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения), В. И. Срезневского (прикладная фотография, один из создателей Высшего института фотографии и фототехники, первый декан химико-фотографического факультета) (рис. 10), А. Н. Прилежаева (сенситометрия и светофильтры), С. О. Максимовича (сенситометрия, цветная фотография), Н. Е. Ермилова (прикладная фотография), В. С. Игнатовского (фотооптика) и др.

Анализируя достижения фотографической научной мысли в России до 1917 г., необходимо отметить, что практически невозможно процитировать каждую работу, патент и назвать имена всех наших соотечественников, внесших значительный вклад в мировую фотографическую науку и технику. Однако все же в конце обзора следует назвать имена еще двух выдающихся ученых с мировой известностью в области фотохимии и фотографии, родившихся и учившихся в России. Первый из них — это профессор

Р. А. Лютер, который в 1889 г. защитил в России диссертацию на соискание ученой степени кандидата наук, и в 1890-1891 гг. работал в Петербурге ассистентом у профессора Белыптейна. Защитив в 1896 г. в Лейпциге докторскую диссертацию по химии, Р. А. Лютер навсегда остался в Германии, где своими фундаментальными работами в области фотохимии и фотографической сенситометрии приобрел мировую известность. Другой наш соотечественник, Э. Г. Гольберг, после окончания Московского университета в 1881 г. уезжает на стажировку в Германию к профессору В. Освальду, где получает степень доктора по химии и остается работать в Лейпциге в Академии графических работ. Специалистам в области фотографии Э. Г. Гольберг известен как автор многочисленных фундаментальных работ в области фотографической химии, теории фотографического тоновоспроизведения и фотооптики.

Рассматривая достижения русского фотоискусства в области фотопортрета, выдающимися фотомастерами следует назвать прежде всего первого русского портретиста А. Грекова, затем С. Л. Левицкого, а в области бытового жанра фотографа-художника А. О. Карелина. Кроме того, большой вклад в русскую портретную и жанровую фотографию в конце прошлого столетия и в первом десятилетии XX в. внесли и другие талантливые фотографы: А. И. Деньер, К. Даутендей, В. Каррик, К. Бергамаско, К. Шапиро, М. Панов, Д. Никитин, А. Бунте, М. Ревенский, И. Хмелевский, Н. Чарушкин, А. Карелин, С. Соловьев, Н. Барщевский, А. Трапани, С. Лобинов, К. А. Тимирязев, К. Булла, Н. Свищов-Паола, М. Наппельбаум и др.

Что касается российской фотохимической промышленности, изготавливающей кинофотоматериалы, то следует заметить, что любые попытки организовать в России производство фотоматериалов обычно подавлялись конкурирующими иностранными фирмами. Если же организатором производства был иностранец, то против организации такого производства в России также велась борьба. Так, открытые в 1880 г. в Петербурге итальянцем Альберти и немцем А. Фелишем фабрики по производству фотопластинок были вскоре закрыты. Такая же участь постигла и фабрику по производству фотобумаги предпринимателя Старикова

в Петербурге. В конце XIX столетия были открыты русская фабрика по производству броможелатиновых фотопластин «Ирис» в г. Либава и фабрики К. Н. Фреланда «Вся Россия» и капитана Занковского «Победа». Фотопластины этих фабрик пользовались хорошей репутацией у фотографов, однако объем производства составлял лишь 15% от общего потребления фотопластин в России. Недостающий объем фотопродукции поставлялся в Россию иностранными фирмами: «Кодак», «Ильфорд», «Люмьер», «Жугля» и др. Что касается фотоаппаратуры, *то почти все* фотокамеры ввозились в Россию из-за границы. Так, за 25 лет **до 1914** г. в страну по данным российской таможни было ввезено **500 000** фотокамер, в основном фирмы «Кодак». Из Германии в Россию только **в 1913** г. было поставлено химпродукции на **800 000** руб., фотопластинок на **140 000** руб., а фотобумаги на **473 000** руб. С началом первой мировой войны Германия уходит с российского фотографического рынка, и торговля фототоварами переходит в руки фотографических фирм Англии и Франции.

Из проведенных исследований по истории фотографии в России в период с 1839 г. по **1917** г. видно, что несмотря на техническую отсталость и трудности в организации научно-исследовательских изысканий, в России неустанно работала пытливая изобретательская мысль талантливых инженеров. Ученые и деятели научной и прикладной фотографии в дореволюционной России не сделали каких-либо новых великих открытий, а ограничились многочисленными, всегда оригинальными изобретениями, практическими разработками и усовершенствованиями в области техники фотографии, ускоряя тем самым ее прогресс. Кроме того, выдающимися русскими учеными проводилась широкая популяризация открытий в области фотографии, выполненных за границей.

В заключение с гордостью следует сказать, что неоценимый вклад в сокровищницу мировой фотографии внесли и русские фотографы и ученые, их изобретения были весьма ценными и сыграли, несомненно, определенную роль в деле совершенствования как теории, так и практики фотографических процессов и формирования фотографии как самостоятельной области знаний и искусства.

Особенности фотографического процесса, обусловливающие его широкое применение в науке и технике

Бурное развитие фотохимической промышленности в начале XX в. породило возникновение мировых объединений (фирм), производящих фотографические материалы. Самым крупным изготовителем фотоматериалов сегодня является фирма «Кодак» (г. Рочестер, США), которую многие считают фотографическим гигантом, имеющим свои отделения в Англия, Франции, ФРГ и других странах. Среди других изготовителей фотографических материалов можно назвать такие фирмы, как «Фудзи» (г. Токио, Япония), «Агфа-Геверт» (г. Антверпен, Бельгия, г. Леверкузен, ФРГ), «Коника» (г. Токио, Япония), «Перутц» (г. Мюнхен, ФРГ), «Форте» (Венгрия), «Фома» (Чехия), «ЦибаТейги» (Швейцария) и др., которые имеют не только предприятия по выпуску продукции, но и мощные научно-исследовательские центры.

В настоящее время фотографические материалы нашли самое широкое распространение во многих *областях* науки и техники (табл. 1), а фотографический процесс является самым совершенным техническим методом исследований и контроля различных технологических процессов.

Сравнивая фотоматериал с другими приемниками лучистой энергии, такими как человеческий глаз, селеновый

Таблица 1

Важнейшие, области *применения фотоматериалов (по Дж. Виллемсу)*

Область применения	Галогенсеребряные фотоматериалы	Электрофотографические материалы	Несеребряные материалы
1. Любительская и профессиональная фотография и кинематография	100%	—	—
2. Медицина и техническая рентгенография	99%	—	1%
3. Микрофильмирование	66%	6%	28%
4. Репрография	51%	—	49%

фотоэлемент и др., можно убедиться в существенных преимуществах, выгодно отличающих его от этих приемников.

К отличительным особенностям, которые характеризуют фотоматериал и фотографический метод необходимо отнести: аккумулирующую способность, спектральную универсальность, обеспечивающую широкий диапазон спектральной чувствительности, высокую информационную емкость и достоверность, геометрическую точность и документальность фотографического снимка, возмояшость быстрого, безграничного размножения изображений и простое аппаратурное оформление.

Аккумулирующая способность. Любой приемник лучистой энергии, например, человеческий глаз, селеновый фотоэлемент реагируют на мощность излучения, и до тех пор, пока действует свет, существует какая-то ответная реакция приемника. Фотоматериал же реагирует на общее количество суммарной световой энергии, он запоминает, аккумулирует то, что на него действует. Это свидетельствует о том, что у фотоматериала, по сравнению с глазом, гораздо выше пороговая чувствительность. Различия мощности световой энергии всегда можно скомпенсировать продоллштельностыо экспонирования фотоматериала. Так, при очень низком уровне освещенности объекта выдержка при съемке может быть очень длительной, в то время как **при** больших освещенностях она существенно сокращается.

Спектральная чувствительность. Широкий спектр электромагнитных колебаний, который существует в природе, можно разделить на следующие диапазоны;

< **0,1** А — гамма излучение;

0,1-100 А— рентгеновские лучи;

100-4000 А **(400** нм) — ультрафиолетовое излучение;

400-700 нм — видимый свет;

700-1300 нм — ближнее инфракрасное излучение;

1300 нм-1,5 мм —дальнее инфракрасное излучение;

> 1,5 мм — радиоволны.

Из всего этого диапазона излучений человеческий глаз воспринимает лишь излучения очень узкой, только види-

[1] А — ангстрем (1 А^ 10^{7} мм)
нм — нанометр (1 нм = 10^{G} мм)

Таблица 2

Спектральная, общая чувствительность и разрешающая способность носителей фотографической информации

Носитель или система	Диапазон спектральной чувствительности, нм	Светочувствительность, Дж·см$^{-2}$	Разрешающая способность, мм$^{-1}$
Галогенид серебра	0,1 Å–1200	10^{-8}–10^{-10}	2000
Электрофотография	250–900	10^{-6}–10^{-7}	200
Диазотипные системы	350–420	10^{-1}	3000
Фотополимеризующиеся материалы	300–700	10^{-2}–10^{-4}	2000
Телевизионная камера	400–800	10^{-11}	25
Человеческий глаз	400–700	10^{-10}	10

мой зоны спектра в интервале длин волн от 400 нм до 700 нм, в то время как селеновый фотоэлемент чувствует еще более узкую зону видимого спектра. Фотоматериал выгодно отличается от других приемников тем, что он реагирует не только на электромагнитные колебания в довольно широком диапазоне длин волн от ОД А до 1200 нм (табл. 2), но и способен регистрировать еще существующие в природе корпускулярные излучения.

Информационная емкость. Человеческий глаз дает высокое качество изображения объекта в пределах очень малого угла зрения, равного примерно 7°, в то время как на фотоматериале можно получить хорошее качество изображения в пределах гораздо большего поля зрения, величина которого определяется типом съемочного объектива, применяемого при фотосъемке. Сравнивая изображения, полученные с помощью различных носителей фотографической информации, можно сказать, что фотографическое изображение на галогенсеребряном светочувствительном материале, благодаря своей разрешающей способности, (см. табл. 2) имеет высокую информационную емкость (табл. 3) и содержит больше достоверных сведений *об* объекте.

Эти удивительные достоинства галогенсеребряных фотоматериалов способствовали не только ряду выдающихся

Таблица 3

Информационная емкость различных носителей информации (по Х. Беттхеру)

Носитель информации	Максимальное значение информационной емкости, бит·см$^{-2}$
Страница машинописного текста	$> 10^1$
Термографические слои	$\approx 10^2$
Электрографические слои:	
с сухим проявлением	$\approx 10^3$
с жидким проявлением	$\approx 10^5$
Черно-белый галогенсеребряный фотоматериал средней чувствительности	$\approx 10^7$
Галогенсеребряный микрофильм	$\approx 10^8$
Галогенсеребряная микрофиша	$\approx 10^9$
Везикулярный слой	$> 10^9$
Фотохромный слой	$\approx 10^9$
Магнитная лента	$> 10^6$

открытий в физике, биологии и медицине, химии, но и оказали существенное влияние на бурное развитие астрономии, кинематографии, полиграфии, телевидения, микроэлектроники, микрофильмирования, голографии, рентгенографии, картографии, космической аэрофотографии и, по мнению многих специалистов, будут обусловливать и в обозримом будущем широкое применение фотографического метода в различных областях.

Сегодня галогенсеребряные фотографические системы по сравнению с другими носителями информации обладают самой высокой светочувствительностью (цветные негативные и обращаемые фотоматериалы 3200 ISO, а черно-белые при форсированной обработке 12500-25000 ISO).

В настоящее время можно констатировать, что современная фотография на галогенидах серебра представляет собой хорошо отработанный технический метод благодаря своему неисчерпаемому многообразию и высокому качеству изображения. На ближайшее время у фотографии на галогенидах серебра нет потенциальных конкурентов, и, естественно, она имеет свое будущее как научно-техническое,

так и экономическое. Однако в обозримом будущем ей предстоит принять вызов со стороны цифровой фотографии, тем более что уже сегодня в мире все отчетливее наблюдается тенденция соединить передовую фотографическую технологию на галогенидах серебра с электроникой и оптоэлектроникой. Рассмотрим кратко возможности обеих технологий — галогенсеребряной и цифровой фотографии, и сравним их технические аспекты.

Цифровая фотография. Принципы и особенности. Области применения

В1981 г. японская электронная фирма «Sony», а затем и фирма «Konica» осуществили технологический прорыв, представив на рынок первую в мире электронную систему для фотосъемки неподвижных изображений, получившую

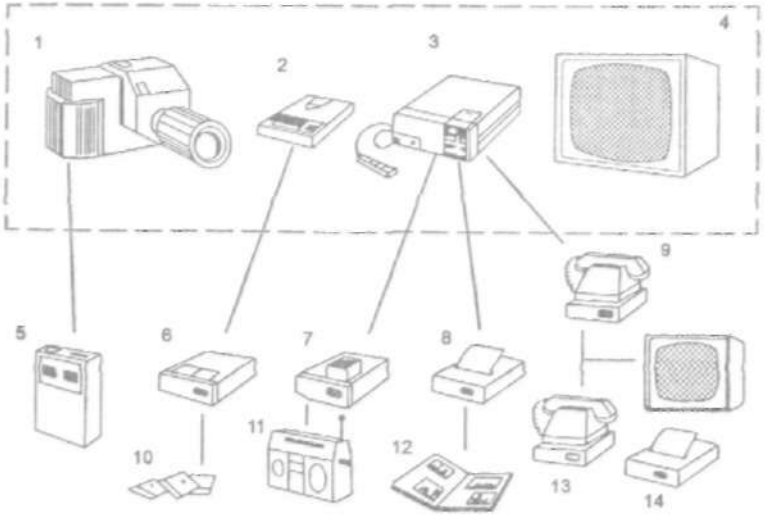


Рис. 11
Система электронной фотографии фирмы «Sony».
1 «Мавика»; *2* — «Мавипак»; *3* — «Мавипак «-проигрыватель;
4- Цветной телевизор; 5 — Видеомагнитофон; *6* — «Мавипак»-дубликатор;
автомат-проигрыватель; *8* — Печатающий прибор; *9* — « Мавипак »-передатчик;
10 «Мавипак»-копии; *11* —Аппарат магнитной записи; *12*—Альбом;
13 — Приемник; *14* — Печатающий прибор

широкое распространение на телевидении и в видеозаписи (рис. 11 и 12). В этом виде фотографию называют *электронной* или *видеофотографией*.

В случае электронной фотографии регистрация изображения объекта съемки осуществляется не светочувствительным галогенсеребряным фотоматериалом, а твердотельным преобразователем «свет-сигнал», так называемым фоточувствительным *прибором с зарядовой связью* (ПЗС, CCD — Chardge Coupled Device). Это изделие электронной техники, преобразующее оптическое изображение в электрический сигнал, действие которого основано на формировании и быстром переносе по поверхности или внутри полупроводника регенерированных при действии света дискретных зарядовых пакетов. Зарядовые пакеты передаются к выходному устройству вследствие перемещения положения потенциальных ям, которые изменяются за счет периодического изменения амплитуды управляющих сигналов.

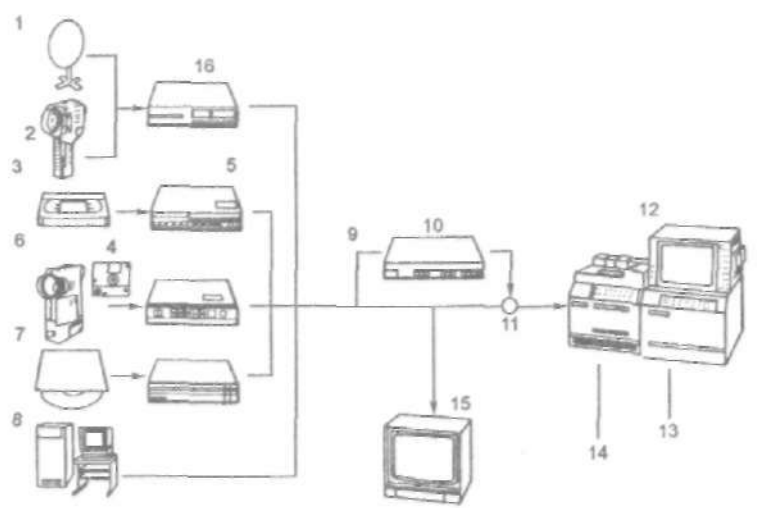


Рис. 12

Схема получения цветного изображения на цветной фотобумаге с помощью видеосистемы неподвижного изображения фирмы «Konica»: *1* — телевизионный центр; *2* — передающая камера; *3* — магнитная лента с видеозаписью; *4* — гибкий диск неподвижного изображения; 5 — аппарат для воспроизведения; *6* — камера неподвижного изображения; *7* — пластинка видеозаписи; *8* — выход компьютера; *9* — система НТСЦ; *10* — декодер сигнала; *11* — синхронизация сигналов КЗС; *12* — видеокопировальный аппарат VP-1000; *13* — копировальное устройство; *14* —устройство химико-фотографической обработки цветной фотобумаги; *15* — монитор с дисплеем на ЭЛТ; *16* — память на кадр.

В процессе экспонирования ПЗС преобразует сфокусированное на его поверхности оптическое изображение объекта в электрический видеосигнал. Прибор с зарядовой связью является полупроводниковым прибором, представляющим собой структуру металл—оксид—полупроводник, который в одной твердотельной пластинке (матрице) содержит элементы изображения, называемые *пикселями (pixel* — сокр. от англ. *Picture Elements),* секции накопления и хранения зарядов, регистры сдвига и выходной усилитель.

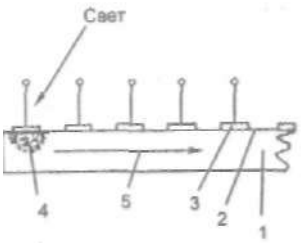


Рис. 13
Строение прибора с зарядовой связью (ПЗС):
1 —полупроводниковая подложка из кремния; *2* — слой диэлектрика из оксида кремния; *3* — прозрачные металлические электроды;
4 — зарядовые пакеты;
5 — направление перемещения зарядовых пакетов.

Прибор с зарядовой связью обладает рядом уникальных достоинств: готов к работе немедленно, не чувствителен к магнитным полям рассеяния, обеспечивает высокий контраст изображения при низких освещенностях, не нарушает баланс белого, исключает прожигание при очень больших освещенностях.

При изготовлении матрицы ПЗС на полупроводниковую кремниевую подложку, покрытую слоем диэлектрика из оксида кремния, наносится линейка (ряды) отдельных, регулярно расположенных тончайших и поэтому прозрачных металлических электродов, очень маленького размера 5 x 5 мкм (рис. 13). Металлические электроды вместе с оксидом кремния и полупроводниковой подложкой из кремния образуют элементарные светочувствительные ячейки (фотодатчики).

В электронных фотокамерах применяют *матрицы* или *чипы* (от англ. *chip* — пластинка) ПЗС небольшого размера, например6,6 x 8,8 мм, 7,8 x 14 мм или 18,5 x 27,5 мм и др., количество пикселей при этом может колебаться от 500 000 до 16 • 10 , причем чем больше их количество по горизонтали и вертикали, тем выше разрешение фотокамеры, более резкое изображение и более мягкие цветовые переходы.

В процессе съемки электронной фотокамерой при действии света регенерируются, а затем под светочувствительной

ячейкой накапливаются пакеты электрических зарядов, количество которых пропорционально интенсивности освещенности электрода.

При оптоэлектронном преобразовании считывание накопленных зарядов (потенциального рельефа) в ПЗС осуществляется тактовыми импульсами, подаваемыми на электроды. Особая форма импульсов и очередность их следования позволяют перемещать зарядовые пакеты от одного электрода к другому и один за другим переводить их в секцию хранения зарядов. На практике используют ПЗС с построчным и покадровым переносом зарядов. В дальнейшем с сопротивления, на которое подаются заряды, снимается видеосигнал.

Для регистрации сигнала, содержащего видеоинформацию об изображении, необходим *магнитный* или *магнитооптический диск,* на который происходит запись в цифровой форме. В канале записи полученный сигнал преобразуется из аналоговой формы (от греч. ocvaA-oyocx — *сходство, подобие;* аналоговый сигнал описывается только непрерывными функциями и приблизительно соответствует видеосигналам) в цифровую (рис. 14) или перекодируется из одной цифровой формы в специальный цифровой код, удобный для передачи по каналу магнитной записи. Это преобразование и дало электронной фотографии название *цифровая фотография.* В цифровой фотокамере происходит

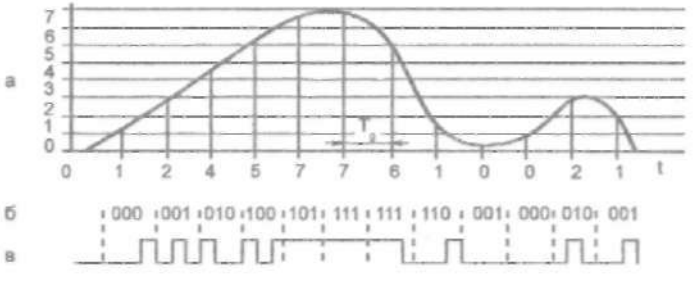


Рис. 14
Схема преобразования аналогового сигнала в цифровую форму:
а) график аналогового сигнала: по оси ординат отложены восемь уровней квантования (истинные значения дискретных отсчетов видеосигналов заменяются ближайшими к их величине разрешенными квантованными значениями): по оси абсцисс отложены номера уровней, соответствующие каждому отсчету. Т — период дискретизации; б) цифровая последовательность 3-битовых слов, представляющих данный аналоговый сигнал; в) изменение намагниченности носителя, соответствующей данной кодовой последовательности.

оптоэлектронное преобразование изображения объекта съемки в видеосигнал, который записывается на магнитный диск и вводится в память цифровой фотокамеры. В современных электронных камерах информация записывается также и на так называемые *твердотельные карты памяти,* имеющие форму кредитной карточки и представляющие собой многослойную интегральную микросхему, по своему устройству и действию аналогичную чипу ПЗС.

Для воспроизведения записи кассету с магнитным диском вынимают из цифровой фотокамеры и устанавливают в проигрыватель (MD-плейер), сигнал с которого подается на видеопринтер, являющийся составной частью системы электронной фотографии.

Видеопринтер, совмещенный с видеомагнитофоном и телевизором, при воспроизведении видеозаписи позволяет остановить любой кадр изображения, отпечатать его как на обычной, так и на специально обработанной бумаге и получить цветную копию, часто называемую *«твердой копией*.* Печать может проводиться также и на галогенсеребряную цветную фотобумагу или фотопленку. В практике цифровой фотографии применяются *лазерный, струйный* или *термосублимационный способы печати. Лазерный способ* характеризуется высокой разрешающей способностью (167 пиксел/мм) и используется пои печати как на обычную бумагу, так и на галогенсеребряный фотоматериал, при этом происходит сканирование лазерных лучей трех основных цветов [красного (А, = 633 нм), зеленого (А = 543 нм), синего (Х = 458 нм)] по поверхности цветного фотоматериала.

В последнее время в системах цифровой фотографии чаще всего применяют предложенный в 1995 г. фирмой «Kodak» *термосублимационный способ печати* цветной открытки (рис. 15) с использованием сублимационного цветного картриджа.

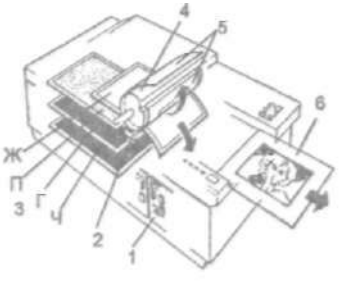


Рис. 15
Устройство термосублимационного видеопринтера:
1 — блок обработки видеосигнала; *2* — термопечатающая головка; *3* — красящие листы: желтый *(ж),* пурпурный (л), голубой (г), черный (ч); *4* — валик; *5* — бумага; *6* — твердая цветная копия.

При печати твердой копии бумага снизу плотно прилегает к термопечатающей головке принтера, *которая* управляется видеосигналом и построчно развертывает изображение. В термопечатающей головке наблюдается под действием тока видеосигнала выделение тепла, которое обусловливает сублимацию красителей и их перенос с красящих листов на бумагу. При этом перенос красителей происходит в последовательности: желтый, пурпурный, голубой, черный, что приводит к образованию цветного изображения субтрактивным методом. Продолжительность печати на принтере цветной твердой копии размером 80 х 100 мм составляет 20 с, при этом разрешающая способность равна 8 мм .

Запись информации в первой фотокамере «Мавика» осуществлялась на магнитный диск диаметром 47 мм и толщиной 45 мкм, который находился в прямоугольной полужесткой пластмассовой кассете размером 60 х 54 х 3,6 мм и весом около 8 г. *Информационная емкость* таких дисков достигает 4,5 Мбайт (1 *байт* = 8 *бит ;* 1 *Мбайт* = 10 *байт* = = 8-10 *бит).* На магнитном диске, который вместе с кассетой располагается с задней стороны цифровой фотокамеры, можно записать 25 полнокадровых или 50 полукадровых цветных изображений.

В профессиональных и любительских цифровых фотокамерах последнего поколения для записи информации применяется твердотельная карта памяти размером 85,6 х х 54 х 3,3 мм, которая позволяет хранить 20,32,43,84 цветных полнокадровых снимка, а камеры высокого класса, например Minolta RD-175, имеют карту памяти с информационной емкостью равной 131 Мбайт, что позволяет хранить до 114 цветных снимков. В1996 г. в технической литературе было сообщено, что уже освоены твердотельные карты, в которых ячейки памяти имеют размер менее 1 мкм, а к 2000 г. ячейки памяти твердотельных карт будут иметь размер ~ 0,5 мкм, что приведет в дальнейшем к увеличению памяти до 256 Мбайт.

Фотокамера для цифровой фотографии имеет не только внешнее, но и функциональное сходство с обычной фо-

[1] *Бит* (от англ. *binary — двоичный* и *digit — цифра).* В цифровой технике слова и числа представляются в виде комбинации двух знаков 0 и 1. Знаки или единицы двоичного кода называют *битами.*

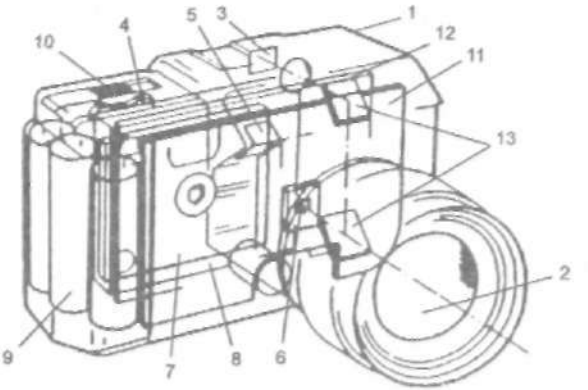


Рис. 16
Устройство электронной фотокамеры «Мавика» фирмы «Sony».

токамерой, применяемой в галогенсеребряной фотографии, и представляет собой (рис. 16): светонепроницаемый корпус (1); фотообъектив с механизмом наводки на резкость (2); оптический видоискатель (3) или встроенный видоискатель на жидких кристаллах; фотозатвор (4); автоспуск (5); матрица или чип ПЗС (6); кассета с магнитным диском (7); электрический привод магнитного диска (8); источник питания (аккумулятор) (9); переключатель рода работы (покадровая или непрерывная фотосъемка) (10); электронные блоки камеры (11) и видеоканала (12), зеркала (13). Цифровые фотокамеры подразделяются на любительские и профессиональные для фотостудий.

Необходимо отметить, что первый в мире электронный фотоаппарат «Мавика» имел матрицу ПЗС около 280 000 пикселей, а цветное изображение при такой низкой разрешающей способности было невысокого качества. Середина 90-х гг. ознаменовалась новым наступлением электронной фотографии на галогенсеребряную фотографию. На рынке появились новые цифровые фотокамеры, у которых число пикселей стало соизмеримым с их числом у цветного негативного фотоматериала. Так, в студийной цифровой фотокамере фирмы «Sony» SEPS-1000, стоимостью 15000 DM, число пикселей составило 1,3 млн (сенсор из трех чипов ПЗС), а в 1995 г. усилиями швейцарской фирмы «Sinar» и фирмы «Kodak» была создана профессиональная фотокамера Sinar

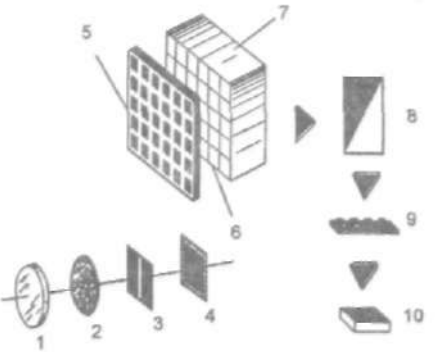


Рис. 17
Схема цветоделительной системы цифровой фотокамеры с одним чипом ПЗС, покрытым аддитивными светофильтрами:
1 — фотообъектив; *2* — диафрагма; *3* — затвор; *4* — чип ПЗС;
5 — аддитивные светофильтры; *6* — слой пикселей; *7* — подложка из кремния; *8* — аналого-цифровой преобразователь; *9* — твердотельная карта памяти; *10* — основное запоминающее устройство.

DCS-465, имеющая 6,23 млн пикселей. Совсем недавно, в 1995 г., фирма «Agfa» выпустила на рынок дорогую камеру Agfa Studio Cam с разверткой изображения строчным ПЗС, разрешарющая способность при этом достигла 16,42 млн пикселей, что существенно повысило качество цветных фотоснимков.

Рассматривая конструкцию цифровой фотокамеры необходимо остановиться на вопросе формирования цветного изображения. Наиболее широко распространенным способом получения цветного изображения в любительской и профессиональной цифровой фотографии является фотосъемка камерой с одним цветным чипом ПЗС и однократной выдержкой (рис. 17). Цветоделение в этом случае осуществляется мельчайшими аддитивными светофильтрами: красным, зеленым и синим, нанесенными на пиксели. Причем половина всех пикселей покрыта зелеными светофильтрами, а остальную часть поровну делят между собой красные и синие светофильтры, покрывая пиксели. Данным способом можно проводить фотосъемку движущихся объектов при дневном освещении и применяя лампу-вспышку. Для фотосъемки неподвижных объектов и получения высокого качества цветного конечного изображения чаще всего применяют другой способ цветоделения. Матрица ПЗС при этом экспонируется три раза за зональными аддитивными светофильтрами, закрепленными во вращающейся турели (рис. 18). Кроме того, существуют цифровые фотокамеры (SESP-1000), в которых с помощью призмы происходит разделение изображения на красную, зеленую и синюю со-

ставляющие, попадающие каждая на свою матрицу ПЗС. Такие цветоделящие системы обеспечивают высокое качество цветовоспроизведения и устраняют помехи, которые могут возникнуть между цветными составляющими.

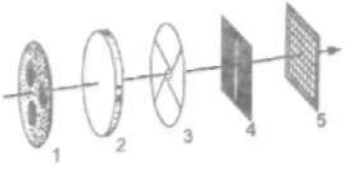


Рис. 18
Схема цветоделительной системы цифровой фотокамеры с вращающейся турелью со светофильтрами:
1 — турель с красным, зеленым и синим светофильтрами; *2* — фотообъектив; *3* — диафрагма; *4* — затвор; 5 — чип ПЗС.

Следующий вариант цветоделительной системы используется в цифровых фотокамерах с разверткой кадра строчным ПЗС. Чип ПЗС в этом случае представляет собой три ряда пикселей, соответствующих одной строке изображения. Один ряд пикселей покрыт красным фильтром, другой — зеленым, третий — синим. При фотосъемке ПЗС перемещается и в каждый момент времени регистрирует только одну строку изображения, что в конечном счете обеспечивает высокое качество. В дорогих любительских и профессиональных цифровых фотокамерах применяются три чипа ПЗС и цветоделительная система с дихроическими полупрозрачными зеркалами (рис. 19). Каждый из трех чипов ПЗС при фотосъемке воспринимает только свою часть спектра — красную, зеленую или синюю, аналогично цветной многослойной фотопленке, состоящей из трех зональных слоев, сенсибилизированных к трем зонам спектра. Такие камеры позволяют проводить фотосъемку движущихся объектов, обеспечивая при этом высокое качество изображения, так как разрешающая способность сенсора цифровой фотокамеры, состоящего из трех чипов ПЗС утраивается по сравнению с разрешающей способностью одного чипа ПЗС.

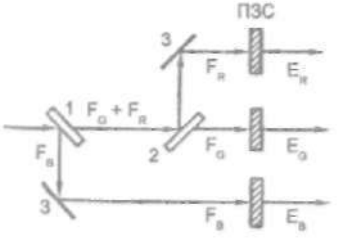


Рис. 19
Схема цветоделительной системы цифровой фотокамеры с полупрозрачными дихроичными зеркалами, отражающими синие и пропускающими красные и зеленые лучи (1), отражающими красные лучи и пропускающими зеленые лучи (2); 3 — *обычные отражательные зеркала;* E_R, E_G, E_B — *электрические сигналы красного, зеленого, синего цветов на выходе чипа ПЗС.*

Сопоставляя цифровую фотографию с галогенсеребряной следует заметить, что при полутоновой записи информации для получения изображения высокого качества на цветной фотопленке необходимо, по крайней мере, передать не менее 64 градаций интенсивности света или цветовой насыщенности, что составляет 6 бит (64 = 2). Такую интенсивность света в галогенсеребряной фотографии, как считает И. Лохман, можно передать 250 микрокристаллами галогенида серебра, при этом данная группа микрокристаллов имеет размер «грани» ~ 13 мкм, что соответствует одному пикселю. Принимая во внимание, что 35-мм негативная фотопленка светочувствительностью 100 ASA имеет разрешающую способность 20 млн пикселей на фотокадр размером 24 х 36 мм, легко подсчитать максимальный объем информации на фотопленке, который составит 20-10 х б бит = 120 • 10 бит = 15 Мбайт. Что касается матрицы ПЗС, то у современных цифровых фотокамер высокого класса каждый пиксель различает больше градаций интенсивности света, чем фотопленка на основе галогенида серебра. Так, пиксели современной профессиональной цифровой фотокамеры Sinar DCS-465 различают 4096 градаций (12 бит). При различаемости каждым пикселем такого числа градаций (4096) и общем числе пикселей около 20 млн на кадр максимальный объем информации, передаваемой матрицей ПЗС в цифровой фотокамере, теоретически может составить 20 • 10 х 12 бит = 240 Мбит = 30 Мбайт.

Цифровая фотография обладает рядом присущих только ей достоинств, таких как тесная интеграция процессов фотосъемки и обработки цветного изображения при помощи различных графических редакторов, что позволяет вносить исправления и управлять качеством изображения: изменять *цветовую насыщенность, контраст,* проводить *ретушь* изображения и т. д. Кроме удобства и оперативности, цифровая фотография позволяет проводить подключение не только к мониторам, принтерам, факс-модемам, но и посредством компьютерных технологий — к всемирной информационной сети Internet, с вытекающими отсюда последствиями. Подключение к сети Internet особенно важно для репортеров и фотожурналистов, которые теперь могут передавать в любую точку планеты свои фотосним-

ки по глобальным компьютерным системам связи.

В случае цифровой фотографии фотограф на экране монитора имеет возможность проконтролировать и оценить будущую фотографию, а также представить, как она будет выглядеть в окончательном варианте. Кроме того, фотограф может внести в полученный снимок коррекцию цвета, изменить композицию кадра, менять фон, подрисовывать новые детали, собирать вместе на одном фотоснимке снятых по отдельности людей, растягивать улыбки, стирать изображение или простым нажатием кнопки на цифровой камере мгновенно сделать новый фотоснимок без применения иммерсионной химико-фотографической обработки, присущей галогенсеребряной фотографии. Цифровые фотокамеры проявляют свои удивительные возможности только «в обнимку» с компьютером, причем они имеют возможность подключаться с помощью кабеля непосредственно к компьютеру.

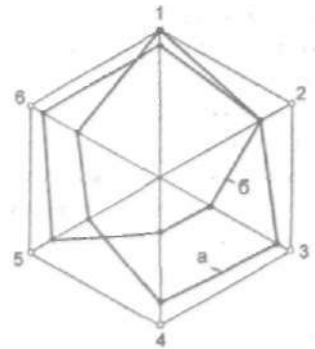


Рис. 20
Схема, поясняющая эффективность галогенсеребряной (а) и электронной (б) фотографии при одинаковой светочувствительности 100 ASA:
1 —светочувствительность; *2* — цветопередача; 3 — разрешающая способность; *4* — текущие затраты; 5 — удобство; *6* — стабильность и устойчивость.

Для фотолюбителя цифровые камеры являются дорогостоящей экзотикой, однако они уже находят применение, правда лишь в профессиональной журналистике, а также в полиграфии, рекламных агентствах.

Сравнивая возможности галогенсеребряной и цифровой фотографии можно заметить, что в 80-е гг. цифровой фотографии были присущи серьезные недостатки, такие как малая светочувствительность чипов ПЗС и низкая разрешающая способность (рис. 20).

Первые цифровые фотокамеры, которые появились на рынке в 1995 г., рассчитывались на богатых и любознательных людей. Несмотря на то что камеры были дорогими, фотоизображение, получаемое с помощью такой цифровой камеры, было нерезким и имело недостаточную насыщенность

цветов. Однако за последние годы цифровая фотография более настойчиво и довольно успешно стала наступать на традиционную *галогенсеребряную* фотографию. Светочувствительность матриц ПЗС достигла 400-800 ISO, что практически соответствует светочувствительности современных цветных негативных галогенсеребряных фотопленок. Что касается разрешающей способности матриц ПЗС, то она соизмерима с величиной разрешения фотопленки и составляет

Таблица 4

Технические характеристики современных цифровых фотокамер

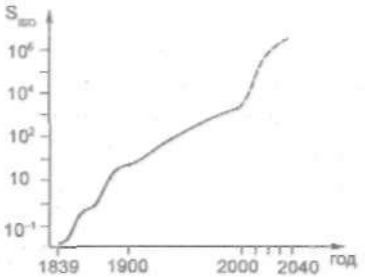
Название фотокамеры	Разрешение матрицы ПЗС, число пикселей	Память, кол-во снимков	Цена на 01. 06. 99, доллар США
Для любительской фотосъемки			
Kodak DC-20	493 × 373	16	199
ViviCam-3000	1000 × 800	15	320
Epson PhotoPC-500	640 × 480	30/60	398
Kodak DC-25	493 × 373	29	270
Casio QV-100	640 × 480	64	480
Для профессиональной фотосъемки			
AGFA Photo-307	640 × 480	36	от 330
Kodak DC-40	756 × 504	48	690
Nikon Coolpix-100	512 × 480	10	390
Fuji Film DS-7	640 × 480	30/60	420
Olympus D200L	640 × 480	20	399
Ricon RDC-2	768 × 576	38	780
Sony DSC-F1	640 × 480	30/108	650
Kodak DC-50	756 × 504	7/24	690
Kodak DC-120	1280 × 960	20	720
Olympus D300 L	1024 × 768	30/120	699
Canon Power Shot600	832 × 608	9/15	569
Minolta RD-175	1525 × 1146	114	6500
Polaroid PDC-2000	800 × 600	—	4000
Kodak Sinar DCS-465	3060 × 2030 (6 млн пиксел)	—	30000

15-20 млн пикселей. Однако на сегодняшний день серьезной проблемой для цифровой фотографии является очень высокая стоимость фотокамер, имеющих высокоразрешающие матрицы ПЗС. Кроме того, большую цену имеет и сопутствующее оборудование — компьютер, монитор, принтер и т. д. Так, профессиональные цифровые фотокамеры высокого класса имеют минимальную цену от 3000-9000 долларов США(табл. 4). Специалисты в области цифровой фотографии все же считают, что в обозримом *будущем,* по мере совершенствования технологии изготовления микросхем, стоимость цифровой фотокамеры и традиционной фотокамеры для галогенсеребряных материалов может выровняться, тем более, что в разработках принимают активное участие не только ведущие фотографические фирмы, но и гиганты компьютерной технологии, такие как IBM.

Наибольший интерес для специалистов сегодня представляет использование на практике так называемой *гибридной технологии,* в которой роль носителя изображения отводится фотографическим пленкам. При этом оптическое изображение с цветного фотонегатива высокого качества, полученного традиционным способом на галогенсеребряных слоях, преобразуется в цифровой электрический сигнал, и после коррекции печатается твердая копия.

Многие предсказывают, что переход к цифровой фотографии станет неизбежным, прежде всего в профессиональной сфере, и это рано или поздно произойдет. Так, крупный специалист в области цифровой фотографии профессор Ю. А. Василевский очень осторожно высказывает предположение, что к 2010 г. примерно треть фотоснимков может быть получена методом цифровой фотографии.

Рассказав подробно о достоинствах и перспективах развития цифровой фотографии, автор хочет все же сказать несколько слов в поддержку галогенсеребряной фотографии, которая за 160 лет своего существования достигла поразительного совершенства, особенно за последнее десятилетие. Она не исчерпала еще своих удивительных возможностей, хотя сегодня некоторые люди, далекие от фотографии, необоснованно спешат заявить, что галогенсеребряная фотография уходит в прошлое и у нее нет будущего, и она погибнет под колесами поезда цифровой фотографии, который



fUC. Z1
Кривая роста светочувствительности галогенсеребряных фотоматериалов до 2040 г. (по Б. И. Шапиро).

начал свое быстрое движение. К таким прогнозам, как считает профессор Б. Шапиро необходимо относиться со значительным скептицизмом.

Хочется особо отметить, что фотографический галоген-. серебряный материал является универсальным в том отношении, что он служит одновременно как приемником изображения, так и его хранилищем, при этом обладает памятью сверхвысокой емкости. Так, фотокадр 24 х 36 мм 35-мм пленки не просто сенсор с 20 млн пикселей, но и память емкостью 60 Мбайт, а на цветной 24-кадровой негативной пленке может храниться около гигабайта информации. В это же самое время цифровые фотокамеры требуют дополнительной памяти для хранения информации в цифровой форме.

Возможности галогенсеребряной фотографии не исчерпаны. Видные ученые в области фотографии прогнозируют к 2010 г. увеличение светочувствительности до 100 000 ISO, а к 2040 г. — 5 • 10 ISO (рис. 21). Это может быть достигнуто синтезом полифорных микрокристаллов галогенида серебра с различным числом лучей, исходящих из вершин зародышевых микрокристаллов (рис. 22). Такие микрокристаллы имеют высокоразвитую поверхность, благодаря которой поглощение света возрастет, по сравнению с обычными микрокристаллами галогенида серебра, что приведет к уменьшению числа квантов света в 2-3 раза, вызывающих образование скрытого изображения за счет лучшей организации электронно-донорных и ионных процессов. При обычном проявлении фотоматериала однокаскадное усиление первичного акта достигает 10 ,т. е. на 1 фотон выделяется ~ 10 атомов серебра, в то время как у матрицы ПЗС усиление напряжения составляет лишь 10 . Предлагается в галогенсеребряной фотографии в будущем применять многокаскадное усиление, что должно привести к существенному увеличению светочувствительности. Так, например, при коэффициенте усиления 10-10 на второй стадии при исходной светочувст-

вительности 100 ASA применение двухкаскадного усиления позволит увеличить светочувствительность до 10^{J}-10 ASA. Нет сомнений, что применение основополагающих принципов, найденных природой в процессе многовековой эволюции, придаст новый импульс развитию галогенсеребряной фотографии в обозримом будущем и как считают крупные ученые ей нет реальной альтернативы, пожалуй, до 2050 г.

В телевидении и кинематографии, по мнению ведущих специалистов, доминирующей тенденцией сегодня является съемка кинофильмов в основном на кинопленке, так как она существенно расширяет творческие возможности драматических сцен с изменением контраста изображения, введением теней, субтитров и т. д. Качество изображения на цветной кинопленке при этом гораздо выше, чем на магнитном носителе; несмотря на то, что качество видеоизображения за последние годы улучшилось, передачи все еще смотрятся как репортажные. *

По этой причине во многих странах мира на телевидении большая часть рекламной продукции, новые шоу-программы, некоторые мыльные оперы и т. д. снимаются только на кинопленку, так как их производство гораздо дешевле; кроме того, имеется хорошая возможность сбыта данной продукции в другие страны.

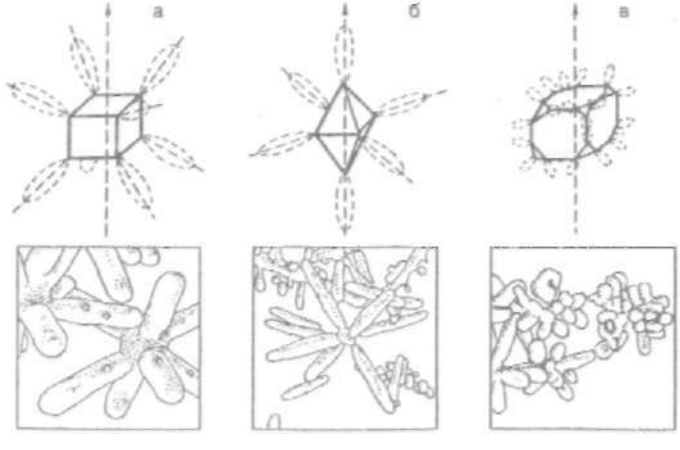


Рис. 22
Полифорные микрокристаллы бромида серебра: октафоры (а), гексафоры (б) и дидодекафоры (в) (по Б. И. Шапиро).

Что касается создания в обозримом будущем цифровой камеры, которая по качеству изображения вытеснит обычную кинокамеру, то это выглядит весьма проблематично, так как разработка такой передовой технологии съемки кинофильмов потребует огромных денежных средств. Несмотря на ряд достоинств электронной фотографии, творческие работники кинематографии знают, что только на кинопленке для создания эмоционального содержания материала можно обеспечить необходимый динамический диапазон, аккуратное цветовоспроизведение цветовых оттенков, проработку кадра и т. д. Для разработчиков электронного оборудования для кинематографии, по мнению фирмы «Kodak», мирового лидера создания передовых технологий киносъемки и выпуску ПЗС-матриц, такой путь пока не просматривается.

ЧЕРНО-БЕЛАЯ ФОТОГРАФИЯ

1. ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1. Основные стадии и операции фотографического процесса

Из огромного количества светочувствительных веществ и химических соединений, которые под действием света претерпевают определенные изменения, широкое применение нашли лишь галогениды серебра: AgCl (хлорид серебра), AgBr (бромид серебра) и AgI (йодид серебра). Они светочувствительны только к сине-фиолетовой части видимого спектра, а также обладают следующими уникальными свойствами:

плохой растворимостью в воде (1,25 -Ю$^{-5}$- 1,22 -Ю$^{-8}$ моль/л);

высокой *стабильностью в течение длительного времени;*

хорошей фотопроводимостью;

возможностью спектральной сенсибилизации;

способностью в присутствии восстановителей усиливать в тысячи раз изменения, произошедшие при экспонировании (фотографическое проявление);

хорошей растворимостью в присутствии таких комплексообразователей, как тиосульфат натрия (фиксирование);

возможностью образования красителей в процессе цветного проявления.

Например, AgF (фторид серебра) в фотографии не применяется из-за своей малой устойчивости и светочувствительности, а также высокой растворимости в воде (-15 моль/л).

Светочувствительные *вещества должны не только* изменяться под действием света, но и иметь способность в присутствии восстановителей усиливать те изменения, которые произошли в процессе экспонирования. Так, и AgI, и РЫ$_2$

обладают светочувствительностью, причем соль свинца под действием света темнеет сильнее, чем соль серебра, но результат действия света усиливается в процессе химического восстановления только в случае йодида серебра. Именно наличие уникальных свойств у галогенидов серебра объясняет их широкое применение в фотографии не только в настоящее время, но и, возможно, в обозримом будущем.

Фотографический процесс разделяют на несколько стадий (рис. 1.1). На первой стадии происходят установочные операции: установка света, камеры, выбор фотоматериала, в процессе которых получается *оптическое изображение* (ОИ). В процессе экспонирования фотографического материала (вторая стадия) образуется *скрытое фотографическое изображение* (СФИ). Далее следуют химико-фотографическая обработка (проявление и фиксирование), во время которой скрытое фотографическое изображение превращается в *видимое фотографическое изображение* (ВФИ), и наконец, отделочные операции, направленные на улучшение видимого фотографического изображения (ретушь и т. д.). На заключительной стадии фотографического процесса получается изображение о бъекта съемки, в котором распределение яркостей обратно распределению яркостей в объекте. Такое изображение называют *негативным* или *негативом*. Чтобы получить *позитивное изображение (позитив),* в котором яркости объекта съемки и изображения совпадают, необходимо проэкспонировать фотоматериал через негатив и еще раз повторить стадии: экспонирование, проявление и фиксирование.

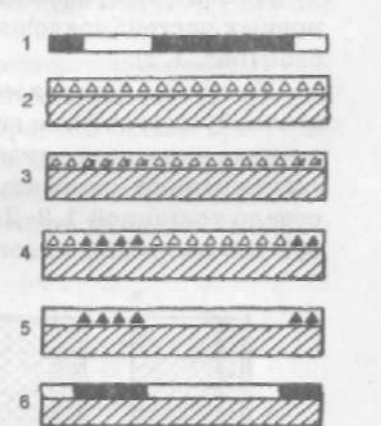


Рис. и
Схема фотографического процесса:
1 — объект съемки; *2,3* — соответственно неэкспонированный и экспонированный фотоматериал; *4,5* — фотоматериал соответственно после проявления и фикси-

Таким образом, рассмотренный нами фотографический процесс является двуступенчатым и включает в себя два процесса: *негативный* (фотосъемка) и *позитивный* (фотографическая

печать). Двуступенчатость фотографического процесса, несмотря на свою трудоемкость и дороговизну, позволяет исправить ошибки, полученные при съемке, и дает возможность увеличивать изображение с негатива и безгранично его размножать. В практике фотографии существует и способ прямого получения позитивного изображения, так называемый *процесс обращения,* но для его осуществления нужны обращаемые фотоматериалы.

Фотографические материалы подразделяются на *негативные* (фото-, кино-, аэропленки и фотопластины), *позитивные* (кинопленки, фотобумага) и *обращаемые.* Никаких принципиальных различий в строении эмульсионного слоя между ними почти нет, но они различаются общей светочувствительностью, спектральной чувствительностью, контрастностью, фотографической широтой, зернистостью, разрешающей способностью и т. д.

1.2. Строение и изготовление фотоматериалов

Любой фотографический материал состоит из двух основных частей: подложки, или основы, и эмульсионного слоя (рис. 1.2).

На *основу,* которая может быть прозрачной или непрозрачной, жесткой или гибкой, при изготовлении фотоматериала наносится эмульсия. Чаще всего в качестве основы применяют прозрачную пленку толщиной 0,1-0,15 мм, стекло толщиной 1,2-2 мм, бумагу толщиной 0,2-0,3 и 0,7-0,8 мм, ткань, пластмассу, керамику или металл.

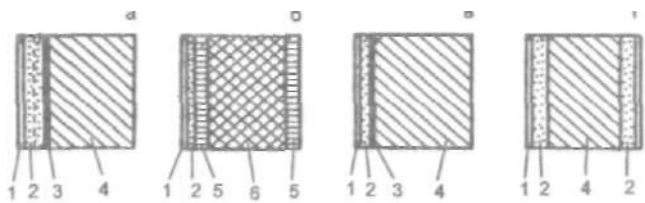


Рис. 1.2
Строение черно-белых фотоматериалов:
а — любительской фотопленки; *б* — фотобумаги; *в* — микрофотопленки; *г* — рентгеновской пленки: *1* — защитный слой; *2* — эмульсионный слой; *3* — противоореольный слой; *4* — основа; 5 — полиэтиленовый слой; *6* — подложка — основа для фотобумаги

Эмульсионный слой гораздо тоньше, чем основа, имеет толщину 3-25 мкм и представляет собой тонкую взвесь микрокристаллов галогенида серебра в желатине. Средний размер микрокристаллов галогенида серебра в поперечнике колеблется, как правило, от 0,03 до 3 мкм. Микрокристаллы могут иметь пластинчатое строение и форму правильных шестиугольников, треугольников, усеченных треугольников, квадратов и т. д. (рис. 1.3). При высыхании эмульсии на основе микрокристаллы равномерно распределяются в желатиновой среде, где они изолированы друг от друга и сориентированы большей стороной параллельно основе.

Микрокристаллы бромистого и хлористого серебра имеют простую кубическую решетку, образующую симметричную структуру из положительно заряженных ионов серебра *1* (рис. 1.4, *а)* и отрицательно заряженных ионов галоида *2* (брома или хлора), причем каждый ион серебра окружен шестью ионами галоида, и наоборот, каждый ион галоида окружен шестью ионами серебра. Кристалл бромистого серебра при кубической структуре решетки образует как кубические *4* (рис. 1.4, *б),* так и октаэдрические *3* грани.

Светочувствительность фотоматериала зависит от размеров микрокристаллов следующим образом: чем крупнее микрокристалл галогенида серебра, тем больше светочувствительность фотоматериала. Однако существуют приемы, позволяющие синтезировать эмульсии, в которых микрокристаллы малых размеров имеют довольно высокую светочувствительность.

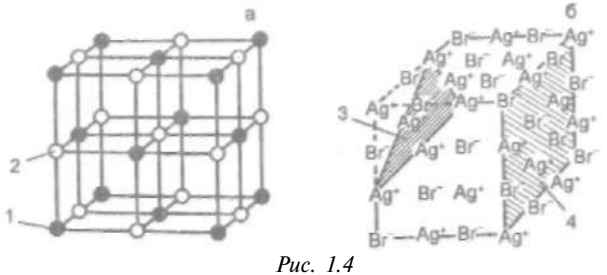


Рис. 1.4
Кристаллическая решетка (а) бромистого и хлористого серебра и кристалл (б) бромистого серебра

Галогениды серебра в порядке уменьшения их светочувствительности S можно расположить в ряд:

$$S_{AgBr/AgI} > S_{AgBr} > S_{AgCl} > S_{AgI}.$$

При изготовлении фотобумаг могут быть использованы и другие смеси галогенидов серебра, например AgBr/AgCl, AgCl/AgI, AgCl/AgBr.

Дисперсность микрокристаллов галогенида серебра в эмульсионном слое фотоматериала характеризуется кривой распределения по размерам, определяющей относительное содержание микрокристаллов данного размера в эмульсии.

Важную роль в эмульсионной технологии играет и желатин — смесь белков животного происхождения очень сложного состава. Звено макромолекулы желатина состоит из большого числа остатков различных аминокислот, на концах и в боковых цепях которой содержатся функциональные группы $—NH_2$ и —COOH:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ RCH — COOH \end{array}$$

где

R — полярные, неполярные, кислотные и основные группы.

В щелочной среде молекула желатина приобретает отрицательный заряд в результате диссоциации функциональной группы —COOH:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ RCH — COO^- \end{array}$$

В кислой среде за счет того, что аминогруппы $—NH_2$ желатина присоединяют ионы водорода, образуя группы $—NH_3$, молекула приобретает положительный заряд:

$$\begin{array}{c} \overset{+}{N}H_3 \\ | \\ RCH — COOH \end{array}$$

Значение pH, при котором макромолекула желатина электронейтральна, т. е. суммарный заряд равен нулю, соответствует изоэлектрической точке желатина (обычно pH = 4,7–5,2):

$$\begin{array}{c} \overset{+}{N}H_3 \\ | \\ RCH — COO^- \end{array}$$

При изготовлении эмульсии желатин выполняет ряд важнейших функций:

1) является носителем светочувствительного вещества и удерживает галогенид серебра на основе;

2) играет роль защитного коллоида, обволакивая микрокристалл галогенида серебра при изготовлении эмульсии, изолирует кристаллы друг от друга и препятствует их слипанию;

3) способствует значительному увеличению собственной светочувствительности галогенидов серебра за счет фотографически активных примесей (ФАП).

Первые две функции могут выполнять любые синтетические полимеры, а третья присуща только желатину. Различают *высокоактивный желатин,* который содержит много фотографически активных примесей и применяется при изготовлении высокочувствительных фотоматериалов, *малоактивный желатин,* содержащий мало активных примесей, и *инертный желатин,* который почти не содержит активных примесей.

Подслой и баритовый слой фотобумаг способствуют лучшему сцеплению (адгезии) эмульсионного слоя с основой. Баритовый слой, кроме того, придает соответствующую белизну фотоотпечатку благодаря наличию $BaS0_4$ и препятствует проникновению из фотоподложки в эмульсионный слой вредных примесей — ионов тяжелых металлов Fe^{2+}, Cu^{2+}, которые могут привести к понижению светочувствительности эмульсионного слоя (десенсибилизации) в процессе хранения фотоматериала и появлению белых точек на фотоотпечатке после обработки.

Технология производства фотографических материалов очень сложна, так как при синтезе эмульсии и отливе основы протекает огромное количество различных физико-химических процессов. Изготовление фотоматериалов можно разделить на две стадии: синтез фотографической эмульсии и нанесение ее на подложку.

Синтез фотографической эмульсии в свою очередь состоит из следующих производственных стадий:

1) эмульсификации;

2) физического созревания;

3) удаления побочных продуктов;

4) химического созревания.

В основе *эмульсификации* лежит реакция двойного обмена:

$$AgNO_3 + \underset{(\text{избыток})}{KBr} \rightarrow AgBr + KNO_3 + KBr$$

Эта операция осуществляется в эмульсионно-варочном аппарате объемом 300-500 л, изготовленном из хромоникелевой стали и имеющем водяную рубашку и автоматические устройства для поддержания необходимой температуры в реакционном объеме (рис. 1.5). В качестве исходных используются раствор I [желатин 0,5% -й, MeHal (KBг, KC1, KI), вода] и раствор II (азотнокислое серебро, вода). После полного растворения компонентов раствор П вливают в раствор I, который находится в эмульсионно-варочном аппарате и постоянно перемешивается с помощью мешалки.

Необходимо отметить, что количество желатина во всем реакционном объеме невелико (-0,5%), но его вполне достаточно, чтобы выполнять коллоидно-защитную функцию — обволакивать ультрамикроскопические частицы галогенида серебра, возникающие в процессе эмульсификации, препятствовать их слипанию и выпадению в осадок. После эмульсификации галогенид серебра практически не обладает светочувствительностью. В дальнейшем (на второй стадии) в процессе *физического созревания* эмульсию выдерживают при повышенной температуре 45-65°С в течение 0,5—1 ч.

Так как растворимость частиц различна в зависимости от их размеров, можно представить себе следующую картину. Ультрамикроскопические частицы галогенида серебра, обладающие хорошей растворимостью, через желатиновую оболочку уходят в раствор и осаждаются на более крупных, плохо растворимых частицах. Это приводит к тому, что число частиц в реакционном объеме уменьшается, размер их увеличивается, а масса галогенида серебра при этом остается постоянной. В процессе укрупнения частиц происходит построение кубической электронейтральной кристаллической решетки галогенида серебра. Для увеличения растворимости плохо растворимого в воде галогенида серебра и ускорения процесса перекристаллизации в реакционный объем во время эмульсификации вводят избыток бромисто-

го калия (сверхэквивалентное количество), который хорошо растворяет бромистое серебро. Для увеличения растворимости бромистого серебра часто применяют и аммиак. Таким образом, в процессе физического созревания происходит перенос твердой фазы через жидкую и образование микрокристаллов галогенида серебра определенной формы и необходимой степени дисперсности.

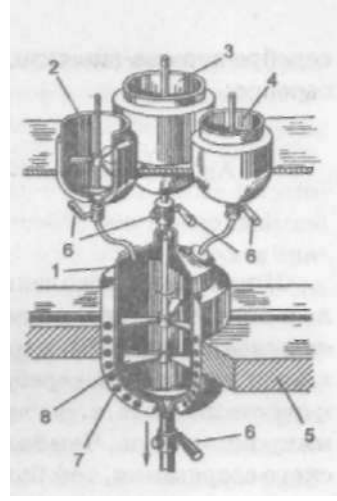


Рис. 1.5
Эмульсионни варочный агрегат для эмульсификации и первого созревания:
1 —эмульсионно-варочный аппарат; *2,3,4* — дозировочные сосуды; 5 — межэтажное перекрытие; *6* — вентили;
7 — водяная рубашка для обогрева; *8* — лопастная мешалка
« — лопастная мешалка

Световая чувствительность эмульсии после физического созревания довольно низкая, примерно на уровне мокрого коллодионного процесса, так как еще не сказалась фотохимическая активность желатина. Поэтому после физического созревания в эмульсию добавляют желатин до 7-8%, охлаждают ее в специальных кюветах студенения, измельчают и промывают водой, *удаляя побочные продукты*[1] (KNO_3, избыток KBr или аммиака).

Поэтому после физического созревания в эмульсию добавляют

После этого проводят стадию *химического созревания*. Измельченную эмульсию загружают в эмульсионно-варочный аппарат второго созревания и включают мешалку, эмульсию плавят и добавляют в нее небольшое количество желатина, содержащего фотографически активные примеси (ФАП). Эмульсию выдерживают в течение 30-50 мин при температуре 40-50°С. В процессе химического созревания на поверхности микрокристаллов галогенида серебра протекают топохимические реакции между ФАП и поверхностными ионами серебра, в процессе которых образуются термически неустойчивые серебряно-желатиновые комплексы, распадающиеся на металлическое

Существуют и другие способы промывания эмульсии с выделением твердой фазы коагуляцией и осаждением.

серебро атомно-молекулярной дисперсности и сернистое серебро:

$$Ag^{+} + ФАП \longrightarrow Комплекс \xrightarrow{T^{\circ}} \begin{cases} Ag \\ Ag_2S \end{cases}$$

Инородные вкрапления, возникающие в микрокристалле в виде Ag и Ag_2S и называемые *центрами светочувствительности* (ЦСВ), нарушают электронейтральность решетки галогенида серебра и уменьшают ее устойчивость к действию света, т. е. увеличивают светочувствительность микрокристалла. Чем больше продолжительность химического созревания, тем больше размер центра светочувствительности и выше светочувствительность микрокристалла. При большой продолжительности химического созревания центр светочувствительности перерастает в *центр вуали,* который может катализировать процесс восстановления микрокристалла галогенида серебра без действия на него света.

Необходимо отметить, что в процессе второго созревания не наблюдается дальнейшего роста размеров микрокристаллов галогенида серебра, так как в процессе промывания эмульсии после физического созревания удален избыток бромистого калия или аммиака, что и привело к полному прекращению перекристаллизации.

Таким образом, после химического созревания эмульсия J готова к нанесению на подложку. Но перед поливом в нее, что-

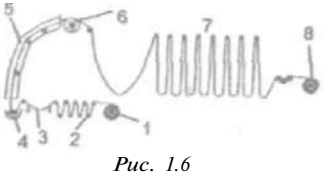


Рис. 1.6
Схема тракта поливной машины для изготовления фотопленок:
1 — рулон основы; *2* — магазин запаса узла размотки; *3* — система регулирования натяжения основы; *4* — поливное устройство; *5* — вертикальная и горизонтальная камеры студенения эмульсии; *6* — главный привод машины; *7* — сушильный тракт и зона кондиционирования; *8* — сматывающее устройство

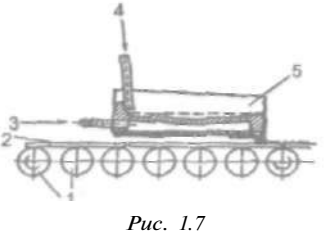


Рис. 1.7
Схема тракта поливной машины для изготовления фотопластинок:
1 — вращающиеся ролики;
2 — стеклянная'подложка;
3 — подача термостатированной воды; *4* — подача эмульсии;
5 — поливное устройство

бы обеспечить определенные свойства готовому фотоматериалу, вводят эмульсионные стабилизаторы, антисептики, дубители, смачиватели, спектральные сенсибилизаторы и другие вещества.

Эмульсионные стабилизаторы — это сложные органические соединения, которые препятствуют продолжению химического созревания в сухом эмульсионном слое в процессе хранения, т. е. росту центров светочувствительности и превращению их в центры вуали.

Антисептики, бактерицидные вещества, препятствуют размножению бактерий, которые могут вызвать дефекты на поверхности желатинового эмульсионного слоя в виде серых пятен и привести к порче фотографического материала.

Дубители, например формальдегид, соли трехвалентного хрома и алюминия, глиоксаль и другие соединения, реагируют с функциональными группами желатина с образованием стабильных межмолекулярных поперечных мостичных связей, при этом повышаются прочность и температура плавления эмульсионного слоя. Быстрое и равномерное растекание жидкой эмульсии на основе и высокая равномерность полива в процессе изготовления фотоматериалов обеспечиваются *смачивателями* — веществами, снижающими поверхностное натяжение желатинового раствора.

Спектральные сенсибилизаторы — сложные органические соединения, например красители цианинового ряда, при введении в эмульсию перед поливом расширяют спектральную чувствительность галогенидов серебра. Для повышения

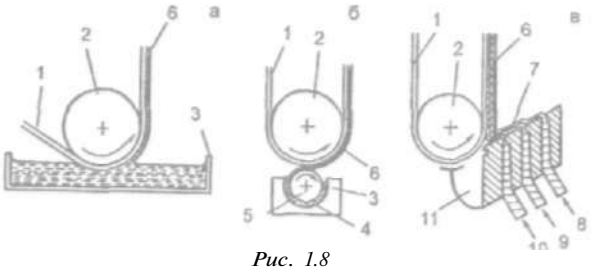


Рис. 1.8
Способы нанесения эмульсии на гибкую подложку:
а — купание; *б* — набрасывание; *в* — экструзионный; *1* — подложка; *2* — поливной валик; *3* — поливная кювета; *4* — эмульсия; 5 — набрасывающий валик; *6* — эмульсионный слой; *7* — наклонная плоскость экструдера для стекания эмульсионных струй; *8,9,10* — капилляры для подачи эмульсии; *11* — камера разряжения

собственной светочувствительности во время химического созревания добавляют так называемые *химические сенсибилизаторы:* в очень малом количестве соединения двухвалентной серы, тиосульфат натрия или комплексные соли одновалентного золота и других металлов (родия, иридия и т. д.).

После введения добавок эмульсию фильтруют, проводят дезазрацию и поливными машинами (рис. 1.6-1.8) наносят при неактиничном освещении на жесткую или гибкую основу, смотанную в рулон. Готовый фотоматериал разрезают на нужный формат, перфорируют и упаковывают.

1.3. Природа светочувствительности галогенида серебра. Образование скрытого и видимого фотографического изображения

После экспонирования фотографического материала часть микрокристаллов бромистого серебра, на которые подействовал свет, приобретает новое качество, которое и обусловливает их восстановление в проявляющем растворе до металлического серебра. Что же происходит с микрокристаллами в процессе экспонирования?

Давно было замечено, что на экспонированных микрокристаллах бромистого серебра по сравнению с неэкспонированными кристаллами увеличивается количество металлического серебра. Казалось, все понятно: в процессе фотолиза молекула бромистого серебра разлагается на металлическое серебро и галогенид:

$$AgBr + h\upsilon \rightarrow Ag + Br,$$

где

$h\nu$ — квант света.

На первом этапе такой взгляд многих устраивал. Однако с развитием спектрального и структурного анализа стало известно, что бромистое серебро имеет кубическую ионную решетку, в вершинах которой находятся разноименные ионы (см. рис. 1.4, *а).* Причем решетка бромида серебра электронейтральна, она скомпенсирована по зарядам, т. е. каждый ион серебра (Ag^+) со всех сторон окружен шестью ионами брома (Br~), а ион брома — шестью ионами серебра, симметрично расположенными в пространстве.

Все это позволило вышеприведенную реакцию представить в следующем виде:

$$1.\ Br^- + h\upsilon \rightarrow Br + \bar{e};$$
$$2.\ Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag.$$

В дальнейшем, с развитием электронной микроскопии, стало возможным наблюдать фотолиз под микроскопом. Фотолитическое серебро, образующееся под действием света, имеет вид дискретных частиц и выделяется на поверхности в определенных местах микрокристалла галогенида.

В 1938 г. английские ученые Р. Герни и Н. Мотт предложили теорию, объясняющую механизм образования скрытого фотографического изображения. Они обратили внимание на то, что реальный эмульсионный микрокристалл отличается от идеального *наличием примесных центров* (центров светочувствительности из металлического серебра [Ag] и сульфида серебра) и *«дефектов» решетки по Френкелю,* обусловленных подвижными ионами серебра (Ago).

Под действием температуры ионы, составляющие решетку бромистого серебра, приходят в движение, при этом часть их не может вернуться обратно. Они перемещаются в межузельном пространстве, поэтому и называются *межузельными.* Механизм перемещения ионов серебра в кристалле был объяснен русским ученым Френкелем.

Согласно теории Р. Г,ернии Н. Мотта квант света поглощается ионом брома, а выделившийся при этом электрон попадает в зону пониженной энергии (потенциальную яму), где нарушена взаимосвязь ионов из-за наличия примесного центра светочувствительности $[Ag]_n$. Фотоэлектрон захватывается центром и заряжает его отрицательно. Затем к отрицательно заряженному центру $[Ag]_n$ притягивается находящийся вблизи межузельный ион серебра Ag+ и нейтрализуется здесь, превращаясь в атом серебра (рис. 1.9).

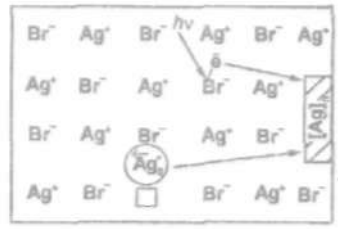


Рис. 1.9
Схема, поясняющая протекание элементарных процессов в микрокристалле галогенида серебра при экспонировании

Атом брома, образующийся в процессе поглощения кванта

света, эстафетно перемещается к поверхности микрокристалла, *как* «положительная дырка» (неуравновешенные положительные ионы серебра, окружающие атом брома), получая электрон от соседнего иона галоида. При этом атом брома становится ионом, а ион брома атомом и так далее, т. е. атом брома и ион брома как бы обмениваются местами в решетке галогенида серебра. Процесс повторяется до тех пор, пока атом свободного брома не окажется на поверхности микрокристалла, там он связывается желатином эмульсионного слоя, что препятствует возможному окислению центров скрытого изображения бромом.

Теория Р. Гернии Н. Мотта предусматривает электронную и ионную стадии, разобщенные во времени и в пространстве, в процессе которых центр светочувствительности при поглощении одного кванта света увеличивает свою массу и размер на один атом серебра:

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + \bar{e}$$

$$[Ag]_n + \bar{e} \rightarrow [Ag]_n^-;$$

$$[Ag]_n^- + Ag_0^+ \rightarrow [Ag]_{n+1};$$

$$\text{Желатин} + Br \rightarrow \text{Желатин} \cdot Br$$

Необходимо отметить, что только после нейтрализации отрицательного заряда первого электрона, закрепившегося на центре межузельным ионом серебра, и присоединения к центру светочувствительности первого атома серебра к центру сможет подойти следующий фотоэлектрон, который будет нейтрализован уже другим межузельным ионом и т. д.

Мельчайшую коллоидную частицу металлического серебра, возникшую при этом и еще неспособную катализировать восстановление микрокристалла галогенида серебра, но довольно стабильную (два-три атома серебра), т. е. не подвергающуюся распаду длительное время, называют *субцентром скрытого изображения*. А устойчивую коллоидную частицу, достигшую критических размеров (минимальный размер центра — четыре атома серебра) и способную катализировать восстановление экспонированного микрокристалла в проявляющем растворе, называют *центром проявления* (ЦПР).

От уровня освещенности микрокристалла находятся в зависимости размер центров скрытого изображения и их топография. Так, при больших уровнях освещенности об-

разуются как поверхностные, так и глубинные центры скрытого изображения, при средних — поверхностные центры, а при низких — в основном большое число субцентров.

Наряду с теорией Р. Герни и Н. Мотта существует и другая теория, объясняющая образование скрытого фотографического изображения. Ее автор Дж. Митчелл. Согласно этой теории все начинается с присоединения центром светочувствительности межузельного иона серебра, а затем уже происходит его нейтрализация электроном, образовавшимся при поглощении кванта света. По теории Митчелла скрытое изображение может образоваться без участия центров светочувствительности, им отводится лишь роль акцепторов «положительных дырок».

Исследования последних лет показали, что первичные центры атомно-молекулярной дисперсности не способны локализовать электроны, в то же самое время они хорошо присоединяют межузельные ионы серебра. Это позволяет предполагать, что рост центров на ранних стадиях экспонирования микрокристаллов осуществляется по механизму, предложенному Митчеллом. В свою очередь, электроноакцепторная способность более крупных предколлоидных центров, состоящих из большого числа атомов серебра, позволяет считать, что рост таких центров на стадии фотолиза происходит по механизму Герни и Мотта.

Таким образом, различие в скорости восстановления экспонированных и неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра в эмульсионном слое обусловлено в основном наличием в экспонированном кристалле катализатора из металлического серебра — *центра скрытого изображения,* который ускоряет процесс восстановления. Неэкспонированные же микрокристаллы галогенида серебра, не имеющие центров скрытого изображения, не могут восстанавливаться до металлического серебра. Механизм восстановления экспонированных микрокристаллов бромида серебра в присутствии серебряных центров скрытого изображения можно представить уравнением

$$AgBr + Red'' \rightarrow Ag + Ox + Br'',$$

где

Red — ион проявляющего вещества;

Ox окисленная форма проявляющего вещества.

2. ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ СЕНСИТОМЕТРИЯ

2.1. Понятие о характеристической кривой фотоматериала

Для управления фотографическим процессом необходимо четко представлять взаимосвязь между общим количеством света, подействовавшим на фотоматериал, условиями проявления и конечным эффектом (почернением), возникшим в процессе проявления. Раздел фотографии, изучающий свойства фотоматериалов, методы измерения и выражения их характеристик, называется *сенситометрией* (от лат. *sentio* — чувствительный и *metrum* — мера).

В практике фотографии количество света, подействовавшего на светочувствительный материал, принято оценивать величиной, называемой *экспозицией,* представляющей собой произведение освещенности [поток излучения (лучистой энергии), падающий на единицу площади в единицу времени] на время освещения данного участка фотослоя (выдержку):

$$H = Et,$$

где

H — экспозиция, лкс;
E —освещенность, лк;
t — выдержка, с.

Именно благодаря аккумулирующей способности фотоматериала величина конечного эффекта, возникшего при экспонировании, определится произведением общего количества поглощенной энергии на время ее действия. Другие приемники лучистой энергии (селеновый элемент, глаз и т.д.), как мы уже говорили, реагируют лишь на поток (мощность) излучения.

Фотографический эффект, возникший под действием света, можно было бы выразить количеством восстановленного серебра, но это очень неудобно и крайне сложно. Проще оказалось оценить величину почернения по его способности пропускать свет (рис. 2.1), т. е. по величине *коэффициента пропускания* τ:

$$\Phi_1 < \Phi_2 < \Phi_3 < \Phi_4 < \Phi_5;$$

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_0} = \tau_1; \quad \frac{\Phi_2}{\Phi_0} = \tau_2; \ldots \frac{\Phi_5}{\Phi_0} = \tau_5$$

где

Φ_0 — световой поток, падающий на фотографическое почернение;

Φ_1–Φ_5 — световые потоки, прошедшие через почернение.

Однако выражать почернение через коэффициент пропускания математически неудобно, так как связь между экспозицией *H* и коэффициентом пропускания τ обратная, т. е. чем больше экспозиция на фотоматериале, тем меньше коэффициент пропускания почернения. Проще было бы выразить эту взаимосвязь через поглощение (непрозрачность слоя)$У_т$, но на практике фотографический эффект оценивают *оптической плотностью* D^1 в белах (Б):

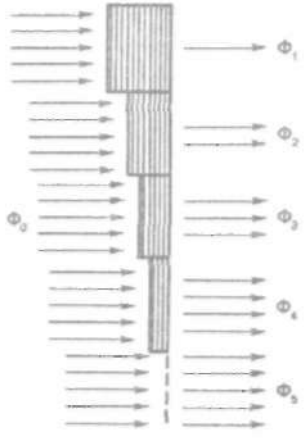


Рис. 2.1
Поглощение светового потока средой с различной оптической плотностью

Видно, что при 0 < т < 1 оптическая плотность может изменяться от со до 0.

Зависимость оптической плотности *D* от десятичного логарифма экспозиции, выраженную в графической форме, называют *характеристической кривой*

Среда, ослабляющая действующий на нее световой поток в 10 раз, имеет оптическую плотность, равную 1 бел.

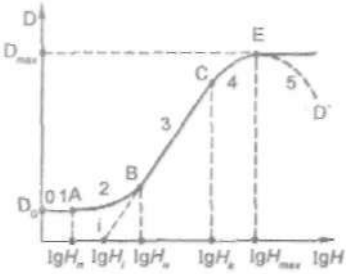


Рис. 2.2
Характеристическая кривая фотоматериала

фотоматериала (рис. 2.2). Характеристическая кривая строится в Декартовой системе координат при одинаковом масштабе по осям абсцисс и ординат. На ней выделяют следующие участки: *OA* — область вуали; *AB* — начальный участок (градиент кривой возрастает с ростом *H); BC* — прямолинейный участок (градиент максимален и не меняется с ростом *H)', CE* — конечный участок (градиент убывает с ростом *H); ED'* — область соляризации.

Оптическу ю плотность на участке характеристической кривой *OA,* возникающую в процессе проявления неэкспонированных микрокристаллов, называют *оптической плотностью вуали* D_0.

Величина оптической вуали определяется особенностями фотоматериала и условиями химико-фотографической обработки. Так, у негативных низкочувствительных фотоматериалов величина вуали составляет 0,04-0,1, у высокочувствительных — 0,12-0,2.

Точка на характеристической кривой, соответствующая минимальной оптической плотности, которая превышает плотность вуали и может быть обнаружена визуально, называется *порогом почернения* (нижним пределом почернения), а экспозиция, соответствующая ей, — *пороговой экспозицией* lg H_a. Максимальную оптическую плотность на конечном участке характеристической кривой фотоматериала называют *максимальной оптической плотностью* D_{max} (верхним пределом почернения), а экспозицию, соответствующую ей, — *максимальной экспозицией* lg $i/_{max}$.

Форма характеристической кривой у фотоматериалов может быть различной, но на любой кривой будут указанные участки. На пересечении продолжения прямолинейного участка характеристической кривой и прямой, параллельной оси абсцисс на уровне D_{in}, находится *точка инерции i;* экспозиция, соответствующая ей, обозначается lg $H_г$

2.2. Определение сенситометрических параметров фотоматериала

Из характеристических кривых определяют важные для практики фотографии параметры фотоматериала: интервал экспозиций, фотографическую широту, градиент характеристической кривой, интервал плотностей, плотность вуали и светочувствительность.

Интервал экспозиций согласно ГОСТ 2653–80 «Фотографическая сенситометрия. Термины, определения и буквенные обозначения величин» представляет собой разность десятичных логарифмов, соответствующих двум точкам характеристической кривой. Полный интервал экспозиций $l_{полн}$ равен разности десятичных логарифмов экспозиций, соответствующих верхнему и нижнему пределам почернений (рис. 2.3):

$$l_{полн} = \lg H_{max} - \lg H_{н}.$$

Полному интервалу экспозиций соответствует в изображении полный интервал плотностей:

$$\Delta D_{полн} = D_{max} - D_{0}.$$

Интервал экспозиций, ограниченный конечной и начальной точками прямолинейного участка характеристической кривой, называют *фотографической широтой* l:

$$l = \lg H_{к} - \lg H_{н}.$$

Скорость нарастания оптической плотности определяется *градиентом характеристической кривой* g:

$$g = \frac{dD}{d(\lg H)}$$

В связи с тем, что масштаб по осям координат одинаков, первая производная в каждой точке характеристической кривой может быть определена тангенсом угла наклона касательной в этой точке к оси абсцисс. Из кривой градиентов (см. рис. 2.3) видно, что в области вуали градиент равен нулю, а на прямолинейном участке характеристической кривой он постоянен и величина его максимальна. Градиент прямолинейного участка характеристической

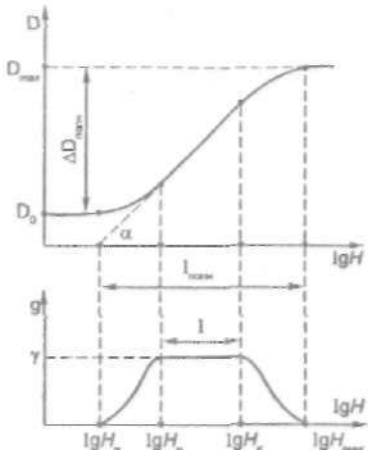


Рис. 2.3
Характеристическая кривая и кривая градиентов

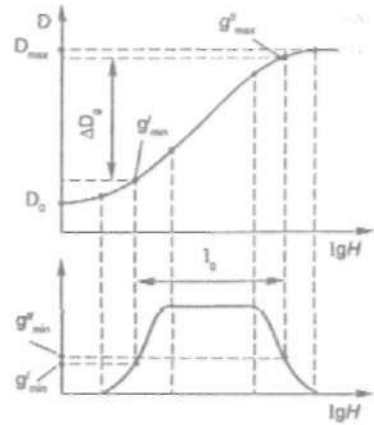


Рис. 2.4
К определению минимального полезного градиента характеристической кривой и полезного интервала экспозиций

кривой называют *коэффициентом контрастности* γ или *гаммой* фотоматериала, и определяют его как тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой к оси абсцисс:

$$g_{max} = \gamma = \mathrm{tg}\alpha.$$

Минимальное значение градиента характеристической кривой, при котором может быть получено изображение, называют *минимальным полезным градиентом* g_{min}. Различают два минимальных градиента: на начальном участке характеристической кривой g'_{min} и на конечном участке — g''_{min} (рис. 2.4). Фотографическое изображение хорошего качества, как правило, возникает на участке характеристической кривой, ограниченном точками нижнего g'_{min} и верхнего g''_{min} минимальных полезных градиентов. Интервал экспозиций, обеспечивающий возникновение изображения, в этом случае будет называться *полезным интервалом экспозиций* l_g (см. рис. 2.4).

В связи с тем, что на практике для получения удовлетворительного фотографического изображения используется не только прямолинейный участок характеристической кривой, для оценки степени контрастности требуется другая величина. Ею можно считать *средний градиент харак-*

теристической кривой $\bar{g}$, равный отношению приращения оптической плотности (полезного интервала плотностей) к приращению десятичного логарифма экспозиций (полезному интервалу экспозиций) на данном участке:

$$\bar{g} = \Delta D_g / l_g.$$

Средний градиент характеристической кривой можно определить и как тангенс угла α наклона прямой линии, соединяющей точки g'_{min} и g''_{min} на характеристической кривой (рис. 2.5):

$$\bar{g} = \mathrm{tg}\alpha'.$$

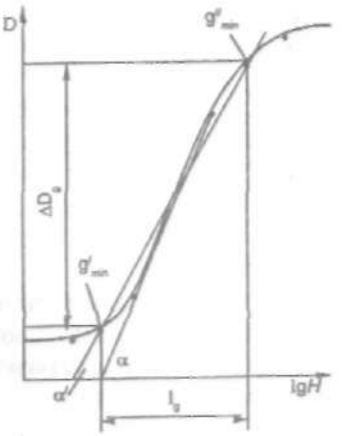


Рис. 2.5
К определению среднего полезного градиента характеристической кривой

Минимальный полезный градиент при среднестатистическом полезном интервале экспозиций $l_g = 1{,}5$ принимается:

$$g_{min} = 0{,}3\,\bar{g}_{l_g - 1{,}5}$$

Основной параметр фотоматериала — *светочувствительность S* — есть величина, обратная экспозиции (количеству освещения), отвечающей заданной, заранее обусловленной критериальной оптической плотности на характеристической кривой:

$$S = \frac{K}{H_{Dкр}}$$

где

K — коэффициент пропорциональности;

$H_{Dкр}$ — экспозиция, при которой достигается заданная критериальная плотность.

По ГОСТ 10691.2–84 светочувствительность негативных черно-белых фотопленок общего назначения

$$S = \frac{0{,}8}{H_{D_{кр} - D_{min} + 0{,}1}}$$

При этом устанавливается соответствующая *степень проявленности фотоматериала* (0,62), определяемая

рекомендованным средним градиентом на участке характеристической кривой между точками M (D_{min} + 0,1) и N (D_{min} + 0,9) при $\Delta D_g = 0,8$ и $l_g = 1,3$ (рис. 2.6). Тогда $\bar{g} = \Delta D_g / l_g = 0,8/1,3 = 0,62$.

В мировой фотографической практике кроме системы ГОСТ существуют и другие системы определения светочувствительности: ISO (International Standards Organization), ASA (American Standards Association), DIN (Deutsche Industrie Normen).

При определении основных параметров фотоматериала ему сообщают с помощью специального прибора — *сенситометра* — закономерный ряд экспозиций, после чего проводят полный цикл химико-фотографической обработки. Совокупность почернений, полученных на фотоматериале после обработки, называют *сенситограммой* (рис. 2.7 на вклейке, а). Конечный фотографический эффект (оптическая плотность почернения) зависит как от условий экспонирования, так и от условий процесса проявления. На практике светочувствительный материал испытывают при постоянных условиях экспонирования, изменяя лишь продолжительность процесса проявления. Совокупность характеристических кривых, построенных при различной продолжительности процесса проявления, называют *семейством характеристических кривых (рис.* 2.7, б). Основные фотографические параметры S. v, /)„ опоеделяют из семейства хаоактеюистических кривых и в зависимости от времени проявления строят на специальном бланке так называемые *кривые кинетики проявления* (рис. 2.8), где <S = ср(£ ^) — кривая светочувствительности; у = *f(t*) — кривая коэффициента контрастности; D_0 = *i(t*) — кривая фотографической вуали. Из рис. 2.8 видно, что с увеличением продолжительности проявления светочувствительность и коэффициент контрастности возрастают и достигают при оп-

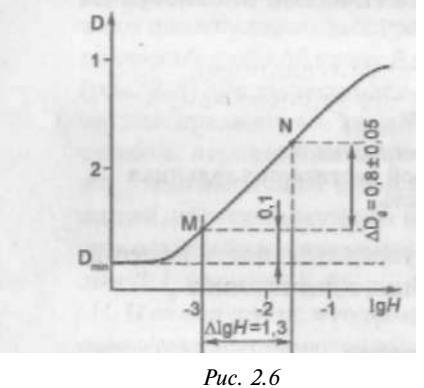


Рис. 2.6
К определению светочувствительности по ГОСТ 10691.2-84

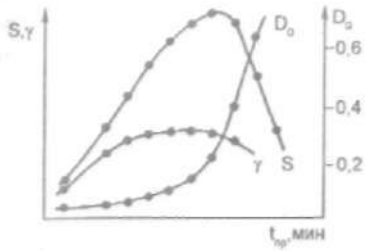


Рис. 2.8
Кривые кинетики проявления фотоматериала

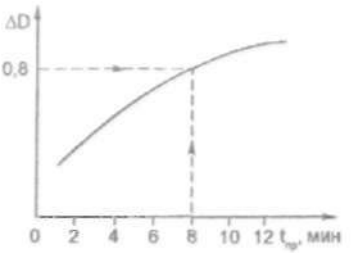


Рис. 2.9
Зависимость между параметрами AD и $t_п$ при I =1,3

ределенном времени обработки своего максимального значения, но затем (при дальнейшем увеличении времени проявления) их значения уменьшаются за счет резкого увеличения оптической плотности вуали.

С помощью кривых кинетики проявления при заданном *рекомендованном коэффициенте контрастности у* определяют продолжительность обработки фотоматериала, при котором достигается определенное *число светочувствительности*[1] .

По ГОСТ 10691.2–84 число светочувствительности находят не при рекомендованном коэффициенте контрастности, а при значении среднего градиента $\bar{g} = \Delta D_g / l_g = 0{,}8/1{,}3 = 0{,}62$. Продолжительность проявления фотоматериала, при которой достигается $\Delta D_g = 0{,}8$ и $l_g = 1{,}3$, определяется по кривой $\Delta D = \varphi(t_{пр})$ (рис. 2.9).

2.3. Спектральная чувствительность фотоматериалов. Механизм спектральной сенсибилизации

Рассматривая действие света на галогенсеребряный фотоматериал, мы не учитывали качественный состав экспонирующего света, хотя известно, что видимый свет представляет собой сумму излучений различных длин волн λ. Какова же спектральная чувствительность фотоматериала? По аналогии с общей светочувствительностью *S спектральная*,

[1] Общая светочувствительность фотоматериала, полученная при рекомендованном коэффициенте контрастности и округленная с учетом точности определения.

или монохроматическая, чувствительность S_λ может быть выражена формулой:

$$S_\lambda = \left(\frac{K}{H}\right)_{D_{кр} = const}$$

где

K — коэффициент пропорциональности;

$H_\lambda = E_\lambda t$ — световая экспозиция монохроматическим излучением;

E_λ — монохроматическая освещенность;

t — выдержка;

$D_{кр} = D_0 + 1{,}0$ — критериальная оптическая плотность.

Для того чтобы четко представлять, как действует излучение различных длин волн на фотослой, проводят спектральные испытания фотоматериала, экспонируя его монохроматическим светом. После химико-фотографической обработки строят *кривую спектральной чувствительности фотоматериала* $S_\lambda = j(\lambda)$ или $\lg S_\lambda = y(\lambda)$.

По спектральной чувствительности черно-белые материалы можно разделить на несенсибилизированные и спектрально сенсибилизированные: ортохроматические, панхроматические, изопанхроматические, инфрахроматические (рис. 2.10).

Несенсибилизированные фотоматериалы обладают чувствительностью к сине-фиолетовой части видимого спектра (см. рис. 2.10, *кривая 1*), что обусловлено собственной чувствительностью галогенида серебра (граница собственной чувствительности для AgCl равна 425 нм, для AgBr и AgBr/AgI — 480 и 520 нм соответственно). К несенсибилизированным фотоматериалам можно отнести фотобумаги, позитивные кинопленки, некоторые негативные фототехнические пленки для репродукции и др. При съемке цветного объекта на несенсибилизированный фотоматериал наблюдаются существенные искажения в передаче

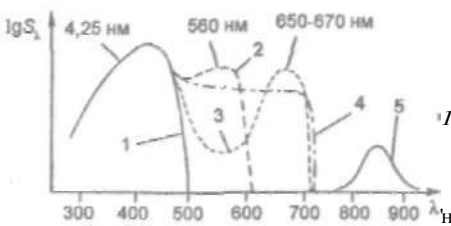


Рис. 2.10
Кривая спектральной чувствительности черно-белого фотоматериала:
1 — десенсибилизированного;
2 — ортохроматического;
3 — панхроматического;
4 — изопанхроматического;
5 — инфрахроматического

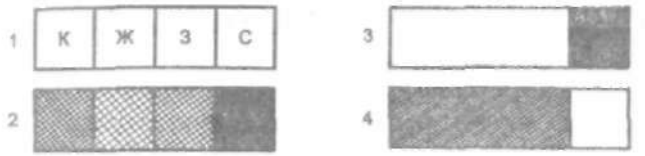


Рис. 2.11
Схема, поясняющая передачу яркостей цветного объекта несенсибилизированным фотоматериалом:
J — цветной объект; *2* — визуальное распределение яркостей объекта съемки;
3 — негативное изображение объекта съемки;
4 — позитивное изображение объекта съемки

тонов» Это обусловлено тем, что кривая видности человеческого глаза и кривая спектральной чувствительности не совпадают. Так как несенсибилизированный фотоматериал не реагирует на зеленые, желтые и красные лучи, в позитиве эти цвета передаются черным (рис. 2.11).

Сенсибилизированные фотоматериалы кроме собственной чувствительности, обусловленной природой галогенида серебра, имеют дополнительную чувствительность к длинноволновой части видимого спектра. Так, ортохроматические фотоматериалы (от гр. *«ортос»* — правильный) чувствуют сине-фиолетовую и желто-зеленую части спектра (см. рис. 2.10, *кривая 2),* панхроматические (от гр. *«пан»* — весь) реагируют на все лучи видимого спектра, правда, к зеленой части спектра чувствительность значительно понижена (см. рис. 2.10, *кривая* 3), а изопанхроматические (от гр. *«изос»* — равный) почти одинаково реагируют на излучения всех длин волн видимого спектра (см. рис. 2.10, *кривая 4).*

Для регистрации ультрафиолетовых (УФ) излучений: близкой (290-400 нм), далекой (200-290 нм) и вакуумной (10-200 нм) УФ-области спектра — применяют особые фотоматериалы, эмульсионный слой которых содержит очень мало желатина. Это обусловлено тем, что желатин в зоне длин волн 100-200 нм в процессе экспонирования интенсивно поглощает УФ-лучи, которые практически не достигают микрокристаллов галогенида серебра. В этой области спектра наблюдается резкое понижение светочувствительности галогенида серебра за счет экранирования желатином микрокристаллов эмульсионного слоя. Учитывая это обстоятельство, в у льтрафиолетовой фотографии применяют эмульсии, содержащие в очень высокой концентрации

сферические микрокристаллы галогенида серебра и в малом количестве желатин.

В аэрофотографии и космической фотографии при съемке с большой высоты через непрозрачную атмосферу применяют так называемые инфрахроматические фотоматериалы (см. рис. 2.10, *кривая 5).*

Эффект спектральной сенсибилизации можно объяснить с помощью теории образования скрытого изображения, предложенной Герни и Моттом.

На первой стадии в процессе экспонирования микрокристалла галогенида серебра в фотослое длинноволновый квант света $h\nu$ возбуждает молекулу сенсибилизатора F, адсорбированного на поверхности микрокристалла:

$$F + h\nu \rightarrow F^*.$$

Возбужденная молекула сенсибилизатора F^*, находясь в термодинамическом неравновесном состоянии, инжектирует электрон $\bar{e}$, который захватывается серебряным примесным центром светочувствительности микрокристалла галогенида серебра, состоящим из n атомов серебра ($[Ag]_n$), и заряжает его отрицательно:

$$F^* \rightarrow F^+ + \bar{e};$$
$$[Ag]_n + \bar{e} \rightarrow [Ag]_n^-.$$

Затем находящийся в кристаллической решетке галогенида серебра межузельный ион серебра Ag* притягивается к отрицательно заряженному центру светочувствительности и нейтрализуется на нем, образуя атом серебра:

$$[Ag]_n^- + \overset{\leftarrow}{Ag}{}_0^+ \rightarrow [Ag]_{n+1}.$$

В результате центр светочувствительности увеличивается на один атом серебра. Катион же сенсибилизатора F^+, получая электрон от иона брома, восстанавливается снова в молекулу сенсибилизатора F, а атомы брома удаляются из кристалла и связываются желатином:

$$F^+ + Br^- \rightarrow F + Br\downarrow.$$

При достижении критического размера центр скрытого изображения способен катализировать восстановление

микрокристалла, экспонированного излучением, выходящим за границу собственной чувствительности галогенида серебра.

Существует и другая точка зрения в отношении механизма спектральной сенсибилизации, согласно которой возбужденная светом молекула сенсибилизатора передает энергию микрокристаллу галогенида серебра, в результате чего происходит отдача электрона ионом галоида, переход электрона в кристаллическую решетку микрокристалла и захват его центром светочувствительности:

$$F + h\upsilon \rightarrow F^*$$
$$F^* + \mathrm{Br}^- \rightarrow F^+ + \mathrm{Br} + \bar{e}$$
$$[\mathrm{Ag}]_n + \bar{e} \rightarrow [\mathrm{Ag}]_n^-$$
$$[\mathrm{Ag}]_n^- + \mathrm{Ag}_0^+ \rightarrow [\mathrm{Ag}]_{n+1}$$
$$F^+ + \mathrm{Br}^- \rightarrow F + \mathrm{Br}\downarrow$$

3. ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ СЪЕМКА

3.1. Основные факторы, определяющие правильный выбор экспозиции

От чего зависит правильность передачи объекта фотосъемки в негативном изображении? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо знать, какие свойства объекта фотографирования являются определяющими.

Любой объект фотографирования представляет собой совокупность участков с различными *яркостями B*:

$$B_1, B_2, B_3, B_4, \ldots, B_n.$$

Причем в любом реальном объекте съемки всегда имеются минимальная B_{min} и максимальная B_{max} яркости (рис. 3.1). Яркость *i*-го участка объекта определяется как произведение общего уровня освещенности E_0 и коэффициента отражения ρ_i данного участка, т. е. $B_i = \rho_i E_0$.

Важная характеристика объекта фотографирования — *контраст*, который можно определить по формуле:

$$K_{о.ф} = B_{max} / B_{min}.$$

Логарифм отношения яркостей самого светлого B_{max} и самого темного B_{min} участков объекта называют *интервалом яркостей объекта фотографирования*:

$$U_o = \lg \frac{E_{max}}{E_{min}} = \lg B_{max} - \lg B_{min}$$

Разность десятичных логарифмов двух соседних элементарных участков объекта съемки называют *деталью яркости объекта* Δ_0.

Необходимо отметить, что условия освещения объекта (прямой солнечный или рассеянный свет) существенно влия-

ют на величину интервала яркостей объекта (рис. 3.2).

В процессе фотосъемки, на стадии формирования оптического изображения, на поверхности слоя фотоматериала получаем совокупность участков с различными освещенностями, которые пропорциональны яркостям соответствующих мест объекта:

$$E_1, E_2, E_3, E_4, \ldots, E_n.$$

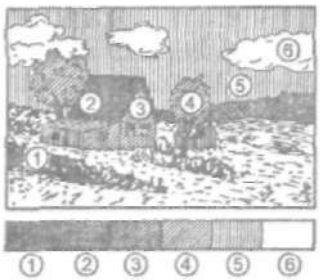


Рис. 3.1
Реальный объект фотографической съемки с определенным интервалом яркостей

При этом максимальной яркости объекта съемки B_{max} в оптическом изображении будет соответствовать максимальная освещенность оптического изображения E , а минимальной яркости $r>_{min}$ — минимальная освещенность оптического изображения E_{min}, *Т.е.* E_t~kB..

Контраст оптического изображения $K_{о.и}$ можно выразить в этом случае формулой:

$$K_{о.и} = E_{max}/E_{min}.$$

Логарифм отношения освещенностей самого светлого E_{max} и самого темного E_{min} участков в оптическом изображении называют *интервалом освещенностей оптического изображения*:

$$U_o = \lg \frac{E_{max}}{E_{min}} = \lg E_{max} - \lg E_{min}$$

Если же объект и камера идеальны в фотометрическом отношении, то теоретически контраст оптического изображения должен быть численно равен контрасту объекта фотографирования, т. е. $K_{о.и} = K_{о.ф}$, или

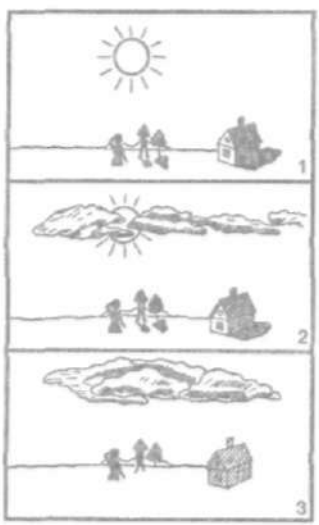


Рис. 32
Влияние характера освещения объекта съемки на его интервал яркостей:
1 — прямой солнечный свет (безоблачное небо);
2 — рассеянный свет (небо покрыто редкими облаками);
3 — сплошная облачность

$K_{о.и} = E_{max}/E_{min} = kB_{max}/kB_{min} = B_{max}/B_{min} = K_{о.ф}$. На практике коэффициент пропорциональности k в формуле непостоянен и зависит от эффективного относительного отверстия объектива z, поэтому $K_{о.и} \neq K_{о.ф}$ и $U_{о.ф} \neq U_{о.и}$. На самом деле контраст оптического изображения и его интервал освещенностей всегда меньше, чем контраст объекта фотографирования и его интервал яркостей, т. е. $K_{о.и} < K_{о.ф}$, а $U_{о.и} < U_{о.ф}$.

Понижение контраста оптического изображения и уменьшение интервала освещенностей оптического изображения в значительной степени объясняются наличием света в фотокамере, что обусловлено рассеянием света объективом, являющимся, как правило, многолинзовой системой. При прохождении света через объектив даже по нормали часть света все же отражается за счет различия показателей преломления стекла ($n_1 = 1{,}5$) и воздуха ($n_2 = 1$). Количество отраженного света можно определить по формуле Френеля:

$$\rho = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{0{,}5^2}{2{,}5^2} = \frac{1}{25}$$

т. е. = 4%.

При этом в фокальной плоскости фотоматериала каждая линза образует паразитное изображение, которое создает дополнительную освещенность за счет рассеяния света $E_{рас}$ (рис. 3.3). Количество паразитных изображений Q можно подсчитать по формуле:

$$Q = N(N-1)/2,$$

где

N — число поверхностей раздела.

Для понижения доли отраженного и рассеянного света в фотокамере применяют просветление оптики и уменьшают число поверхностей раздела, склеивая несколько линз в объективе вместе. Таким образом, за счет наличия $E_{рас}$ контраст оптического изображения существенно понижается:

$$K_{о.и.} = \frac{E_{max} + E_{рас}}{E_{min} + E_{рас}} < K_{о.ф.}$$

Это обстоятельство приводит к уменьшению интервала освещенностей оптического изображения, который все-

гда меньше интервала яркостей объекта фотографирования:

$$U_{о.и} < U_{о.ф}.$$

Рассеяние света в фотокамере понижает интервал плотностей в изображении, т. е. уменьшает интервал освещенностей, измеренный в фокальной плоскости фотокамеры, по отношению к интервалу яркостей объекта. Доля рассеянного света при съемке и проекции зависит от содержания кадра. Так, при съемке на натуре сцена, где значительную площадь в кадре занимает снег или яркое небо, подвергается большему влиянию рассеянного света, чем при съемке в павильоне. При рассеянии света в фотокамере 2% и контрасте объекта 1:100 произойдет понижение контраста в темных участках изображения, что снизит не только плотность, но и контраст с 1:100 до 1:33. Эту потерю контраста за счет рассеянного света в фотокамере при съемке компенсируют обычно применением более контрастной фотопленки. В случае цветной обращаемой фотопленки наблюдаются незначительные потери градаций в светах, а темные участки изображения имеют значительные потери контраста. Для цветных негативных пленок рассеяние света в фотокамере также заметно. При печати на цветную фотобумагу контраст в светлых участках может быть снижен, но уже за счет рассеянного света в фотоувеличителе. В связи с этим в плоскости цветного негатива и цветной фотобумаги неосвещенные участки тщательно окрашивают в черный цвет для более полного поглощения рассеянного света.

Контраст изображения можно увеличить, применяя при проекционной печати для освещения негатива резко направленный конденсором фотоувеличителя световой поток, или

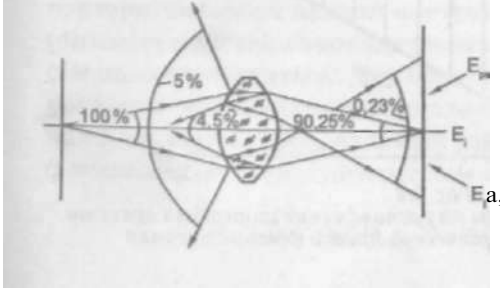


Рис. 3.3 К понятию о паразитном оптическом изображении и дополнительной освещенности при рассеянии света линзой фотографического объектива

а,

уменьшить, освещая негатив диффузионным светом, для чего на поверхности конденсора со стороны, обращенной к источнику света, нужно расположить молочное или матовое стекло.

Установлено, что чем больше контраст объекта съемки, тем на бо́льшую величину уменьшается контраст из-за рассеяния света. При интервале яркостей объекта 1:100 уменьшение контраста составляет 15%, а при интервале 1:1000 (что едва имеет место на практике) — 40%. При съемке объектов, имеющих нормальный интервал яркости 1:33, уменьшение контраста в фотокамере равно ~ 8%.

Для характеристики качества оптической системы, применяемой при съемке, вводят понятие *«фактор потери контраста»:*

$$\beta = U_{о.и}/U_{о.ф}, \text{ т. е. } U_{о.и} = \beta U_{о.ф.}$$

Его величина даже для идеальных просветленных современных объективов не может быть равна 1, а составляет 0,8–0,96, так как свет в фотокамере рассеивается еще диафрагмой, затвором, стенками корпуса (хотя он выкрашен в черный цвет) и эмульсионным слоем в процессе его экспонирования.

При экспонировании фотоматериала на поверхности эмульсионного слоя имеем набор экспозиций $H_i = E_i t$, который соответствует рассмотренному ряду освещенностей:

$$E_1, E_2, E_3, E_4, .., E_n (\times t) \rightarrow H_1, H_2, H_3, H_4, .., H_n.$$

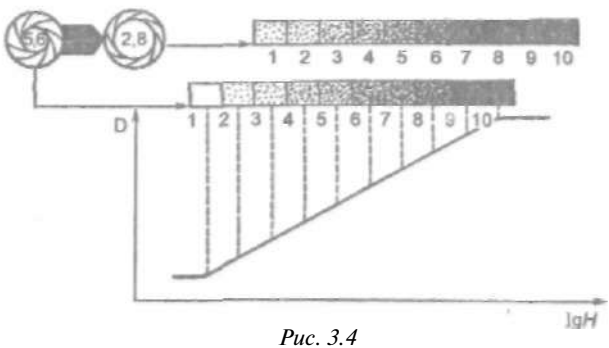


Рис. 3.4
Влияние изменения диафрагмы на расположение интервала яркости объекта на характеристической кривой фотоматериала

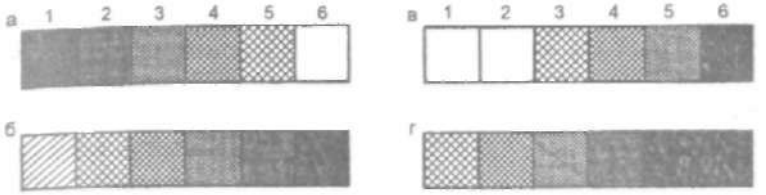


Рис. 3.5
Влияние условий экспонирования фотоматериала на характер негатива:
а — объект фотосъемки; *б* — правильно экспонированный негатив; *в* — недоэкспонированный негатив; *г* — переэкспонированный негатив

Интервал экспозиций в этом случае можно выразить следующим образом:

$$\Delta \lg H_{нег} = \lg \frac{H_{max}}{H_{min}} = \lg \frac{E_{max} \cdot t}{E_{min} \cdot t} = \lg \frac{E_{max}}{E_{min}}$$

или

$$\Delta \lg H_{нег} = U_{о.и} = \beta U_{о.ф}$$

Таким образом, мы пришли к очень любопытному выводу, что интервал экспозиций при съемке определяется интервалом яркостей объекта фотографирования (см. последнюю формулу).

Для оценки конечного фотографического эффекта необходимо использовать характеристическую кривую фотоматериала, на котором ведется съемка объекта. Изменяя условия съемки, т. е. меняя расположение интервала экспозиций $\Delta \lg H_{нег}$, мы видим, что изменение диафрагмы на две ступени с 5,6 до 2,8 (передержка) приводит к увеличению плотностей на участках негатива (рис. 3.4, 3.5), потере деталей в светах и уменьшению контраста изображения, равного $\Delta D_{нег} = D_{max} - D_{min}$. На прямолинейном участке характеристической кривой контраст негатива не меняется (он имеет максимальное значение), хотя величина плотности может изменяться. Чем больше фотографическая широта негативного фотоматериала l, тем больше будет и *запас экспозиций*, определяемый разностью между фотографической широтой и интервалом экспозиций:

$$l - \Delta \lg H_{нег} = l - \beta U_{о.ф}.$$

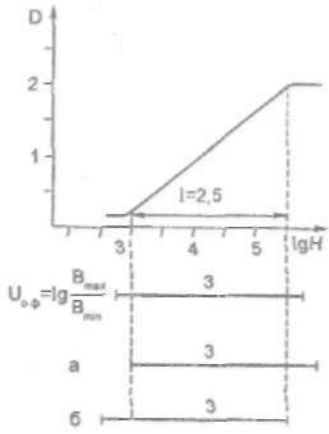


Рис. 3.6
Схема компромиссного расположения (а и б) интервала яркости очень контрастного объекта (U_{off} = 3) на характеристической кривой негативного фотоматериала, когда его фотографическая широта (I = 2,5) меньше интервала яркости объекта

При выходе за границы запаса экспозиций наблюдается *потеря деталей изображения* (рис. 3.6). Чем продолжительнее прямолинейный участок характеристической кривой, тем больше будет запас экспозиций, т. е. широта негативного фотоматериала должна быть всегда больше, чем интервал яркостей объекта съемки *(1>U А.*
о.ф

Фотографическая широта современных черно-белых фотоматериалов « 2,3-2,8 логарифмических единиц, а средний интервал яркостей объекта фотографирования равен 1,3-1,8 (табл. 3.1), т. е. при съемке имеется запас экспозиций в одну логарифмическую единицу. При фотосъемке на

Ориентировочные значения интервалов яркостей некоторых объектов фотографической съемки (по В. А. Шашлову)

Объект фотографирования	Контраст $K = B_{max}/B_{min}$	Интервал яркостей $U_{o.ф} = lg(B_{max}/B_{min})$
Открытый пейзаж без неба и переднего плана	10:1	0,6–1
Открытый пейзаж с небом	20:1–60:1	1,3–1,8
Портрет блондина на светлом фоне	10:1–20:1	1–1,3
Портрет брюнета на светлом фоне или человека в черном костюме	100:1–200:1	2–2,3
Пейзаж с большим контрастом	100:1–200:1	2–2,3
Интерьер с ярко освещенным окном в кадре	1000:1–10000:1	3–4
Морской пейзаж с небом и облаками	1000:1–100000:1	3–5

цветные негативные и обращаемые фотоматериалы необходимо очень точно определять условия экспонирования, так как их фотографическая широта гораздо меньше, чем у черно-белых.

В обычном фотографическом процессе негатив является модулятором экспозиций для позитивного фотоматериала- В процессе фотопечати необходимо экспонировать фотобумагу так, чтобы самые *светлые* участки объекта, то *есть* большие плотности на негативе, давали минимальные оптические плотности в позитиве, а глубокие тени имели в позитиве самые высокие плотности. В случае же большой экспозиции света обычно передаются намного темнее: при малой экспозиции в светах будут наблюдаться потери деталей, а тени, в свою очередь, окажутся слишком светлыми. Характер воспроизведения яркостей объекта фотографирования в окончательном изображении при негативно-позитивном процессе обычно оценивают графической схемой тоновоспроизведения по Гольдбергу (рис. 3.7).

Кривая воспроизведения (квадрант IV) является производной характеристических кривых негативной фотопленки (квадрант I) и позитивного (квадрант И) фотоматериала.

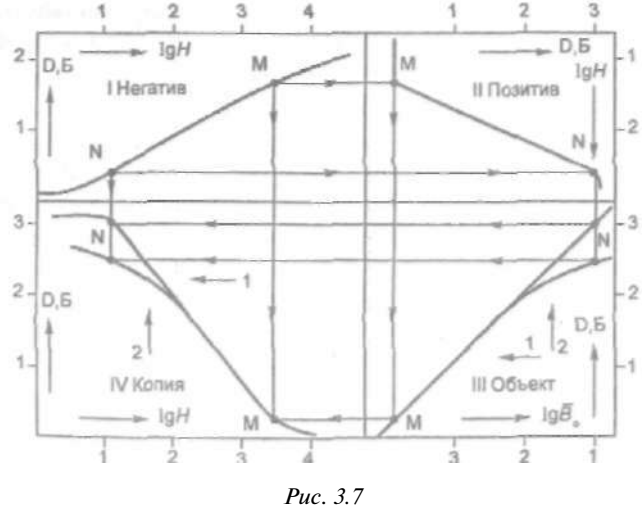


Рис. 3.7
Графическая схема тоновоспроизведения по Гольдбергу в негативно-позитивном фотографическом процессе:
1 — без рассеяния света; *2* — при наличии рассеяния света

Так как интервал плотностей негатива управляет экспозиг цией позитивного фотоматериала, то он противопоставлен оси логарифмов экспозиций негативного фотоматериала, вместе с тем они повернуты на 90°. В квадранте III представлен объект фотографической съемки. Каждую точку, расположенную на характеристической кривой негативного фотоматериала, проецируют на характеристическую кривую позитивного фотоматериала и с учетом кривой светорассеяния получают позитивную копию. Видно, что светорассеяние в оптических системах съемочной фотокамеры и фотоувеличителя приводит к снижению плотности в тенях и контрастности полученного изображения. За счет того, что характеристическая кривая имеет S-образный вид, для объектов с большим интервалом яркостей может наблюдаться потеря деталей в светах и тенях. Но все же для позитивных фотопленок с интервалом экспозиции 1:1000 ($\Delta D = 3{,}0$) выполняется правило Гольдберга ($g_{Her} * g_{поз} = 1{,}0$), в то время как для фотобумаг возможно использовать интервал экспозиций не более 1:50, что соответствует интервалу плотностей 1,7, то есть фотобумаги не могут передать полностью интервал освещенностей объекта съемки.

Из курса физики нам известен закон взаимозаместимости Бунзена и Роско, согласно которому выход фотохимической реакции не зависит от соотношения *Et*, т. е. при увеличении освещенности выход реакции компенсируется уменьшением продолжительности действия света во столько раз, во сколько увеличилась освещенность, т. е. величины *E* и *t* взаимно заместимы. Рассматривая фотографический процесс как частный случай фотохимического процесса, можно было бы ожидать выполнение закона взаимозаместимости. Но как оказалось, согласно исследованиям физика и астронома Карла Шварцшильда, на практике для фотографических материалов этот закон выполняется не всегда, а лишь в интервале выдержек от 1,0 с до 1/1000 с. При ультракоротких выдержках (меньше 1/1000 с) и продолжительном экспонировании (более 1,0 с) наблюдается невыполнение закона. Это обусловлено особенностями образования скрытого изображения на микрокристалле галогенида серебра при больших освещенностях (ультракороткие выдержки) и малых освещенностях (боль-

шие выдержки), что в конечном счете приводит к тому, что Одна и та же экспозиция вызывает различный фотографический эффект, т. е. неодинаковую оптическую плотность почернения. Для достижения одинакового фотографического эффекта К. Шварцшильд предложил руководствоваться уравнением

$$(E \cdot t^{p}) = \text{const},$$

где

p — показатель Шварцшильда, величина которого в зависимости от вида фотоматериала колеблется в интервале 0,7-0,9, причем значение зависит для данного фотоматериала от типа проявителя, продолжительности проявления и от разных сочетаний *E* и *t,* определяющих одинаковую экспозицию. Отклонение от закона взаимозаместимости называют *явлением невзаимозаместимости.*

Сегодня общепринято характеризовать явление невзаимозаместимости кривыми равных плотностей, называемых *изоопаками* (рис. 3.8).

Учитывая рассмотренные выше закономерности, которые имеют место при фотографической съемке, мы видим, что теоретически независимо от количества света, падающего на поверхность эмульсионного слоя фотоматериала, и продолжительности действия светового импульса должен получиться одинаковый фотографический эффект.

$$\lg H = f(\lg t) \text{ при } D = \text{const};$$
$$\lg H = u(\lg E) \text{ при } D = \text{const}.$$

Это и наблюдается при многихкомбинацияхзначений диафрагмы и выдержки, но при очень низких освещенностях, которые не исключены в фотографическойпрактике, требуется коррекция увеличения выдержки, измеренной с помощью фотоэлектрического экспонометра.

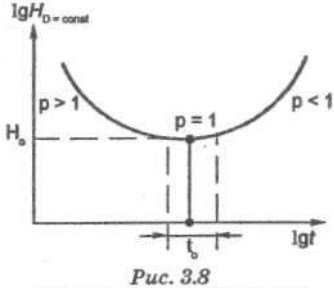


Рис. 3.8
Изоопака в координатах lgH = φ(lgt) при D = const:
t_0 — область оптимальных значений времени экспонирования, где выполняется закон взаимозаместимости; H_0 — оптимальная экспозиция, при которой достигается наибольшая светочувствительность фотографического материала

В случае очень высоких освещенностей объекта съемки,

т. е. при ультракоротких выдержках, теоретически также должно наблюдаться отклонение от закона взаимозаместимости, однако у большинства современных цветных фотоматериалов, благодаря особой эмульсионной технологии, эта проблема отсутствует.

Изготовители цветных фотографических материалов иногда сообщают фотографам величину показателя Шварцшильда при отклонении от закона взаимозаместимости (табл. 3.2), который необходимо учитывать при проведении фотосъемки.

Таблица S2

Показатель Шварцшильда для цветных фотографических материалов ведущих фотографических фирм

Фотопленка	t_{max}, с	Область времени экспонирования, до с	Показатель Шварцшильда
Agfacolor XR-100i, XR-200i	0,341	100	0,6237
Agfacolor XRS 100, XRS 200, XRS 400	0,342	100	0,6237
Agfacolor XRS 1000	0,200	100	0,7492
Agfachrome 50RS, 100RS, 200RS	0,100	10	0,8495
Agfachrome 1000RS	0,068	10	0,8997
Fujicolor HR 100	0,185	100	0,8000
Fujicolor HR 400	0,083	100	0,8051
Fujicolor HR 1600	0,215	100	0,6990
Kodacolor VR 400	0,278	100	0,7742
Kodacolor VR 1000	0,100	100	0,6998
Kodacolor Gold 100	0,171	100	0,7475
Kodacolor Gold 400	0,745	16	0,8569
Konica Color SRV 100	1,000	10	0,7000
Konica Color SR 200	0,069	100	0,7868
Konica Color SR 400	0,202	100	0,8244
Konica Color SR 1600	0,116	100	0,7993
Konica Color SR 3200	0,937	316	0,7925
Polaroid SX-70	0,117	100	0,8194
Polaroid Type 600	2,000	100	0,7033

Цветные фотоматериалы при очень длительных выдержках, наряду с отклонением от закона взаимозаместимости (понижение светочувствительности), склонны в большинстве случаев к цветовым смещениям голубого цвета к пурпурному. Это обстоятельство связано с тем, что три зональных светочувствительных слоя цветных фотоматериалов имеют различные значения показателя Шварцшильда.

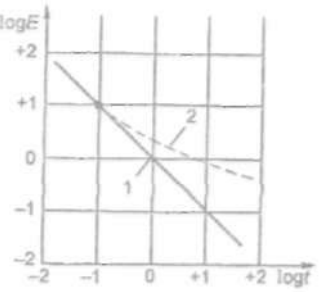


Рис. 3.9
Диаграмма Аренса—Эггерта, характеризующая отклонение от закона взаимозаместимости. Фотографический материал подчиняется (1) и не подчиняется (2) закону взаимозаместимости

В связи с этим окончательный цветовой баланс в тенях может быть, например, в пурпурном цвете, а в светах искажения будут в дополнительном — зеленом цвете.

В случае фотосъемки на цветную негативную фотопленку эти цветовые искажения можно исправить в процессе печати на *цветной* позитивный фотоматериал. Современные цветные фотопленки большинства фирм дают правильный цветовой баланс при длительных выдержках в интервале 1-10 с, хотя этот диапазон сегодня значительно расширен в сторону увеличения выдержки.

При съемке на обращаемые фотоматериалы избыточный цветовой тон, возникающий при длительных выдержках, удобнее всего исправлять с помощью субтрактивных светофильтров, которые имеют широкий диапазон плотностей. Однако следует при этом иметь в виду, что применение светофильтра требует увеличения выдержки, а это, в свою очередь, приводит к изменению показателя Шварцшильда.

Если фотографический материал имеет отклонения от закона взаимозаместимости, то понижение его светочувствительности можно представить в виде функции, изображенной на рисунке 3.9 штриховой линией. Измеряя наклон кривой в каждой рассматриваемой точке, можно определить искомый показатель Шварцшильда, который не постоянен и при увеличении выдержки непрерывно уменьшается. Если измеренная с помощью фотоэкспонометра

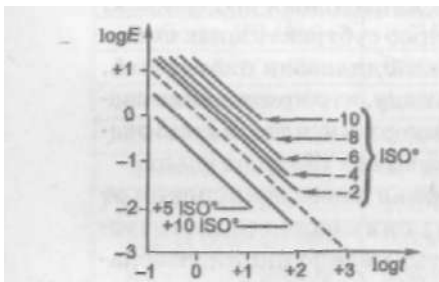
выдержка меньше *t* (табл. 3.2), то ее можно взять для экспонирования фотопленки без коррекции, а более длительная выдержка требует корректировки, т. е. увеличения продолжительности экспонирования или установки меньшего числа диафрагмы на объективе фотокамеры, так как с увеличением выдержки наблюдается понижение светочувствительности:

Выдержка (с)	1/50	1,0	10,0	100,0
Светочувствительность фотопленки (ISO/ISO°)	100/21°	64/19°	25/15°	10/11°
Разность светочувствительности	0	−2	−6	−10

Сказанное иллюстрируется диаграммой Аренса-Эггерта (рис. 3.10), на которой изображено изменение фотографической светочувствительности в зависимости от длительности экспонирования фотопленки.

С увеличением выдержки прямые, параллельные штриховой прямой, проведенной под углом 45 и характеризующей соблюдение закона взаимозаместимости, смещаются вправо вверх в область более низкой светочувствительности, а при короткой выдержке смещаются влево вниз в область более высокой светочувствительности.

В заключение необходимо несколько слов сказать об отклонении от закона взаимозаместимости для цветных фотобумаг. При печати с цветного негатива на цветную фотобумагу выдержка может колебаться в интервале от 30-100 мкс до 100 с. Особенно при больших масштабах увеличения, когда время экспонирования возрастает, наблюдается падение светочувствительности, обусловленное отклонением от закона взаимозаместимости, что вызывает общее, изменение цветов, которое, правда, можно исправить, применяя соответст-



вие. *3.10*
Влияние продолжительности экспонирования на изменение светочувствительности фотографического материала (по Ф. Томамихелю)

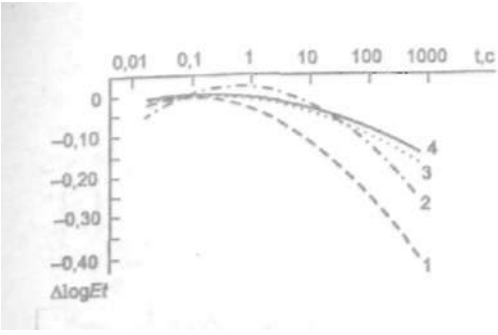


Рис. 3.11
Отклонение светочувствительности ут закона взаимозаместимости для цветных фотобумаг фирмы Agfa-Gevaert:
1 — Agfacolor тип 5;
2 — Agfacolor тип 4;
3 — Agfacolor тип 7;
4 — Agfacolor тип 8

вующие светофильтры. Современные цветные фотооумаги ведущих фотографических фирм отличаются от фотобумаг первого поколения тем, что при очень низких освещенностях и больших выдержках их светочувствительность остается практически постоянной (рис. **3.11).**

3.2. Фотографические камеры и их основные элементы

Фотографической камерой называют устройство, предназначенное для получения изображения на фотоматериале и представляющее собой абсолютно светонепроницаемый корпус, на передней стенке которого расположен объектив, а на противоположной стенке — фотографический материал. Корпус фотокамеры может быть жесткой или складной конструкции. Между фотографическим материалом и объективом находится *затвор* — прецизионное устройство, позволяющее автоматически открывать объектив фотокамеры в широком интервале времени от 1/1000 до 1 с. Конструктивно затвор может быть расположен непосредственно перед светочувствительным материалом, перед или за объективом, но чаще всего внутри объектива фотокамеры между линзами.

Фотографические камеры можно классифицировать по следующим признакам:

1) по *способу установки* — на стационарные, которые крепятся в одном положении (например, в аэрофотографии); штативные (репродукционные) и ручные (любительские общего назначения);

2) по *конструкции корпуса* — на камеры с постоянным расстоянием от передней стенки до кассетной части (ящичные

Рис. 3.12
Центральный затвор фотокамеры (слева закрытый, справа открытый)

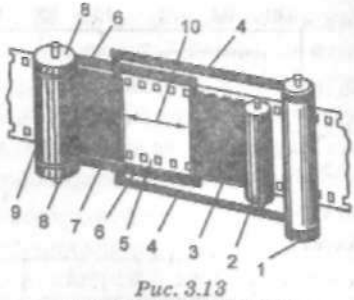


Рис. 3.13
Шторный (щелевой) затвор фотографической камеры:
1, 2 — валик; *3, 7* — эластичные светонепроницаемые шторки из шелковой прорезиненной ткани; *4, 6* — тесьма; *5* — фотопленка; *8* — шкив; *9* — вращающийся барабан; *10* — щель

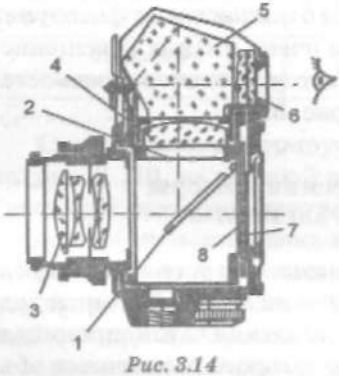


Рис. 3.14
Однообъективная зеркальная фотокамера:
1 — зеркало; *2* — матовое стекло; *3* — объектив; *4* — линза; *5* — пентапризма; *6* — окуляр; *7* — фотопленка; *8* — затвор

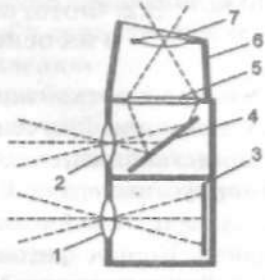


Рис. 3.15
Двухобъективная зеркальная фотокамера:
1 — съемочный объектив; *2* — выдвижной объектив; *3* — фотопленка; *4* — зеркало; *5* — матовое стекло; *6* — световая шахта; *7* — линза видоискателя

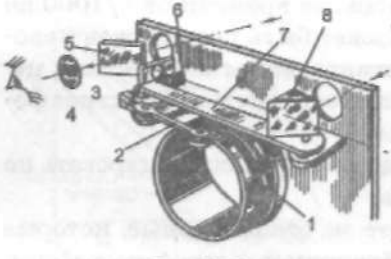


Рис. 3.16
Схема дальномера с призмой:
1 — оправа объектива; *2, 7* — рычаг; *3* — рамка с отверстием; *4* — окуляр; *5* — полупрозрачное зеркало; *6* — пружина; *8* — призма

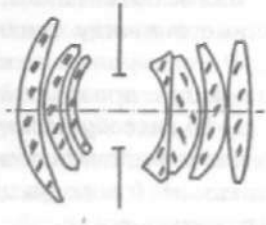


Рис. 3.17
Оптическая схема фотографического объектива

и клапп-камеры); с растяжением (складной конструкции) и фотоприставки к приборам;

3) по *типу затвора* — на камеры с центральным (рис. 3.12); с щелевым, или шторным (рис. 3.13); с жалюзийным (аэрофотоаппараты); с гильотинным и с обтюраторным затвором;

4) по *способу фокусировки* — на фотокамеры с матовым стеклом; зеркальные однообъективные (рис. 3.14)идвухобъективные (рис. 3.15); с сопряженным оптическим дальномером (рис. 3.16); со шкалой дистанций или символов;

5) по *устройству кассетной части* — на пластинчатые (6 х 6; 6 х 9; 9 х 12; 10 х 15; 13 х 18; 18 х 24 см); катушечные (35; 65; 90 мм — фотопленки; 19; 33; 50 см — аэрофотопленки); узкопленочные (8 и 16 мм) и с форматной фотопленкой (13 х 18; 18 х 24; 24 х 30; 40 х 50 см);

6) по *автоматизации установочных операций* (фокусировка и установка выдержки) — на автоматические; полуавтоматические и неавтоматические.

Оптический прибор, состоящий обычно из нескольких линз и предназначенный для получения на поверхности эмульсионного слоя фотоматериала действительного и резкого изображения, называется *фотообъективом* (рис. 3.17).

Он имеет три важнейших технических характеристики: *фокусное расстояние* Д которое обусловливает масштаб изображения; *относительное отверстие* $\{z = d/f)$, определяющее яркость изображения $(B — 1/z^2)$ и резкость; *угловое поле* (2Р), от величины которого зависит угловой размер изображения (рис. 3.18).

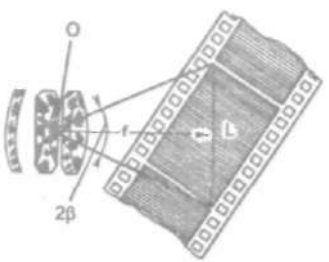


Рис. 3.18
Угловое поле (2fi) фотообъектива:
О — задняя главная точка;
/ — фокусное расстояние;
I. — линейный размер изображения

На ранних этапах развития фотографии применялись однолинзовые фотографические объективы, представляющие собой простейшую одиночную собирающую линзу. Такой объектив давал недостаточно резкое изображение из-за целого ряда оптических погрешностей, называемых *аберрациями*

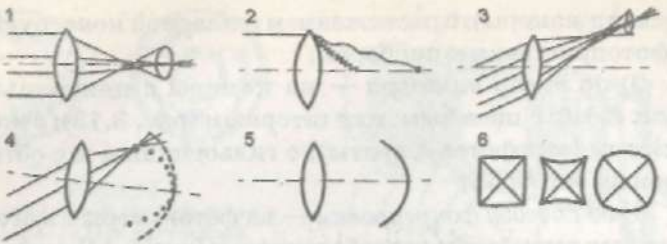


Рис. 3.19
Разновидности аберраций:
1 — сферическая; *2* — хроматическая; *3* — кома;
4 — астигматизм; *5* — кривизна поля изображения; *6* — дисторсия

(рис. 3.19). Современные фотографические объективы — многолинзовые оптические системы — практически свободны от аберраций и позволяют получать на поверхности эмульсионного слоя фотоматериала оптическое изображение высокого качества.

Отношение диаметра *d* действующего отверстия (входного зрачка) фотообъектива (пропускающего свет) к его главному фокусному расстоянию *f* называют *относительным отверстием*. Оно выражается обычно дробью, знаменатель которой показывает во сколько раз фокусное расстояние больше диаметра входного зрачка объектива. При фокусном расстоянии объектива 50 мм и диаметре входного зрачка 12,5 мм относительное отверстие:

$$Z = \frac{1}{f:d} = \frac{1}{50:12,5} = \frac{1}{4}$$

Относительное отверстие фотообъектива изменяется с помощью устройства, называемого *диафрагмой*, за счет уменьшения диаметра входного зрачка объектива. Ирисовая диафрагма, применяемая в современных фотообъективах, состоит из тонких стальных дугообразных пластинок (ламелей), которые частично перекрывают друг друга. Поворачивая их к центру, можно изменить диаметр действующего отверстия (рис. 3.20), что приведет к уменьшению уров-

Рис. 3.20
Изменение диаметра действующего отверстия объектива с помощью ирисовой диафрагмы

ня освещенности на поверхности фотоматериала и увеличению глубины резкости изображаемого пространства. При скачкообразном переходе от одной ступени диафрагмы к другой яркость меняется в геометрической прогрессии со знаменателем 2, а диаметр входного зрачка — со знаменателем $\sqrt{2}$:

$$B_{max} = 1;\ B_1 = 1/2;\ B_2 = 1/4;\ B_3 = 1/8;\ ...;\ \frac{B_{i+1}}{B_i} = 2;$$

$$d_{max} = 1;\ d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}};\ d_2 = \frac{1}{2};\ d_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}};\ ...;\ \frac{d_{i+1}}{d_i} = \sqrt{2}.$$

Изменение относительного отверстия на одну рядом расположенную ступень (на одно деление диафрагмы) вызывает уменьшение или увеличение светового потока, проходящего через объектив, в 2 раза.

Относительное отверстие объектива	1:1	1:1,4	1:2	1:2,8	1:4	1:5,6	1:8	1:11	1:16	1:22
Освещенность (отн. ед.)	1000	500	250	125	63	31	15	7,5	3,8	1,9

Диафрагмируя фотографический объектив, мы улучшаем разрешающую силу объектива и резкость изображения за счет уменьшения некоторых видов аберраций (сферической аберрации), но чрезмерное диафрагмирование (очень маленький диаметр диафрагмы) приводит к падению разрешающей силы объектива и резкости из-за дифракционных явлений (рис. 3.21). Наибольшее значение разрешающей силы объектива и резкости изображения наблюдается при диафрагме 8 или 11.

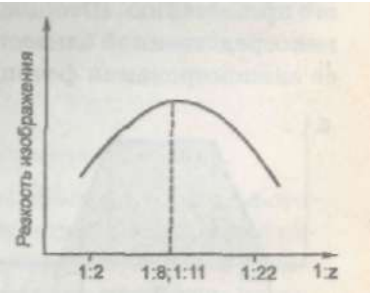


Рис. 3.21
Влияние относительного отверстия объектива (диафрагмирования) на резкость фотографического изображения

Фотографические затворы бывают разных типов. Многие отдают предпочтение центральному затвору. Он состоит из

стальных тонких пластинок (ламелей), их не более пяти, располагается, как правило, между линзами и служит оправой для объектива. Лепестки затвора открываются от центра к краям, а закрываются от края к центру (см. рис. 3.12). Такой принцип работы является одним из важнейших достоинств данного типа фотозатвора, так как экспонирование фотоматериала происходит одновременно по всей поверхности кадра. В связи с тем, что на открытие и закрытие центрального затвора необходимо какое-то время, работу затвора характеризуют *эффективной выдержкой* $t_{эф}$. Она равна разности времени полной работы затвора $t_{полн}$ и времени раскрытия затвора $t_{рас}$: $t_{эф} = t_{полн} - t_{рас}$ (рис. 3.22).

$$\eta = \frac{\int E(t)dt}{E_{max}t_{полн}} = \frac{E_{max}t_{эф}}{E_{max}t_{полн}} = \frac{t_{эф}}{t_{полн}}$$

Коэффициент полезного действия затвора

Причем *Ц* тем меньше, чем больше время раскрытия и меньше выдержка. При диафрагмировании время раскрытия уменьшается и коэффициент полезного действия затвора возрастает.

Когда появилась необходимость совмещения работы затвора фотокамеры с перемоткой фотопленки, конструкторы отдали предпочтение шторному (щелевому) затвору (см. рис. 3.13). Однако благодаря большим экономическим преимуществам центрального затвора снова вернулись к его применению. Шторный затвор обычно располагается в непосредственной близости от фотоматериала, и в процес-

г»Л £Г^«*»ТТ«УОтл"Г4/\тзатхт.тст гНгчтп/"чтт тгатттгт* тттлттт_ *Г\ТТГ\£ЬТТСЬТТСЬХЗТХГ\Т*Г* п о о .*

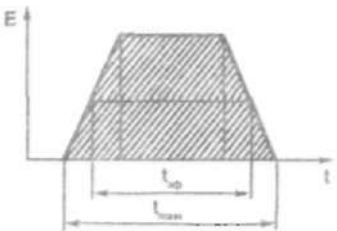


Рис. 3.22
Диаграмма, характеризующая работу центрального затвора

мера перемещается от одного края кадра к другому. При этом нужно иметь в виду, что при фотосъемке движущегося с большой скоростью объекта, если щель затвора перемещается в ту же сторону, что и объект, изображение получается растянутым, если же в противоположную сторону, — сжатым.

3.3. Способы определения экспозиции. Фотоэкспонометры

Выбор условий экспонирования фотоматериала при съемке представляет собой, пожалуй, самую ответственную стадию фотографического процесса, во многом определяющую постоянство результатов, качество изображения и художественные особенности фотоснимка. Сегодня в распоряжении фотолюбителей и фотографов-профессионалов имеются специальные приборы — *фотоэкспонометры,* основанные на использовании простого уравнения, называемого *экспонометрической формулой.* Она устанавливает взаимосвязь между фотометрическими характеристиками объекта фотографирования, параметрами фотографического объектива и светочувствительностью фотоматериала:

$$\frac{\overline{B}_0 t S}{z^2 q} = C,$$

где

$\overline{B}_0$ — средняя яркость объекта фотографирования;
t — время экспонирования, с;
S — светочувствительность фотографического материала, ед. ГОСТа;
z — относительное отверстие объектива;
q — кратность съемочного светофильтра;
z^2q — количество света, падающее на фотографический материал;
C — постоянная.

В том случае, когда проще измерить освещенность объекта фотографирования E_0, экспонометрическая формула принимает вид

$$\frac{\rho \overline{E}_0 t S}{z^2 q} = C,$$

где

ρ — среднее значение коэффициента отражения.

При *измерении освещенности объекта съемки* фотоэлектрический экспонометр, снабженный специальной насадкой с молочно-белым стеклом, должен находиться рядом с фотокамерой и направляться в сторону источника света. В некоторых случаях экспонометр направляют в сторону фотокамеры, при этом воспринимается световой поток, падающий на объект съемки.

При *измерении интегральной яркости объекта* (среднеарифметической яркости всех объектов, включенных в кадр) фотоэкспонометр располагают рядом с фотокамерой и направляют в сторону объекта съемки. При этом экспозиция определяется с учетом не только яркости отдельных участков снимаемого объекта, но и площади этих объектов.

Если снимаемая сюжетно важная часть объекта съемки по площади меньше, чем, например, окружающий фон, имеющий другую яркость (съемка на фоне яркого большого окна), то мы не застрахованы от ошибок при определении правильной экспозиции. При негативном процессе яркие участки в этом случае будут переэкспонированы, а участки, имеющие малую яркость, недоэкспонированы. Поэтому здесь необходимо определять экспозицию по методу *измерения яркости детали объекта съемки,* соответствующей наиболее сюжетно важному участку будущего снимка. Из-за того, что у большинства фотоэкспонометров большой угол зрения (50-60), их необходимо направлять в сторону объекта и располагать на небольшом расстоянии (15-20 см) от поверхности сюжетно важного участка объекта, а это не всегда удобно. У фотоэлектрических экспонометров с сернистокадмиевыми фоторезисторами существенно уменьшен угол зрения (0,5-4°), что позволяет определять экспозицию непосредственно с точки съемки по измерению яркости сюжетно важной детали, занимающей малую площадь в кадре.

Некоторые фотолюбители применяют комбинированные методы определения экспозиции *по измерению средневзвешенной яркости всей снимаемой сцены, яркости ее сюжетно важной детали и замеру освещенности объекта съемки.*

В экспонометрической формуле такие величины, как B_Q и E_Q, находят измерением, а число светочувствительности фо-

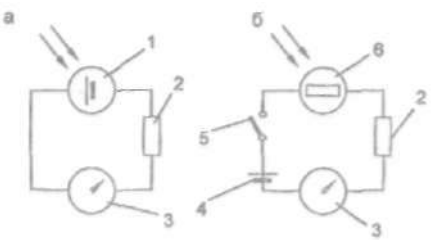


Рис. 3.23
Принципиальная схема фотоэлектрического экспонометра с селеновым фотоэлементом (а) и фоторезистором (б):
1 — селеновый фотоэлемент; *2* — электрическое сопротивление, *3* — гальванометр; *4* — источник питания, 5 — выключатель; *6* — фоторезистор

томатериала *S,* кратность съемочного светофильтра *q* и постоянная величина *C* всегда известны фотографу. Определив яркость или освещенность объекта съемки, на калькуляторе экспонометра можно выбрать в зависимости от поставленных перед нами задач необходимую пару экспонометрических значений *t* и 1: *z,* обеспечивающих правильные условия экспонирования фотографического материала.

На ранних стадиях развития фотографии применялись химические экспонометры, экспонометрические таблицы, калькуляторы и оптические экспонометры, которые позволяли очень приближенно выбирать условия экспонирования при съемке. В настоящее время наибольшее распространение получили фотоэлектрические экспонометры (рис. 3.23). Рассмотрим их подробнее. В качестве приемника в них используют селеновый фотоэлемент или фоторезистор. *Селеновый фотоэлемент* преобразует световую энергию падающего на его поверхность светового потока в электрическую. *Фоторезистор,* включенный последовательно в электрическую цепь источника питания, при действии света изменяет свое электрическое сопротивление, что приводит к пропорциональному изменению силы тока в цепи, которое регистрируется гальванометром *4* (рис. 3.24). Селеновые элементы фотоэлектрических экспонометров со временем стареют и теряют свою чувствительность (~ 20% за 12 мес.), особенно при повышенной температуре окружающего воздуха. Успехи в области электроники привели к созданию малогабаритных аккумуляторов — источников питания гальванометров, что позволило постепенно отказаться от селеновых элементов и отдать предпочтение фотоэкспонометрам с более чувствительными фоторезисторами, которые не боятся высоких температур и практически не стареют.

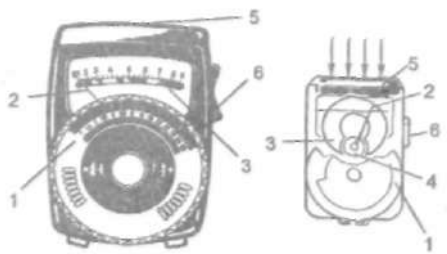


Рис. 3.24
Фотоэлектрический экспонометр:
1 — шкала светочувствительности фотопленки и значений экспозиции;
2 стрелка гальванометра;
3 — шкала;
4 — гальванометр;
б — селеновый элемент;
6 — включение гальванометра

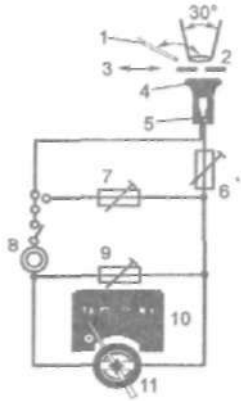


Рис. 3.25
Электрические и конструктивные детали экспонометра с фоторезистором:
1 — диффузор; *2* — линза, 3 — бленда с отверстием; *4* — тубус; *5* — фоторезистор (CdS); *6.7,9* — шунт; *8* — батарея; *10* — шкала; *11* —гальванометр

Гальванометры (микроамперметры) отличаются от обычных приборов небольшими размерами, высокой чувствительностью (2 • Ю$^{-7}$ А/град), устойчивостью к внешним воздействиям (наклону, тряске). Так как интервал яркости объекта велик, а диап азон измерений гальванометра мал, в современных фотоэлектрических гальванометрах применяют шунт — расширитель диапазона измерений. Шунты бывают оптическими, в этом случае перед фотоэлементом помещается ограничитель светового потока (диафрагма), или электрическими, когда параллельно фотоэлементу включается сопротивление. Сила фототока *i* в цепи пропорциональна количеству света, падающего на поверхность приемника, но отклонение стрелки гальванометра СО будет пропорционально lgi, т. е. СО = *klgi.*

Фотоэлектрический экспонометр имеет ограничитель угла зрения, он обычно соответствует угловому полю съемочного объектива (30-40°). В селеновых фотоэкспонометрах для ограничения угла зрения используют шахты, бленды, линзы из стекла или пластмассы, а на фоторезистор, учитывая его малые размеры, ставят обычно одну линзу (рис. 3.25).

Важным элементом фотоэлектрических экспонометров является *суммирующее устройство,* координирующее взаимосвязь между свойствами фотоматериала, выдержкой и диафрагмой. В современных фотокамерах со встроенным экспонометром (рис. 3.26) гальванометр управляет исполнительным механизмом установки диафрагмы, при этом чем больше угол отклонения стрелки гальванометра, тем в большей степени закрывается диафрагма в объективе.

Здесь необходимо отметить, что данньге о величине яркости или освещенности, полученные с помощью фотоэкспонометра, не дают основания для уверенности в правиль-

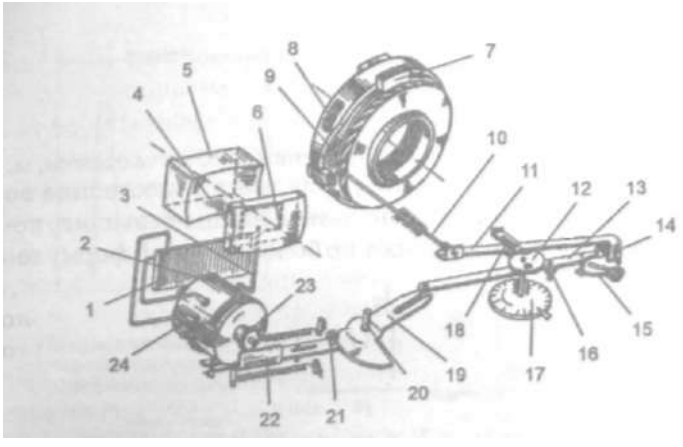


Рис. 3.26
Кинематическая схема фотокамеры с полуавтоматической установкой экспозиции:
1 — селеновый фотоэлемент; *2* — гальванометр; 3 — стрелка гальванометра; *4* — окуляр; *5* — объектив видоискателя; *6* — рамка; *7* — регулятор скорости затвора; *8* — диафрагма; *9* — торцевой кулачок; *10* — шток; *11,13* — рычаг; *12* — кулачок; *14* — упорный винт; *15* — пружина; *16,18,20* — ось; *17* — диск со значениями светочувствительности фотопленки; *19* — кулачок; *21* — ролик; *22* — зубчатая рейка; *23* — шестерня; *24* — корпус гальванометра

ном выборе условий экспонирования без учета спектральной чувствительности селенового фотоэлемента. Только при совпадении кривых спектральной чувствительности фотоматериала и селенового элемента показания фотоэкспонометра могут быть достоверны.

Определение экспозиции *при съемке с электронными импульсными источниками света* имеет свои особенности. Импульсная лампа дает очень мощную короткую вспышку — световой импульс, продолжительность которого « 1/400 с. Световая энергия *W,* излучаемая импульсной лампой, зависит от емкости конденсатора *C* и напряжения *U* зарядки конденсатора:

$$W = CU^2/2.$$

Продолжительность светового импульса определяется значением сопротивления, включенного последовательно в электрическую цепь с импульсной лампой, и емкостью конденсатора. Освещенность объекта съемки при использовании импульсной лампы-вспышки можно рассчитать по формуле

$$E_0 = \frac{I}{r^2}$$

где

I — сила света;

r — расстояние от лампы-вспышки до объекта съемки, м.

Но, как видно из рис. 3.27, сила света непостоянна во времени в процессе работы импульсной лампы-вспышки, поэтому величину E_0 определяют по более сложной формуле

$$E_0 = \frac{\int_{t_1}^{t_2} I(t)dt}{r^2}$$

Подставляя значение E_0 в экспонометрическую формулу получаем выражение

$$C = \frac{E_0 \bar{\rho} S}{r^2 q} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} I(t)dt \bar{\rho} S}{z^2 r^2 q}$$

которое можно привести к виду

$$zr = F,$$

где

$$F = \sqrt{\int_{t_1}^{t_2} I(t)dt \frac{\bar{\rho} S}{qC}}$$ — ведущее число.

Ведущее число F не является постоянной величиной и зависит от светочувствительности фотоматериала и силы света. Оно определяется напряжением, подаваемым на импульсную лампу. Зная ведущее число или светочувствительность фотоматериала и расстояние до снимаемого объекта в метрах, с помощью специального калькулятора на лампе-вспышке (рис. 3.28) легко определить значение диафрагмы z, которую следует установить на объективе фотокамеры:

$$z = F/r.$$

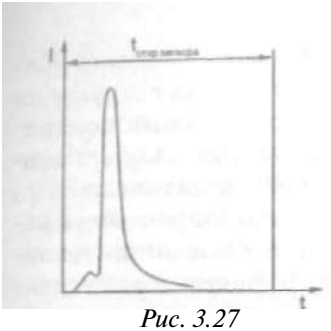


Рис. 3.27
Изменение интенсивности светового импульса электронной вспышки с течением времени ft — время открытия шторного (щелевого) затвора фотографической камеры]

Рис. 3.28
Калькулятор электронной лампы-вспышки:
1 — шкала светочувствительности фотопленки; *2* — значения относительного отверстия объектива; *3* — расстояние до объекта съемки

Логда фотосъемку проводят с несколькими электронными импульсными фотовспышками, суммарное ведущее число определяют по формуле

$$F = \sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2 + \ldots F_n^2} \; ,$$

где

$F_1, F_2, F_3, \ldots, F_n$ — ведущие числа отдельных электронных импульсных фотовспышек.

При съемке фотокамерой со шторным затвором необходимо устанавливать выдержку 1/25-1/30 с, так как только в этом случае шторка затвора открывается полностью (см. рис. 3.27).

При использовании фотокамеры с центральным затвором, лепестки которого при любой выдержке открываются от центра затвора к его краям, а закрываются наоборот, от края затвора к центру, съемка с импульсной лампой-вспышкой ведется при любой выдержке, но более продолжительной, чем продолжительность светового импульса.

3.4. Съемочные светофильтры

Светофильтр представляет собой светопоглощающую среду, при прохождении через которую свет не только теряет свою интенсивность, но и изменяет спектральный состав. Светофильтры бывают жидкостные, пластмассовые, желатиновые и стеклянные, окрашенные в массе.

Стеклянные светофильтры, применяемые в фотографической практике, можно условно разбить на следующие подгруппы: контрастирующие, компенсационные, поляризационные, нейтрально-серые, диффузионные, монохроматические, селективные, субтрактивные, аддитивные.

Так как светофильтр при съемке поглощает часть излучения, проходящего через объектив, экспозиция на поверхности эмульсионного слоя фотографического материала будет меньше, чем при съемке без светофильтра, т. е. светочувствительность фотопленки как бы уменьшается. Полученная светочувствительность фотоматериала называется *эффективной* $S_э$. Ее можно определить, зная кратность светофильтра *q,* которая показывает, во сколько раз необходимо увеличить экспозицию при съемке со светофильтром, чтобы получить такой же фотографический эффект, как и при его отсутствии:

$$q = S/S_ф.$$

При съемке удаленных объектов наблюдается существенное понижение контраста объекта $K_{о.\ практ}$ за счет воздушной дымки, обусловленной некоторыми особенностями рассеяния света атмосферой:

$$K_{о.\ теор.} = \frac{B_{max}}{B_{min}};\ K_{о.\ практ.} = \frac{B_{max} + B_{рас}}{B_{min} + B_{рас}} < K_{о.\ теор.}$$

где

$B_{рас}$ — яркость, обусловленная рассеянием света атмосферой.

Интенсивность рассеяния света атмосферой $/_{ас}$ зависит от длины волны *X:* чем короче длина волны *X,* тем больше $/_{ас}$ (рис. 3.29). Кроме того, интенсивность рассеяния света атмосферой зависит и от величины инородных твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии, т. е. показатель степени длины волны *X* определяется размером частиц. В случае идеальной дымки этот показатель равен 4 (см. рис. 3.29, 2). Когда же размер частиц соизмерим с длиной волны *X* (реальная дымка), $0 < n < 4$ (см. рис. 3.29,*2).* При тумане размер частиц, находящихся в атмосфере, гораздо больше длины волны *X* и $n = 0$, т. е. в этом случае рассеяние света атмосферой не зависит от длины волны (см. рис. 3.29, *3).*

Для увеличения контраста при фотосъемке объектов, расположенных на больших расстояниях (аэрофотография, космическая фотография и т. д.), применяют *контрастирующие светофильтры:* желтый, оранжевый или красный, которые существенно уменьшают составляющую рассеянного света *(В*), состоящую в основном из синих лучей (см. рис. 3.29, *4).* Цвет светофильтра выбирается в зависимости от степени задымленности атмосферы. При сильном тумане контрастирующие светофильтры практически не способствуют увеличению контраста, поэтому обычно при съемке в этих условиях рекомендуют применять фотоматериалы, чувствительные к инфракрасной области спектра.

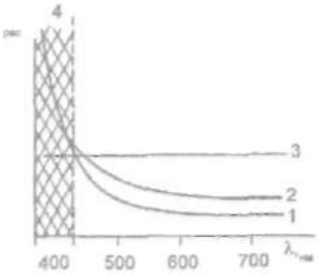


Рис. 3.29
Интенсивность рассеяния света атмосферой в случае идеальной (1) и реальной (2) дымки и тумана (3). Влияние желтого контрастирующего светофильтра на уменьшение интенсивности рассеяния света (4)

При съемке на изопанхроматический галогенсеребряный фотоматериал наблюдаются яркостные искажения из-за того, что он реагирует на различные излучения видимой части спектра совсем по-другому, чем человеческий глаз (рис. 3.30). Применение при фотосъемке желто-зеленых (ЖЗС-5, ЖЗС-9) или желтых (ЖС-12, ЖС-17, ЖС-18) светофильтров, которые называются *компенсационными,* позволяет исключить или существенно уменьшить яркостные искажения при проведении фотопроцесса. Компенсационные светофильтры за счет значительного поглощения

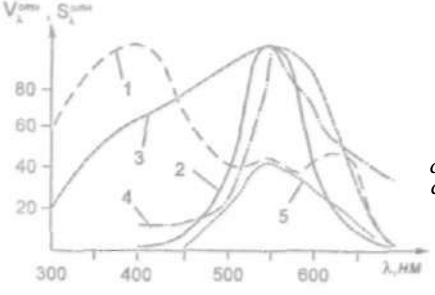


Рис. 3.30
Кривая спектральной чувствительности изопанхроматического фотоматериала без светофильтра (1) и при использовании компенсационного светофильтра (5), селенового фотоэлемента (3), сернисто-кадмиевого фоторезистора (4). Кривая видности человеческого глаза (2)

синих и красных лучей видимого спектра компенсируют (уменьшают) чрезмерную светочувствительность галоген-серебряного фотоматериала к этим лучам и позволяют приблизить кривую спектральной чувствительности изопанхроматического фотоматериала *5* к кривой видности человеческого глаза *2* (см. рис. 3.30).

Когда невозможно уменьшить величину экспозиции диафрагмированием объектива или изменением скорости работы затвора фотоаппарата при проведении фотосъемки в горах, на море и в других случаях, применяют *нейтрально-серые светофильтры.* Они имеют большую кратность и тем самым существенно понижают общую интенсивность света, практически не изменяя при этом его спектрального состава (рис. 3.31, *а).* Для уменьшения сильного воздействия ультрафиолетовых лучей на фотографический материал при данных условиях съемки и в черно-белой, и в цветной фотографии целесообразно использовать *ультрафиолетовые светофильтры* (рис. 3.31, *б).* Их применяют при печати цветных фотоотпечатков, как правило, они вмонтированы в большинство выпускаемых промышленностью цветосмесительных головок.

Известно, что солнечный свет и свет от многих искусственных источников распространяется прямолинейно во всех направлениях и представляет собой колебания электрических и магнитных полей, которые происходят под различными углами к линии распределения светового луча. Свет, падая на некоторые поверхности, такие как листва, кожа, стекло, дерево, фарфор, пластмасса, металл, водная поверхность, почти зеркально отражается (бликует), т. е. поляри-

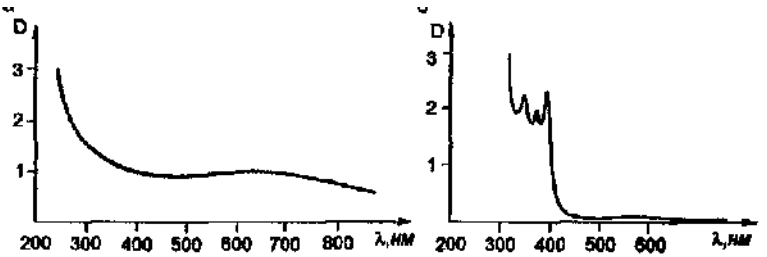


Рис. 3.31
Кривая поглощения нейтрального (а) и ультрафиолетового (б) светофильтров

зуется. Колебание светового пучка в этом случае происходит только в одной плоскости (рис. 3.32). Поляризация наивысшей степени наблюдается, когда тангенс угла падения светового луча равен показателю преломления материала, отражающего свет, а угол падения светового луча в зависимости от вида материала равен 53-57°. Для того чтобы убрать яркие блики поляризованного света, возникающие при отражении дневного света от зеркально поляризованной поверхности диэлектриков, т. е. задержать поляризованный свет, применяют *поляризационные светофильтры,* которые пропускают только рассеянно-отраженный свет от объекта съемки. В случае цветной фотографии это приводит к увеличению цветовой насыщенности как на цветном фотоотпечатке, так и на цветном слайде.

Поляризационные светофильтры изготовляют из специального материала, называемого поляроидом, и помещают во вращающиеся оправы. Количество света, прошедшего через светофильтр, определяется ориентацией поляроида относительно плоскости поляризации. При одинаковой ориентации свет проходит через светофильтр полностью, когда же угол ориентации равен 90°, свет через светофильтр практически не проходит. С помощью поляризационного светофильтра в цветной фотографии можно изменить тональность неба, а именно, притемнить небо синего цвета, не оказывая влияния на другие цвета, это оживит его цвет и придаст дополнительную насыщенность всему фотоснимку. Наблюдая за объектом съемки через поляризационный светофильтр, его медленно вращают до исчезновения бликов на поверхности объекта. Затем, не меняя положения

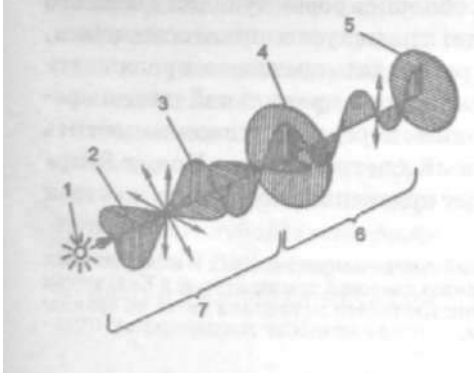


Рис. 3.32
Схема, поясняющая поляризацию света:
1 — источник света; *2* — ось светового пучка; *3* — колебания света во взаимоперпендикулярных пучках; *4* — поляризатор; *5* — анализатор; *6* — поляризованный свет; *7* — неполяризованный свет

светофильтра, его надевают на объектив фотографической камеры. Кратность поляризационного светофильтра довольно велика (до 8), причем она непостоянна и зависит от установки поляризатора. Часто фотографы поляризационные светофильтры применяют как нейтрально-серые: вращая один светофильтр относительно другого, можно значительно изменить его оптическую плотность и тем самым ослабить действие света на фотоматериал до 10^5 раз.

В цветной фотографии характер освещения при съемке в существенной степени определяет цветопередачу. В связи с этим фирмы-изготовители выпускают цветные фотоматериалы двух типов: для фотосъемки при дневном освещении, сбалансированные для цветовой температуры[1] 5500 К, и для фотосъемки при искусственном освещении, сбалансированные для цветовой температуры 3200 К. Современные же цветные негативные кинопленки для кинематографии большинства фотографических фирм универсальны, т. е. пригодны для съемки как при искусственном, так и при дневном освещении. Так, если мы ведем съемку объекта при дневном освещении (средний полуденный солнечный свет — смесь солнечного света и света, отраженного небосводом с редкими облаками) на цветную негативную пленку, сбалансированную для искусственного освещения (3200 К), то необходимо применить янтарный (оранжево-розовый) конверсионный светофильтр «Кодак 85В» (рис. 3.33, /), чтобы задержать избыток голубых лучей, присущих дневному свету. При отсутствии же светофильтра в этих условиях мы получим изображение с большим преобладанием синего фона. Когда же для фотосъемки применяют цветную негативную пленку, сбалансированную для дневного света (5500 К), а съемка идет при искусственном освещении, на фотоотпечатке будут преобладать оранжево-красные тона. Для получения изображения с правильной цветопередачей в этом случае необходимо перед объективом поместить синеватый конверсионный светофильтр «Кодак 80А» (рис. 3.33,*2),* который будет интенсивно поглощать избыток

В фотографии спектральный состав искусственных и естественных источников освещения оценивается цветовой температурой в Кельвинах (К), что очень удобно для оценки цветности источника света по сравнению с абсолютно черным телом.

красного излучения искусственного источника света. Кратность конверсионного светофильтра «Кодак 80А» довольно высока и равна 4, светофильтра «Кодак 85В» — « 1,5-1,6.

В художественной фотографии в последнее время широкое распространение получили так называемые *диффузионные светофильтры* (сплошные светофильтры, полуфильтры, фильтры с прозрачным центром и т. д.), которые способны снижать контраст изображения частично или полностью за счет увеличения светорассеяния, что позволяет выделять на фотоснимке наиболее важные детали снимаемого объекта.

В науке и технике для определенных целей применяют *монохроматические светофильтры,* пропускающие очень узкий диапазон излучений определенной длины волны, а в некоторых областях фотографии и полиграфии — *селективные светофильтры,* задерживающие излучения узкой зоны спектра и пропускающие излучения остальной, довольно большой части спектра. К группе селективных светофильтров следует отнести *субтрактивные* (желтый, пурпурный и голубой) *светофильтры* (рис. 3.34), которые применяют в цветной фотографии при коррекции избыточного

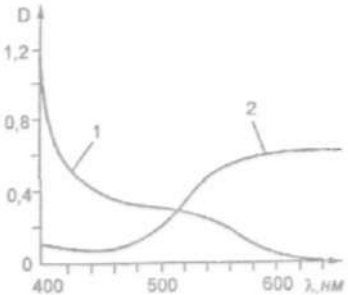


Рис. 3.33
Кривые поглощения янтарного конверсионного светофильтра «Кодак 85В» (1) и синеватого фильтра «Кодак 80А» (2)

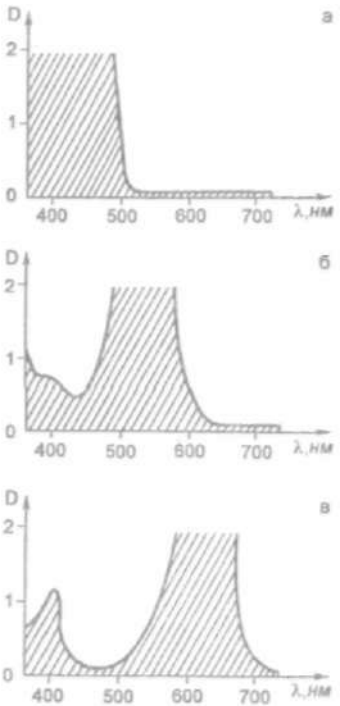


Рис. 3.34
Кривые поглощения субтрактивных светофильтров:
а — желтого; *б* — пурпурного; *в* — голубого

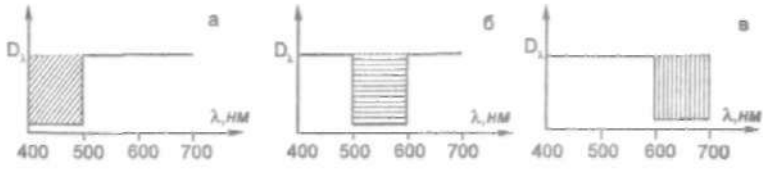


Рис. 3.35
Кривые поглощения аддитивных светофильтров:
а — синего; *б* — зеленого; *в* — красного

цветового тона в случае негативно-позитивного цветофотографического процесса.

Очень близки к монохроматическим *аддитивные* (зональные) (синий, зеленый, красный) *светофильтры* (рис. 3.35), пропускающие какую-то одну треть видимого спектра (синюю, зеленую, красную), причем максимум пропускания каждого светофильтра должен соответствовать максимуму чувствительности элементарного зонального слоя цветного фотоматериала.

Известно, что при нагревании какого-нибудь тела до очень высокой температуры определенное количество тепловой энергии превращается в электромагнитное излучение (тело начинает светиться), причем цвет излучения будет определяться количеством энергии, которая поглотилась при переходе электронов, вращающихся вокруг ядра атома, на более высокие орбиты. Между температурой нагретого источника света и спектральным составом излучения, испускаемого телом, существует определенная зависимость, которую в фотографии оценивают цветовой температурой, выражаемой в международных единицах температуры — градусах Кельвина (К). Цветовая температура нагретого тела определяется такой температурой гипотетического абсолютно черного тела (тело, поглощающее практически все лучи, падающие на него), при которой относительный спектральный состав излучений реального и абсолютно черного тела совпадают. Шкала Кельвина отличается от шкалы Цельсия тем, что первая начинается с абсолютного нуля -273°С и для того, чтобы перевести температуру по шкале Цельсия в Кельвины, необходимо к первой величине прибавить цифру 273. Она является очень удобным средством оценки цветности естественного и искусственного света.

Дневной свет имеет цветовую Температуру 5000 К, а яркое солнце на безоблачном небе около 6000 К, в то время как пасмурное небо меняет цветовую температуру от 7000 К до 10000 К, в зависимости от содержания водяных паров, твердых частиц, пыли в воздухе, которые поглощают коротковолновую часть видимого спектра. В ранние утренние и вечерние часы дня свет проходит через довольно толстые слои атмосферы, что обусловливает значительное поглощение синих лучей, а это, в свою очередь, приводит к появлению красных оттенков, т. е. понижению цветовой температуры (рис. 3.36).

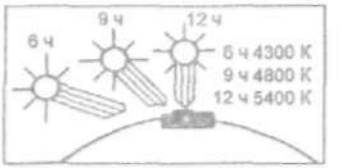


Рис. 3.36
Влияние положения солнца на небосводе на цветовую температуру

При безоблачной погоде в полдень преобладает коротковолновое излучение (голубые тона) за счет того, что синие лучи атмосферой рассеиваются в гораздо большей степени, чем длинноволновое излучение. При проведении цветной фотосъемки очень важно помнить, что цветные фотопленки, предназначенные для дневного света, предусматривают применение прямого солнечного света и света небосвода, т. е. цветовой температуры 5500 К. Если же мы будем снимать объект, освещаемый лампой накаливания, на фотопленку, сбалансированную к дневному свету, то на фотоснимке будет общий преобладающий бледно-оранжевый цветной тон. Применив в этом случае синеватый конверсионный светофильтр, можем избежать этих недостатков за счет того, что данный светофильтр повышает цветовую температуру и фотоотпечаток будет смотреться более естественно.

Так как повышение и понижение цветовой температуры в зависимости от источника света и светофильтра происходят нелинейно, то для упрощения классификации цветобалансных светофильтров им присваивается индекс в *миредах* или *декамиредах* (десятки миред). В этом случае, когда Цветовая температура выражается в миредах, числовой сдвиг в цветовой температуре будет постоянной величиной для светофильтра, применяемого при фотосъемке.

Аббревиатура mired (миред) получается от английского *micro recirocal degrees.* Между цветовой температурой

по шкале Кельвина и шкалой миред (обратные микрокельвины) существует определенное соотношение, согласно которому рассчитывают значение цветовой температуры в миредах:

$$M = \frac{1000000}{K}; \quad daM = \frac{100000}{K};$$

где

K — цветовая температура в градусах Кельвина;
M — миред;
daM — декамиред.

Изготовители светофильтров для цветной фотографии, как правило, предлагают фотографам таблицы цветовых температур в миредах, которые позволяют переводить цветовую температуру источников света по шкале Кельвина в шкалу миред. Как же рассчитать, какой светофильтр необходимо применить для какого-то определенного источника света и цветной фотопленки, которая имеется в распоряжении у фотографа. В этом случае руководствуются правилом: из величины цветовой температуры источника света в миредах, для которого сбалансирована фотопленка, необходимо вычесть значение цветовой температуры в миредах источника света, применяемого при фотосъемке. Пусть, например, в нашем распоряжении имеется цветная фотопленка, сбалансированная к цветовой температуре 5500 K, а в качестве источника приходится применять фотолампы с цветовой температурой 3400 K. Расчеты, приведенные ниже, показывают, что сдвиг по шкале миред будет-112:

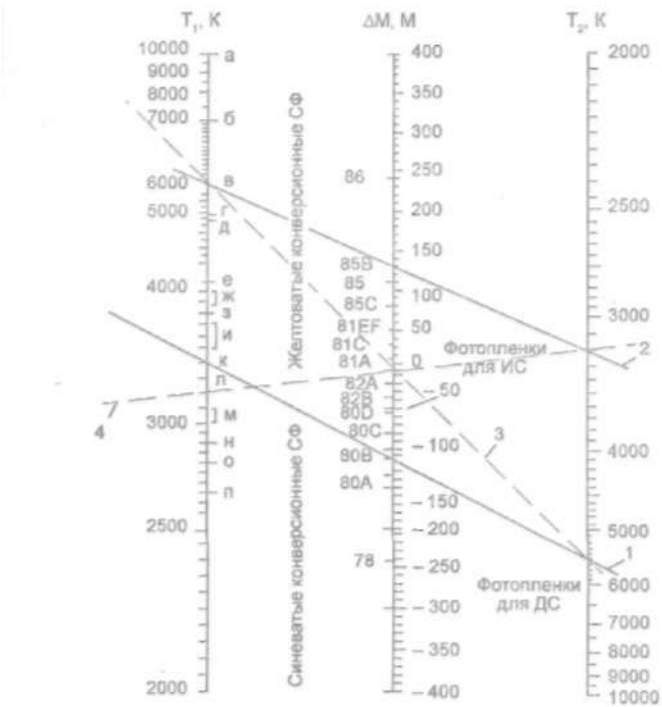
а) $\frac{1000000}{5500} = 182$ миреда; б) $\frac{1000000}{3400} = 294$ миреда;

с) ДМ = 182 миреда(5500 K) - 294 миреда(3400) - -112 миред

Согласно номограмме, представленной на рис. 3.37 (случай 1), определяют сдвиг по шкале миред, соединяя прямой между собой точку, соответствующую цветовой температуре (T_2) рекомендуемого для данной фотопленки источника света (левая шкала), с точкой, соответствующей цветовой температуре источника (T_2), к которой необходимо перейти (правая шкала).

Отрицательный сдвиг по шкале миред -112 миред свидетельствует о том, что необходимо повысить цветовую температуру, применив при съемке синеватый конверсионный светофильтр «Кодак 80В» и исключив на изображении, благодаря этому, общий оранжево-красный оттенок.

Теперь рассмотрим другой пример. Какого цвета необходимо использовать конверсионный светофильтр при фотосъемке в условиях дневного освещения (5500 К) на цветную



г ис. а.37

Номограмма, позволяющая определить сдвиг по шкале миред (М) при переходе от источника света одной цветовой температуры к исток нику света с другой цветовой температурой (по Р. Хеймену):
Т, цветовая температура источника света; ДМ — сдвиг по шкале миред; T_2 — цветовая температура, под которую сбалансирована фотопленка; *СФ* — светофильтр; *ИС* — искусственный свет; *ДС* — дневной свет; *а* — чистое небо (открытые тени); *б* — облачное небо; *в* — угольная дуга; г — фотовспышка-куб; *д* — фотолампа с синеватой колбой; *е* — циркониевая лампа-вспышка с бесцветной колбой; *ж* — через 2 часа после восхода солнца, за 2 часа до захода солнца; з — алюминиевая лампа-вспышка с бесцветной колбой; *и* — за 1 час до захода солнца, через 1 час после восхода солнца; *к* — фотолампа 500 Вт (3400 К); л — студийная лампа 500 Вт (3200 К); *м* — восход и заход солнца; *н.о.п* — лампы общего назначения соответственно 100, 75, 40 Вт

пленку, сбалансированную под искусственный свет (3200 K). Руководствуясь правилом, рассмотренным выше, рассчитаем сдвиг по шкале миред:

$$\Delta M = \frac{1000000}{3200} - \frac{1000000}{5500} = +131 \text{ миред}$$

Знак плюс перед величиной сдвига по шкале миред +131 свидетельствует о том, что необходимо применить конверсионный светофильтр, позволяющий снизить цветовую температуру, то есть в этом случае необходимо воспользоваться согласно номограмме (рис. 3.37, случай 2) оранжево-розовым светофильтром «Кодак 85В*.

Цветные фотопленки, сбалансированные для дневного (5500 K) и искусственного (3200 K) освещения, при съемке с источниками света, имеющими цветовую температуру соответственно 5500 K и 3200 K, не требуют никаких светофильтров (рис. 3.37, случаи 3 и 4).

4. ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НЕГАТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Химико-фотографическая обработка светочувствительных слоев на основе галогенидов серебра проводится после экспонирования фотоматериала с целью получения устойчивого видимого изображения. Различают первичную и вторичную химико-фотографическую обработку.

Первичная обработка — это необходимый ряд процессов, направленных на получение видимого фотографического изображения. К ним обычно относят проявление, фиксирование, промывание, иногда отбеливание.

Вторичная обработка направлена, как правило, на улучшение качества фотографического изображения, полученного в процессе первичной химико-фотографической обработки, и включает следующие процессы: ослабление, усиление, вирирование (тонирование) и в некоторых случаях отбеливание.

4.1. Процесс проявления. Основные компоненты проявляющих растворов

Фотографическое проявление — своеобразный способ химического усиления скрытого изображения (в 10^6-10^9 раз), которое возникает при действии света на микрокристаллы галогенида серебра. В его основе лежит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой происходит восстановление ионов серебра до металлического серебра:

$$\mathrm{Red^- \rightarrow Ox + \bar{e}};$$
$$\mathrm{Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag};$$
$$\mathrm{Ag^+ + Red^- \rightarrow Ag + Ox},$$

где

$\mathrm{Red^-}$ — ионная, а

Ox — *окисленная форма черно-белого проявляющего вещества.*

Проявление — избирательный процесс восстановления экспонированных микрокристаллов галогенида серебра в эмульсионном слое фотографического материала, способствующий превращению скрытого изображения в видимое. Специальные растворы, применяемые для этих целей, называются *проявляющими* или *проявителями*. Они представляют собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из одного или нескольких проявляющих веществ, щелочи, антиоксиданта, антивуалента и др.

Проявляющие вещества. В фотографии *проявляющими веществами* называют химические соединения, которые легко отдают электрон и способны избирательно восстанавливать микрокристаллы галогенида серебра до металлического серебра.

Возникает вопрос: почему микрокристаллы галогенида серебра, имеющие одинаковые свойства после химического созревания, в случае их экспонирования по-разному ведут себя в проявляющем растворе по сравнению с неэкспонированными? Почему проявитель восстанавливает только экспонированные микрокристаллы галогенида серебра, в то время как неэкспонированные микрокристаллы не восстанавливаются? Сегодня известно, что в проявляющем растворе восстанавливаются только те микрокристаллы галогенида серебра, на которых имеется серебряный центр скрытого изображения, этот центр катализирует процесс проявления только при достижении им в процессе экспонирования определенных размеров. В химии существует довольно много энергичных восстановителей различных классов, которые очень легко передают электрон галогениду серебра, но многие из них при этом неизбирательно восстанавливают как экспонированные, так и неэкспонированные микрокристаллы галогенида серебра. Проявляющее вещество должно восстанавливать экспонированные микрокристаллы галогени-

да серебра с гораздо большей скоростью, чем неэкспонированные. Немаловажное значение в фотографии имеют и другие свойства проявляющих веществ: хорошая растворимость в воде или щелочных растворах, экологическая безвредность, плохая окисляемость кислородом воды и воздуха, способность при окислении образовывать бесцветные и легкорастворимые соединения.

Из *неорганических проявляющих веществ* практический интерес представляют соединения двухвалентного железа, которые применялись еще на раннем этапе развития фотографии. Процесс проявления соединениями железа можно записать уравнением

$$\begin{array}{l} Fe^{2+} - \bar{e} \rightarrow Fe^{3+}; \\ Ag^{+} + \bar{e} \rightarrow Ag; \\ \hline Ag^{+} + Fe^{2+} \rightarrow Ag + Fe^{3+}. \end{array}$$

Эта реакция является обратимой, и для того чтобы она шла в нужном направлении, необходимо ионы высшей степени валентности удалять из проявляющего раствора путем восстановления или за счет связывания их в комплексы.

В последние годы особый интерес у специалистов вызывают ванадиевые проявляющие растворы на основе солей ванадия, которые по своим восстановительным свойствам существенно превосходят малоактивные неорганические проявители на основе двухвалентного железа. Восстановление ионов серебра при этом происходит по следующей схеме:

$$\begin{array}{l} V^{2+} - \bar{e} \rightarrow V^{3+}; \\ Ag^{+} + \bar{e} \rightarrow Ag; \\ \hline Ag^{+} + V^{2+} \rightarrow Ag + V^{3+}. \end{array}$$

Проявляющие растворы, содержащие в себе соль VBr_2 (~ 0,45 моль/л), в присутствии серной или бромистоводородной кислоты восстанавливают ионы серебра в 50-180 раз быстрее, чем обычные проявители. Так, позитивная мелкозернистая кинопленка при температуре проявителя 15°С проявляется за 15-20 с практически без индукционного периода. Использование ванадиевых проявителей представляет особый интерес для обработки кинофотоматериалов в машинах непрерывного действия (на телевидении, в кинематографии и т. д.), в которых концентрацию V^{2+} можно

поддерживать на постоянном уровне путем электролитической регенерации проявителя:

$$V^{5+} + \bar{e} \rightarrow V^{2+}.$$

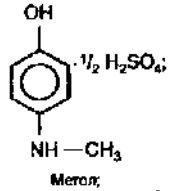
К неорганическим неметаллическим проявляющим веществам можно отнести дитионат натрия ($Na_2S_20_4$), гидразин (N_2H_4), гидроксиламин (NH_2OH), которые способны восстанавливать ионы серебра.

В настоящее время почти все основные проявляющие вещества, применяемые в фотографии, *органические.* Это, как правило, производные ароматических углеводородов (бензола). Для того чтобы производные бензола восстанавливали галогенид серебра, необходимо провести замещение не менее двух атомов водорода в молекуле бензола на активные группы —OH (гидрокси-) или —NH_2 (амино-) или их сочетания, которые должны находиться в *орто-* или *пара-* положении.

Органические проявляющие вещества, производные бензола, применяемые в черно-белой фотографии, можно разделить на две группы.

1. Многоатомные фенолы. К проявляющим веществам данного класса необходимо отнести гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол и их производные (см. приложение).

2. Аминофенолы. К этой группе проявляющих веществ относят парааминофенол, метол, глицин, амидол (см. приложение).



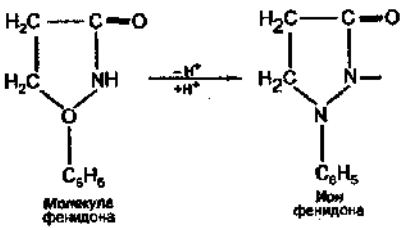
Метол; 4-метиламинофенолсульфат — Глицин; парагидроксифенилглицин

Широкое применение в фотографии получили новые проявляющие вещества, такие как фенидон и метилфенидон (фенидон Б) (см. приложение).

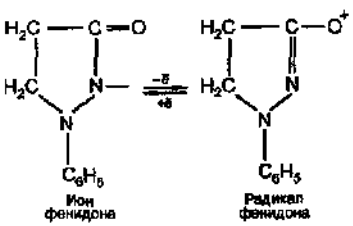
В проявляющих растворах самостоятельно фенидон не применяется, так как проявляет слабо и только до оптической плотности ~ 1,0, но при добавлении его в гидрохиноновый проявитель существенно возрастает скорость процесса проявления. Практически фенидон не чувстви-

телен к накоплению ионов брома в проявляющем растворе. Этим объясняется его применение при машинной обработке кинофотоматериалов, где он полностью вытеснил метол, более чувствительный к накоплению бромидов в проявителе.

При проявлении фенидоном в щелочной среде вначале происходит диссоциация фенидона с отщеплением иона Н от иминогруппы:



Ион фенидона обладает почти такой же активностью, как и недиссоциированная молекула фенидона, при этом он легко отдает электрон при окислении и образует положительный радикал оранжево-красного цвета:

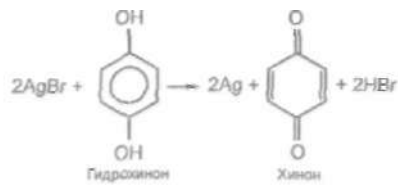


Необходимо отметить, что при проявлении фенидоном продукты окисления фенидона не взаимодействуют с сульфитом натрия и накапливаются в проявителе, замедляя процесс восстановления галогенида серебра. При добавлении в раствор гидрохинона оранжево-красная окраска раствора постепенно исчезает за счет восстановления положительного радикала фенидона ионом гидрохинона и образования иона фенидона.

Щелочь. Водные растворы большинства проявляющих веществ почти не обладают проявляющей способностью, и только при добавлении незначительного количества щелочи скорость процесса проявления резко возрастает. Это объясняется

тем, что в присутствии щелочи существенно увеличивается степень диссоциации проявляющих веществ (все они в основном являются слабыми кислотами, основаниями или амфолитами). Это и приводит к увеличению концентрации активной (ионной) формы проявляющего вещества в проявителе и в дальнейшем обеспечивает повышение скорости процесса восстановления галогенида серебра. Иными словами, щелочь в проявляющем растворе создает определенную концентрацию ионов гидроксила OH^- (повышает $pH = -\lg[H^+]$) и регулирует ее в процессе проявления, способствуя при этом смещению равновесия системы молекулярная форма <^ ионная форма проявляющего вещества в сторону увеличения концентрации ионной (активной) формы.

Щелочь нейтрализует также бромистоводородную кислоту, которая образуется в процессе проявления и накапливается в проявителе. Количество этой кислоты пропорционально металлическому серебру, выделившемуся в процессе восстановления галогенида серебра:



Кроме того, щелочь связывает кислоту, которая вводится с проявляющим веществом в проявитель (из-за плохой растворимости в воде проявляющие вещества обычно применяют в виде солянокислых или сернокислых солей). Определенное количество щелочи расходуется также и на титрование желатина фотографического слоя до порогового значения pH, обеспечивающего начало процесса проявления галогенида серебра данным проявляющим веществом.

Пороговые значения pH для некоторых органических проявляющих веществ приведены ниже:

Гидрохинон	9,5
Метол	7,25
Фенидон	6
Парафенилендиамин	6,25
Глицин	9
Амидол	4
Парааминофенол	9,35
Пирогаллол	8
Пирокатехин	9,5

В фотографической практике находят применение различные щелочи, которые при одинаковых эквивалентных концентрациях обеспечивают различное значение pH проявителя (от 9 до 13,5). Это KOH, NaOH (pH = 13–13,5); Na_3PO_4 (pH = 12); K_2CO_3, Na_2CO_3 (pH = 10,5); $Na_2B_4O_7$ (pH = 9,3).

£>yq>epnuH емкость прилвигпелл, характерна ующаи его способность сохранять в процессе работы на постоянном уровне pH, будет наименьшей в случае едкой щелочи и наибольшей в случае буры. Выбор щелочи определяется многими факторами, здесь нужно учитывать природу проявляющего вещества и характер процесса проявления. Для быстрой или скоро стной обработки кинофотоматериалов проявитель готовят обычно на едкой щелочи (KOH, NaOH). Это обеспечивает высокую скорость процесса проявления, но, так как едкая щелочь полностью диссоциирована в проявителе, по мере ее расходования через определенное время наступает понижение pH проявителя и замедление процесса проявления. По мере расходования углекислых щелочей (Na_2C0_3, K_2C0_3), тринатрийфосфата (Na_3P0_4) и буры ($Na_2B_40_7$) на титрование бромистоводородной кислоты и желатина эмульсионного слоя в процессе проявления все новые порции указанных веществ подвергаются гидролизу, что и обусловливает поддержание pH проявляющего раствора на постоянном уровне за счет образования едкой щелочи:

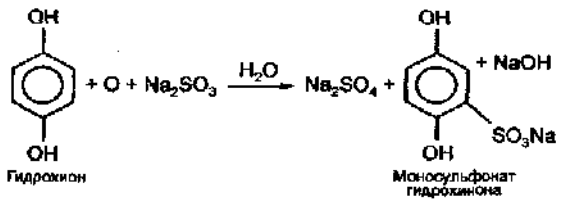
$$Na_2CO_3 + H_2O \leftrightarrows NaHCO_3 + NaOH.$$

Так как проявители на едкой щелочи быстро истощаются, в фотографической практике иногда применяют смеси KOH и K_2C0_3 или NaOH и Na_2C0_3, что позволяет получать довольно хорошие результаты. В последнее время в качестве щелочи применяют тринатрийфосфат, который обеспечивает высокую буферную емкость проявителей при pH 11-12.

Сульфит натрия. В проявляющем растворе он выполняет несколько функций, одна из них — защита органических проявляющих веществ от окисления кислородом, растворенным в воде. При высоком значении pH в отсутствие сульфита натрия, например, гидрохинон окисляется с образованием хинона. Это приводит к тому, что проявляющий

раствор становится сначала светло-желтым, а затем темно-коричневым за счет оксихинона, теряя при этом способность восстанавливать галогенид серебра.

Сульфит натрия, добавляемый в малой концентрации в проявляющий раствор, существенно снижает скорость окисления кислородом проявляющего вещества за счет того, что он сам связывает кислород, растворенный в воде, и превращается при этом в сульфат натрия:



В свою очередь метол и гидрохинон в малых количествах резко снижают окисляемость сульфита натрия. Механизм этого явления до сих пор до конца не ясен. Существует мнение, что сульфит натрия связывает окисленную форму, которая значительно катализирует окисление проявляющего вещества.

В процессе проявления сульфит натрия играет очень важную роль: он обеспечивает низкую концентрацию окисленной формы проявляющих веществ и переводит ее в растворимые в воде бесцветные соединения (сульфонаты).

Кроме того, сульфит натрия в процессе проявления выполняет, пожалуй, еще и самую важную функцию: связывает окисленную форму проявляющего вещества и сдвигает равновесие реакции проявления вправо, обеспечивая при этом постоянную скорость процесса, за счет образования нового восстановителя (моносульфоната гидрохинона), который может еще дополнительно восстанавливать экспонированный галогенид серебра.

При высокой концентрации (-125 г/л) в проявителе сульфит натрия способствует уменьшению зернистости фотографического изображения в результате частичного подрастворения микрокристалла галогенида серебра, это, в свою очередь, приводит к обнажению внутренних центров скрытого изображения кристалла и увеличению оптической плотности почернения. При этом чем медленнее работает

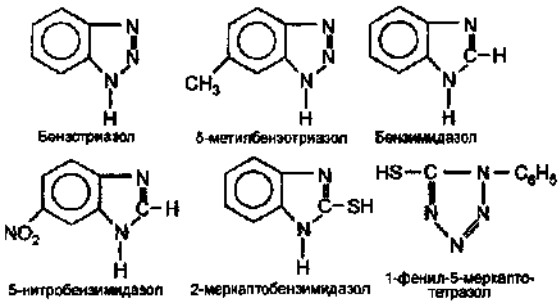
проявитель, тем в большей степени сказывается растворяющее действие сульфита на микрокристалл галогенида серебра. Образующийся растворимый серебряно-сульфитный комплекс $Na_3[Ag(S0_3)_2]$ восстанавливается в проявляющем растворе (физическое проявление, подробно см. 4.4), и за счет более компактной формы восстановленного серебра наблюдается понижение зернистости.

Антивуаленты. В процессе химико-фотографической обработки фотоматериала на неэкспонированных участках эмульсионного слоя возникает почернение, которое называют *фотографической вуалью.* Образование вуали может происходить в результате того, что центр светочувствительности на микрокристалле галогенида серебра в процессе второго химического созревания эмульсии или хранения фотоматериала увеличивает свой размер до критического и при этом превращается в так называемый центр вуали, который действует как центр скрытого изображения и способен катализировать восстановление микрокристалла галогенида серебра без действия света. Такую вуаль называют *эмульсионной* и для ее уменьшения в эмульсию при изготовлении вводят эмульсионные стабилизаторы — вещества, которые препятствуют дальнейшему росту центра светочувствительности в процессе хранения фотоматериала.

Кроме того, вуаль на фотоматериале может возникнуть и в результате восстановления ионов серебра из проявляющего раствора и последующего осаждения образовавшихся вновь высокодисперсных частиц металлического серебра на неэкспонированных участках слоя. Это *вуаль фотографического проявления.* Для уменьшения оптической плотности вуали в проявляющий раствор вводят вещества, называемые *антивуалентами.* Чаще всего это бромистый калий, который существенно увеличивает индукционный период проявления[1] неэкспонированных участков слоя и практически не оказывает влияния на проявление экспонированных участков. Кроме бромистого и йодистого калия (особенно при быстрой обработке фотоматериалов), в качестве антивуалентов широкое применение нашли и

vmrat нду * ^ ионнь. й период проявления — промежуток времени от погружения фотоматериала в проявляющий раствор до проявления превых следов почернения на эмульсионном слое фотоматериала.

некоторые органические вещества, например: бензотриазол, 1-фенил-5-меркаптотетразол(см. приложение), 5-нитробензимидазол:



Насчет механизма антивуалирующего действия существуют различные точки зрения. Некоторые исследователи объясняют понижение эмульсионной вуали и вуали проявления уменьшением эффективной концентрации ионов серебра в проявителе, которое происходит из-за образования солей серебра и антивуалента, обладающих гораздо меньшей растворимостью, чем галогенид серебра, и труднее восстанавливаемых в проявителе. При этом адсорбция бромистым серебром антивуалента или его соли способствует созданию вокруг микрокристалла галогенида серебра «защитного слоя», наличие которого считается одним из важных факторов антивуалирующего действия.

Существует и такая точка зрения. Антивуаленты, селективно адсорбируясь на центрах светочувствительности микрокристалла галогенида серебра, значительно понижают каталитическую активность этих центров в процессе проявления. Это и приводит к изоляции потенциального центра вуали из Ag_2S и понижению его каталитической активности в процессе восстановления неэкспонированного микрокристалла галогенида серебра.

В фотографии практический интерес представляют только те антивуаленты, которые повышают избирательность процесса проявления, т. е. оказывающие существенное тормозящее действие на процесс образования вуали и почти не влияющие при этом на величину оптической плотности изображения.

Отрицательный электрический барьер из ионов брома вокруг микрокристалла галогенида серебра (рис. 4.1) препятствует в процессе проявления неэкспонированного кристалла подходу отрицательно заряженного иона проявляющего вещества к поверхности микрокристалла и его восстановлению. Этот барьер обусловлен значительной адсорбцией на поверхности галогенида серебра избыточных ионов брома, которые присутствуют в сверхэквивалентном количестве в процессе образования твердой фазы (бромистого серебра) при изготовлении эмульсии.

В процессе экспонирования микрокристалла галогенида серебра происходит увеличение центра светочувствительности и, как правило, образование на поверхности кристалла центра скрытого изображения из металлического серебра, который как бы разрывает двойной электрический слой, так как ионы брома не адсорбируются на металлическом серебре. На поверхности микрокристалла образуется «тоннель» , куда беспрепятственно проходят в процессе проявления отрицательно заряженные ионы проявляющего вещества и восстанавливают микрокристалл галогенида серебра (см. рис. 4.1). Добавление бромистого калия в проявляющий раствор приводит к дополнительной адсорбции избыточных ионов брома на поверхности неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра, что способствует

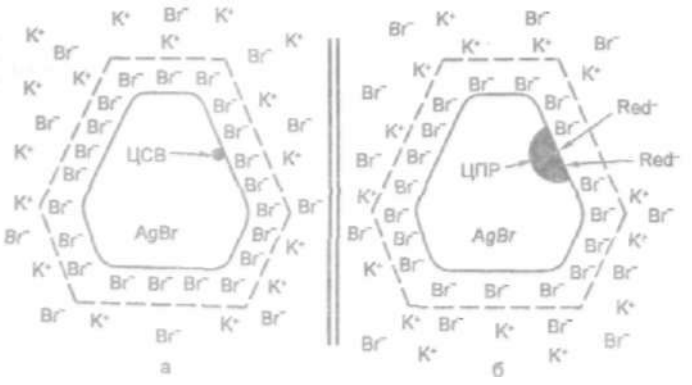


Рис. 4.1
Схематическое изображение двойного отрицательного электрического слоя вокруг неэкспонированного (а) и экспонированного (б) микрокристаллов бромистого серебра

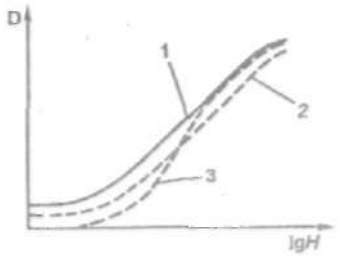


Рис. 4.2
Депрессия характеристической кривой фотоматериала в присутствии бромида калия в концентрации 0 г/л (1), 3 г/л (2) и бензотриазола 0,2 г/л (3) при одинаковой продолжительности проявления

повышению избирательности процесса проявления за счет существенного снижения скорости образования вуали, правда, при этом наблюдается депрессия характеристической кривой (рис. 4.2).

Специальные добавки. Кроме проявляющего вещества (одного или нескольких), щелочи, сульфита натрия, антивуалента проявляющий раствор содержит обычно *водоумягчающее вещество,* предназначенное для предотвращения образования известковых соединении (осадков), которые могут появиться при применении воды повышенной жесткости. В качестве такого вещества в фотографии чаще всего используют гексаметафосфат натрия (М-19), динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) в концентрации 1-2 г/л.

За последние годы в фотографии наблюдается четкая тенденция к использованию высококонцентрированных жидких проявляющих растворов (микрофильмирование, микроэлектроника, полиграфия и т. д.), которые обладают хорошей сохраняемостью в течение длительного периода (более 1 года). Для этих целей в проявляющий раствор вводят органические растворители, которые гораздо лучше воды растворяют компоненты проявителя и легко смешиваются с водой в любых соотношениях. Это диэтаноламин, триэтаноламин, эфиры этиленгликолей, они являются не только прекрасными растворителями, но и играют роль антиоксидантов, обеспечивая довольно высокую сохраняемость концентрированных проявляющих растворов.

В связи с интенсификацией процессов химико-фотографической обработки особое внимание в настоящее время специалисты уделяют различного рода *активаторам,* которые вводятся не только в эмульсионный слой при изготовлении фотоматериала, но и в раствор при химико-фотографической обработке. В литературе сообщается о применении в качестве ускорителей процесса проявления фено-

сафранина, пинакриптола зеленого, мочевины, гидразина, арганина и др. Большинство ускорителей процесса проявления, адсорбируясь на поверхности бромистого серебра, существенно понижают отрицательный поверхностный заряд микрокристалла за счет десорбции избыточных ионов брома, что ускоряет диффузию отрицательно заряженных ионов проявляющего вещества к микрокристаллу.

В качестве ускорителей процесса проявления применяют и полиэтиленоксиды (полиэтиленгликоли). Их добавляют в эмульсию при поливе или вводят в проявляющий раствор в концентрации 1-10 г/л. Наибольшее ускоряющее действие оказывают полиэтиленоксиды с молекулярной массой 1550-2000, причем только при наличии ионов йода в кристаллической решетке галогенида серебра или в проявляющем растворе. Полиэтиленоксид, проникая в эмульсионный слой, снижает отрицательный заряд соответствующих участков микрокристалла галогенида серебра и облегчает тем самым доступ к микрокристаллу отрицательно заряженных ионов гидрохинона.

Существуют и другие точки зрения на механизм ускоряющего действия. Согласно им полиэтиленоксид вытесняет желатин с поверхности микрокристалла галогенида серебра, в кристаллической решетке которого присутствуют ионы йода. Адсорбируясь на поверхности микрокристалла галогенида серебра, желатин замедляет процесс восстановления кристалла за счет того, что в щелочном проявляющем растворе он как амфолит заряжается отрицательно и существенно увеличивает уже существующий отрицательный барьер вокруг микрокристалла. Вытеснение желатина с поверхности микрокристалла приводит к снижению величины отрицательного заряда и исключает торможение процесса проявления галогенида серебра.

В некоторых случаях в проявитель добавляют и другие вещества, например *смачиватели* (поверхностно-активные вещества), обеспечивающие равномерность проявления эмульсионного слоя, особенно при быстрой обработке фотоматериалов. При обработке черно-белых и цветных кинофотоматериалов по методу обращения для более полного проявления эмульсионного слоя в первый черно-белый проявитель вводят растворители галогенида серебра

(тиоцианат калия, тиосульфат натрия и др.) в концентрации 1-10 г/л. При цветном проявлении в качестве антиоксиданта применяют совместно с сульфитом натрия гидроксиламин, концентрация которого в проявителе обычно не превышает **1,2** г/л.

4.2. Виды проявляющих растворов и их составы

В фотографической практике для химико-фотографической обработки экспонированных фотоматериалов широкое распространение получили различные виды проявляющих растворов.

При составлении *однорастворных проявителей* обычно все компоненты растворяют в одном растворе в определенной последовательности. Вначале растворяют 1/5-1/6 часть сульфита натрия, затем поочередно проявляющее вещество, остаток сульфита натрия, щелочь и антивуалент. Необходимо отметить, что метол практически нерастворим в растворах сульфита натрия. Однорастворные проявляющие растворы имеют ограниченный срок хранения и использования (3-4 нед).

Чтобы увеличить продолжительность хранения проявителей, в фотографии применяют *двухрастворные проявляющие растворы.* В одном растворе растворяют сульфит натрия и проявляющие вещества, в другом — щелочь и антивуалент. Такие растворы могут храниться обычно несколько месяцев в закрытой посуде, а перед химико-фотографической обработкой фотоматериала одинаковые объемы обоих растворов смешивают. Концентрации компонентов проявителя при составлении исходных растворов необходимо в этом случае увеличивать в 2 раза, так как при смешивании происходит разбавление раствора в 2 раза. Применение двухрастворных проявляющих растворов позволяет получать всегда хорошие и постоянные результаты. Иногда обработку экспонированного фотоматериала ведут в двух растворах: сначала в растворе проявляющих веществ, а затем в растворе щелочи.

Иногда фотолюбители отдают предпочтение *таблеточным проявителям,* которые содержат все компоненты в од-

ной таблетке. Для более быстрого растворения ее в воде вводят дополнительно специальные вещества, не оказывающие влияния на результаты процесса проявления.

В некоторых областях науки и техники для обработки фотоматериалов применяют *ластовые проявители,* которые кроме основных компонентов содержат полимеры, например поливиниловый спирт или карбоксиметилцеллюлозу, обеспечивающие высокую вязкость проявляющего раствора. С помощью специальных устройств такой проявитель наносится тонким слоем (30-60 мкм) со стороны эмульсионного слоя фотографического материала, а после завершения процесса проявления снимается с помощью мощных струй воды или другими приемами. Такой вид проявления обеспечивает высокое постоянство результатов процесса обработки и малый (дозированный) расход химикатов.

В последнее время большой популярностью не только у фотолюбителей, но и у профессионалов заслуженно пользуются *концентрированные проявляющие растворы,* концентрация компонентов в которых в 10-50 раз выше, чем в обычных проявителях. Это существенно повышает устойчивость такого проявителя к окислению кислородом и позволяет увеличить срок его хранения до 1 года. Для повышения растворимости компонентов проявителя применяют органические растворители, они, как правило, дополнительно выполняют функцию антиоксидантов и хорошо смешиваются с водой в любых соотношениях.

Примером концентрированных проявляющих растворов могут служить проявители, разработанные автором книги.

Состав концентрированного проявителя для *проявления черно-белых негативных фотопленок (АС 1235359), г*

Трилон Б	6
Метилфенидон	2
Гидрохинон	30
Сульфит натрия, безв.	100
Гидроксид натрия	24
Калий бромистый	60
Вода, л, до	1

Для приготовления рабочего проявляющего раствора концентрированный проявитель разбавляют дистиллированной (кипяченой) водой в соотношении 1:50 (10 мл разбавляют в 500 мл воды). В1 л разбавленного проявляющего раствора при желании можно проявить до 10 фотопленок,

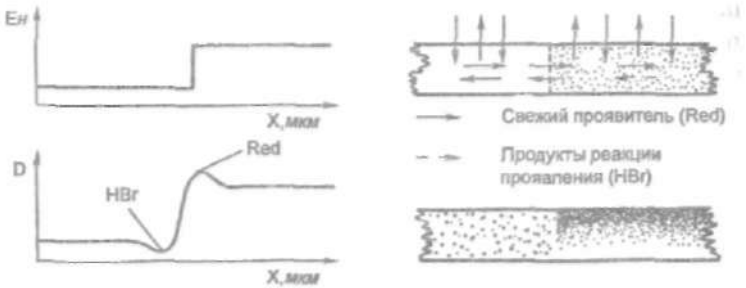


Рис. 4.4
Схема, поясняющая увеличение краевой резкости за счет диффузии свежего проявителя и продуктов реакции на границе экспонированного и неэкспонированного участков фотографического слоя

увеличивая при этом продолжительность проявления каждой последующей экспонированной пленки на 1 мин. Этот проявитель относится к слабозабуференным выравнивающим[1], он повышает краевую резкость (рис. 4.3 на вклейке, а, *б)* и разрешающую способность. Это обусловлено тем, что на границе сильноэкспонированного и неэкспонированного участков фотографического слоя наблюдается различие в концентрациях проявляющих веществ, щелочи, ионов брома. Это приводит к дополнительной боковой диффузии компонентов проявителя и продуктов реакции внутри фотослоя (рис. 4.4). Из неэкспонированного участка слоя, где проявление практически не протекает, диффундирует в сильноэкспонированный участок дополнительная доза проявляющих веществ и щелочи, что приводит к увеличению оптической плотности в пограничной зоне и возникновению *«каймы»*. В свою очередь из сильноэкспонированного участка, где наблюдается значительное истощение проявителя в процессе восстановления галогенида серебра, диффундирует избыток бромистоводородной кислоты, которая на границе слабоэкспонированного участка слоя резко понижает pH, замедляет проявление и приводит к образованию *«бахромы»*. Все это в конечном счете увеличивает краевую резкость. Для усиления пограничных (краевых) эффектов проявления фотопленку в фотобачке вращают только в течение

Выравнивающие проявители как бы выравнивают скорости проявления участков фотоматериала, получивших различные уровни экспозиции.

первой минуты проявления, так как постоянное перемешивание проявителя существенно ослабляет пограничные эффекты. Продолжительность проявления фотопленок ФН-32, -64, **-100,** -125, -250, -400 в разбавленном проявителе при температуре 20°С колеблется в интервале 6-12 мин.

Состав универсального концентрированного проявителя для проявления черно-белых фотопленок и фотобумаг (АС 1247823), г

Трилон Б.....6
Метилфенидон.....2
Гидрохинон.....30
Сульфит натрия, безв.....100
Гидроксид натрия.....24
Натрий фосфорнокислый трехзамещенный.....30
Калий бромистый.....60
Вода, л, до.....1

Фотографические характеристики, полученные при обработке фотопленок и фотобумаг в универсальном концентрированном проявителе, представлены в табл. 4.1 и 4.2.

В1 л универсального проявителя, разбавленного в соотношении 1:50, можно обработать до **10** фотопленок и около 2,5 м^2 фотобумаги (разбавление **1:10).** Продолжительность хранения концентрированного неиспользованного проявителя со дня изготовления в присутствии

Таблица 4.1

Сравнительные фотографические характеристики фотопленок при обработке в различных проявителях

Фотопленка	D_{min}	D_{max}	g	γ	S	l	R, мм	$\sigma_D \cdot 10^3$	$t_{пр}$, мин
Проявитель № 2 (ГОСТ 10691.2–84)									
ФН-32	0,26	1,68	0,62	0,8	45	2,0	110	40	10
ФН-64	0,24	1,93	0,62	0,8	75	2,25	100	44	10
ФН-100	0,32	2,24	0,62	0,8	110	2,55	110	54	12
ФН-125	0,28	1,64	0,62	0,8	120	2,1	90	50	12
ФН-250	0,32	1,86	0,62	0,8	200	2,1	75	52	10
Универсальный концентрированный проявитель									
ФН-32	0,24	1,61	0,62	0,8	32	2,15	120	20	8
ФН-64	0,26	1,76	0,62	0,84	100	2,40	110	40	12
ФН 100	0,30	2,95	0,62	0,8	130	2,56	1 0	45	10
ФН-125	0,24	1,59	0,62	0,8	130	2,36	100	48	8
ФН-250	0,32	1,91	0,62	0,8	260	2,1	75	42	12
ФН-400	0,36	2,24	0,62	0,8	520	2,1	90	39	12

Таблица 4.2

Сравнительные фотографические характеристики фотобумаг при обработке в различных проявителях

Фотобумага	Проявитель № 1 (ГОСТ 10691.1–84)					Универсальный концентрированный проявитель (разбавление 1 : 10) (АС 1247823)				
	S	$\bar{g}$	l	D_{min}	D_{max}	S	$\bar{g}$	l	D_{min}	D_{max}
«Бромэкспресс-1» контрастная	14	1,96	0,8	0,1	1,9	18	2,0	0,8	0,1	1,96
«Нева-1» нормальная	25	1,8	1,1	0,1	2,06	28	1,88	1,1	0,1	2,16
«Варитон-1» полумягкая	19	1,3	1,5	0,1	1,98	20	1,36	1,5	0,1	2,04
«Унибром» мягкая	14	1,0	1,7	0,1	1,85	14	1,06	1,7	0,1	1,9
Примечание. $t_{пр}$ во всех случаях составляет 2 мин.										

Таблица 4.3

Окисление гидрохиона и сульфата натрия (в %) в присутствии различных ингибиторов в концентрированом проявителе

Ингибитор окисления	Срок хранения проявителя, годы						Цвет проявляющего раствора через 3 года
	1		2		3		
	гидрохинон	сульфит натрия	гидрохинон	сульфит натрия	гидрохинон	сульфит натрия	
Без ингибитора	35%	39%	42%	48%	59%	62%	желтый
1, 2, 3, 4, 5, 6-гексангексол (АС 1343384)	13%	12%	20%	21%	24%	30%	слабо-желтый
Глюконат кальция (АС 1381416)	8,1%	16%	9,4%	22%	12%	26%	слабо-желтый
2-(п-о-карбоксибензамидобензолсульфамидо) тиазол + фенол (АС 1403837)	3,5%	13,5%	4,3%	21%	4,5%	23%	бесцветный
Салициламид (АС 1496502)	3,3%	17%	4,1%	19%	5,8%	22%	бес цветный
Ацетилсалициловая кислота (АС 1433236)	3,3%	15%	3,9%	18%	4,2%	21%	бесцветный

соответствующих ингибиторов окисления (АС 1496502, АС 13811416, АС 1235359, АС 1433236, АС 1403831) может быть увеличена до 8 лет (табл. 4.3).

Состав концентрированного проявляюще-фиксирующего раствора (ПФР) для обработки черно-белых негативных фотопленок средней светочувствительности (АС 1059537), г

Трилон Б	4
Метилфенидон	1,6
Гидрохинон	24
Сульфит натрия, безв.	100
Гидроксид натрия	24
Калий бромистый	20
Тиосульфат натрия	240
Вода, л, до	1

Концентрированный проявляюще-фиксирующий раствор перед применением разбавляют в зависимости от типа фотоматериала в 2-4 раза. Продолжительность химико-фотографической обработки фотопленок при температуре 24°С составляет 4,5-6 мин. Фотографические характеристики фотопленок после обработки приведены в табл. 4.4.

К достоинству концентрированных проявителей необходимо отнести высокую стабильность результатов химико-фотографической обработки, так как фотоматериал обрабатывается всякий раз в свежеприготовленном растворе.

В зависимости от характера работы проявителя и его назначения различают выравнивающее, мелкозернистое, контрастное и быстрое проявление.

Бурное развитие малоформатной фотографии привело к разработке выравнивающих и мелкозернистых проявляющих растворов. Отличительная особенность *выравнивающих проявителей* состоит в том, что они обладают низкой кислотно-основной, или окислительно-восстановительной

Таблица 4.4

Фотографические характеристики фотопленок, полученные при обработке в разбавленном проявляюще-фиксирующем растворе

Фотопленка	S	$\bar{g}$	D_{min}	D_{max}	R, мм$^{-1}$
ФН-32	32	0,62	0,24	1,7	120
ФН-64	100	0,68	0,24	1,7	100
ФН-100	100	0,64	0,24	2,0	100
ФН-125	100	0,64	0,24	1,8	100

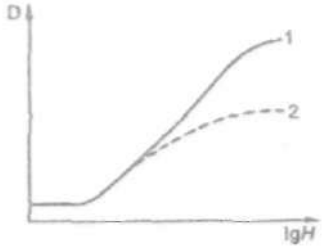


Рис. 4.5
Характеристическая кривая фотоматериала при проявлении в проявляющем растворе:
1 —хорошо забуференном;
2 — слабозабуференном

буферностью и быстро истощаются. Это достигается за счет использования гидроксида калия или натрия и значительного понижения концентрации проявляющих веществ в проявляющем растворе. На участках эмульсионного слоя, получивших большие уровни экспозиции, в результате выделения в процессе проявления бромистоводородной кислоты происходит резкое понижение pH внутри слоя, что приводит к замедлению процесса проявления и понижению максимальной оптической плотности (рис. 4.5). Малоэкспонированные участки слоя при этом проявляются нормально. Такая кинетика проявления эмульсионного слоя в зависимости от экспозиции исключает перепроявление и приводит к хорошей проработке деталей в светах (темные участки на негативе), увеличивает фотографическую широту и снижает контраст негатива при съемке объекта с большим разбросом яркостей, обеспечивая при этом высокую светочувствительность.

Важным условием выравнивающего проявления является также применение проявляющих веществ (метола, фенидона), обладающих малым индукционным периодом проявления. Это приводит к тому, что малоэкспонированные участки эмульсионного слоя начинают проявляться гораздо раньше и более полно, чем при обычном проявлении, тем самым обеспечивается повышение фотографической светочувствительности.

Мелкозернистые проявители, как правило, содержат в большой концентрации (до 125 г/л) сульфит натрия, который способствует подрастворению микрокристаллов галогенида серебра и уменьшению их размеров (рис. 4.3, *в*, *г).* Металлическое серебро изображения в этом случае за счет восстановления ионов серебра, перешедших в раствор при растворении галогенида серебра сульфитом, имеет более компактную форму. Как правило, мелкозернистые проявители являются одновременно и выравнивающими, т. е. ра-

ботают медленно и проявляют до низких значений коэффициента контрастности, что в значительной степени и обусловливает понижение зернистости, так как последняя растет с увеличением коэффициента контрастности и величины оптической плотности почернения.

Хорошие результаты можно получить в так называемых простых мелкозернистых проявителях, которые не содержат щелочи. В качестве проявляющих веществ здесь применяются парафенилендиамин (основание) или вещества, относящиеся к классу парааминофенолов (родинал). При высокой концентрации сульфита натрия проявитель такого типа с парафенилендиамином дает очень мелкозернистое изображение за счет проявления, близкого к физическому. При этом восстановленное серебро в негативе обеспечивает высокую копировальную плотность при печати на фотографическую бумагу.

Особое место в фотографии отводится контрастным, сверхконтрастным, или инфекционным, проявителям.

В *контрастных проявителях,* как правило, содержится едкая щелочь, а в качестве проявляющего вещества применяется гидрохинон, обладающий большим индукционным периодом проявления. Иногда для повышения активности в проявитель вводят небольшое количество фенидона и метола. При контрастном проявлении сильноэкспонированные участки эмульсионного слоя проявляются с гораздо большей скоростью, чем малоэкспонированные, что в конечном счете и приводит к увеличению разности максимальной и минимальной плотностей на негативе. В качестве антивуалирующих веществ в этом случае чаще всего рекомендуют бензотриазол и другие органические антивуаленты.

Сверхконтрастные проявители по сравнению с контрастными содержат мало сульфита натрия (1-2 г/л). *Это* приводит к тому, что хинон в процессе проявления почти не связывается сульфитом натрия, а взаимодействует с дианионом гидрохинона и образует парабензосемихинон (семихинон), который но сравнению с гидрохиноном является очень активным восстановителем. На сильноэкспонированных участках слоя его концентрация очень высока, что приводит к возникновению в этих местах фотографического слоя большой оптической плотности (более 4) и значительному

увеличению контраста. Данный тип проявления, называемый *лит-проявлением,* широко используется в репродукционной фотографии.

Особая проблема в фотографии — получение изображения за очень короткое время. Такой вид проявления называется *быстрым* или *скоростным.* Быстрые и скоростные проявители имеют очень короткий индукционный период проявления (0,2-0,4 с) за счет использования в проявителе активаторов и нейтральных солей.

4.3. Супераддитивный эффект

Большинство проявляющих растворов, применяемых в фотографии, содержит, как правило, два проявляющих вещества, чаще всего метол и гидрохинон или фенидон и гидрохинон. В специальных случаях рекомендуют применять в проявителе совместно три проявляющих вещества: фенидон, метол и гидрохинон. Наиболее эффективными проявляющими растворами являются метолгидрохиноновые и фенидонгидрохиноновые, которые обнаруживают *супераддитивный эффект.* Под *супераддитивностью* понимают способность одного проявляющего вещества, например фенидона или метола, в сочетании с другим проявляющим веществом (гидрохиноном) значительно увеличивать скорость проявления при определенных соотношениях их концентраций в проявителе. При супераддитивном эффекте общая скорость процесса проявления для смеси двух проявляющих веществ гораздо больше арифметической суммы частных скоростей каждого из проявляющих веществ, взятых отдельно (рис. 4.6).

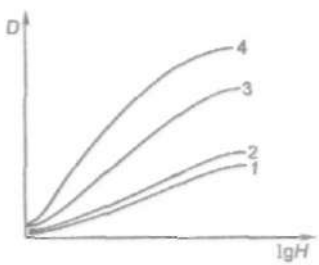


Рис. 4.6
Характеристические кривые фотоматериала при проявлении проявляющим веществом $ПВ_1$ (1). $ПВ_2$ (2) и смесью проявляющих веществ $ПВ_1 + ПВ_2$, обеспечивающей аддитивный (3) и супераддитивный (4) эффект

Чтобы понять супераддитивное действие смеси проявляющих веществ (метол — гид-

рохинон, фенидон — гидрохинон и т. д.), в первую очередь рассмотрим регенерационный механизм. Так, при проявлении одним фенидоном наблюдается образование радикала фенидона(см. с. 62) и замедление процесса проявления. При проявлении смесью фенидона и гидрохинона скорость процесса резко возрастает за счет того, что радикал фенидона тотчас же восстанавливается гидрохиноном в ион фенидона, который снова принимает участие в процессе проявления. Регенерация фенидона происходит только в присутствии гидрохинона и сульфита натрия, в отсутствие сульфита не может образовываться снова 1-фенил-3-пиразолидон, а образуется 1-фенил-3-гидроксипиразол.

Существует и другая точка зрения в отношении механизма супераддитивности, согласно которой снижение величины отрицательного зарядного барьера вокруг микрокристалла (см. рис. 4.1), обусловленное образованием положительно заряженных продуктов окисления метола и фенидона, приводит к повышению адсорбции проявляющего вещества. Адсорбируясь на центре проявления или микрокристалле галогенида серебра, продукты окисления фенидона облегчают адсорбцию гидрохинона и служат как бы химическим мостиком, по которому передаются электроны от гидрохинона к центру проявления. При этом снижается индукционный период проявления и существенно активизируется процесс восстановления галогенида серебра гидрохиноном. Концентрация фенидона в проявляющем растворе при супераддитивном действии остается почти неизменной. Считают, что при фотографическом проявлении наиболее вероятны оба механизма, объясняющие явление супераддитивности, т. е. регенерационный механизм, механизм снижения зарядного барьера и повышения адсорбции проявляющих веществ.

4.4. Физическое проявление

В фотографической практике бывает иногда, что микрокристаллы галогенида серебра в эмульсионном слое после экспонирования, но перед началом проявления растворяют полностью в фиксирующем растворе, после чего дальнейшую

обработку фотоматериала проводят в проявителе, содержащем растворимую серебряную соль в довольно высокой концентрации. В процессе проявления такого фотоматериала компоненты проявителя проникают в эмульсионный слой и оба партнера реакции — подвижный ион Ag^+ и молекула или ион проявляющего вещества (Red^-) со всех сторон диффундируют из раствора к серебряному центру скрытого изображения, возникшему при экспонировании микрокристалла (рис. 4.7, а). Такой вид проявления называется *физическим.* Это название появилось на раннем этапе развития фотографии, так как в то время считалось, что при данном типе проявления существенную роль играют физические процессы кристаллизации восстановленного серебра. Серебро, восстановленное на центре проявления при физическом проявлении, имеет компактную сферическую форму (рис. 4.8, *а* на вклейке).

Различают несколько разновидностей физического проявления, одна из них — *физическое проявление с предварительным фиксированием.* В этом случае экспонированный фотографический материал фиксируют не в кислом (он оказывает растворяющее воздействие на центры скрытого изображения, что может привести к их полному исчезновению), а в щелочном или нейтральном фиксирующем растворе.

Состав щелочного фиксирующего раствора для физического проявления (pH = 10), г

Тиосульфат натрия	300
Гидроксид натрия	6
Вода, л, до	1

Ионы серебра из проявляющего раствора избирательно восстанавливаются на центрах скрытого изображения, оставшихся в желатиновом слое нетронутыми после фиксирования. Поскольку проявляющие растворы для физического проявления содержат обычно не только проявляющее вещество (метол, глицин), кислоту (лимонную, серную), но и растворимую серебряную соль (азотнокислое серебро), их приготовляют не в щелочной[1], а в кислой среде непосредственно перед использованием. Но, несмотря на это, через не-

[1] В щелочной среде азотнокислое серебро образует оксид серебра, который выпадает в осадок:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = 2Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

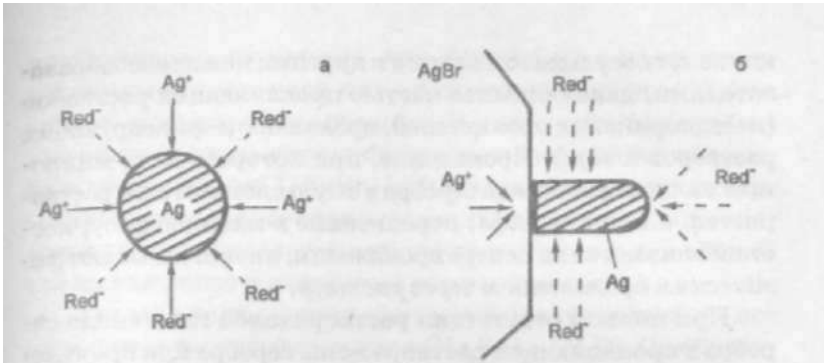


Рис. 4.7
Схема роста серебряной частицы при физическом проявлении (а) и нитей серебра при химическом проявлении (б)

сколько минут после приготовления может наступить спонтанное восстановление ионов серебра в растворе даже в отсутствие зародыша восстановления. Стабильность физических проявителей можно существенно повысить, например, добавлением в раствор желатина или 1-фенил-5-меркаптотетразола в очень малой концентрации. Физическое проявление с предварительным фиксированием нашло применение для обработки ядерных слоев.

Состав проявляющего раствора для физического проявления, г

Параоксифенилглицин (глицин)	1,67-3,34
Азотнокислое серебро	9,8
Серная кислота конц., мл	24,5
1-Фенил-5-меркаптотетразол	2,67-10
Желатин, %	0,5
Вода, л, до	1

Примечание. Раствор А- параоксифенилглицин, серная кислота. Раствор Б: азотнокислое серебро, желатин, 1-фенил-5-меркаптотетразол. Раствор Б вливают в раствор А при легком перемешивании.

Другой вид физического проявления — *физическое проявление до фиксирования.* В этом случае серебряное изображение в слое образуется не только за счет прямого восстановления экспонированных микрокристаллов галогенида серебра, но и восстановления серебряных комплексных ионов. Комплексы серебра образуются в процессе проявления в результате частичного подрастворения галогенида серебра в слое не только сульфитом натрия, концентрация которого довольно велика, но и тиоцианатом калия, бромистым

калием, тиосульфатом натрия и другими комплексообразователями, являющимися частью проявляющих растворов (мелкозернистых проявителей, проявляюще-фиксирующих растворов и т. д.). Проявление, при котором часть микрокристаллов галогенида серебра в эмульсионном слое растворяется, а ионы серебра, перешедшие в жидкую фазу, восстанавливаются на центре проявления, иногда называют *физическим проявлением через раствор.*

При полном отсутствии растворителей галогенида серебра в проявляющем растворе ионы серебра при проявлении поставляются к центру скрытого изображения непосредственно из микрокристалла галогенида серебра по поверхности или через его объем и восстанавливаются на границе раздела: серебряный центр проявления — галогенид серебра (рис. 4.7, *б).* Такой вид проявления, в результате которого происходит химическое взаимодействие с микрокристаллом галогенида серебра, называют *прямым* или *химическим,* при этом форма восстановленного серебра как правило нитевидная (рис. 4.8, *б).*

При использовании обычных проявляющих растворов, содержащих проявляющее вещество, сульфит натрия, щелочь, бромистый калий, всегда наряду с химическим проявлением протекает и физическое проявление через раствор, причем доля его в каждом конкретном случае может быть различной, ее определяет состав проявителя. При этом за счет осаждения серебра из раствора происходит утолщение серебряных нитей, которые возникли в процессе химического проявления. Вклад физического проявления в изображение оценивается кроющей способностью серебра: чем она ниже, тем больше доля физического проявления.

4.5. Процесс фиксирования и фиксирующие растворы

После завершения процесса проявления фотографического материала следует промежуточная промывка водой или кислая стоп-ванна, содержащая слабую кислоту. Во время этих операций происходит прерывание процесса проявления за счет удаления из фотографического слоя избытка компонентов проявляющего раствора или нейтрализа-

ции проявителя кислотой, что и приводит к понижению pH эмульсионного слоя ниже порогового значения. Далее следует процесс *фиксирования.* В результате фиксирования непроявленные труднорастворимые соединения галогенида серебра (AgCl, AgBr, AgI) в неэкспонированных участках эмульсионного слоя переходят в водорастворимые соединения, которые затем в процессе окончательной водной промывки легко и полностью удаляются из слоя.

Для этой цели в фотографической практике широко используется тиосульфат натрия ($Na_2S_20_3 \cdot 5H_2O$). Он образует с серебром легкорастворимые соединения, стабильные комплексные соединения, не оказывая при этом вредного воздействия на восстановленное серебро и желатин фотографического слоя. Существуют и другие вещества, способные образовывать с галогенидами серебра комплексные соединения. Это тиоцианат калия, тиоцианат аммония, тиомочевина, которые находят, правда, ограниченное применение в фотографии, так как они ядовиты и дороже, чем тиосульфат натрия, а кроме того, они существенно размягчают желатин эмульсионного слоя. Применяются такие вещества в основном при быстрой обработке высокозадубленных специальных фотографических материалов для стабилизации изображения — перевода неэкспонированного и непроявленного галогенида серебра в прозрачные и светостойкие комплексные соединения. После процесса стабилизации, как правило, исключается окончательная водная промывка фотографического материала.

Химия процесса фиксирования. Известно, что в воде твердый галогенид серебра эмульсионных микрокристаллов находится в равновесии с растворенной частью, так как ионы серебра в сольватированной форме уходят из кристаллической решетки в раствор:

$$AgHal_{тверд} \leftrightarrows AgHal_{раств} \leftrightarrows Ag^+ + Hal^-.$$

Если мы будем резко понижать концентрацию ионов серебра в растворе за счет образования комплексных ионов с высоким значением константы устойчивости, то равновесие этой реакции будет нарушаться и смещаться вправо, что приведет к дальнейшему повышению скорости растворения микрокристаллов галогенида серебра.

При фиксировании тиосульфатом натрия, как считают многие ученые, ион тиосульфата диффундирует к поверхности микрокристалла галогенида серебра и, адсорбируясь на нем, образует на начальной стадии процесса соединение $Ag_2S_2O_3$, довольно труднорастворимое. В дальнейшем во время реакции фиксирования при избытке тиосульфата натрия образуются отрицательно заряженные комплексные ионы $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$, которые за счет сил электростатического отталкивания легко покидают поверхность микрокристалла. При этом из кристаллической решетки микрокристалла высвобождаются и диффундируют в фиксирующий раствор ионы брома, концентрация которых будет пропорциональна количеству растворенного тиосульфатом галогенида серебра.

Процесс фиксирования бромистого серебра тиосульфатом натрия протекает по следующей схеме:

$$2Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag_2S_2O_3$$

$$Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 \leftrightarrows 2Na[Ag(S_2O_3)];$$

$$Na[Ag(S_2O_3)] + Na_2S_2O_3 \leftrightarrows Na_3[Ag(S_2O_3)_2].$$

В процессе фиксирования происходит образование бесцветного комплексного соединения и полное исчезновение молочного помутнения эмульсионного слоя, обусловленного наличием галогенида серебра. В фотографической практике часто применяют термин *«время осветления эмульсионного слоя»*, под которым понимают промежуток времени от начала погружения фотографического материала в фиксирующий раствор до полного исчезновения молочного помутнения слоя на неэкспонированных его участках. За время полного осветления эмульсионного слоя происходит образование растворимой комплексной соли серебра и тиосульфата. Продолжительность процесса фиксирования определяется сроком хранения изображения. Так, при обычном хранении продолжительность фиксирования негативных фотоматериалов должна быть в 2 и более раз больше времени осветления ($t_{фикс} \geq 2t_{осв}$), при архивном — $t_{фикс} \geq 3t_{осв}$. При недостаточной продолжительности процесса фиксирования образуются комплексные соединения, трудноудаляемые водой при окончательной промывке. За-

тем в процессе хранения они разлагаются и вызывают порчу изображения:

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S + H_2SO_4.$$

Серебряное изображение приобретает в этом случае грязно-коричневую окраску, причем существенно понижается его оптическая плотность за счет образования сульфида серебра.

Скорость фиксирования. Процесс фиксирования эмульсионного слоя фотоматериала можно описать уравнением

$$x = a(1 - Kt),$$

где

x — количество галогенида серебра, оставшегося нерастворенным в эмульсионном слое в момент времени t;

a — общее количество галогенида серебра в эмульсионном слое;

K — константа скорости реакции.

Константа скорости реакции фиксирования зависит от природы галогенида серебра:

$$K_{AgCl} > K_{AgBr} > K_{AgI}.$$

Фотографические материалы, эмульсионный слой которых изготовлен из хлористого серебра, фиксируются очень быстро, слои, содержащие йодистое серебро или примеси йодистого серебра в растворе тиосульфата натрия, фиксируются гораздо медленнее. Это связано с тем, что количество растворенного галогенида серебра определяется его произведением растворимости. Чем меньше произведение растворимости галогенида серебра, тем меньшая концентрация ионов серебра отвечает допустимой концентрации ионов серебра в растворе. Произведение растворимости йодистого серебра ($ПР_{AgI} = 10^{-16}$) значительно меньше $ПР_{AgBr} = 5{,}3 \cdot 10^{-13}$ и $ПР_{AgCl} = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$, поэтому йодистое серебро существенно хуже растворяется в растворе тиосульфата натрия. Для более быстрого и полного его растворения необходимо применить комнлексообразователь, константа диссоциации серебряного комплексного иона которого должна быть гораздо меньше произведения растворимости йодистого серебра. Увеличение концентрации комплексообразователя

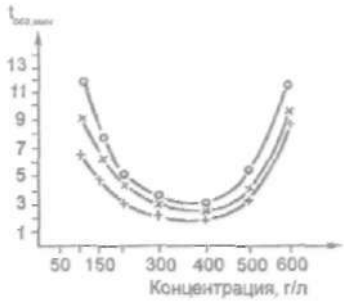


Рис. 4.9
Влияние концентрации тиосульфата натрия на продолжительность осветления эмульсионного слоя негативной фотопленки при различной температуре раствора

в фиксирующем растворе приводит и к ускорению процесса фиксирования за счет понижения концентрации свободных ионов серебра в растворе, так как в этих условиях образуются комплексные соединения, серебряный комплексный ион которых очень плохо диссоциирован.

Существенное влияние на продолжительность процесса фиксирования оказывает размер микрокристаллов галогенида серебра в эмульсионном слое фотоматериала. При одинаковой толщине слоя крупнозернистые эмульсионные слои фиксируются гораздо дольше, чем мелкозернистые. Это объясняется тем, что при одинаковой поверхностной концентрации серебра мелкие микрокристаллы имеют большую общую поверхность, что способствует значительно большей адсорбции ионов тиосульфата на кристалле и приводит в конечном счете к более быстрому протеканию реакций комплексообразования. Различия в продолжительности осветления эмульсионных слоев, содержащих неодинаковые по степени дисперсности микрокристаллы галогенида серебра, становятся более ощутимыми при низких концентрациях тиосульфата натрия.

Как и большинство химических реакций, процесс фиксирования ускоряется с увеличением концентрации тиосульфата натрия и температуры раствора (рис. 4.9). Максимальная скорость процесса наблюдается при концентрациях 200-400 г/л. Применение высококонцентрированных фиксирующих растворов на основе тиосульфата натрия (500-800 г/л) приводит обычно к замедлению процесса фиксирования, так как высокая солевая концентрация обусловливает существенное уменьшение набухания желатина эмульсионного слоя из-за его дегидратации тиосульфатом, молекулы которого в растворе довольно сильно гидратированы (окружены молекулами воды за счет водородных связей).

Особое внимание при проведении процесса фиксирования необходимо уделять поддержанию на высоком уровне концентрации тиосульфата натрия, так как в истощенном фиксирующем растворе не исключено образование комплексного соединения $[Ag_3(S_20_3)_2]^{1-}$, которое практически нерастворимо и не вымывается из фотографического слоя. При воздействии света, температуры и влаги в процессе хранения фотоматериалов происходит его разложение, что и приводит к ухудшению качества изображения (коричневые пятна и т. д.). Поэтому часто в практике фотографии для фиксирования используют две фиксирующие ванны, причем последняя ванна должна быть свежей и иметь довольно высокую концентрацию тиосульфата. В этих условиях как правило образуется легкорастворимый серебряно-тиосульфатный комплекс, который еще в процессе фиксирования полностью диффундирует из фотографического слоя в фиксирующий раствор. Поэтому при окончательной промывке в этом случае из слоя необходимо удалить только ионы тиосульфата. Если же комплексные соединения в процессе фиксирования не продиффундировали из фотографического слоя в фиксирующий раствор, то при окончательной промывке водой в первую очередь будут удаляться из слоя ионы тиосульфата, как более подвижные. Понижение концентрации тиосульфата в слое в процессе промывания при наличии серебряно-тиосульфатных комплексов приведет к смещению равновесия обратимых реакций фиксирования в сторону образования труднорастворимых соединений серебра и тиосульфата, таких как $Ag_2S_20_3$, которые практически не вымываются из слоя.

На скорость процесса фиксирования оказывают существенное влияние различные катионы, имеющие неодинаковую степень гидратации. Известно, что катионы NH_4^+, Na^+ влияют не только на продолжительность фиксирования (рис. 4.10), но и

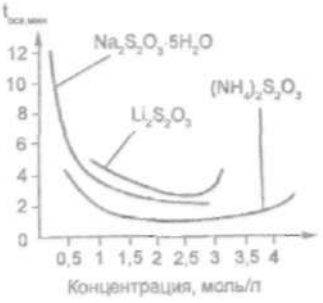


Рис. 4.10
Влияние концентрации различных катионов на продолжительность осветления эмульсионного слоя

на скорость проникновения ионов $S_2O_3^{2-}$ через желатиновые слои. Это обусловлено тем, что катионы NH_4^+, Na^- вызывают различное набухание желатина. Бо́льшая степень гидратации катионов Na^+ по сравнению с NH_4^+ приводит к меньшему набуханию желатинового слоя и замедлению диффузии комплексообразователя.

Увеличение скорости осветления эмульсионных слоев тиосульфатом находится в прямой зависимости от коэффициента диффузии иона тиосульфата, величина которого определяется степенью гидратации катиона. Возможной причиной увеличения скорости фиксирования и проникновения в случае тиосульфата аммония может быть меньшая степень гидратации катиона NH^+_4 по сравнению с катионом Na^+.

В последнее время в технологии обработки фотоматериалов предпочтение отдается фиксирующим растворам с тиосульфатом аммония. С их помощью удается существенно сократить продолжительность процесса фиксирования при обработке цветных кинофотоматериалов и фотобумаг. Так как тиосульфат аммония в твердом виде менее устойчив, чем тиосульфат натрия, в практике фотографии его применяют в виде 58% -го раствора.

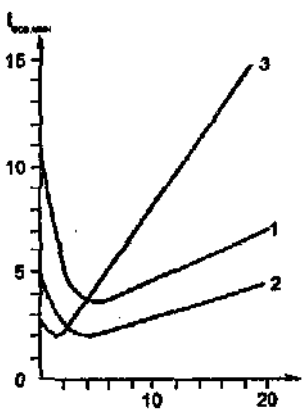


Рис. 4.11
Влияние концентрации NH_4Cl на продолжительность осветления эмульсионного слоя при концентрации $Na_2S_2O_3$
1 — 100 г/л, 2 — 200 г/л; 3 — 400 г/л

Все же чаще всего в качестве комплексообразователя используют тиосульфат натрия, который гораздо дешевле, чем тиосульфат аммония, а для сокращения продолжительности Фиксирования в фиксаж добавляют хлористый аммоний в концентрации 30-50 г/л (рис. 4.11). Такие фиксирующие растворы называют быстрыми. При этом наибольший эффект ускорения процесса фиксирования наблюдается при концентрации тиосульфата натрия - 200 г/л. При машинной обработке кинофотоматериалов лучше все же применять тиосульфат аммония, так как хлористый ам-

моний оказывает вредное воздействие на детали лентопротяжного тракта проявочной машины.

При повышении температуры фиксирующего раствора продолжительность процесса фиксирования эмульсионных слоев сокращается, причем величина эффекта существенно зависит от концентрации тиосульфата натрия (см, рис. 4.9).

Перемешивание фиксирующего раствора также оказывает влияние на скорость фиксирования, так как кинетика процесса близка к диффузионной. За счет ускорения диффузии тиосульфата в эмульсионный слой время осветления его сокращается до 50%, причем достигаемый эффект ускорения наиболее значителен при использовании разбавленных фиксирующих растворов и тонкослойных эмульсионных слоев. Для концентрированных растворов тиосульфата натрия и фотоматериалов с большой толщиной эмульсионного слоя перемешивание раствора не так сильно влияет на скорость процесса. Особое внимание перемешиванию растворов необходимо уделять при фиксировании фотобумаг, это позволит избавиться от многих дефектов.

Предел использования фиксирующих растворов определяется не только концентрацией тиосульфата натрия, но и содержанием серебряно-тиосульфатных комплексов и ионов галогенов (I^-, Br^-, Cl^-), которые накапливаются в процессе фиксирования и существенно замедляют его.

Процесс фиксирования замедляют, кроме того, и проявляющие вещества, например гидрохинон, который при непродолжительной промежуточной промывке заносится с проявителем в фиксирующий раствор. Тормозящий эффект фиксирования наблюдается и в присутствии эмульсионных стабилизаторов и антивуалентов (1-фенил-5-меркаптотетразола, бензотриазола), которые вымываются из слоя или заносятся проявителем. Это обстоятельство необходимо учитывать при фиксировании фотобумаг. Наибольший эффект тормозящего действия и неполного фиксирования указанные вещества оказывают в кислой среде (при pH кислых фиксирующих растворов). Фиксирование в двух ваннах со свежим фиксирующим раствором на заключительной стадии позволяет полностью избавиться от всех дефектов.

Фиксирующие растворы. В черно-белой фотографии применяются различные фиксирующие растворы: нейтральные, кислые, дубящие и быстрые.

Нейтральный фиксирующий раствор содержит обычно только тиосульфат натрия в концентрации 200-300 г/л. Такие фиксирующие растворы применяются в основном для фиксирования черно-белых негативных фотоматериалов и в цветной фотографии. При использовании этих растворов на фотоматериале может возникнуть дихроическая вуаль и пятна за счет восстановления серебряно-тиосульфатных комплексов проявителем, занесенным в фиксаж набухшим эмульсионным слоем фотоматериала.

Как правило, в черно-белой фотографии, особенно при фиксировании фотобумаг, применяют *кислые фиксирующие растворы,* содержащие кроме тиосульфата натрия и некоторое количество слабой кислоты (уксусной, лимонной, борной и т. д.) или кислых солей (бисульфита натрия, метабисульфита калия), которые не разрушают тиосульфат натрия.

В кислом фиксирующем растворе происходит нейтрализация избытка проявителя в эмульсионном слое фотоматериала, что приводит к резкому понижению pH (ниже порогового значения) и прекращению процесса проявления. Кроме того, при низком значении pH (4-5,5) в фиксаж можно ввести дополнительно вещества — дубители (алюмокалиевые и хромовые квасцы), которые способствуют улучшению физико-механических свойств желатина. Такие фиксирующие растворы называются *дубящими.*

Чаще всего в фотографической практике вместо дорогостоящих слабых кислот применяют сильные кислоты, например серную кислоту, которая гораздо дешевле. При этом в раствор вместе с кислотой обязательно вводят сульфит натрия, в противном случае подкисление фиксирующего раствора до pH 3,5 в отсутствие сульфита натрия приведет к разложению тиосульфата и порче фиксирующего раствора:

$$Na_2S_2O_3 \xrightarrow{H_2SO_4} Na_2SO_3 + S\downarrow:$$

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \leftrightarrows HSO_3^- + S\downarrow;$$

$$HSO_3^- + H^+ \leftrightarrows H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O.$$

В присутствии сульфита натрия в кислом фиксаже с серной кислотой образуются в избытке ионы HSO_3^-, что резко сдвигает вторую реакцию влево и предотвращает разложение тиосульфата и выпадение серы:

$$Na_2SO_3 \leftrightarrows 2Na^+ + SO_3^{2-};$$
$$SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^-.$$

Такие кислые соли, как бисульфит натрия ($NaHS0_3$), метабисульфит калия ($K_2S_20_5$), обеспечивая хорошую кислотно-основную буферность фиксирующего раствора, также поддерживают на высоком уровне концентрацию HSO_3^- в фиксаже и тем самым предотвращают разложение тиосульфата:

$$NaHSO_3 \leftrightarrows Na^+ + HSO_3^-;$$
$$K_2S_2O_5 + H_2O \leftrightarrows 2KHSO_3 \leftrightarrows 2K^+ + 2HSO_3^-.$$

При обработке в кислых фиксирующих растворах, обогащенных кислородом, наблюдается уменьшение оптической плотности серебряного изображения, причем оно будет тем сильнее, чем больше продолжительность пребывания фотоматериала в фиксаже и выше дисперсность металлического серебра в изображении (фотобумаги). По этой причине при физическом проявлении с предварительным фиксированием применяют только нейтральные или щелочные фиксирующие растворы, так как в кислом фиксаже скрытое изображение, состоящее из высокодисперсного серебра, полностью исчезает.

4.6. Процесс промывания

После фиксирования следует процесс окончательного промывания фотоматериала водой, в результате которого из фотографического слоя полностью удаляется избыток ионов тиосульфата и часть комплексных соединений серебра, не перешедших в фиксирующий раствор. При недостаточной промывке слоя в процессе хранения черно-белых фотоматериалов при высокой влажности и температуре может наблюдаться разложение указанных солей, которое приведет к образованию пятен и постепенному пожелтению

изображения за счет образования Ag_2S, особенно на участках малых плотностей. При недостаточной промывке цветных фотоматериалов наблюдается обесцвечивание красителей, чаще всего голубого. Как правило, окончательную промывку проводят в проточной воде, используя при этом различные способы (душевая промывка, промывка противотоком и т. д.). Когда отсутствует проточная вода, ограничиваются стационарной ванной, при этом воду в баке, где находится промываемый фотоматериал, меняют многократно (обычно через 5 мин).

Набухание фотографического слоя в процессе химико-фотографической обработки изменяется при переносе фотоматериала из одной обрабатывающей ванны в другую (рис. 4.12), наибольшей величины оно достигает при промежуточных промывках.

Удаление избытка тиосульфата из фотографического слоя в начале процесса промывания водой определяется диффузионной кинетикой; в дальнейшем, на второй стадии промывания, тиосульфат, адсорбированный желатином эмульсионного слоя, вступает в обмен с анионами раствора и удаляется из фотографического слоя.

Скорость вымывания из фотографического слоя избытка ионов тиосульфата и серебряно-тиосульфатных комплексов зависит от состава фиксирующего раствора и степени его истощения, от pH и температуры промывной воды, наличия в ней солей, а также от оптической плотности изображения на фотоматериале.

Состав фиксирующего раствора и условия проведения процесса в значительной степени определяют полноту удаления из слоя избытка тиосульфата и комплексных соединений. Так, при применении дубящих фиксирующих рас-

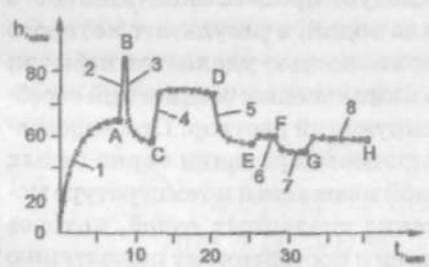


Рис. 4.12
Изменение набухания фотографического слоя цветной фотопленки:
1 — цветное проявление;
2, 4, 6, 8 — промывание;
3 — стоп-ванна;
5 — отбеливание;
7 — фиксирование

творов с хромовыми или алюмокалиевыми квасцами ион тиосульфата при промывке удаляется из слоя гораздо медленнее, чем при использовании обычного кислого фиксирующего раствора без дубящих веществ. Фиксирование проявленного фотоматериала в нейтральном фиксирующем растворе способствует более быстрому промыванию, но может произойти замедление процесса удаления иона тиосульфата за счет большего набухания желатина эмульсионного слоя при данном значении pH.

Большое влияние на скорость удаления тиосульфата из фотографического слоя оказывает pH фиксирующего раствора и промывной воды. При значениях pH ниже изоэлектрической точки желатина процесс промывания значительно замедляется, так как желатин, заряженный положительно, хорошо удерживает отрицательно заряженные ионы тиосульфата и серебряно-тиосульфатных комплексов. При pH выше изоэлектрической точки желатин меняет свой заряд и заряжается отрицательно, что обусловливает более быстрое удаление из фотографического слоя отрицательно заряженных ионов тиосульфата и комплексов за счет сил электростатического отталкивания.

Практика показала, что при значении pH фиксирующего раствора, равном 4,9–5,2 и близком к изоэлектрической точке желатина, происходит более быстрое удаление компонентов фиксирующего раствора из слоя в процессе окончательной промывки. Особое внимание нужно уделять и значению pH промывной воды, особенно при промывке фотографических отпечатков, так как баритованная бумажная подложка хорошо удерживает $S_2O_3^{2-}$ и $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Для ускорения промывки фотографических отпечатков ряд фотографических фирм рекомендует после кислого фиксирующего раствора перед окончательной промывкой применить сульфитную ванну (2%-й раствор, pH = 7) в течение 2–3 мин. В процессе этой операции желатин изменяет свой заряд с положительного на отрицательный, что в конечном счете приводит к уменьшению электростатического притяжения ионов $S_2O_3^{2-}$ и $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ и более быстрому удалению их из фотографического слоя и с фотоподложки. Использование сульфитной ванны позволяет сократить продолжительность окончательного промывания фотобумаг на 70–80% по

Таблица 4.5

Допустимые концентрации тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в фотографическом слое, мг/см²

Вид фотопродукции	Вид хранения	
	Долговременное	Архивное
Черно-белый любительский негатив	0,023–0,039	0,008
Рентгеновский негатив	0,023–0,039	0,008
Черно-белый кинонегатив	0,03	0,0008
кинопозитив	0,006	0,0015
Дубль-позитив	0,003	0,0008
Микрофильм	0,003	0,0007
Цветной позитив	0,003	—
негатив	—	0,0007
Черно-белый фотоотпечаток на тонкой подложке	0,015–0,02	0,0
То же на картонной подложке	0,03–0,039	0,0

сравнению с промыванием по обычной схеме. Необходимо помнить, что у цветных фотоматериалов при pH слоя более 7 наблюдается уменьшение стабильности красителей, поэтому за промыванием в данном случае должна следовать стабилизирующая ванна (pH = 5-6). Промывание фотоотпечатков на плотной картонной подложке из-за того, что она поглощает почти вдвое больше компонентов фиксирующего раствора, чем тонкая фотоподложка, будет более продолжительным (~ 30-45 мин).

С ростом температуры промывной воды продолжительность процесса промывания обычно существенно сокращается. Однако нужно помнить и о том, что при увеличении температуры промывной воды происходит увеличение набухания желатина эмульсионного слоя и это может привести к замедлению процесса. Для современных высокозадубленных тонкослойных фотоматериалов можно использовать промывную воду высокой температуры (27-38°С), при этом существенно сокращается продолжительность как окончательной, так и промежуточных промывок, которые проводятся для частичного удаления *из* эмульсионного слоя из-

бытков компонентов соответствующих обрабатывающих растворов.

Продолжительность окончательной промывки определяется максимально допустимой концентрацией тиосульфата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в фотографическом слое. Допустимые концентрации остаточного тиосульфата в фотографическом слое различной фотопродукции, предназначенной для долговременного (~ 20 лет) и архивного (~ 80 лет) хранения, представлены в табл. 4.5.

Как видно из таблицы, на фотоотпечатках при архивном хранении не должно быть остаточного тиосульфата, причем чем меньше размер исходного микрокристалла галогенида серебра в эмульсионном слое фотоматериала, тем меньше должна быть допустимая остаточная концентрация тиосульфата. Это обусловлено тем, что изображение, состоящее из высокодисперсного металлического серебра, разрушается (выцветает) быстрее, чем изображение из крупных серебряных частиц. При этом чем больше оптическая плотность изображения, тем больше адсорбция тиосульфата и комплексов на серебре и больше эффект выцветания.

Порой практически невозможно полностью удалить ионы тиосульфата с фотоподложки баритованных фотобумаг, поэтому для понижения концентрации тиосульфата применяют специальные разрушители. Наиболее эффективным средством в настоящее время считается разбавленный раствор смеси перекиси водорода и аммиака, в *который* помещают фотоотпечатки после окончательной промывки на 4-5 мин, а затем перед сушкой их еще раз промывают в проточной воде 5-6 мин.

4.7. Процессы усиления и ослабления. Вирирование фотографических отпечатков

Несмотря на то что современные негативные черно-белые фотоматериалы обладают большим запасом экспозиций, фотолюбителей все же порой подстерегают неудачи. Ошибки можно как-то исправить, применяя вторичную химико-фотографическую обработку (усиление, ослабление).

Усиление применяется в основном на негативной стадии фотографического процесса, когда необходимо повысить плотность и контраст недоэкспонированных или недопроявленных негативов за счет отложения на серебряном изображении нерастворимых и непрозрачных или окрашенных соединений.

В фотографической практике широкое распространение получили следующие способы усиления:

а) наложение на серебряное изображение дополнительного количества металла (ртути, свинца, меди) с большим коэффициентом непрозрачности;

б) перевод серебра негативного изображения в окрашенные соединения серебра или других металлов с высоким поглощением в синей и ультрафиолетовой областях спектра (сульфидный или урановый усилители);

в) повышение плотности негатива за счет применения последующего физического проявления (источником дополнительного серебра, которое отлагается на изображении, служит $AgN0_3$, добавляемый в проявитель в высокой концентрации);

г) образование красителей в процессе цветного проявления с цветными компонентами;

д) адсорбция на серебре красителей или окрашивание фотографического слоя окисленной формой проявленного вещества (пирогаллол).

При усилении негативного изображения ртутью вначале проводят отбеливание в растворе хлорной ртути (сулемы) и бромистого калия:

$$Ag + HgCl_2 + 2KBr \rightarrow HgBr + AgBr + 2KCl.$$

Далее следует чернение (превращение HgBr и AgBr в черные соединения) в растворе сульфита натрия или в отработанном проявляющем растворе (Red):

$$2HgBr + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2Hg + Na_2SO_4 + 2HBr;$$
$$HgBr + AgBr + Red + H_2O \rightarrow Ag \cdot Hg + Ox + 2HBr.$$

Когда отбеленное сулемой изображение обрабатывается на свету в проявляющем растворе, почернение на негативе складывается из восстановленного металлического сереб-

ра и ртути в эквивалентном количестве. Общая плотность увеличивается, причем серебряно-ртутное изображение может подвергнуться дальнейшему образованию амальгамы серебра ($AgHg_3$, $AgHg_7$ и т. д.). Чернение сульфидом натрия или аммиаком менее эффективно, так как бромистое серебро в этих растворах не восстанавливается.

В случае сульфидного усилителя, широко применяемого в практике фотографии, после отбеливания красной кровяной солью (феррицианидом калия) чернение проводят в растворе сульфида натрия:

$$Ag + K_3[Fe(CN)_6] + KBr \rightarrow AgBr + K_4[Fe(CN)_6];$$
$$2AgBr + Na_2S \rightarrow Ag_2S + 2NaBr.$$

Образовавшийся сульфид серебра благодаря своей желто-коричневой окраске увеличивает поглощение синих лучей, что приводит к увеличению эффективной оптической плотности и повышению контраста негатива.

В последние годы большой интерес вызывают процессы усиления негативного изображения, основанные на каталитическом образовании красителя на серебряном изображении, полученном в процессе обычной химико-фотографической обработки и выступающем в роли катализатора при образовании красителя:

$$\text{Цветная компонента} + \text{ЦПВ} \xrightarrow{Ag,\ Ox} \text{Краситель}$$

Практический интерес в фотографии представляет *пропорциональное усиление* (рис. 4.13, а), позволяющее увеличить величину оптической плотности и контраст негатива. Для усиления штриховых негативов применяют *суперпропорциональное усиление* (рис. 4.13, *б),* при этом наблюдается чрезмерное увеличение максимальной плотности и контраста. *Субпропорциональное усиление* применяется

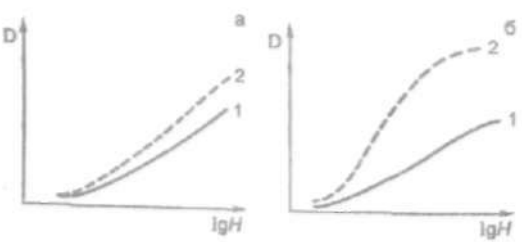


Рис. 4.13 Характеристические кривые фотоматериала до (1) и после (2) усиления: *а* — пропорционального; *б* — суперпропорционального

в исключительных случаях, в основном когда необходимо увеличить минимальные плотности на негативе без существенного изменения контраста.

Фотографический негатив (он должен быть хорошо отфиксированным и промытым) перед усилением предварительно размачивают в воде в течение 5-10 мин. Если негатив имеет большую плотность вуали, ее удаляют путем отбеливания в разбавленном отбеливающем растворе, в противном случае в процессе усиления минимальная плотность может увеличиться. В процессе усиления изображения не должны ухудшиться структурно-резкостные характеристики и сохраняемость изображения. Обрабатывающие растворы должны иметь хорошую сохраняемость, высокую стабильность и воспроизводимость результатов, содержать легкодоступные и нетоксичные соединения.

Для исправления переэкспонированного или перепроявленного негатива применяют фотографическое *ослабление,* которое позволяет уменьшить оптические плотности и контраст негатива. Различают четыре вида ослабления: пропорциональное, сверхпропорциональное, субпропорциональное и субтрактивное.

В случае *пропорционального ослабления* (рис. 4.14, *а)* происходит пропорциональное уменьшение всех оптических плотностей, поэтому его применяют для уменьшения плотностей и контраста на перепроявленном негативе.

Сверхпропорциональное ослабление приводит к чрезмерному уменьшению не только максимальных оптических плотностей, но и физического контраста, в то время как средние и малые оптические плотности практически не изменяются (рис. 4.14, *б).* Данный вид ослабления применяют, когда необходимо исправить ошибки освещения объекта при съемке (например, большую плотность почернения лица при съемке с лампой-вспышкой).

Субтрактивное ослабление применяют для уменьшения оптических плотностей на переэкспонированном негативе на одинаковую величину без изменения контраста (рис. 4.14, *г)* или для понижения плотности вуали, в том числе и фрикционной

К наиболее распространенным ослабителям, нашедшим признание у фотолюбителей, относятся персульфат-

ный и фармеровский. Как правило, степень ослабления контролируется визуально. Ослабители бывают однорастворные и двухрастворные.

Персульфатный ослабитель предусматривает применение персульфата аммония, который окисляет металлическое серебро в кислой среде, обеспечивая при этом сверхпропорциональное ослабление:

$$2Ag + (NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + Ag_2SO_4.$$

В качестве окислителя металлического серебра в ослабителе Фармера применяют феррицианид калия:

$$4Ag + 4K_3[Fe(CH)_6] \rightarrow Ag_4[Fe(CN)_6] + 3K_4[Fe(CN)_6].$$

После отбеливания и промывания негатив фиксируют в растворе тиосульфата натрия. Характер ослабления ослабителем Фармера близок к пропорциональному, но при некоторых обстоятельствах, например при отбеливании в присутствии бромида калия, отбеливание носит субтрактивный характер.

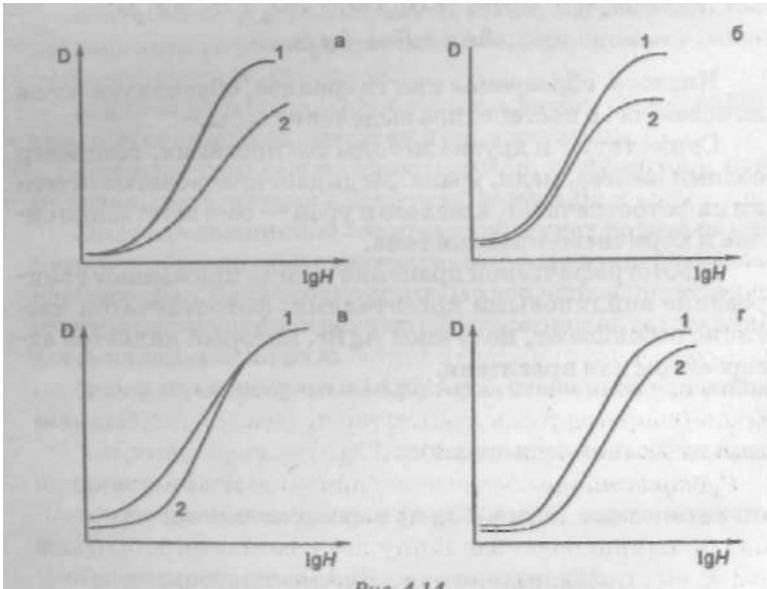


Рис. 4.14
Характеристические кривые фотоматериала до (1) и после (2) ослабления:
а — пропорционального; *б* — сверхпропорционального; *в* — субпропорционального; *г* — субтрактивного

Вирирование, или тонирование, применяют на позитивной стадии фотографического процесса. Суть его заключается в окрашивании изображения на фотоотпечатке для достижения определенного художественного эффекта. Самый распространенный способ — тонирование серой в коричневый тон. Данный вид тонирования можно осуществить несколькими методами:

а) сульфидами с предварительным отбеливанием:

$$Ag + K_3[Fe(CN)_6] + KBr \rightarrow AgBr + K_4[Fe(CN)_6];$$
$$2AgBr + Na_2S \rightarrow Ag_2S + 2NaBr;$$

б) полисульфидами (Me_mS_n):

$$pAg + Me_m \rightarrow \frac{p}{2} Ag_2S;$$

в) тиосульфатом натрия с квасцами при повышении температуры раствора:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4;$$
$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + H_2O;$$
$$2Ag + S \rightarrow Ag_2S.$$

Кислота, образуемая при гидролизе, обусловливает не мгновенное, а постепенное выделение серы.

Существуют и другие методы тонирования, например солями железа, меди, урана. Медь дает красноватые оттенки на фотоотпечатке, а железо и уран — соответственно синие и коричнево-красные тона.

В фотографической практике иногда применяют тонирование анилиновыми красителями; фотоотпечаток частично отбеливают, получают AgBr, который является адсорбентом для красителя.

5. ПОЗИТИВНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ФОТОМАТЕРИАЛЫ

5.1. Черно-белые фотобумаги, их классификация и подбор к негативу

Все фотобумаги общего назначения, выпускаемые промышленностью, классифицируют по следующим признакам:

составу твердой фазы (природе галогенида серебра) эмульсионного слоя ($AgCl$, $AgBr$, AgI, $AgBr/AgI$, $AgCl/AgBr$);

плотности фотоподложки (тонкая, нормальная, картонная), характеру ее поверхности (гладкая, тисненая) и цвету (белая, розовая, кремовая);

характеру поверхности эмульсионного слоя (глянцевая, особоглянцевая, матовая и полуматовая);

степени контрастности (мягкая, полумягкая, нормальная, контрастная и особоконтрастная).

Природа галогенида серебра определяет не только светочувствительность фотобумаги, но и оттенок серебряного изображения на фотоотпечатке. По возрастанию светочувствительности отечественные фотобумаги можно расположить в следующий ряд:

йодохлоросеребряные ($AgI/AgCl$, оттенок изображения зеленый);

хлоросеребряные ($AgCl$, от черно-коричневого до красно-оранжевого);

хлоробромосеребряные ($AgCl/AgBr$, черно-коричневый);

бромосеребряные ($AgBr$, тепло-черный);

йодобромосеребряные ($AgBr/AgI$, нейтрально-черный).

Фотоподложки по плотности делят на тонкие (90–100 г/м^2); нормальные (135 г/м^2) и картонные (235 г/м^2).

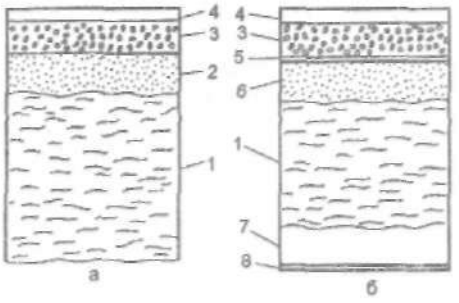


Рис. 5.1
Строение черно-белых фотобумаг с баритовым слоем (а) и с полиэтиленовым покрытием (б):
1 — фотоподложка — основа; *2* — баритовый слой; *3* — эмульсионный слой; *4* — защитный слой; *5* — подслой; *6* — полиэтиленовый слой с TiO_2; *7* — прозрачный полиэтиленовый слой; *8* — антистатический слой

Особоглянцевые фотобумаги отличаются от глянцевых наличием тонкого защитного желатиновогослоя (1-1,5 мкм), который наносится поверх эмульсионного слоя (рис. 5.1). Для создания матовой поверхности эмульсионного слоя на фотобумагах в эмульсию перед поливом вводятся специальные вещества, например крахмал. Тиснение на фотоподложку наносится перед поливом эмульсии с помощью «сатин»-каландров.

Наибольшее значение для характеристики фотобумаги имеет *степень контрастности* (рис. 5.2). Контрастность фотобумаг оценивается *средним градиентом характеристической кривой g,* так как при печати с негатива на фотобумагу используется почти вся характеристическая кривая (рис. 5.3):

$$\bar{g} = \frac{\Delta D_g}{l_g}$$

где ΔD_g — полезный интервал оптических плотностей; l_g — полезный интервал экспозиций.

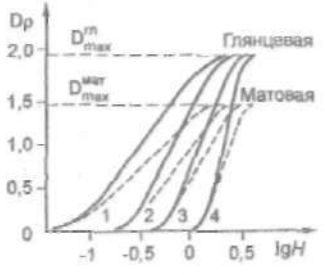


Рис. 5.2
Характеристические кривые черно-белых глянцевых и матовых фотобумаг различной степени контрастности:
1 — мягкая; *2* — полумягкая; *3* — нормальная; *4* — контрастная

На характеристической кривой фотобумаги точки *T* и *S* (см. рис. 5.3) соответствуют нижнему (g'_{min}) и верхнему (g''_{min}) минимальным полезным градиентам. Положение этих точек определяется контрастной чувствительностью человеческого глаза. В светлых местах отпечатка (начальный

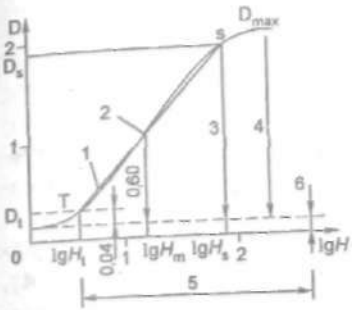


Рис. 5.3
К определению среднего градиента, полезного интервала экспозиций и светочувствительности черно-белой фотобумаги:
1 — прямая TS, точки S и T соответствуют наибольшей и наименьшей экспозиции, которые получила фотобумага через обычный негатив; *2* — критерий светочувствительности; *3* — оптическая плотность, составляющая 0,9 чистой максимальной плотности; *4* — чистая максимальная плотность ($D_{max}-D_0-D_{шум}$); *5* — интервал экспозиций ($\Delta lgH = lgH_s-lgH_t$); *6* — минимальная оптическая плотность ($D_{min} = D_{шум} + D_0$)

участок кривой) глаз различает оптические плотности величиной 0,02, а в тенях (конечный участок кривой) — плотности величиной 0,1. По этой причине в точке S на характеристической кривой, соответствующей g''_{min}, оптическая плотность будет на 0,1 меньше, чем D_{max}: $D_S = D_{max} - 0,1$, а оптическая плотность в точке T будет равна 0,04, с учетом точности измерения денситометром.

Полезный интервал оптических плотностей в этом случае $\Delta D_g = D_{max} - 0,1 - 0,04$. Пренебрегая очень малой величиной 0,04, не имеющей большого значения в фотографической практике, можно записать

$$\Delta D_g = D_{max} - 0,1,$$

тогда

$$\bar{g} = \frac{\Delta D_g}{l_g}$$

Величина максимальной плотности D_{max} (измеряется в отраженном свете D_p) на черно-белых фотобумагах в значительной степени зависит от характера поверхности эмульсионного слоя и составляет для глянцевой фотобумаги 1,85–1,95, а для полуматовой и матовой фотобумаг 1,6 и 1,4 соответственно. Так как максимальная плотность для фотобумаг величина постоянная, определение среднего градиента практически сведется к безынструментальному методу нахождения полезного интервала экспозиции фотобумаги. Для этого на сенситограмме (рис. 5.4) находят номер самого темного поля N_1, визуально хорошо отличаемого от двух соседних полей, и номер самого светлого поля N_2, тогда

$$l_g = 0,1(N_2 - N_1).$$

Средний градиент фотобумаги

$$\bar{g} = \frac{D_{max} - 0,1}{0,1(N_1 - N_2)}$$

По *величине полезного интервала экспозиций* l_g определяется градационная группа изготовляемой фотобумаги (табл. 5.1).

В свое время С. С. Гилевым был разработан очень удобный специальный сенситометрический тест (см. рис. 5.4), который содержит три негатива различной степени контрастности. Негатив, обозначенный буквой Н, имеет $\Delta D = 1,2$, буквой К — 0,6, буквами ОК — 0,2. С их помощью можно определить, к какой градационной группе по степени контрастности относится испытуемая фотобумага. Кроме того, тест имеет 30-польный ступенчатый сенситометрический клин с постоянной клина 0,1, который позволяет получить сенситограмму на фотобумаге. Из сенситограммы без построения характеристической кривой, как уже отмечалось, определяют l_g и $\bar{g}$.

Светочувствительность фотобумаги S определяют по точке на характеристической кривой, соответствующей экспозиции (H_m), необходимой для достижения плотности, превышающей на 0,6 плотность вуали и подложки (рис. 5.3):

$$S = \frac{1000}{H_m}$$

Максимальное значение среднего градиента фотобумаги достигается при времени проявления 2 мин (рис. 5.5). Дальнейшее увеличение продолжительности проявления

Таблица 5.1

Классификация фотобумаг по l_g (ГОСТ 10752–79)

Полезный интервал экспозиций фотобумаги l_g	Степень контрастности фотобумаги (градационная группа)
≥ 1,4	Мягкая
1,2–1,3	Полумягкая
1,0–1,1	Нормальная
0,8–0,9	Контрастная
≤ 0,7	Особоконтрастная

приводит лишь к увеличению светочувствительности без изменения величины среднего градиента. Это обстоятельство позволяет исправить ошибки, которые имели место в процессе печати.

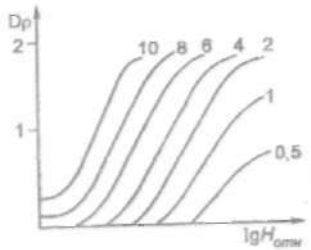


Рис. 5.5
Семейство характеристических кривых черно-белой фотобумаги. Цифры на кривых соответствуют продолжительности обработки фотобумаги в минутах

При подборе фотобумаги к негативу руководствуются обычно следующими требованиями к изображению на фотоотпечатке:

минимальные плотности (света объекта) должны быть абсолютно белыми, а не серыми;

тени объекта (темные участки) должны быть близки к максимальной плотности почернения на фотобумаге при хорошей проработке деталей объекта в светах и тенях;

вуаль на фотоотпечатке не допустима.

В процессе печати на фотобумагу модулятором экспозиции всегда является негатив, причем

$$\lg H_{поз} = \lg H_0 - D_{нег},$$

где

$H_{поз}$ — экспозиция на поверхности фотобумаги;
H_0 — экспозиция на поверхности негатива;
$D_{нег}$ — оптическая плотность соответствующего участка негатива.

Для получения фотоотпечатка хорошего качества необходимо, чтобы интервал плотностей негатива $\Delta D_{нег} = D^{нег}_{max} - D^{нег}_{min}$ и интервал экспозиций на фотобумаге, обусловленный этим интервалом плотностей (контрастом негатива), $\Delta \lg H_{поз} = \lg H^{поз}_{max} - \lg H^{поз}_{min} = \Delta D_{нег}$ соответствовали бы полезному интервалу экспозиций фотобумаги:

$$\Delta D_{нег} = \Delta \lg H_{поз} = l_g^{ф/б},$$

где

$\Delta D_{нег} = D_{max} - 0{,}1.$

Рассмотрим несколько примеров, которые часто встречаются на практике.

1. *Интервал плотностей негатива соответствует полезному интервалу экспозиций* (рис. 5.6). В этом случае

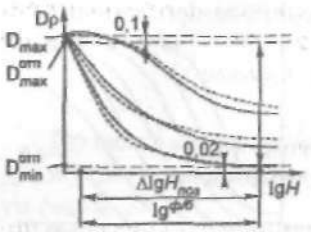


Рис. 5.6
Печать нормального по контрасту негатива на нормальную фотобумагу

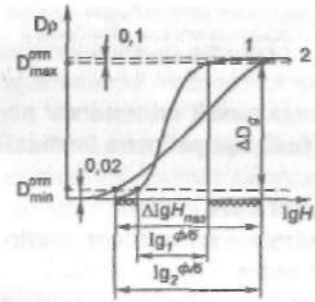


Рис. 5.7
Печать контрастного негатива на контрастную (1) и мягкую (2) фотобумагу. Потери деталей в тенях и светах показаны штриховкой

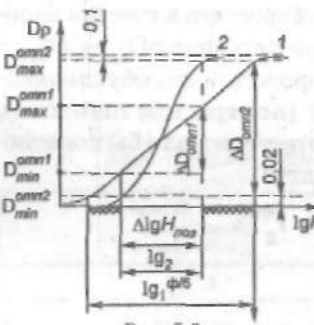


Рис. 5.8
Печать малоконтрастного негатива на мягкую (1) и контрастную (2) фотобумагу. Потери деталей в изображении показаны штриховкой

$\Delta D_{нег} = lgH_{поз} = l_g^{ф/б}$, а $\Delta D^{отп} = \Delta D_g = D_{max} - 0{,}1$, и мы получаем позитивное изображение на фотоотпечатке высокого качества без потери деталей в светах и тенях объекта.

2. *Интервал плотностей негатива больше, чем интервал полезных экспозиций фотобумаги* (рис. 5.7, *кривая 1*), т. е. $\Delta D_{нег} = \Delta lgH_{поз} > l_{g1}^{ф/б}$. Этот случай соответствует печати контрастного негатива на контрастную фотобумагу, при этом на фотоотпечатке наблюдаются потери деталей как в светах, так и в тенях объекта. Для получения хорошего изображения с данного негатива необходимо использовать более мягкую фотобумагу, с большим полезным интервалом экспозиций $l_{g2}^{ф/б}$. (рис. 5.7, *кривая 2*).

3. *Интервал плотностей негатива существенно меньше интервала полезных экспозиций фотобумаги*: $\Delta D_{нег} = \Delta lgH_{поз} < l_{g1}^{ф/б}$. Этот случай соответствует печати с малоконтрастного негатива на мягкую или полумягкую фотобумагу (рис. 5.8, *кривая 1*). Изображение на фотоотпечатке имеет малые значения интервала плотностей ($\Delta D_{нег} = \Delta lgH_{поз} < l_{g1}^{ф/б}$), при этом темные участки объекта могут оказаться серыми. Только печать на фотобумаге с меньшим полезным интервалом экспозиций, т. е. более

контрастной, позволит получить хороший фотоотпечаток, удовлетворяющий всем требованиям, предъявляемым к позитивному изображению (рис. 5.8, *кривая 2),*

5.2. Техника контактной и проекционной фотопечати

Конечная цель негативно-позитивного процесса — получение изображения, в котором распределение яркостей соответствует распределению яркостей в объекте. Печать с негативов осуществляется контактным и проекционным способами.

При контактной печати фотобумага приводится в тесный контакт с негативом эмульсионными слоями друг другу и экспонируется через негатив. При этом применяют копировальные приборы различных конструкций. На дне копировального прибора расположены лампы накаливания *2* (рис. 5.9); лампу актиничного освещения, расположенную в центре, можно перемещать вверх и вниз, что позволяет выравнивать в случае необходимости освещенность на негативе.

Современные копировальные приборы оснащены реле времени, с помощью которого устанавливается необходимая выдержка. Надувная резиновая подушка *7* на прижимной

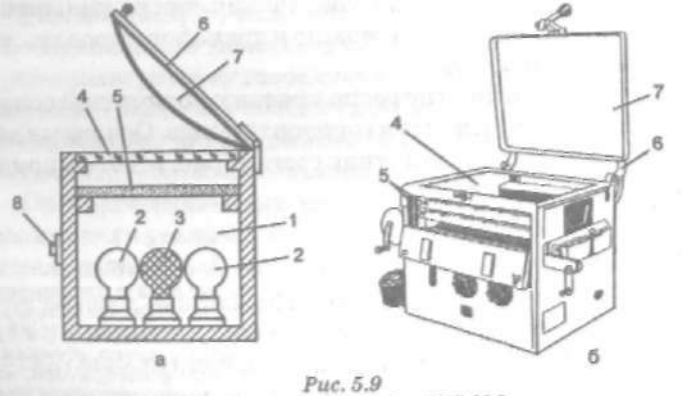


Рис. 5.9
Копировальный прибор КП-8М:
а — схема; *б* — внешний вид; *1* — световая камера; *2* — лампы накаливания; *3* — лампа неактиничного освещения; *4* — прозрачное стекло; *5* — матовое стекло; *6* — прижимная крышка; *7* — резиновая подушка; *8* — регулятор накала ламп

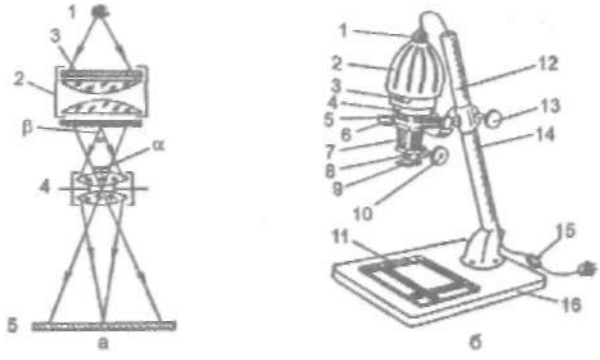


Рис. 5.10
Фотоувеличитель:
а — оптическая схема; *б* — общее устройство; *1* — цоколь лампы; *2* — осветитель; *3* — рамка для светофильтров; *4* — конденсор; *5* — негатив; *6* — рамка; *7* — раздвижной мех; *8* — объектив; *9* — красное стекло; *10* — наводка на резкость; *11* — кадрирующая рамка; *12* — вертикальная штанга; *13* — винт; *14* — указатель масштаба увеличения; *15* — выключатель; *16* — экран

крышке *6* обеспечивает хороший прижим негатива и фотобумаги в процессе печати. Масштаб изображения при контактной печати всегда равен единице.

В случае *проекционной, или оптической, печати* негативное изображение при помощи оптической системы (фотоувеличителя) проецируется на поверхность фотобумаги. При этом можно в широких пределах изменять масштаб изображения в сторону как увеличения, так и уменьшения. Кроме того, изображение можно и трансформировать, т. е. изменять его форму.

Фотоувеличители по расположению оптической оси разделяют на вертикальные и горизонтальные. Основные детали фотоувеличителя: источник света *1* (рис. 5.10, а), конден-

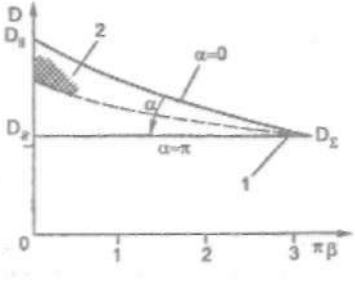


Рис. 5.11
Влияние угла α апертурного пучка, освещающего почернение, и апертурного угла β светового пучка, воспринимаемого фотобумагой, на величину эффективной оптической плотности в процессе печати. Заштрихованы области контактной (1) и проекционной (2) печати

сор *2,* матовое или молочное стекло 3, объектив *4,* экран 5 или *16* (рис. 5.10, б). Для освещения негатива в фотоувеличителях применяют направленный и рассеянный свет.

Наиболее распространен осветитель, дающий направленный пучок света с помощью конденсора, состоящего из двух плоско-выпуклых линз, расположенных выпуклыми сторонами внутрь. При этом диаметр линз конденсора должен быть не меньше диагонали негатива. Источник света располагают в такой точке оптической оси фотоувеличителя, чтобы изображение его нити помещалось во входном зрачке объектива, при этом обеспечивается равномерное освещение негатива. Несмотря на то что фотоувеличитель имеет самую экономичную осветительную систему, все же он обладает недостатком. Это выражается в увеличении контраста оптического изображения, что приводит к более резкому выявлению структуры негатива, а также дефектов (царапин, пятен, захватов пальцами) на нем. Для того чтобы уменьшить контраст изображения, на поверхность конденсора, обращенную к источнику света, помещают матовое стекло (иногда его крепят на лампе с помощью специальных приспособлений). Матовое стекло существенно меняет характер освещения, делает его более рассеянным; при этом контраст изображения снижается, а дефекты на негативе выявляются в меньшей степени.

Рассмотренного недостатка лишены так называемые бесконденсорные увеличители, в которых вместо конденсора используется матовое стекло. Оно делает изображение менее контрастным, поэтому при печати с одного и того же негатива приходится применять фотобумагу более контрастную, т. е. с меньшим полезным интервалом экспозиций.

При чрезмерном диафрагмировании объектива фотоувеличителя увеличивается контраст оптического изображения, вызванный уменьшением апертурного угла (5 (см. рис. 5.10, *а)* воспринимаемого бумагой светового пучка, равного апертурному углу объектива фотоувеличителя. Эффективная оптическая плотность[1] на негативе при диафрагмировании, т. е. уменьшении угла β, возрастает: при

Эффективная оптическая плотность D представляет собой плотность почернения, определенную в условиях практического использования.

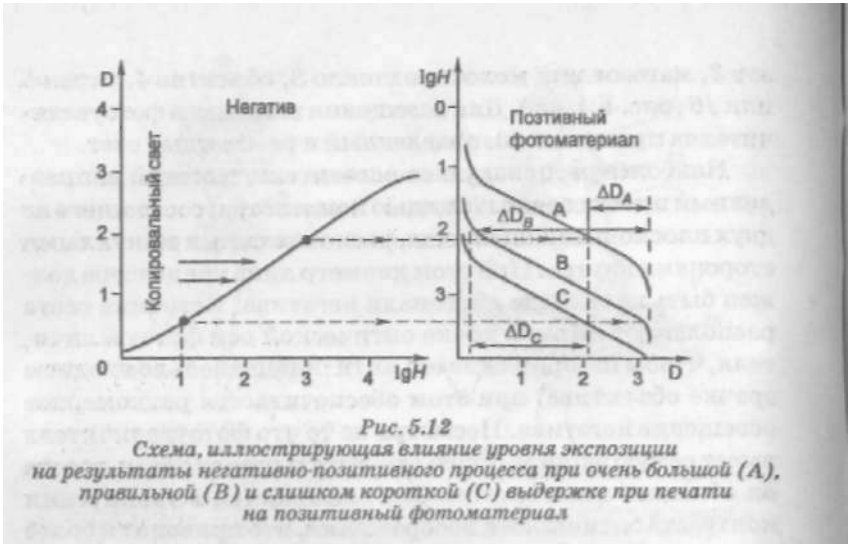


Рис. 5.12
Схема, иллюстрирующая влияние уровня экспозиции на результаты негативно-позитивного процесса при очень большой (А), правильной (В) и слишком короткой (С) выдержке при печати на позитивный фотоматериал

очень малых значениях угла β она будет равна регулярной оптической плотности *D* (рис. 5.11), которая будет больше диффузной оптической плотности *D* и интегральной плотности D, что и приведет в конечном счете к повышению контраста оптического изображения.

Рис. 5.13
Определение оптимальной выдержки при печати на фотобумагу методом проб с интервалом экспонирования 5 с:
1 — лист фотобумаги; 2 — направление движения картона при прерывистом экспонировании фотобумаги; 3 — объектив фотоувеличителя; 4 — черная бумага или картон

К источнику света, используемому в фотоувеличителе, предъявляются серьезные требования. Мощность лампы накаливания для малоформатных фотоувеличителей (размер кадра 24 x 36 мм) не должна превышать 75 Вт, причем стеклянный баллон лампы желательно иметь из молочного или матового стекла, а нить накаливания должна быть как можно более компактной.

При проведении негативно-позитивного фотопроцесса продолжительность экспонирования фотобумаги строго дозируется. Светлые участки

объекта съемки, имеющие высокую плотность в негативе, на фотобумаге должны давать минимальную плотность (рис. 5.12, случай Б), а глубокие тени объекта — оптическую плотность, близкую к максимальной. При маленькой выдержке при печати (случай С) на позитиве не достигается максимальной оптической плотности, и в светах будут

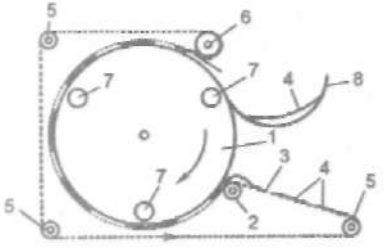


Рис. 5.14
Схема автоматического прибора для сушки и глянцевания фотоотпечатков типа АПСО:
1 — барабан с зеркальной поверхностью; *2* — прижимной резиновый валик; *3* — полотно из ткани; *4* — фотоотпечатки; *5* — направляющие валики; *6* — вал ведущий; *7* — электрические нагреватели; *8* — лоток для сухих фотоотпечатков

потери деталей, а тени окажутся слишком светлыми. При большой выдержке (случай *А)* минимальные оптические плотности на позитиве будут иметь высокое значение, т. е. света передадутся намного темнее.

Для определения экспозиции при фотопечати имеются специальные приборы. В зависимости от общей плотности негатива с помощью электронного дозатора они автоматически включают и выключают лампу накаливания после того, как через фотобумагу пройдет определенное количество света. Но некоторые фотолюбители предпочитают очень простой и экономичный способ определения оптимальной выдержки на фотобумаге, называемый методом проб (рис. 5.13).

Для глянцевания и сушки готовых фотоотпечатков в фотолабораториях применяется специальное оборудование большой производительности (рис. **5.14).**

5.3. Явление соляризации. Эффект Гершеля

На некоторых видах фотоматериалов чрезмерное увеличение экспозиции выше значения, определяющего величину максимальной оптической плотности, приводит к уменьшению максимальной плотности почернения (рис. 5.15). Данное явление в фотографии называется *соляризацией.*

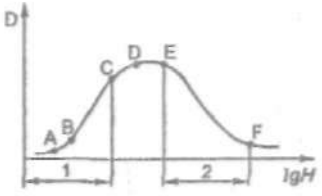


Рис. 5.15
Характеристическая кривая фотоматериала:
1 — негативное изображение;
2 — область соляризации

Оно наблюдается в основном на специальных низкочувствительных фотоматериалах и позволяет просто получать прямое позитивное изображение, обращенное по отношению к негативному.

Молекула брома (Br_2), образующегося в процессе экспонирования в больших количествах, сильно воздействует (окисляет) на центр скрытого изображения. Если при незначительных экспозициях молекулярный бром связывается желатином на поверхности микрокристалла, то при высоких уровнях экспозиции желатин не в состоянии полностью связать бром, в результате чего будет наблюдаться рекомбинация центра скрытого изображения. В этом случае центр скрытого изображения на микрокристалле галогенида серебра бромируется, т. е. покрывается тонким слоем образовавшегося бромида серебра, который защищает и прекращает непосредственный контакт серебряного центра с проявляющим веществом. Это приводит к замедлению восстановления микрокристаллов, а иногда и к полной потере проявляющей способности. На этих участках фотослоя будет наблюдаться существенное понижение оптической плотности.

Состав проявляющего раствора играет при этом определяющую роль. Проявитель для усиления соляризации должен содержать, как правило, малое количество растворителей галогенида серебра (сульфит натрия, тиосульфат натрия, тиоцианат калия и т. д.), в противном случае соляризация полностью исчезает.

Явление соляризации можно уменьшить или устранить полностью, если в процессе экспонирования в фотослое присутствуют акцепторы галоида, т. е. вещества, связывающие бром, например нитрит натрия ($NaN0_2$). Введение в проявитель энергичных растворителей галогенидов серебра, например тиосульфата натрия, способствует растворению «корочки» из бромистого серебра на поверхности центра скрытого изображения, и явление соляризации исчезает полностью, так как теперь центр способен катализировать восстановле-

ние микрокристалла галогенида серебра.

С понижением температуры при экспонировании вначале наблюдается усиление явления соляризации, вероятно, за счет понижения акцепторной способности желатина.

Наряду с рекомбинационной теорией, объясняющей явление соляризации, существует также концепция уменьшения каталитической активности серебряных частиц в процессе их перехода и роста.

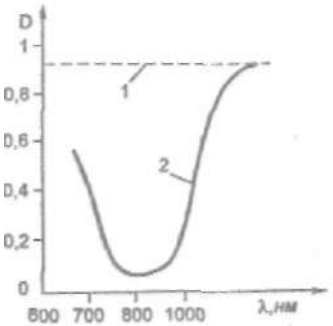


Рис. 5.16
Ослабление действия результатов первичной засветки несенсибилизированного фотоматериала красным и инфракрасным излучением:
1 — засветка только белым светом;
2 — засветка сначала белым светом, затем красным и инфракрасным излучением

Английский астрономД.Гершель обнаружил, что, если фотоматериал, несенсибилизированный к красной и инфракрасной областям спектра, экспонируют сначала белым светом, а затем перед проявлением вторично длинноволновым неактиничным излучением, наблюдается уменьшение оптической плотности (рис. 5.16) за счет частичного разрушения скрытого фотографического изображения, возникшего в процессе первичной засветки. Это явление называют *эффектом Гершеля*. Наибольший эффект уменьшения оптической плотности достигается при $\lambda = 720\text{-}850$ нм.

Для объяснения механизма этого явления необходимо отметить, что поглощение длинноволнового кванта приводит к выбрасыванию из серебра центра скрытого изображения электрона. В результате на центре скрытого изображения остается избыточный ион серебра, который затем покидает центр:

$$[\mathrm{Ag}]_n + h\upsilon \rightarrow [\mathrm{Ag}]_n^+ + \bar{e};$$
$$[\mathrm{Ag}]_n^+ \rightarrow [\mathrm{Ag}]_{n-1} + \mathrm{Ag}^+.$$

Это приводит к уменьшению центра скрытого изображения на один атом серебра, и при определенных условиях наступит момент, когда центр скрытого изображения уменьшится до такой степени, что перестанет катализировать

восстановление микрокристалла галогенида серебра. Так как вероятность попадания кванта в частицу серебра довольно мала, интенсивность неактиничного инфракрасного освещения должна быть в 10^5-10^6 больше интенсивности актиничного света.

Явление Гершеля широко используют в фотографической практике для прямого получения позитивного изображения с помощью так называемых прямопозитивных эмульсий, которые отличаются от обычных тем, что в них все микрокристаллы завуалированы в процессе синтеза. В проявляющем растворе неэкспонированные микрокристаллы прямопозитивной эмульсии восстанавливаются все, образуя определенную оптическую плотность. В то же время на участках слоя, получивших определенную экспозицию, происходит разрушение потенциальных центров проявления (вуалирования) и почернение не образуется. Таким образом, благодаря эффекту Гершеля можно сократить и упростить процесс получения позитивного черно-белого изображения.

5.4. Процесс черно-белого обращения и обращаемые фотоматериалы

В практике черно-белой фотографии широкое распространение нашел метод прямого получения позитивного изображения непосредственно на том же фотоматериале, на котором велась съемка. Этот метод называют *процессом черно-белого обращения*. Он осуществляется за счет использования необычной схемы химико-фотографической обработки фотоматериала (рис. 5.17). После экспонирования фотоматериал проявляют в энергичном черно-белом проявляющем растворе, содержащем растворители галогенида серебра, такие как тиоцианат калия, тиосульфат натрия и др. Тиоцианат калия, добавляемый в проявитель в малых концентрациях (2-6 г/л), обеспечивает растворение мелких и восстановление более крупных микрокристаллов галогенида серебра, имеющих внутренние центры скрытого изображения. Иначе возможно получение больших значений минимальной оптической плотности изображения в позитиве. По этой причине в процессе первого черно-бе-

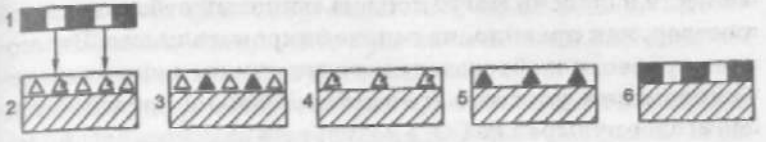


Рис. 5.17

Схема процесса черно-белого обращения:

1 — объект съемки; *2–5* — фотоматериал соответственно после экспонирования, после первого черно-белого проявления, после отбеливания, осветления и общей засветки, после второго черно-белого проявления и фиксирования; *6* — позитивное изображение

лого проявления необходимо восстановить полностью все экспонированные микрокристаллы галогенида серебра. С увеличением времени первого проявления наблюдается увеличение оптической плотности вуали в негативном изображении, что в дальнейшем неизбежно приводит к понижению максимальных оптических плотностей в позитивном изображении. Это наглядно видно на рис. 5.18. Причем в присутствии растворителя галогенида серебра (тиоцианата калия) эффект проявляется в большей степени, чем без него.

Согласно схеме химико-фотографической обработки черно-белых обращаемых фотоматериалов после первого проявления следует промежуточное промывание фотоматериала в проточной воде, во время которого из эмульсионного слоя удаляется избыток проявителя. При непродолжительной промывке большие количества проявляющих

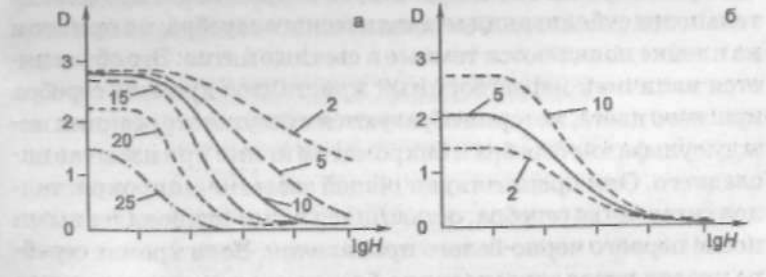


Рис. 5.18

Форма характеристических кривых обращаемых фотопленок при первом (а) и втором (б) черно-белом проявлении.

Цифры на графике соответствуют продолжительности черно-белого проявления в минутах

веществ и щелочи могут попасть в кислый отбеливающий раствор, как правило, на основе бихромата калия. Это может привести к образованию грязи, подщелачиванию отбеливающего раствора и возникновению в фотографическом слое пузырей из CO_2 в результате взаимодействия избытка углекислой щелочи (K_2CO_3 или Na_2CO_3) с серной кислотой.

Если в случае негативно-позитивного процесса после проявления фотоматериала следует фиксирование, то при черно-белом процессе обращения негативное серебряное изображение полностью разрушают путем его окисления в отбеливающем растворе. После непродолжительной промывки водой следует сульфитная осветляющая ванна, в которой происходит растворение сульфата и хромата серебра, образовавшихся при отбеливании и не растворившихся в отбеливающем растворе. Это обеспечивает полное исчезновение желтой окраски эмульсионного слоя, обусловленной также наличием бихромата калия в слое.

При использовании отбеливающего раствора, в котором в процессе работы произошло понижение концентрации бихромата калия и серной кислоты, может наблюдаться неполное удаление из слоя металлического серебра.

С увеличением концентрации серной кислоты (выше 12 мл/л) повышается эффективность отбеливающего раствора, но при этом фотографический слой сильно окрашивается в желтый цвет.

Увеличение концентрации бихромата калия в отбеливающем растворе также способствует сокращению продолжительности отбеливания металлического серебра, но при этом на пленке появляются темные и светлые пятна. Это объясняется наличием нерастворимых кристаллов хромата серебра красного цвета, которые образуются в результате реакции между сульфатом серебра и бихроматом калия при избытке последнего. Они препятствуют общей засветке микрокристаллов галогенида серебра, оставшихся в слое непроявленными после первого черно-белого проявления. Если хромат серебра удален перед вторым черно-белым проявлением, которое следует после осветления и интенсивной общей засветки, то на пленке образуются прозрачные пятна. Если же хромат серебра остается на поверхности эмульсионного слоя пленки,

то во время второго проявления он восстанавливается до металлического серебра, при этом на окончательном позитивном изображении образуются темные пятна.

В быстрых высокотемпературных процессах обращения черно-белых фотоматериалов осветление — одна из важнейших стадий химико-фотографической обработки. И вот почему. Желтые пятна на пленке, обусловленные большой концентрацией серной кислоты в отбеливающем растворе, исчезают полностью только в осветляющей ванне с очень высоким содержанием сульфита натрия (до 150-175 *г/л).* После второго проявления обычно следует промывка водой и фиксирование в растворе тиосульфата натрия.

В последнее время с целью существенного сокращения общей продолжительности процесса обработки черно-белых обращаемых фотоматериалов предлагается совмещение нескольких стадий. В практике химико-фотографической обработки тонкослойных высокозадубленных пленок известны комбинированные осветляюще-проявляюще-фиксирующие растворы, содержащие сульфит натрия в довольно высокой концентрации (до 125 *г/л).* Обработка в таких растворах заменяет пять последовательных стадий: осветление, промывание, второе черно-белое проявление, промывание и фиксирование.

В настоящее время разработаны быстрые процессы обработки фотоматериалов по методу черно-белого обращения, позволяющие сократить их продолжительность в 2-3 раза. В качестве примера ниже приведена рецептура для быстрой химико-фотографической обработки обращаемых кинопленок, разработанная доцентом Т. А. Новацкой.

Рецептура растворов для быстрой химико-фотографической обработки черно-белых обращаемых кинопленок

Первый проявляющий раствор (г/л) — 2 мин. 22°С

ФИНИДОН	2
Гидрохинон	20
Сульфит натрия, безвод.	50
Гидроксид нартия	20
Бромид калия	18
Тиоцианат калия	6
Вода, до	1 л

Отбеливающий раствор (г/л) — 2 мин. 2(?С

Калий двухромовокислый	9,5
Серная кислота (уд. вес 1,84)	10 мл
Вода, до	1л

Осветляющий раствор (г/л) — 2 мин. 20°С

Сульфит натрия.....100
Вода, до.....1л

Второй проявляющий раствор (г/л) — 2мин.20°С

Финидон.....1
Гидрохинон.....20
Сульфит натрия, безвод.....50
Гидроксид натрия.....12
Бром ид калия.....18
Вода, до.....1 л

Фиксирующий раствор (г/л) — 2 мин.20°С

Тиосульфат натрия.....250
Метабисульфит калия.....34
Вода, до.....1 л

Стандартные же процессы обработки отечественных черно-белых обращаемых фотоматериалов для кинолюбителей (ОЧ-50, ОЧ-200) и телевидения (ОЧТ-50, ОЧТ-200) очень продолжительны и составляют 50-60 мин.

III

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

6. БЫСТРАЯ ОБРАБОТКА ФОТОМАТЕРИАЛОВ

6.1. Общие принципы ускорения процессов химико-фотографической обработки

Процессы химико-фотографической обработки фотоматериалов — сложные, они слагаются из нескольких более простых стадий — исходных. Так, проявление включает в себя набухание, диффузию компонентов проявителя в эмульсионный слой, адсорбцию проявляющих веществ, восстановление микрокристаллов галогенида и связанные с ними последовательные реакции.

Сокращение продолжительности химико-фотографической обработки галогенсеребряных материалов достигается ускорением не одной из перечисленных стадий, а обычно нескольких стадий более чем в 100 раз.

Рассмотрим более подробно принципы ускорения процессов химико-фотографической обработки. Так, ускорение процесса проявления фотоматериалов может быть достигнуто за счет повышения температуры проявляющего раствора и увеличения концентрации компонентов проявителя, повышения pH и интенсивного перемешивания раствора, уменьшения толщины эмульсионного слоя и его предварительного набухания, применения активаторов процесса проявления.

Повышение температуры обрабатывающих растворов на 30-40°С по сравнению с обычной температурой — очень эффективное средство. Процесс проявления в этом случае ускоряется приблизительно в 30-40 раз за счет увеличения диссоциации проявляющих веществ, ускорения диффузии и химической реакции. Несколько в меньшей степени с увеличением температуры ускоряются процессы фиксирования, отбеливания и промывания вследствие того, что тем-

пературные коэффициенты этих процессов значительно меньше температурного коэффициента проявления.

Для быстрой химико-фотографической обработки применяются специальные рецептуры, концентрации компонентов обрабатывающих растворов при этом увеличивают в несколько раз по сравнению с обычной обработкой. Так, при проявлении *увеличение концентрации гидрохинона и фенидона* способствует ускорению процесса пропорционально натуральному логарифму увеличения концентрации проявляющих веществ. Высокое значение pH достигается обычно использованием едких щелочей в больших концентрациях. *Повышение pH проявителя* на одну единицу ускоряет реакцию проявления микрокристаллов галогенида серебра в 5-10 раз. Изменение в проявляющем растворе pH от 10 до 13 вызывает возрастание скорости восстановления микрокристаллов галогенида серебра в 75-100 раз.

В качестве комплексообразователей при быстрой обработке фотопленок применяют тиосульфат натрия в достаточно высоких концентрациях, а чаще всего используют тиосульфат аммония.

Поскольку скорость процессов обработки кинофотоматериалов определяется в значительной степени диффузией компонентов обрабатывающих растворов в эмульсионный слой, необходимо создать *особые гидродинамические режимы движения обрабатывающих растворов, воды и воздуха* относительно поверхности фотографического материала. При промывании и сушке фотоматериала это обстоятельство имеет большое значение.

Увеличение температуры, концентрации компонентов проявляющего раствора, величины pH, а также интенсивное перемешивание приводят, кроме того, и к ускорению обмена между обрабатывающим раствором и эмульсионным слоем. При повышении температуры на 40°С процесс обмена ускоряется в 5 раз, увеличение концентрации проявляюпгах веществ в 10 раз ускоряет диффузию их в слой приблизительно во столько же раз.

Использование тонкослойных фотографических материалов, содержащих уменьшенное количество желатина в эмульсионном слое, значительно сокращает диффузионный путь для веществ, участвующих в процессе химико-

фотографической обработки, и уменьшает продолжительность переноса вещества из раствора в слой. Создание соответствующего гидродинамического режима на поверхности эмульсионного слоя способствует ускорению переноса вещества за счет возрастания градиента концентраций веществ между раствором и слоем, а значит, и увеличению скорости процессов обработки.

Набухание эмульсионного слоя обусловливается не только его толщиной, степенью задубленности, но и температурой раствора, величиной pH. Предварительное набухание эмульсионного слоя в воде или растворе щелочи до погружения его в проявитель позволяет значительно сократить продолжительность процесса проявления.

Сокращения продолжительности химико-фотографической обработки светочувствительных материалов можно достигнуть за счет *уменьшения числа операций* и объединения двух-трех операций в одну, замены одной стадии другой, по продолжительности меньшей, или исключения полностью некоторых операций.

Применение активаторов процесса проявления, например фенидона, обладающего значительным супераддитивным эффектом, приводит к сокращению индукционного периода проявления до 0,02-0,04 с и значительному повышению активности проявляющих систем.

Довольно высокая концентрация компонентов проявляющего раствора в случае быстрой обработки обеспечивает малую чувствительность к разбавлению водой за счет большой величины фотографической емкости слоя.

На скорость процесса фиксирования можно воздействовать различными катионами (NH_4^+, Na^+, K^+, Li^+), имеющими неодинаковую степень гидратации. Катионы, являясь конкурентами в отношении воды с желатином эмульсионного слоя, влияют на степень набухания, которая в конечном счете определяет скорость проникновения иона тиосульфата и продолжительность процесса фиксирования.

Скорость проникновения иона тиосульфата и скорость фиксирования возрастают в ряду:

$Li_2S_2O_3 < Na_2S_2O_3 < K_2S_2O_3 < (NH_4)_2S_2O_3$,

иона тиоцианата — в ряду:

$LiNCS < Mg(NCS)_2 < NaNCS < KNCS < NH_4NCS$.

6.2. Растворы для быстрой обработки любительских фотопленок и фототехнических материалов

С учетом общих принципов ускорения процессов обработки и теоретических исследований кинетики процесса проявления, приводимых автором на кафедре фотографии Санкт-Петербургского государственного университета кино и телевидения, была разработана рецептура проявителей для обработки фотопластин высокого разрешения **ВРП-2** и ВРП-3, фототехнической пленки ФТ-ПШ и любительских фотопленок. Применение ее позволяет существенно сократить продолжительность мокрой обработки в несколько раз и получить фотографические параметры, не отличающиеся от аналогичных показателей при обработке по ГОСТ (табл. 6.1).

Состав проявляющего раствора для быстрой химико-фотографической обработки любительских фотопленок, г

Метол.....2
Метилфенидон.....0,8
Гидрохинон.....4
Сульфит натрия, безв.....60
Натрий углекислый.....30
Калий бромистый.....3
Гидроксид натрия.....до pH 11
Вода, л, до.....1

Состав фиксирующего раствора, г

Тиосульфат натрия.....250
Сульфит натрия, безв.....25
Серная кислота, мл.....2
Вода, л, до.....1

Таблица 6.1

Фотографические параметры некоторых любительских фотопленок

Фотопленка	Стандартная обработка					Быстрая обработка				
	$S_{0,1}$	$\bar{g}$	R, мм$^{-1}$	P	$\sigma_{D=1,0}\cdot 10^4$	$S_{0,1}$	$\bar{g}$	R, мм$^{-1}$	P	$\sigma_{D=1,0}\cdot 10^4$
ФН-32	32	0,62	140	69	27	32	0,62	110	172	30
ФН-64	64	0,62	95	61	40	64	0,62	95	63	41
ФН-125	125	0,62	95	46	46	200	0,62	95	72	50
ФН-250	250	0,62	68	51	61	500	0,62	62	186	63

Примечание. $P = \Delta D \cdot g_{max}$ — резкость, R — разрешающая способность.

Режим химико-фотографической обработки любительских фотопленок[1], с

Проявление	40
Стоп-ванна (5%-й раствор CH_3COOH)	5
Фиксирование	80
Промывание	40

Данную рецептуру можно рекомендовать для машинной химико-фотографической обработки, так как независимо от типа фотоматериала при одинаковом времени проявления (40 с) мы получаем фотографические параметры, близкие к стандартной химико-фотографической обработке (см. табл. 6.1).

При проектировании малогабаритной проявочной машины для быстрой обработки черно-белых любительских фотопленок необходимо предусмотреть:

возможность регулирования температуры всех растворов в интервале от 20 до 30°С;

подогрев воды до 25° ± 2°С;

фильтрацию воды и регулирование скорости протока;

устройство для подачи компенсирующего пополнителя (дозатора) в проявочный и фиксажный баки машины;

циркуляцию проявляющего раствора.

Бак для проявления может быть односекционным, а для фиксирования и промывания двухсекционным. Это целесообразно с точки зрения стабильности процесса химико-фотографической обработки и для достижения остаточного содержания тиосульфата натрия в фотографическом слое не выше 0,03 мг/см^2.

Между проявочным и фиксажным баками желателен каплесниматель для уменьшения заноса проявляющего раствора в фиксирующий раствор и бесполезного расхода химикатов.

Истощаемость данного проявляющего раствора для быстрой обработки такова: в 1 л проявителя можно обработать 35-мм фотопленку погонной длиной не менее 30 м без изменения фотографических параметров.

Эквимолярная замена тиосульфата натрия на тиосульфат аммония позволяет сократить продолжительность фиксирования в 1,5 раза.

Температура раствора 25°С во всех случаях, за исключением промывания (13-18°С).

Состав проявляющего раствора для химико-фотографической обработки фототехнической пленки для микроэлектроники ФТ-ПШ, г

Метилфенидон.....0,6
Гидрохинон.....20
Сульфит натрия.....50
Натрий углекислый.....60
Калий бромистый.....6
Вода, л, до.....1

Продолжительность проявления 90 с при температуре раствора 20 ± 0,5°С.

При концентрации тиосульфата натрия 250 г/л в фиксирующем растворе остаточная предельная концентрация тиосульфата в фотографическом слое (0,03 мг/см^2) достигается при промывании фотопленки проточной водой в течение 90 с.

Разработанную рецептуру с успехом можно рекомендовать для машинной обработки фототехнической пленки ФТ-ПШ отечественного производства, так как фотографические параметры получаются близкими к стандартным (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Фотографические параметры фототехнической пленки ФТ-ПШ

Вид обработки	$S_{0,8}$	γ	l	D_{max}	D_{min}	R, мм$^{-1}$	$t_{пр}$, мин
Стандартная	12	5,6	0,55	3,1	0,08	215	6
Быстрая	15	6	0,45	3,2	0,08	240	1,5

7. ПРОЦЕСС ОДНОВРЕМЕННОГО ПРОЯВЛЕНИЯ И ФИКСИРОВАНИЯ

7.1. Общие сведения

Идея использования одного раствора вместо двух и более, в котором могли бы протекать одновременно проявление и фиксирование фотографического материала, не нова. Издавна это было мечтой или целью многих исследователей, работающих в области фотографии. Объединение проявления и фиксирования в одну операцию по сравнению с обычной обработкой может дать ряд преимуществ:

экономию во времени благодаря применению одного обрабатывающего раствора вместо двух или более;

исключение возможности перепроявления, так как фиксирование автоматически обрывает процесс проявления, что позволяет увеличить продолжительность пребывания фотоматериала в обрабатывающем растворе, которая может быть значительно больше времени, определяемого фиксированием;

уменьшение влияния перемешивания и колебания температуры на результаты обработки;

понижение зернистости получаемых изображений из-за большой концентрации тиосульфата натрия в проявляющем растворе.

Первые попытки в области разработки раствора для одновременного проявления и фиксирования[1] принесли только разочарования, поэтому многие исследователи не стали

В фотографической литературе встречаются термины, эквивалентные по значению и взаимозаменяемые: *однованная* (монованная) и *однорастворная обработка, фиксирующее проявление, проявляюще-фиксирующий раствор, монованна.*

придавать этому процессу большого значения, относя его к разряду фотографических курьезов. Так, в 1889 г. В. Ричмонд, первооткрыватель однорастворной обработки, резюмировал свою работу так: «...Я считаю это просто фотографической случайностью, так как не могу обнаружить в этом ничего, что обещает усовершенствовать известные методы... <...> ...Те, кто имеет время и желание экспериментировать, несомненно, найдут что-нибудь интересное в этом процессе, и мы, может быть, услышим об этом...» Пессимизм В. Ричмонда может быть обоснован, если учесть, что фотографические материалы в то время были малочувствительны и любой метод обработки, понижающий и без того низкую чувствительность, должен был быть отвергнут без промедления.

Одновременное проявление и фиксирование начало развиваться в то время, когда были достигнуты значительные успехи в области фотографической химии, особенно в синтезе новых активных органических проявляющих веществ и создании новых фотоматериалов. Эти успехи химиков-органиков и технологов всякий раз вызывали новый творческий подъем у работающих независимо друг от друга исследователей, искавших такой состав раствора для одновременного проявления и фиксирования, который дал бы результаты обработки фотоматериалов, равноценные обычному проявлению.

Подводя итоги периода индивидуальных исследований, можно отметить, что, несмотря на небольшое количество патентов и публикаций, работы многочисленных исследователей, носившие в основном практический характер, так и не увенчались успехом. Растворы, предназначенные для однорастворной обработки, обладали существенными недостатками:

уменьшали в значительной степени фотографическую светочувствительность и коэффициент контрастности;

повышали оптическую плотность фотографической вуали;

способствовали чрезмерному набуханию эмульсионного слоя и вызывали ретикуляцию;

нестабильно работали и быстро истощались;

загрязнялись осадком из металлического серебра за счет восстановления серебряно-тиосульфатных комплексных ионов в проявляющем растворе;

изменяли относительные скорости проявления и фиксирования в зависимости от типа фотоматериала.

С начала второй мировой войны начался секретный период группового исследования процесса одновременного проявления и фиксирования по заказу военных ведомств. Ставилась задача упрощения и ускорения химико-фотографической обработки кинофотоматериалов, особенно для целей разведки. Так, в Германии группа исследователей, работавшая по заказу военно-морского флота, предложила эффективные проявляюще-фиксирующие растворы с алюминатным буфером. Работы этих ученых были опубликованы после войны и вызвали значительный интерес к процессу одновременного проявления и фиксирования во многих странах, особенно в США. Начиная с 40-х гг. в исследовательской лаборатории Бостонского университета на эту тему проводились исследования, финансируемые военно-воздушными силами. В это же время однорастворный процесс стал предметом изучения и в отечественной фотографической науке.

С 1964 г. начался период широкого внедрения процесса монованной обработки в любительскую фотографическую практику, а также в различных областях науки и техники.

Существенные недостатки, присущие процессу одновременного проявления и фиксирования, обусловлены тем, что в слое совместно протекают два различных физико-химических процесса, действующих в противоположных направлениях: восстановление экспонированных и растворение как неэкспонированных, так и экспонированных микрокристаллов галогенида серебра.

В проявляюще-фиксирующих растворах ион серебра восстанавливается из кристалла и раствора, т. е. одновременно идут процессы химического и физического проявления. Так как при монованной обработке концентрация растворенного серебра в сотни раз выше, чем в обычном проявителе, это приводит к большой доле физического проявления. Химическое проявление при этом обеспечивает физическое необходимыми зародышами восстановления комплексных ионов серебра. Вклад физического проявления в общий процесс восстановления ионов серебра определяется в основном природой и концентрацией веществ, способных создать с ионами серебра растворимые соединения.

Непрерывное удаление ионов серебра из раствора вследствие восстановления их на соседних частицах химически проявленного серебра приводит к ускоренному растворению микрокристаллов, способных к химическому проявлению. На других участках слоя растворение микрокристаллов довольно быстро замедляется из-за насыщения реакционного объема ионами серебра. Таким образом, в фотографическом слое в течение длительного времени сохраняется высокая концентрация серебряного комплексного иона, способного к восстановлению и выделению дополнительного серебра на уже сформировавшихся серебряных зародышах. Этот фактор необходимо всегда учитывать при исследовании вклада физического проявления в конечное изображение.

В реальных условиях не исключена возможность совместного протекания реакций, поэтому, чтобы уменьшить долю физического проявления, особое внимание необходимо уделять стабильности серебряных комплексных ионов. В противном случае восстановление произойдет там, где нет зародышей, катализирующих восстановление комплексов серебра, т. е. на участках слоя, не получивших экспозиции. Это обычно вызывает образование дихроической вуали в фотографическом слое, что в свою очередь приводит к уменьшению светочувствительности и коэффициента контрастности. Всего этого можно избежать, если ограничить долю физического проявления за счет применения растворителей галогенида серебра, образующих с последним комплексы, не разрушающиеся в однорастворных системах при высокой щелочности. Поэтому при разработке монованн, особенно быстроработающих, необходимо использовать комплексообразователи, которые не только быстро растворяют галогенид серебра, но и способствуют большему вкладу физического проявления в конечное изображение.

Кинетику однорастворной обработки долгое время определяли просто как конкуренцию между проявлением и фиксированием. Из этого вытекала необходимость в высокоактивном проявителе с малым индукционным периодом, таким, чтобы он успел восстановить большую часть экспонированного серебра до того, как фиксирование станет заметным. Однако сегодня общепризнано, что потеря светочувствительности и понижение коэффициента контрастности

вызываются уменьшением кроющей способности[1] серебряных почернений, полученных при однорастворной обработке. Плотность восстановленного серебра в случае комбинированного проявления и фиксирования при низких уровнях экспозиции значительно выше. Добавление тиосульфата натрия к активному проявителю вызывает уменьшение оптической плотности и увеличение плотности восстановленного серебра, особенно на начальном участке характеристической кривой. Это уменьшение кроющей способности серебряных почернений вызвано физическим проявлением и объясняет потерю светочувствительности и понижение коэффициента контрастности, которые приписывались ранее только растворению экспонированных микрокристаллов галогенида серебра. При однованной обработке происходит перемещение значительной части серебра из неэкспонированных участков слоя в граничащие с ними экспонированные, а химически проявленное серебро играет роль зародышей, катализирующих восстановление серебра из серебряно-тиосульфатных комплексов.

Так как физическое проявление при однорастворной обработке обычно приводит к нежелательным результатам, его влияние следует ограничить. Для этого применяют растворители галогенида серебра, которые дают очень прочные серебряные комплексы, не разрушающиеся в проявляюще-фиксирующих растворах с высоким значением pH.

Исследования влияния тиосульфата натрия в проявителе показали, что при одновременном проявлении и фиксировании величина резкости при всех значениях оптических плотностей значительно выше, чем при обычной обработке. Увеличение резкости объясняется тем, что однорастворная обработка приводит к большему микроконтрасту, а макроконтраст уменьшается. Это происходит из-за того, что серебряно-тиосульфатный комплекс из неэкспонированных участков эмульсионного слоя диффундирует в экспонированные участки и там восстанавливается (рис. 7.1). В присутствии тиосульфата натрия в проявляющем раство-

Кроющая способность характеризует полезность использования серебра в фотослое и определяется так: $K = D/C_{Ag}$, где C_{Ag} — масса восстановленного серебра, г/м^2.

ре наблюдается краевой эффект, подобный эффекту, вызываемому высокоактивным проявителем. На участках фотографического слоя, где почти весь галогенид серебра растворен (неэкспонированные участки), концентрация серебряных комплексов и проявляющих веществ велика. Серебряно-тиосульфатные комплексы, как уже говорилось, диффундируют как в раствор, так и в смежные участки слоя, получившие большие экспозиции. За счет физического проявления на границе изображения и неэкспонированных участков происходит увеличение оптической плотности (см. рис. 7.1).

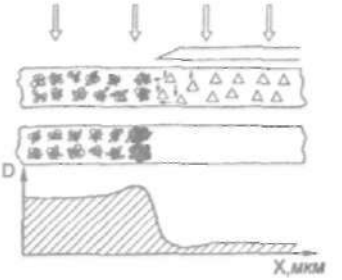


Рис. 7.1
Схема, объясняющая механизм повышения оптической плотности при однорастворной обработке на границе экспонированного и неэкспонированного участков фотоматериала

Величиной фотографической емкости[1] слоя при однорастворной обработке определяется характер распределения восстановленного серебра, формирующего изображение в толще эмульсионного слоя. При использовании медленно работающей монованны изображение расположено в глубине фотослоя у самой подложки, а в случае быстрообрабатывающих проявляюще-фиксирующих растворов оно находится ближе к поверхности фотослоя. Одновременное проявление и фиксирование по сравнению с обычной обработкой приводит к увеличению зернистости. Это объясняется перемещением серебряного изображения при медленной однорастворной обработке в нижние горизонты фотографического слоя и тем, что в его построении участвуют, как правило, крупные микрокристаллы галогенида серебра. Чем выше концентрация тиосульфата натрия в проявителе, т. е. чем ближе к подложке расположено серебряное изображение, тем грубее его структура. Структура проявленного изображения будет грубее и за счет того,

[1] *Фотографическая емкость слоя* представляет собой отношение концентрации компонентов проявителя в набухшем фотослое к той концентрации указанных веществ, которая необходима для окончания процесса в слое без диффузионного обмена с внешним раствором.

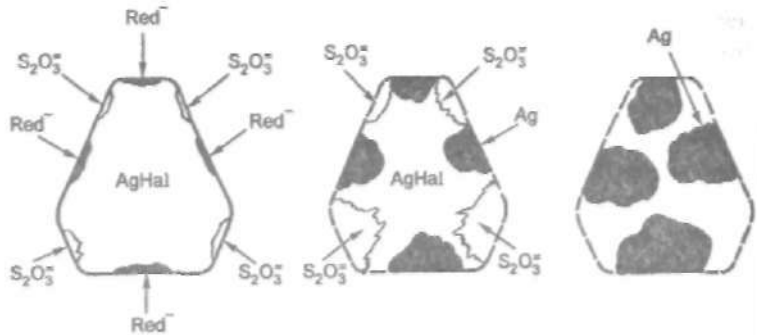


Рис. 7.3
Схема предполагаемого механизма уменьшения зернистости при быстрой монованной обработке

что тиосульфат натрия в первую очередь растворит мелкие микрокристаллы галогенида серебра (рис. 7.2 на вклейке).

При быстрой монованной обработке уменьшение макрозернистости на пленках объясняется сильным воздействием тиосульфата натрия на формирование серебряного изображения, которое, согласно исследованиям автора, располагается ближе к поверхности эмульсионного слоя. При высокотемпературной обработке микрокристалл галогенида серебра восстанавливается полностью с очень большой скоростью («взрывное» проявление), что и приводит к значительному увеличению размеров серебряных зерен. При добавлении в этот же проявляющий раствор тиосульфата натрия из одного микрокристалла серебра образуется несколько малых по размеру серебряных зерен (рис. 7.3), этим и объясняется уменьшение микро- и макрозернистости изображения.

Таким образом, при однорастворной обработке на величину резкости влияют два противоположно действующих фактора. С одной стороны, увеличивается перепад плотностей (микроконтраст) на границе неэкспонированного и сильноэкспонированного участков слоя. Это происходит за счет диффузии серебряно-тиосульфатных комплексных ионов из тех участков, где преобладает фиксирование неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра, в участки, где преобладает восстановление экспонированных кристаллов. С другой стороны, при объединении процессов проявления и фиксирования в одну операцию в зависимо-

сти от активности проявляющей и фиксирующей систем меняется расположение серебряного изображения по глубине фотографического слоя. Степень действия каждого фактора зависит от индивидуальных особенностей фотоматериала: толщины слоя, степени задубленности, дисперсности галогенида серебра, его концентрации в слое и т. д.

Рис. 7.4
Пограничные кривые фотоматериала при обычной (1) и монованной (2) обработке

В заключение приводится рецептура проявляюще-фиксирующих растворов для обработки фотопленок, разработанная автором книги и хорошо зарекомендовавшая себя на практике.

Монованна № 1,г

Метилфенидон	0,4
Гидрохинон	6
Сульфит натрия, безв.	40
Гидроксид натрия	6
Калий бромистый	5
Тиосульфат натрия	80-120
Вода, л, до	1

Температура обработки 24°С. Продолжительность обработки 3-6 мин. Концентрация тиосульфата натрия подбирается экспериментально в зависимости от типа фотопленки (ФН-32,..., ФН-250).

Монованна № 2, г

Метилфенидон	2
Гидрохинон	10
Сульфит натрия, безв.	50
Натрия фосфат трехзамещенный	50
Калий бромистый	2
5-Нитробензимидазол	0,05
Тиосульфат натрия	120
Полиэтиленоксид (М.м. 1550)	10
Воды, л, до	1

Температура обработки 25°С. Продолжительность обработки 1,5-3 мин.

Для уменьшения помутнения монованны и шламообразования в раствор предлагается дополнительно ввести: трилон Б в концентрации 5 г/л и поливинилпирролидон (1%-й раствор) — 20-40 мл/л.

Рекомендуется следующий порядок работы: зарядить пленку в катушку, быстро погрузить в фотобачок, наполненный фиксирующим проявителем, и провести процесс обработки (продолжительность указана выше). Продолжительность обработки может колебаться в некоторых пределах для одного и того же сорта фотоматериала, но различных номеров эмульсий. Пребывание фотопленки в монованне может быть значительно больше времени, определяемого продолжительностью фиксирования. После его окончания дальнейшее нахождение фотоматериала в растворе никак не сказывается на качестве изображения.

Для получения равномерно проявленного негатива необходимо перемешивать раствор только в начале процесса обработки. Продолжительность перемешивания в данном случае определяется набуханием эмульсионного слоя и насыщением его компонентами обрабатывающего раствора. .

7.2. Теоретические и технологические аспекты процессов высокотемпературной обработки кинофотоматериалов

Опыт применения фотографического метода регистрации информации в различных областях науки и техники (любительская и профессиональная фотография и кинематография, аэрофотография, космическое пространство, медицина, репрография, микроэлектроника, военное дело и т. д.) свидетельствует, что процесс превращения скрытого изображения в видимое является одним из ответственных его звеньев, в значительной степени определяющим продолжительность процесса воспроизведения информации. В связи с этим перед специалистами в области фотографии до сих пор со всей остротой встает проблема разработки и применения на практике быстрых процессов химико-фотографической обработки светочувствительных материалов на основе галогенида серебра.

Сложность процессов высокотемпературной обработки кинофотоматериалов, связанных с одновременным протеканием, как правило, при высокой температуре различных окислительно-восстановительных реакций и реакций комплексообразования, во многом предопределяла, до недав-

него времени, малую изученность и ограниченное распространение быстрых процессов.

Такие процессы чрезвычайно сложны, в теоретическом плане недостаточно обоснованны и изучены в меньшей степени, чем классические процессы химико-фотографической обработки, несмотря на научные работы, опубликованные отечественными и зарубежными учеными.

Существуют различные, порой противоречивые объяснения механизма быстрых высокотемпературных процессов обработки, характеризующие как суммарные, так и поэлементные стадии быстрых процессов.

Сегодня еще весьма ограничены данные по систематическому и целенаправленному изучению процесса и механизма проникновения компонентов обрабатывающих растворов в эмульсионные слои и явлений, ему сопутствующих, таких как адсорбция диффундирующего вещества слоем, а также по влиянию концентрации галогенида серебра в эмульсионном слое на скорость диффузии компонентов в слой. Кроме того, практически не рассмотрен вопрос о взаимном влиянии компонентов на скорости их проникновения. Знание скорости и особенностей проникновения компонентов растворов, используемых при химико-фотографической обработке, вглубь эмульсионного слоя позволяет обеспечить оптимальное протекание процессов быстрой обработки в соответствии с требованиями, предъявляемыми к качеству изображения.

Изучение основных закономерностей быстрых высокотемпературных процессов химико-фотографической обработки кинофотоматериалов имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение. Создание на этой основе теоретической базы для оптимизации технологических процессов быстрой обработки кинофотоматериалов и использование их для быстрого доступа к результатам фотографической регистрации информации является одной из актуальных проблем в фотографической науке.

В данном разделе книги автор дает обзор своих исследований в области быстрой химико-фотографической обработки, которые он проводит более 35 лет с 1962 г. по изучению основных закономерностей процессов, протекающих при высокотемпературной обработке различных кинофотоматериалов,

в частности, установлению факторов, влияющих на диффузию компонентов обрабатывающих растворов в эмульсионные слои, в зависимости от природы диффундирующих веществ и строения эмульсионного слоя; кинетику процесса и топографию восстановленного серебра; вклад физического проявления в конечное изображение; структурометрические характеристики изображения; цветовоспроизведение в зависимости от природы проявляющего вещества и класса цветообразующей компоненты.

При проведении исследований, кроме основополагающих теоретических вопросов решались также технологические аспекты проблемы, так как это позволило проверить правильность разработанных теоретических предпосылок и реализовать их на практике. Комплекс проведенных автором физико-химических и фотографических исследований позволил выявить основные закономерности, действующие в процессах высокотемпературной обработки кинофотоматериалов и сформулировать их научные основы.

7.2.1. Проникновение компонентов обрабатывающего раствора в желатиновые и эмульсионные слои

Процессы быстрой химико-фотографической обработки кинофотоматериалов И. Б. Блюмберг предложил рассматривать как сложные, состоящие из ряда исходных-слагающих стадий. Так, например, проявление включает в себя набухание эмульсионного слоя, молекулярную и конвективную диффузию, адсорбцию, восстановление галогенида серебра и т. д. Изучение возможности ускорения каждой из слагающих стадий позволило сформулировать основные положения кинетики процесса химико-фотографической обработки, которые создали предпосылки для оптимизации технологических процессов (рис. 7.5-7.7).

Почти всегда диффузия компонентов обрабатывающих растворов в эмульсионный слой определяет скорость суммарного процесса, и без изучения процессов проникновения компонентов невозможно решить вопрос создания скоростных, эффективно работающих проявляющих, фиксирующих, отбеливающих и проявляюще-фиксирующих систем.

Знание скоростей и особенностей проникновения компонентов растворов, используемых при химико-фотографической обработке, в глубину эмульсионного слоя фотоматериала представляет большой научный и практический интерес, так как позволяет обеспечить оптимальное протекание процессов обработки в соответствии с требованиями, предъявляемыми к качеству изображения.

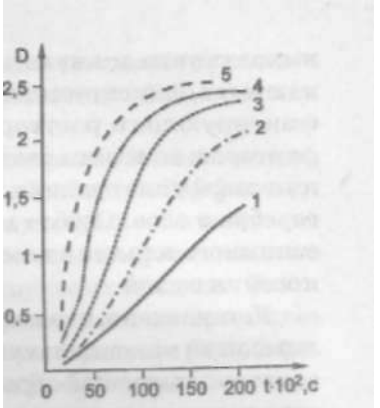


Рис. 7.5
Кривые $D = \varphi(t_{пр})$ при температуре проявляющего раствора: 20° (1); 30° (2); 40° (3); 50° (4); 60°С (5) (по И. Б. Блюмбергу)

Эти обстоятельства заставляют более детально изучить процессы проникновения компонентов обрабатывающих растворов в слой, которые при высокотемпературной химико-фотографической обработке в значительной степени определяют продолжительность процесса. С помощью осциллографического и спектрофотометрического методов исследования и модельных слоев автором были определены продолжительности проникновения через

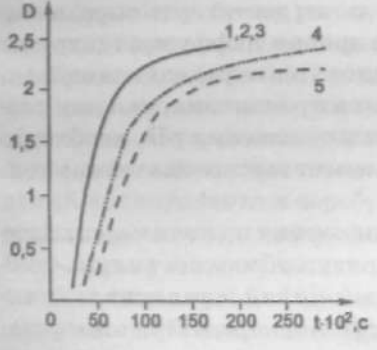


Рис. 7.6
Кривые $D = \psi(t_{пр})$ при скоростном проявлении (60°С) при разбавлении проявителя водой:
1 — без разбавления; разбавлении в 2 раза (2); 4 раза (3); 8 раз (4); 16 раз (5) (по И. Б. Блюмбергу)

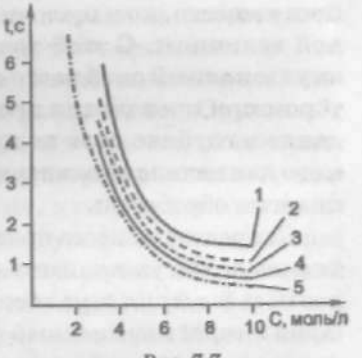


Рис. 7.7
Влияние концентрации NH_4NCS на продолжительность осветления набухшего эмульсионного слоя при 20° (1); 30° (2); 40° (3); 50° (4); 60°С (5) (по И. Б. Блюмбергу)

желатиновые и эмульсионные слои компонентов проявляющего, фиксирующего, отбеливающего и проявляющефиксирующего растворов в зависимости от различных факторов: толщины слоя, природы, строения и концентрации диффундирующих веществ, содержания галогенида серебра в слое. Особое внимание было уделено изучению взаимного влияния компонентов на скорости их проникновения в слой.

Установлено, что концентрация гидрохинона, обусловливающая максимальную скорость проникновения при высокотемпературной обработке, обеспечивает и максимальную скорость процесса проявления. Наличие галогенида серебра в желатиновом слое не влияет на продолжительность проникновения резоцина, но ускоряет проникновение пирокатехина и гидрохинона. Различная степень сорбции диоксибензолов желатином эмульсионного слоя, вероятно, обусловливает это явление.

Подтверждено, что скорость проникновения производных парафенилендиамина (ПФDA) через желатиновые слои уменьшается с увеличением молекулярной массы вещества и размера замещенных групп и возрастает в ряду: *CD-3 < CD-4 < CD-2 < T-32 < TCC < ПФDA.*

Для начала процесса проявления экспонированного эмульсионного слоя концентрации не только проявляющих веществ, но и щелочи должны достигнуть определенной величины. С этой точки зрения диффузия щелочи в эмульсионный слой часто становится определяющим фактором при проведении процесса проявления, так как создание в глубине слоя порогового значения pH, необходимого для начала проявления, имеет важное значение в технологии обработки.

Скорость процесса проникновения щелочи через желатиновые слои уменьшается в ряду: *гидроокись калия > гидроокись натрия > углекислый калий > углекислый натрий > трехзамещенный фосфат натрия*. При этом установлено, что для набухших и воздушно-сухих желатиновых слоев глубина проникновения щелочи пропорциональна корню квадратному из времени проникновения.

Проведенные исследования по проникновению различных проявляющих веществ и щелочи позволили опреде-

лить их оптимальные концентрации и температуру растворов, выше которых эффект ускорения проникновения и проявления не наблюдается.

В процессе скоростной однорастворной высокотемпературной химико-фотографической обработки кинофотоматериалов предложено низкий уровень вуали обеспечивать совместным присутствием в проявителе двух различных по природе органических антивуалирующих веществ. Закономерности, характеризующие проникновение органических антивуалирующих веществ (бензотриазола (БТ), 1-фенил-5-меркаптотетразола (ФМТ)) через желатиновые слои, показывают, что продолжительность проникновения антивуалентов находится в прямой зависимости от их массы и пространственной структуры молекулы.

По возрастанию скорости проникновения антивуаленты, чаще всего используемые на практике, располагаются в следующей последовательности: ФМТ < БТ < KI < KBr. Скорость диффузии бромистого калия и йодистого калия определяется различной гидратируемостью аниона. Использование в проявителе двух органических антивуалентов (БТ и ФМТ), различающихся скоростью диффузии в слой и имеющих различную степень адсорбции на галогениде серебра, обеспечивает работу антивуалентов на разной глубине эмульсионного слоя и позволяет решить таким образом проблему уменьшения вуали при скоростной однорастворной высокотемпературной обработке.

Кроме того, БТ и ФМТ, уменьшая плотность вуали, значительно снижают скорость фиксирования. Причиной, обусловливающей замедление процесса фиксирования, является не только образование труднорастворимых соединений антивуалента и серебра, но, как установлено автором, и замедление диффузии тиосульфата натрия через слой в присутствии антивуалентов. Причем БТ в большей степени замедляет диффузию тиосульфата, чем ФМТ, что обусловлено значительным взаимодействием БТ с желатином эмульсионного слоя.

Результаты экспериментов автора по изучению диффузии сульфита натрия в присутствии смеси антивуалента и сульфита в проявляющем растворе показали, что антивуалирующие вещества значительно тормозят проникновение

иона сульфита как в желатиновый, так и эмульсионный слои. При добавлении смеси БТ и ФМТ в гидрохиноновый проявитель концентрация сульфита натрия внутри эмульсионного слоя понижается до такой величины, что реакция сульфита с продуктами окисления гидрохинона с образованием малоактивного сульфогидрохинона протекать практически не будет, и при большой концентрации гидрохинона и высоком значении pH в слое образуется высокоактивный семихинон:

$$Q^{2-} + 2Ag^{+} \rightarrow Q + 2Ag^{0} \qquad (1)$$

$$Q + Q^{2-} \rightarrow 2Q^{\cdot-} \qquad (2)$$

где

Q^{2-} — дианион гидрохинона,

Q — хинон,

$Q^{\cdot-}$ — семихинон.

Органические антивуалирующие вещества, в особенности БТ, добавляемые в проявитель для уменьшения вуали при скоростной обработке в значительной степени тормозят диффузию сульфита натрия в слой и почти не замедляют проникновение гидрохинона. Внутри эмульсионного слоя создаются условия для бессульфитного проявления и согласно приведенным выше реакциям, происходит образование достаточно высокой концентрации семихинона, более реакционно способного восстановителя, чем дианион гидрохинона, что приводит к автокаталитическому инфекционному проявлению. Использование двухслойных модельных пленок, нижний слой которых был галогенсе-

Таблица 7.1

Влияние концентрации сульфита натрия и антивуалентов на величину оптической плотности и коэффициента контрастности

$C_{Na_2SO_3}$ в растворе, моль/л	$C_{ат}$, моль/л	$C_{бенз}$, моль/л	D_{max}	γ	$C_{Na_2SO_3}$ в слое, моль/л
0,05	0,005	0,0005	4,0	6,0	1×10^{-5}
0,15	0,005	0,0005	3,1	3,2	4×10^{-5}
0,30	0,005	0,0005	2,7	2,8	25×10^{-5}
0,15	0,014	0,0005	4,2	6,0	1×10^{-5}

ребряным и полностью экспонированным, а верхний слой желатиновым различной толщины (11; 26 мкм), подтверждает рассуждения, приведенные выше.

Протекание процесса проявления по предложенному механизму с увеличением температуры становится более вероятным в связи с тем, что с изменением температуры проявляющего раствора от 20°С до 40°С происходит ускорение диффузии гидрохинона примерно в 1,8 раза, в то время как скорость проникновения сульфита натрия возрастает на 15-20%. Это обстоятельство способствует проявлению в глубине слоя с явно выраженным лит-эффектом.

Проведенные нами исследования указали, что при совместном присутствии органических антивуалирующих веществ (БТ, ФМТ) с увеличением концентрации БТ в растворе в эмульсионный слой к экспонированному микрокристаллу галогенида серебра едкая щелочь и гидрохинон проникают гораздо раньше, чем сульфит натрия. Это обстоятельство способствует тому, что оптическая плотность и коэффициент контрастности с увеличением концентрации БТ, даже при высокой концентрации сульфита натрия в растворе (0,15 моль/л) и температуре 40°С, достигают очень больших величин ($\gamma > 10$) (табл. 7.1), за счет тормозящего эффекта диффузии в отношении сульфита и понижения его концентрации в слое.

С увеличением содержания сульфита натрия в растворе при неизменном соотношении БТ и ФМТ, как свидетельствуют наши данные, концентрация сульфита натрия в слое возрастает и это приводит к образованию внутри слоя

Таблица 7.2

Влияние концентрации сульфита натрия на изменение оптической плотности экспонированного эмульсионного слоя, покрытого защитным желатиновым слоем различной толщины

Толщина защитного желатинового слоя, мкм	Оптическая плотность эмульсионного слоя при проявлении 1 мин		T°, C
	$C_{\text{сульфита натрия}} = 0{,}15$ моль/л	$C_{\text{сульфита натрия}} = 1{,}0$ моль/л	
11	0,66	0,34	20
26	0,20	0,05	20
26	0,78	0,22	40
$C_{БТ} = 0{,}14$ моль/л $C_{ФМТ} = 0{,}0005$ моль/л			

малоактивных сульфопроизводных гидрохинона и исчезновению автокаталитического эффекта проявления. Это подтверждается данными табл. 7.2, где представлено изменение оптической плотности экспонированного индикаторного слоя, защищенного сверху желатиновым слоем толщиной 11,26 мкм при различном содержании сульфита натрия в растворе и температуре 20° и 40°С.

Таким образом, впервые обнаруженный автором тормозящий эффект антивуалирующих веществ в отношении диффузии сульфита натрия и тиосульфата натрия способствует проявлению в случае однорастворной обработки большей части слоя без тиосульфата и сульфита, что позволяет почти полностью исключить недостатки, присущие проявляюще-фиксирующим системам: потерю коэффициента контрастности и уменьшение светочувствительности.

При проникновении иона тиосульфата в желатиновый слой основную роль играет природа катиона и связанное с ней набухание слоя, что согласуется с литературными данными, причем наблюдается корреляция между гидратацией катионов, скоростью фиксирования и проникновения.

Наши исследования показали, что концентрации компонентов отбеливающего раствора, обусловливающие максимальную скорость проникновения, обеспечивают и максимальную скорость отбеливания. Продолжительность отбеливания в значительной степени определяется поверхностной концентрацией металлического серебра и толщиной фотографического слоя. Увеличение поверхностной концентрации металлического серебра в слое сдвигает кинетику отбеливания в диффузионную область.

Процесс проникновения отбеливающих реагентов в воздушно-сухие и набухшие желатиновые слои определяется молекулярной массой, стерическими факторами и природой катиона окислителя металлического серебра. Для феррицианида калия, бихромата аммония, бихромата калия, хлорида меди при использовании набухших желатиновых слоев глубина их проникновения приблизительно пропорциональна корню квадратному из времени проникновения.

Установленные закономерности при изучении процессов проникновения компонентов обрабатывающих растворов в слои в зависимости от их толщины, содержания

галогенида серебра, природы и концентрации диффундирующих веществ, их взаимного влияния на скорость проникновения явились надежной основой, позволяющей регулировать последовательность проникновения компонентов в слой и создавать оптимальные технологические процессы скоростной химико-фотографической обработки фотографических материалов.

7.2.2. Кинетические закономерности высокотемпературной химико-фотографической обработки кинофотоматериалов

Изучение кинетики скоростной обработки обычными методами затруднено, так как время переноса проявляемого фотоматериала в стоп-ванну соизмеримо с продолжительностью обработки и в этом случае точность классических методов будет очень мала. Для изучения быстропротекающих стадий химико-фотографической обработки на кафедре фотографии СПГУКиТ совместно с ОКБ МЭИ (г. Москва) была создана установка, позволяющая измерять в инфракрасной

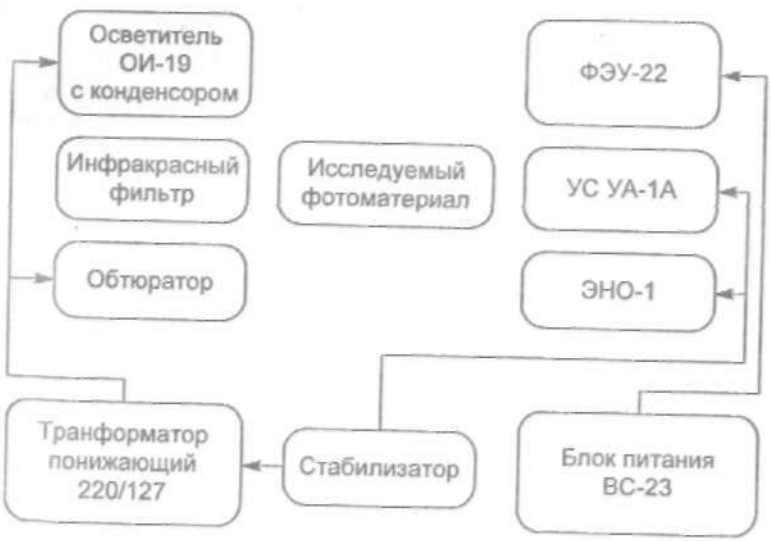


Рис. 7.8
Блок-схема установки для осциллографического метода измерения оптической плотности в процессе химико-фотографической обработки кинопленки

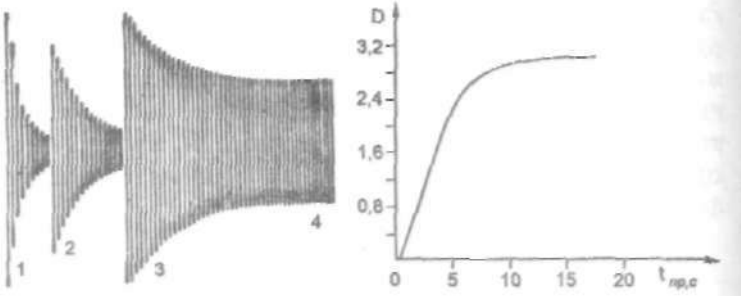


Рис. 7.9
Осциллограмма процесса проявления:
1 — начало процесса; *2–3* — переключение аттенюатора;
4 — окончание процесса

области спектра оптическую плотность фотографического материала на прозрачной подложке непосредственно в процессе обработки (рис. 7.8-7.11).

Опираясь на представления о кинетике фотографических процессов, развитые И. Б. Блюмбергом, при скоростной обработке кинетика проявления может быть диффузионной, химической или смешанной, в то время как кинетика фиксирования отчетливо смещается в диффузионную область. В случае же одновременного проявления и фиксирования кинетика фиксирования в неэкспонированных участках слоя и получивших малые уровни экспозиций близка к диффузионной. В участках фотоматериала, получивших большие уровни экспозиций, кинетика фиксирования ближе к химической, так как почти все микрокристаллы галогенида серебра восстанавливаются, а фотографическая емкость слоя по тиосульфату натрия гораздо больше, чем в неэкспонированных участках слоя.

Восстановление галогенида серебра характеризуется тем, что расходование компонентов проявителя начинается после их проникновения в эмульсионный слой спустя некоторое время, из-за того что индукционный период проявления больше, чем индукционный период фиксирования. Несмотря на то что скорость проникновения тиосульфата в желатиновый слой гораздо больше скорости диффузии проявляющих веществ, значительное связывание тиосульфата натрия галогенидом серебра в поверхностной зоне эмульсионного слоя приводит к тому, что проникно-

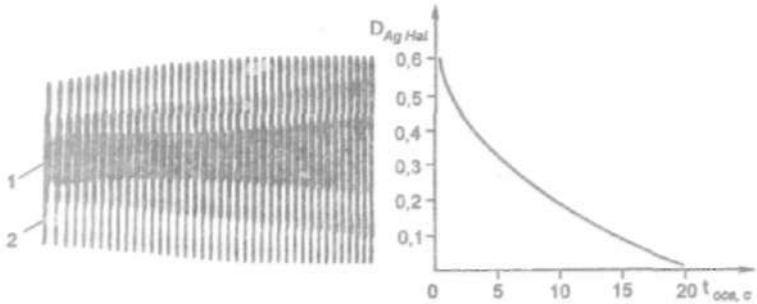


Рис. 7.10
Осциллограмма процесса фиксирования:
1 — начало процесса; *2* — окончание процесса

вение компонентов фиксажа в глубину слоя происходит гораздо медленнее, чем компонентов проявителя.

Вышеуказанные обстоятельства обусловливают неодинаковый состав обрабатывающего раствора в отношении компонентов проявителя и фиксажа не только в участках, получивших различные экспозиции, но и по глубине эмульсионного слоя. С увеличением толщины эмульсионного слоя и уменьшением экспозиции компоненты проявителя в значительной степени опережают продвижение вглубь слоя фронта концентрации тиосульфата натрия, необходимой для проведения процесса фиксирования. В практике химико-фотографической обработки это действительно имеет место. Так, при быстром проявлении без тиосульфата натрия изображение находится у самой поверхности эмульсионного слоя, а у основы пленки образуется непроявленная зона, толщина которой увеличивается с уменьшением экспозиции. При добавлении в данный проявитель тиосульфата натрия часть галогенида серебра эмульсионного слоя у его поверхности растворяется, причем чем меньше экспозиция,

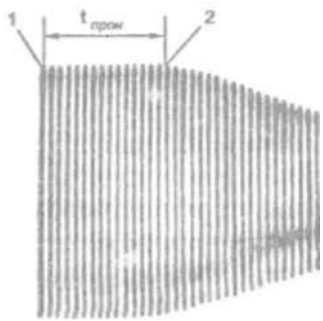


Рис. 7.11
Осциллограмма процесса проникновения компонентов проявителя в эмульсионный слой:
1 — момент погружения двухслойной пленки в проявитель;
2 — начало проявления нижнего индикаторного слоя

тем на большую глубину перемещается фронт тиосульфата, а серебряное изображение располагается в глубине слоя, у самой подложки. При использовании энергично работающего проявителя при повышенной температуре добавление тиосульфата натрия не приводит к значительным изменениям распределения серебряного изображения в слое, и оно очень близко к той картине, которая имеет место при быстром проявлении без тиосульфата натрия, *т. е.* расположено ближе к поверхности фотографического слоя (рис. 7.12).

Кинетика процесса проявления в присутствии тиосульфата натрия различна не только в участках эмульсионного слоя, получивших различные экспозиции, но и по его глубине. Скорость процесса проявления в этом случае у поверхности слоя будет определяться значениями pH, E_{Ag}, E_{Red}, T° в большей степени, чем в глубине, где кинетика ближе к диффузионной и перечисленные факторы слабо влияют на начавшееся проявление. Как показали результаты по определению продолжительности исходных стадий скоростной однорастворной обработки, химическая реакция лимитирует скорость процесса в целом. В области больших экспозиций кинетика проявления контролируется набуханием слоя и проникновением компонентов *проявляющего раствора в* эмульсионный слой. Большое влияние на кинетику скоростной однорастворной обработки оказывает величина фотографической емкости слоя. Так, присутствие в монованне формальдегида, используемого при машинной обработке для ускорения сушки пленки, приводит к замедлению процесса проявления за счет понижения набухания слоя примерно в два раза. Это вызывает уменьшение фотографической емкости слоя по компонентам проявителя и смещает кинетику в диффузионную область. Процесс фиксирования при этом ускоряется из-за уменьшения набухания слоя и сокращения диффузионного пути.

Добавление в проявитель тиосульфата натрия приводит к образованию в эмульсионном слое прочных серебряно-тиосульфатных комплексных ионов. Концентрация ионов серебра при этом будет на несколько порядков ниже, чем без тиосульфата, что и является причиной значительного увеличения индукционного периода проявления и понижения скорости восстановления галогенида серебра.

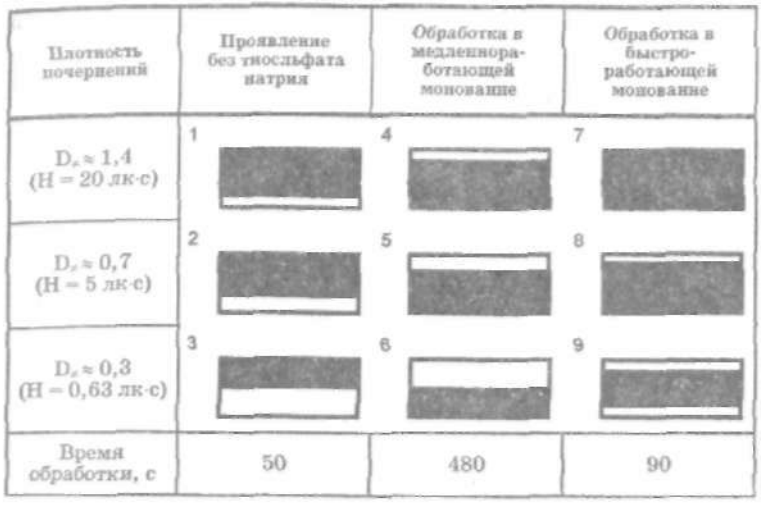


Рис. 7.12
Влияние вида химико-фотографической обработки на расположение серебряного изображения по глубине фотографического слоя

Различие *скоростей проникновения компонентов* монованны в глубину эмульсионного слоя приводит к тому, что состав раствора неодинаков у поверхности и в глубине слоя. Эти обстоятельства определяют состав монованн, предназначенных для быстрой обработки. Обычно концентрации органических антивуалентов, имеющих, согласно нашим данным, самые низкие значения скорости диффузии, увеличивают в десятки раз для *того, чтобы увеличить* градиент концентраций и ускорить их проникновение в слой. Но этого оказывается недостаточно, и для уменьшения вуали при скоростной однорастворной обработке, величина которой достигает плотности равной = 1,0, приходится использовать два антивуалента, имеющих различные скорости диффузии, величины адсорбции на галогениде серебра и образующих с серебром соединения с неодинаковыми произведениями растворимости. Антивуалент (ФМТ), обладающий гораздо меньшей скоростью диффузии и значительной адсорбцией на галогениде серебра, уменьшает вуаль в поверхностной зоне. Другой антивуалент (ВТ), обладающий большой скоростью диффузии в слой и почти не адсорбирующийся на галогениде серебра, относительно быстро проникает в нижние горизонты

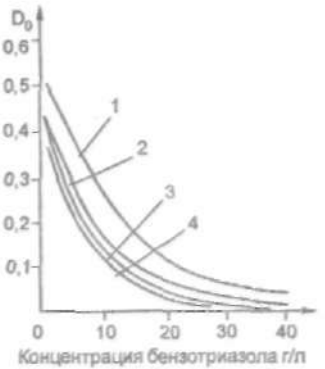


Рис. 7.13
Влияние концентрации бензотриазола (БТ) и 1-фенил-5-меркаптотетразола (ФМТ) на величину оптической плотности вуали. Концентрации ФМТ: 1,0 (1); 2,0 (2); 3,0 (3); 5,0 г/л (4)

слоя и предотвращает образование вуали в них. Эта точка зрения нашла свое практическое подтверждение при скоростной высокотемпературной однорастворной обработке (рис. 7.13).

Тормозящее действие органических антивуалентов в отношении диффузии тиосульфата натрия в слой и замедление его перемещения в слое за счет связывания галогенидом серебра приводят к большому отставанию тиосульфата от продвижения компонентов проявляющего раствора в глубину слоя. Это обстоятельство имеет огромное значение, если бы не оно, то однорастворная обработка сопровождалась большим замедлением процесса, понижением светочувствительности, коэффициента контрастности и максимальной плотности.

Для ясного представления о процессах, происходящих внутри эмульсионного слоя при одновременном проявлении и фиксировании, важно знать вклад физического проявления в конечное изображение, что может дать важные сведения о концентрации серебряно-тиосульфатных комплексов как в участках, получивших различные по величине экспозиции, так и по глубине слоя.

Установлено, что при малых концентрациях тиосульфата натрия в проявителе вклад результатов физического проявления велик за счет образования в этих условиях серебряно-тиосульфатных комплексных ионов $[Ag(S_20_3)^{1-}]$, которые легко восстанавливаются в слое (константа нестойкости $1,5 \cdot 10^{-9}$), способствуя тем самым увеличению массы серебра. Роста оптической плотности при этом почти не наблюдается, так как физически проявленное серебро, как известно, имеет низкую кроющую способность. Оказалось, что дальнейшее увеличение концентрации тиосульфата в проявителе приводит к уменьшению вклада

физического проявления в конечное изображение за счет образования более прочных серебряно-тиосульфатных комплексных ионов $[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$ с более высокой константой комплексообразования ($3{,}5 \cdot 10^{-14}$). Теперь однорастворный процесс можно представить как совокупность растворения галогенида серебра в верхней части слоя и проявления в нижней.

Электронные микрофотографии фотографического слоя, полученные нами, свидетельствуют, что число серебряных зерен в случае медленной однорастворной обработки (3-5 мин) стало меньше, чем при обычной, за счет растворения тиосульфатом натрия мелких микрокристаллов галогенида серебра. Комплексные ионы серебра, образующиеся при этом, физически проявляются на металлическом серебре, сформировавшемся при химическом проявлении, что в свою очередь приводит к утолщению и увеличению размеров однородных частиц. Кроющая способность серебра в этом случае имеет наименьшее значение в области средних уровней экспозиций, где одновременно протекают проявление экспонированных и растворение неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра. Здесь создаются благоприятные условия для физического проявления, вклад которого в изображение определяется соотношением количества химически проявленного серебра и концентрации комплексных ионов серебра в слое.

Следует отметить, что при скоростной однорастворной обработке (10-30 с) величина кроющей способности серебра выше, чем при проявлении тем же проявителем, но без тиосульфата натрия.

Добавление тиосульфата натрия в быстроработающий проявляющий раствор значительно замедляет процесс восстановления отдельных микрокристаллов (6-9 раз): при наличии нескольких центров скрытого изображения восстановление начинается обычно в нескольких местах микрокристалла, и при этих условиях обработки, из-за понижения активности проявляющей системы и сильного растворяющего действия тиосульфата, из одного микрокристалла галогенида серебра образуется несколько малых по размеру серебряных зерен, о чем и свидетельствуют электронные микрофотографии фотографического слоя.

7.2.3. Структурометрические характеристики изображения при быстрой обработке кинофотоматериалов

Структурометрические свойства серебряного изображения, возникающего в процессе скоростной обработки, являются объектом многочисленных исследований. Несмотря на это, в литературе имеются противоречивые результаты и нет четкого представления, какие же факторы определяют качество изображения.

Самостоятельный практический и теоретический интерес представляют наши исследования по влиянию активности проявляющих систем и толщины эмульсионного слоя на информационные свойства изображений.

При объединении проявления и фиксирования в одну операцию структурометрические характеристики, в известной степени, определяются различием в скорости проникновения компонентов раствора в эмульсионный слой, активностью проявляющей и фиксирующей систем, т. е. отношением их индукционных периодов, разницей скоростей взаимодействия с галогенидом серебра.

Следует отметить, что при использовании медленно работающих однорастворных систем увеличение концентрации тиосульфата натрия приводит к увеличению среднеквадратической гранулярности, обусловленному перемещением серебряного изображения в нижние горизонты эмульсионного слоя. В построении изображения в этом случае участвуют микрокристаллы галогенида серебра, обладающие большой светочувствительностью и имеющие, как правило, более крупные размеры.

Кривые распределения серебряных зерен по размерам, а также микрофотографии зерен свидетельствуют о том, что чем выше содержание тиосульфата натрия в проявителе, тем грубее структура. С другой стороны, структура проявленного изображения становится грубее за счет того, что тиосульфат натрия в первую очередь растворяет мелкие микрокристаллы галогенида серебра. Микрофотографии однослойных препаратов, приготовленных из эмульсий, содержащих в слое различное количество Ag и AgHal в зависимости от продолжительности обработки пленки в медленно работающем проявляюще-фиксирующем растворе показы-

вают, что даже при малых продолжительностях обработки мелкие микрокристаллы галогенида серебра полностью растворяются на всех горизонтах эмульсионного слоя и структура серебряного изображения становится грубее. Это происходит за счет того, что коэффициент диффузии тиосульфата натрия гораздо больше, чем коэффициент диффузии фенидона и гидрохинона. За счет этой разницы в скоростях диффузии тиосульфат быстро проникает в эмульсионный слой с первыми порциями воды в концентрации, необходимой для растворения только очень мелких микрокристаллов галогенида серебра. Процесс же фиксирования при этом, как известно, распространяется с поверхности слоя в глубину, но для этого необходимы гораздо большие концентрации тиосульфата в слое.

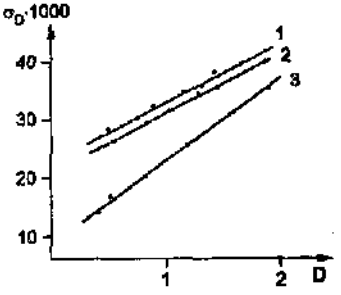


Рис. 7.14
Влияние вида обработки на величину среднеквадратической гранулярности (s_D Ч 10^3):
1 — проявитель УП-4М; 2 — скоростной проявитель; 3 — скоростная монованна

Кроме того, на увеличение размеров серебряных частиц оказывает влияние восстановление в слое комплексных ионов серебра, образующихся за счет растворения тиосульфатом мелких кристаллов галогенида серебра. Электронные микрофотографии продольных срезов фотографического слоя свидетельствуют, что серебряные зерна на фотопленке в случае медленной однорастворной обработки гораздо крупнее, чем при проявлении без тиосульфата, а их количество при этом уменьшается.

При скоростной однорастворной обработке аэропленок уменьшение миккрозернистости можно объяснить сильным воздействием тиосульфата натрия на формирование серебряного изображения, которое, как было отмечено выше, располагается ближе к поверхности слоя. Электронные микрофотографии слоя позволяют утверждать, что за счет растворяющего действия тиосульфата натрия из одного микрокристалла галогенида серебра образуется несколько малых по размеру серебряных частиц, что и объясняет уменьшение фактора зернистости и гранулярности.

Полученные нами данные позволили сделать заключение, что активность проявляющей системы во многом определяет микрозернистость, макрозернистость и гранулярность серебряного изображения, причем использование быстрых методов обработки не ухудшает, а порой улучшает структуру изображения (рис. 7.14).

Органические антивуаленты ФМТ и БТ, используемые в скоростных проявляющих и однорастворных системах для уменьшения вуали, изменяют структуру изображения. Повышение концентрации ФМТ систематически ведет к увеличению размеров зерен серебра. Аналогичная картина наблюдается для БТ. Наблюдаемое изменение размера серебряных зерен в присутствии ФМТ и БТ хорошо согласуется с результатами определения среднеквадратической гранулярности. ФМТ, сильно адсорбируясь на галогениде серебра верхней части слоя, останавливает проявление, и в этих участках образуется непроявленная зона. С увеличением концентрации ФМТ изображение перемещается в нижние горизонты слоя и образуется из крупных кристаллов. В случае БТ изображение возникает почти по всей толщине слоя, при этом в его построении принимает участие большое количество мелких микрокристаллов. При высоких же концентрациях БТ, последний блокирует мелкие кристаллы по всей глубине слоя, делая их непроявляемыми, что и приводит к возрастанию зернистости. Первыми начинают проявляться при этом крупные кристаллы галогенида серебра, которые полностью восстанавливаются в присутствии БТ гораздо раньше, чем в случае ФМТ.

При фиксирующем проявлении ФМТ почти не влияет на изменение размера серебряного зерна. Что касается БТ, то он приводит к увеличению размеров серебряных частиц. Данное обстоятельство объясняется тем, что за одно и то же время большинство мелких микрокристаллов галогенида серебра в присутствии БТ растворяется полностью, в то время как в случае ФМТ фиксирование за это время далеко не оканчивается. Это обусловливает в случае БТ большую концентрацию серебряно-тиосульфатных комплексов в слое и способствует большему вкладу физического проявления в изображение за счет их восстановления на проявленных частицах серебра и приводит к увеличению их размеров.

Кроме того, одной из причин увеличения размеров серебряных частиц при однорастворной обработке в присутствии БТ может быть также различная степень адсорбции ФМТ и БТ на галогениде серебра. ФМТ, сильно адсорбируясь на галогениде серебра поверхностной зоны эмульсионного слоя, почти не проникает в глубину слоя. Серебряное изображение в этом случае образуется в средних и нижних горизонтах слоя без участия ФМТ, и размеры серебряных зерен, образующих изображение, близки к размерам зерен, соответствующих фиксирующему проявлению без антивуалентов.

БТ, согласно данным Х. В. Вуда, адсорбируясь на бромистом серебре в 22 раза меньше, чем ФМТ, и обладая большей скоростью диффузии, проникает почти на всю глубину эмульсионного слоя, значительно увеличивая индукционный период проявления мелких микрокристаллов галогенида серебра. В построении изображения в слое при этом участвуют в основном крупные микрокристаллы, так как мелкие растворяются тиосульфатом натрия, не успев проявиться из-за большого индукционного периода проявления.

Следует отметить, что краевые микроэффекты проявления, обусловленные малой кислотно-основной буферностью быстрых проявителей на едкой щелочи, объясняют тот факт, что функция передачи модуляции (ФПМ) фотографических материалов располагаются выше, чем ФПМ пленок, проявленных в стандартных проявителях. Добавление в проявитель тиосульфата натрия усиливает краевые микроэффекты проявления. Так, в случае медленно работающей монованны при концентрации тиосульфата натрия в проявителе 20-30 г/л в области пространственных частот 10-100 мм$^{-1}$ ФПМ пленки, обусловленная микроэффектами, расположена выше кривой ФПМ, полученной в стандартном проявителе.

Исследования показали, что при однорастворной обработке на величину резкости влияют два противоположно действующих фактора. С одной стороны, происходит увеличение перепада плотностей («микроконтраста») на границе неэкспонированного и сильно экспонированного участков за счет диффузии серебряно-тиосульфатных комплексных ионов из участков слоя, где преобладает фиксирование

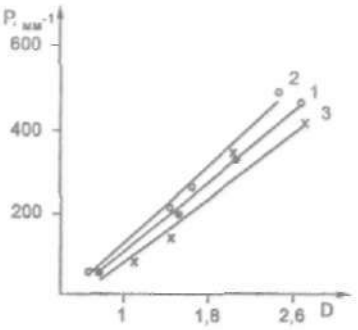


Рис. 7.15
Влияние вида обработки на величину краевой резкости (P, мм⁻¹):
1 — проявитель УП-2; 2 — скоростное проявление; 3 — монованна

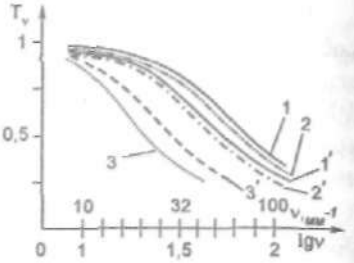


Рис. 7.16
Экспериментальные кривые ФПМ аэропленок при C_{Ag} = 3,95 г/м² и различной толщине эмульсионного слоя 3 мкм (1; 1'); 7 (2; 2') и 18 мкм (3; 3'). При обычной (1', 2', 3') и монованной (1, 2, 3) обработке

неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра, в участки, в которых преобладает восстановление экспонированных кристаллов. С другой стороны, при объединении процессов проявления и фиксирования в одну ванну, в зависимости от активности проявляющей и фиксирующей систем, серебряное изображение меняет свое расположение по глубине фотографического слоя. Степень действия каждого фактора зависит от индивидуальных особенностей кинофотоматериалов: толщины слоя, степени задубленности, дисперсности галогенида серебра, его концентрации в слое.

Действительно, при быстрой однорастворной обработке и быстром проявлении тонкослойных пленок наблюдается повышение краевой резкости по сравнению с резкостью, полученной при обычной обработке, т. е. в данном случае преобладает первый фактор, о чем свидетельствуют пограничные кривые с явно выраженным краевым эффектом. С увеличением толщины эмульсионного слоя и размеров микрокристаллов галогенида серебра краевая резкость изображения, полученного при обработке в монованне, несколько ниже величины резкости, соответствующей обычной обработке (рис. 7.15). Микрофотографии поперечных срезов фотографического слоя показывают, что в этом случае серебряное изображение перемещается в глубь эмульсионного слоя.

Скоростное проявление и скоростная однорастворная обработка тонкослойных пленок во всем диапазоне пространственных частот обеспечивают высокое значение коэффициента передачи контраста. Значения разрешающей способности в данных условиях обработки повторяют характер зависимости приведенных ФПМ.

Полученные результаты показали, что активность проявляющей системы определяет структурометрические характеристики серебряного изображения. При медленной однорастворной обработке, несмотря на эффект боковой диффузии продуктов реакций, возрастание среднеквадратической гранулярности, уменьшение разрешающей способности, величины коэффициента передачи контраста обусловлено значительным перемещением серебряного изображения в глубь эмульсионного слоя из-за замедления тиосульфатом натрия процесса проявления в верхних горизонтах слоя.

Оказалось, что применение высокоактивных проявляющих систем и тонкослойных эмульсионных слоев как в случае скоростного проявления, так и скоростной однорастворной высокотемпературной обработки позволяет получить изображение ближе к поверхности эмульсионного слоя. По гранулярности, резкости, ФПМ и разрешающей способности оно не уступает изображению, полученному при стандартных классических методах обработки, а в некоторых случаях при скоростной обработке оно лучше. Применение быстрой обработки для толстых эмульсионных слоев нецелесообразно (рис. **7.16).**

7.2.4. Технологические особенности высокотемпературной обработки фотографических материалов

При быстром раздельном проявлении и фиксировании время полной обработки, включая промежуточные операции, составляет несколько секунд. Часто из-за непродолжительной промежуточной промывки или стоп-ванны большое количество проявляющего раствора заносится в фиксирующий раствор. В случае совмещения проявления и фиксирования сознательно вводят в фиксирующий раствор большие Количества проявляющих веществ, которые оказывают влияние на процесс фиксирования, замедляя его.

Возможной причиной уменьшения скорости фиксирования при низких значениях pH в присутствии гидрохинона может быть адсорбция молекул проявляющего вещества на желатине или галогениде серебра. Установлено, что гидрохинон в области pH = 6,0-8,0 замедляет не только фиксирование, но и проникновение тиосульфата натрия в желатиновый слой. Принимая во внимание данные Т. Х. Джеймса, в отсутствии адсорбции гидрохинона на галогениде серебра при данных значениях pH можно считать, что адсорбция недиссоциированных молекул гидрохинона на желатине вызывает тормозящий эффект проникновения тиосульфата в слой, вызывая замедление процесса фиксирования. С увеличением pH фиксирующего раствора наблюдается уменьшение, а при значениях pH > 11,5 полностью исчезает тормозящий эффект процесса фиксирования и диффузии тиосульфата в слой в присутствии гидрохинона (рис. 7.17).

Как свидетельствуют экспериментальные результаты, продолжительность осветления пленок и проникновения тиосульфата в присутствии гидрохинона изменяется от величины pH раствора и пропорциональна содержанию в растворе недиссоциированных молекул гидрохинона. Данные В. И. Шеберстова о диссоциации гидрохинона в зависимости от pH наглядно подтверждают предложенный механизм тормозящего эффекта диффузии тиосульфата в присутствии гидрохинона. Для метола также наблюдается тормозящий эффект в отношении фиксирования и диффузии тиосульфата, причем замедление его проникновения и процесса фиксирования пропорционально также содержанию недиссоциированных молекул метола.

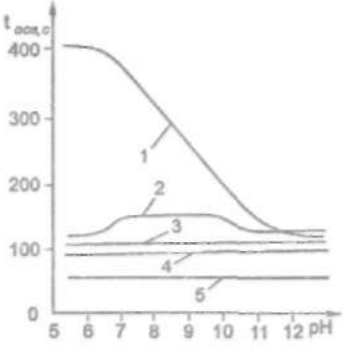


Рис. 7.17
Влияние величины pH фиксирующего раствора на продолжительность осветления в присутствии:
1 — гидрохинона (30 г/л); *2* — метола (10 г/л); *3* — без проявляющих веществ; *4* — глицина (8 г/л); *5* — фенидона (2,0 г/л)

Полученные автором результаты представляют большой практический интерес не только при однорастворной об-

работке, но и при обычной, тем более, что все фиксирующие растворы, используемые в фотографической практике, как правило, кислые, а именно в этой области pH в значительной степени проявляется тормозящий эффект фиксирования в присутствии гидрохинона. Установлено, что применение проявляюще-фиксирующих растворов при pH > 11,5 позволяет полностью устранить тормозящий эффект фиксирования.

При общепринятой химико-фотографической обработке почти всегда используется кислая фиксирующая ванна, а между проявлением и фиксированием применяется ополаскивание или кислая стоп-ванна. В этом случае маловероятно, что большие количества компонентов проявителя останутся в фотографическом слое. Пленки, обработанные таким способом, большей частью промываются в основном от ионов тиосульфата. После однорастворной обработки в фотографическом слое в больших количествах присутствуют как компоненты фиксажа, так и компоненты проявителя и при окончательной промывке удалению из слоя подлежат тиосульфат натрия, серебряно-тиосульфатные комплексы и проявляющие вещества.

Сопоставляя экспериментальные результаты с опубликованными в отношении допустимого содержания тиосульфата в слое (0,003-0,008 мг/см^2) для долговременного хранения (~ 20 лет), можно сказать, что при однорастворной обработке аэропленок и пленок для микрофильмирования толщиной слоя 4-6 мкм эти величины достигаются за 20—40 с промывания, для толстослойных и слабозадубленных фотопленок за 90-180 с.

Опыты по определению наличия солей серебра в проявленном фотографическом слое свидетельствуют о том, что для тонкослойных фотопленок достаточно 10-20 с, чтобы вымыть их из слоя, т. е. во всех случаях серебряно-тиосульфатные комплексы вымываются из слоя раньше, чем тиосульфат натрия.

Эксперимент показал, что гидрохинон вымывается из слоя значительно раньше, чем тиосульфат натрия, и время промывания, рекомендованное с учетом норм на остаточный тиосульфат, является полной гарантией отсутствия желтой окраски изображения, возникающей при окислении гидрохинона.

Таким образом, на основании проведенных исследований автора видно, что применение однорастворной обработки для упрощения и ускорения химико-фотографической обработки представляет большой практический интерес, так как время промывания кинофотоматериалов соизмеримо с продолжительностью *обработки.* Вопрос о быстром вымывании тиосульфата натрия из фотографического слоя решается экспериментально, путем использования щелочной фиксирующей ванны.

Следует отметить, что в случае однорастворной обработки тонкослойных и мелкозернистых пленок при разрушении пограничного слоя ускоряется процесс фиксирования в большей мере, чем процесс проявления, так как при этом фотографическая емкость слоя по компонентам фиксажа меньше емкости слоя по компонентам проявителя. Кроме того, сопротивление эмульсионного слоя диффузии тиосульфата натрия в случае тонкого слоя мало, а мелкие кристаллы галогенида серебра, имея большую поверхность, растворяются быстро. Это обстоятельство приводит к уменьшению коэффициента контрастности, светочувствительности. По гидродинамическому коэффициенту фиксирования ($K_г$), равному 1,70, можно судить о том, что кинетика фиксирования в этих условиях близка к диффузионной.

Для толстослойных и крупнозернистых пленок перемешивание проявляюще-фиксирующего раствора почти не оказывает влияния на изменение максимальной плотности и среднего градиента, в то время как при обычной обработке наблюдается увеличение значений указанных параметров (рис. 7.18).

Результаты исследований свидетельствуют, что для тонкослойных фотографических материалов, содержащих в эмульсионном слое высокодисперсные микрокристаллы галогенида серебра, как при обычном проявлении, так и при одновременном проявлении и фиксировании необходимо в одинаковой степени контролировать гидродинамический режим. В случае однорастворной обработки толстослойных грубодисперсных фотоматериалов отпадает необходимость в контроле за перемешиванием, так как оно почти не оказывает влияния на сенситометрические параметры.

Установлен ускоряющий эффект проявления и фиксирования в присутствии полиэтиленоксидов молекулярной массой от 1000-2000. Наибольший эффект ускорения процесса фиксирования, который лимитирует продолжительность однорастворной обработки, достигается при концентрации 5-10 г/л и составляет 40-50%. Несмотря на то что процесс фиксирования значительно сокращается, сенситометрические параметры при этом остаются на прежнем уровне.

Сохраняемость неиспользованных растворов для быстрой обработки довольно велика. В присутствии ингибиторов окисления при хранении в нормальных условиях проявляющие растворы почти не меняют своих свойств в течение 5-9 лет. Истощаемость проявляющих растворов различна, для полутоновых негативов и позитивов она близка к 1,5-2,0 $м^2$ на литр раствора.

Что касается сохраняемости изображения, полученного при быстрой обработке, то, по нашим данным, она более 20 лет даже после промывания фотопленки в течение 20-30 с. Одним из существенных недостатков проявляюще-фиксирующих растворов является выпадение осадка серебра в процессе химико-фотографической обработки фотоматериалов. Однако осаждение серебра — это не мелкий недостаток, а серьезная проблема, которая иногда ограничивает использование фиксирующих проявителей на практике.

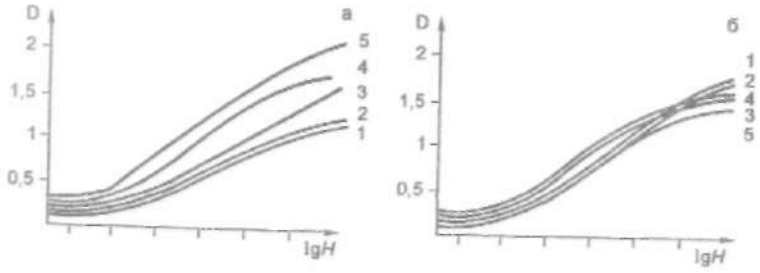


Рис. 7.18
Влияние гидродинамического режима на форму характеристической кривой высокочувствительной фотопленки при обработке в проявителе № 2 ГОСТ 10691 (а) и монованне (б):
1 — без перемешивания; *2* — перемешивание в течение 30 с в первую минуту проявления; *3* — перемешивание в течение 30 с в первую минуту обработки и 10 с в каждую последующую минуту; *4* — покачивание кюветы; *5* — постоянное перемешивание резиновой кистью

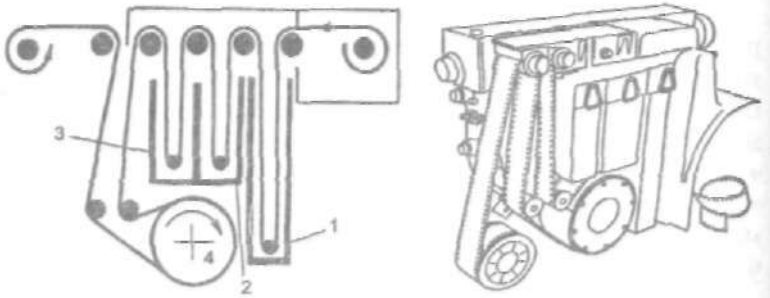


Рис. 7.19
Малогабаритная проявочная приставка ТПП-1 для быстрой однованной обработки аэропленки:
1 — проявляюще-фиксирующий раствор; *2* — водная промывка; *3* — спиртовой 80% раствор; *4* — сушка пленки на горячем барабане

Нам представлялось возможным решить эту проблему на основании смешанного комплексообразования, так как известно, что введение в координационную сферу растворимых комплексов серебра полидентатных лигандов в сочетании с монодентатными предопределяет образование координационно насыщенных тетраэдрического строения смешанных соединений, которые не разрушаются под действием восстановителей при высоких значениях pH.

Кроме того, особую важность для изучения представлял также и другой способ борьбы с загрязнениями монованн, основанный на применении веществ, действующих как защитные коллоиды и препятствующих восстановлению серебряно-тиосульфатных комплексов за счет того, что они покрывают каталитическую поверхность зародышей восстановления защитной оболочкой и замедляют в дальнейшем рост и агрегацию серебряных микрочастиц.

Как показали наши исследования, только совместное применение ингибиторов осаждения серебра в монованнах, работающих по разному механизму — комплексона (динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты), образующего с серебром более прочные, чем тиосульфат, координационно насыщенные смешанные комплексы и защитного коллоида — поливинилпирролидона, создающего вокруг зародышей физического проявления барьерный слой, который препятствует адсорбции ионов серебра из раствора на каталитической поверхности зародыша восста-

новления и затрудняющего одновременно передачу зародышу электрона от проявляющего вещества, позволило полностью устранить помутнение монованны и образование осадка серебра в интервале температур 20-40°С и pH < 11,5.

Практическим итогом работы явилась разработка рецептуры и технологии скоростных химико-фотографических процессов обработки аэрофотоматериалов, осциллографных фотобумаг, фотоматериалов высокого разрешения, используемых в микроэлектронике. Этому в значительной степени способствовали результаты теоретических исследований автора книги.

Для регистрации штриховых и полутоновых изображений разработана не только рецептура и технология скоростной высокотемпературной обработки различных черно-белых аэропленок, позволяющая получать изображение за 3,5—25 с, но и сконструированы малогабаритные проявочные устройства (рис. 7.19). Предложенная технология внедрена для записи важнейшей специальной научно-технической информации при регистрации параметров полета самолетов на приборах типа САРПП в эксплуатирующих подразделениях.

Кроме того, научные положения и принципы, сформулированные при разработке скоростных проявляющих систем, позволили разработать быстрые процессы обработки для фотоматериалов, используемых в полиграфической промышленности, микрофильмировании и микроэлектронике, которые нашли широкое применение в производстве.

8. ЧЕРНО-БЕЛЫЙ ОДНОСТУПЕННЫЙ ПРОЦЕСС С ДИФФУЗИОННЫМ ПЕРЕНОСОМ

8.1. Принцип получения позитивного изображения. Кинетика процесса

Принцип быстрого получения позитивного черно-белого изображения основан на диффузии в щелочной среде растворимых комплексных солей серебра. На этом принципе в 40-х гг. удалось разработать и реализовать на практике одноступенный процесс моментального получения полутонового позитивного изображения. В настоящее время это выдающееся изобретение в различных модификациях нашло самое широкое применение во многих областях науки и техники для решения важнейших технических задач.

Процесс с диффузионным переносом солей серебра заключается в следующем. Экспонированный галогенсеребряный негативный фотоматериал обрабатывается в энергичном проявителе и в мокром виде накладывается на набухший несветочувствительный позитивный полимерный слой, который содержит тиосульфат натрия и заранее приготовленные равномерно распределенные зародыши восстановления комплексных солей серебра — коллоидные частицы из металлического серебра или сульфида серебра (рис. 8.1). Зародыши физического проявления должны при этом обладать электронной проводимостью и иметь определенный размер (более 3-4 атомов серебра).

В процессе с диффузионным переносом экспонированные микрокристаллы галогенида серебра негативного фотоматериала только восстанавливаются, а микрокристаллы галогенида серебра, находящиеся на неэкспонированных участках эмульсионного слоя, растворяются тиосульфатом натрия. Ионы серебра в виде растворимых серебряно-тио-

сульфатных комплексов из неэкспонированных участков негативного фотоматериала перемещаются в соответствующие участки позитивного приемного несветочувствительного слоя, где, адсорбируясь на каталитически активных зародышах из Ag или Ag_2S, восстанавливаются проявляющими веществами, находящимися в слое.

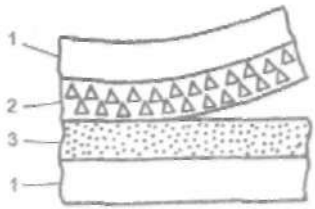


Рис. 8.1
Строение двухлистового фотоматериала и схема получения изображения с помощью диффузионного переноса:
1 — бумажная подложка;
2 — светочувствительный эмульсионный слой;
3 — несветочувствительный слой с зародышами восстановления комплексов серебра

Быстрое восстановление комплексов серебра на зародышах обеспечивает довольно высокий градиент концентраций серебряно-тиосульфатных комплексов и их быструю диффузию из негативного слоя в приемный слой. Это обстоятельство имеет важное значение не только для осаждения серебра в необходимом количестве, но и для достижения определенных значений плотности почернения и резкости изображения в позитиве.

На участках позитивного приемного слоя, расположенных напротив участков негативного фотоматериала, где преобладает проявление экспонированных микрокристаллов галогенида серебра и почти полностью отсутствует процесс фиксирования, изображение не образуется, так как концентрация серебряно-тиосульфатных комплексов равна нулю и эти места в позитиве получаются светлыми.

Процесс с диффузионным переносом изображения можно также осуществить, используя фотоматериал особого

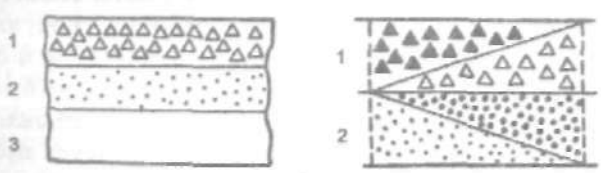


Рис. 8.2
Строение однолистового фотоматериала и схема получения изображения с помощью диффузионного переноса:
1 — эмульсионный слой; *2* — приемный слой с зародышами восстановления комплексов серебра; *3* — основа

строения, с двумя слоями, нанесенными на одну и ту же основу (рис. 8.2). Нижний несветочувствительный приемный слой в этом случае очень хорошо задублен и содержит зародыши восстановления комплексов серебра, а верхний не задублен, изготовлен из галогенсеребряной эмульсии и после химико-фотографической обработки смывается в горячей воде. Такой фотоматериал после экспонирования обрабатывается энергичным проявителем, содержащим незначительное количество тиосульфата натрия (~15 г/л), который обеспечивает образование и содержание в определенной концентрации легковосстанавливаемых серебряных комплексов. В этом случае протекают те же процессы, что и при раздельном использовании негативного галогенсеребряного и несветочувствительного приемного слоев. Позитив пригоден к использованию только после удаления незадубленного негативного галогенсеребряного слоя в горячей воде.

Существуют и другие модификации процессов с диффузионным переносом изображения, которые предусматривают нанесение на основу сначала светочувствительного галогенсеребряного слоя, а затем несветочувствительного позитивного слоя, содержащего зародыши восстановления серебряных комплексов. После обработки такого материала верхний слой обычно снимают и переносят на другую основу.

Для получения хорошего позитивного изображения с помощью диффузионного переноса, вне зависимости от вариантов практической реализации, необходимо, чтобы экспонированные участки негативного фотоматериала были полностью проявлены, прежде чем тиосульфат натрия растворит неэкспонированные микрокристаллы галогенида серебра, при этом восстановление серебряно-тиосульфатных комплексов на зародышах позитивного слоя и осаждение серебра на них должны проходить довольно быстро.

Очень быстрое и полное проявление экспонированных участков негативного фотоматериала получается при использовании двух проявляющих веществ — фенидона и гидрохинона, которые обнаруживают значительный супераддитивный эффект проявления. Проявляющие вещества высокой концентрации чаще всего находятся в обрабаты-

вающем составе, но иногда их вводят в эмульсионный слои негативного фотоматериала. В последнем случае обработка производится только в растворе активатора (щелочи), что существенно ускоряет процесс получения позитивного изображения.

Концентрация тиосульфата натрия в обрабатывающем составе должна быть незначительной, иначе образуются устойчивые комплексы серебра и тиосульфата, серебро из которых осаждается с большим трудом. Это приводит к тому, что позитивные копии получаются нерезкими и малоконтрастными. Итак, концентрация тиосульфата натрия в проявляюще-фиксирующем растворе должна быть не более 0,2 моль/л, в противном случае образуется комплекс $Na_3[Ag(S_2O_3)_3]$, который почти не восстанавливается в метолгидрохиноновом проявителе. Восстановлению подвергаются только комплексные соединения $Na[Ag(S_2O_3)]$ и $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, именно они образуются при содержании тиосульфата в растворе 0,1–0,2 моль/л, причем пороговое значение pH, при котором начинается восстановление ионов серебра из комплексов, линейно связано с концентрацией тиосульфата.

Восстановление серебряно-тиосульфатных комплексов на активных зародышах начинается при минимальном значении pH = 10,5. Увеличение pH проявляюще-фиксирующего раствора до 12—13 способствует повышению не только скорости процесса проявления негативного фотоматериала, но и более быстрому восстановлению комплексов серебра на зародышах.

В приемный слой вводят не только зародыши из Ag или Ag_2S, но иногда и тиосульфат натрия, и вещества, влияющие на тон позитивного изображения.

Количество щелочи в обрабатывающем составе должно быть вполне определенным, иначе при низких значениях pH негативный фотоматериал в области высоких уровней экспозиций проявляется недостаточно полно, обычно это приводит к увеличению минимальных плотностей в позитиве за счет растворения части микрокристаллов галогенида серебра в негативном слое и образованию солей серебра, которые диффундируют из этих участков негатива в приемный слой, где они и восстанавливаются.

Использование сульфита калия и гидроксида калия в обрабатывающем растворе нежелательно, так как ионы калия в высоких концентрациях ухудшают процесс получения позитивного изображения за счет образования малорастворимых и трудновосстанавливаемых комплексов $K[Ag(S_2O_3)]$.

Бромистыи калии добавляют в концентрации не более 1-3 г/л, так как при более высоких концентрациях он оказывает неблагоприятное влияние на тон позитивного изображения, замедляя перенос серебра из негативного фотоматериала в приемный слой, уменьшает плотность изображения.

После экспонирования негативный фотоматериал с помощью резиновых валиков прижимается эмульсионной стороной к приемному слою позитивного материала, между ними равномерно распределен проявляюще-фиксирующий состав или раствор активатора. При этом в полимерном слое приемного материала в результате сложных физико-химических процессов за 30-60 с происходит образование серебряного позитивного изображения, которое можно увидеть только после отделения слоев друг от друга.

В процессе хранения позитивное изображение в светах иногда теряет первоначальную белизну и становится желтым. Это происходит из-за того, что часть проявляющих веществ (гидрохинон) во время обработки поглощается приемным слоем и при длительном хранении, повышенной температуре и большой влажности в приемном слое окисляется кислородом воздуха, образуя окрашенные хиноны и их производные. Этот процесс ускоряется при высоком значении pH слоя. Для устранения пожелтения светлых участков изображения в приемный слой или в саму бумажную основу вводят не только вещества, нейтрализующие избыток щелочи, но и вещества, образующие бесцветные соединения с продуктами окисления гидрохинона. Эти мероприятия позволяют увеличить срок хранения изображения, полученного с помощью диффузионного переноса, до 15 лет, несмотря на то, что снимки после химико-фотографической обработки не промываются в воде.

Процесс с диффузионным переносом изображения включает в себя несколько физико-химических стадий. С одной

стороны, идет процесс восстановления экспонированных микрокристаллов галогенида серебра в негативном материале, которое, как правило, заканчивается очень быстро, с другой стороны, происходит растворение неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра — образование серебряно-тиосульфатных комплексов, которые быстро диффундируют в приемный слой и, восстанавливаясь на зародышах физического проявления, образуют серебряное позитивное изображение.

Для того чтобы управлять таким сложным процессом, необходимо выделить из него ряд стадий: восстановление и растворение галогенида серебра в негативном слое, диффузия комплексообразователя и серебряного комплекса, восстановление серебряно-тиосульфатного комплекса на зародышах. Протекание этих стадий диффузионного процесса во времени определяется коэффициентами диффузии компонентов, константами скоростей реакции проявления и фиксирования, константой устойчивости комплексов серебра, концентрацией зародышей в приемном слое и т. д.

После контакта негативного фотоматериала и позитивного приемного слоя, между которыми находится проявляюще-фиксирующий состав, в неэкспонированных участках слоя последовательно протекают следующие четыре стадии:

1) диффузия тиосульфата натрия из позитивного слоя (или проявляюще-фиксирующей пасты) в негативный слой;

2) растворение тиосульфатом натрия микрокристаллов галогенида серебра и образование серебряно-тиосульфатных комплексов;

3) диффузия серебряных комплексов из негативного слоя в приемный слой;

4) восстановление серебряных комплексов в приемном слое проявляющим веществом на зародышах.

В процессе с диффузионным переносом изображение может менять свой цветовой тон от желтого до коричневого, если не было предпринято особых мер для получения нейтрально-черного тона. Это происходит за счет того, что в процессе физического проявления существенно изменяется размер и структура частиц серебра коллоидной дисперсии.

На тон позитивного изображения при диффузионной обработке влияют следующие факторы:

свойства, число и объемная концентрация каталитически активных зародышей восстановления в приемном слое;

концентрация серебряно-тиосульфатного комплекса в позитиве;

продолжительность контакта между негативным и приемным слоями при обработке;

тонирующие вещества в приемном слое;

скорость диффузии соли серебра, которая определяется природой синтетического полимера приемного слоя.

Один из наиболее эффективных способов изменения тона изображения — использование в приемном слое тонирующих веществ, которые образуют, как правило, труднорастворимые в тиосульфате соединения серебра и тем самым значительно задерживают осаждение серебра на зародышах. Это обстоятельство приводит к образованию в позитиве нейтрально-черного тона изображения.

8.2. Одноступенный процесс типа «Момент»

Процессы с диффузионным переносом, основанные на диффузии солей серебра, широко применяют не только в копировально-множительной технике для изготовления позитивных копий, но и в любительской, профессиональной и специальной фотографии для получения полутонового изображения с помощью одноступенного процесса.

Фотокомплект, предназначенный для моментального получения позитивного изображения «Момент», состоит из рулона высокочувствительного негативного материала *1* (рис. 8.3) и рулона несветочувствительного позитивного материала *3,* изготовленных на бумажной основе (подложке) *9.*

Приемный полимерный слой позитивного материала содержит каталитически активные зародыши физического проявления. На поверхности позитивного материала у края каждого кадра закреплены пластмассовые капсулы *4* с проявляюще-фиксирующей пастой. После экспонирования в специальной фотокамере (см. рис. 8.3, а) негативный и позитивный материалы при встречном движении всту-

дают в контакт друг с другом. При протягивании их через стальные валики 5 (см. рис. 8.3, б) происходит разрушение капсулы, и проявляюще-фиксирующая паста *6* благодаря большой вязкости равномерно распределяется тончайшим слоем между негативным материалом и полимерным слоем позитивного. В процессе обработки проявление экспонированных микрокристаллов бромистого серебра в негативном слое заканчивается за несколько секунд. В то же самое время в негативный слой проникает тиосульфат натрия, и в результате сложных химических и физических процессов через 10-30 с в приемном слое заканчивается образование позитивного изображения.

Устройство камеры позволяет после экспонирования материала всякий раз протягивать его только на один кадр размером 8,5 х 10,5 см. Позитив *8* после завершения процесса обработки отделяется от негатива *7* и после соответствующей нейтрализации и стабилизации (для старых фотокомплектов) оставшихся в слое тиосульфата, щелочи, проявляющих веществ становится пригодным для рассматривания и довольно длительного хранения. Негатив чаще всего не используют. Только в некоторых последних модификациях фотокомплекта «Полароид-Ленд» после фиксирования в растворе тиосульфата натрия негатив пригоден для дальнейшего тиражирования обычными фотографическими методами.

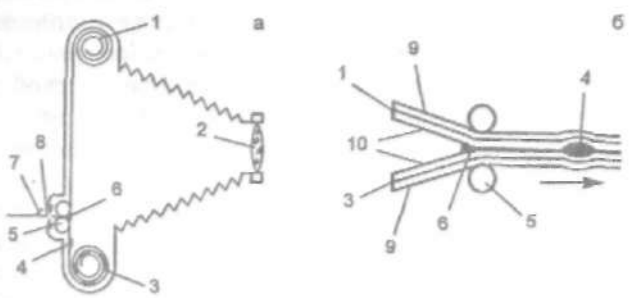


Рис. 8.3
Схема фотокамеры (а) и строение рулонного фотокомплекта (б) с диффузионным переносом:
1 — негативный фотоматериал; *2* — объектив; *3* — приемный слой; *4* — капсула с проявляюще-фиксирующей пастой; *5* — стальные валики; *6* — проявляюще-фиксирующая паста; *7* — негативное изображение; *8* — позитивное изображение; *9* — подложка; *10* — эмульсионный слой

В настоящее время фотографические фирмы выпускают множество фотокомплектов, в том числе с кассетой «фильмпак» (рис. 8.4), не только различной светочувствительности от 200 до 10 000 ASA, но и контрастности как для любительской и профессиональной фотографии, так и для широкого использования в различных областях науки и техники (медицина, авиация, военное дело и т. д.). В нашей стране серийно выпускаются фотокомплекты, действующие по этому же принципу и получившие название «Момент».

По сравнению с обычным негативно-позитивным фотографическим процессом одноступенный процесс позволяет за 10–30 с «полусухим» методом (без применения иммерсионной обработки) при очень высокой светочувствительности негативного фотоматериала (более 10 000 ASA) получать почти беззернистое позитивное изображение с хорошими резкостью, разрешающей способностью (20–30 мм$^{-1}$) и сенситометрическими параметрами ($\gamma = 1{,}2–2$; $D_{max} = 1{,}6$; $D_0 = 0{,}02$).

8.3. Контактно-диффузионная обработка фотоматериалов

В продолжение развития процесса с диффузионным переносом были разработаны контактно-диффузионные процессы обработки негативных фотоматериалов с помощью обрабатывающих лент. При контактно-диффузионной обработке эмульсионный слой экспонированного негативного фотоматериала контактирует с лавсановой лентой, гидрофильный желатиновый слой которой (толщиной 30-100 мкм) содержит зародыши физического проявления и пропитан специальным обрабатывающим составом.

Обрабатывающая лента предварительно (перед применением) обычно пропитывается проявляюще-фиксирующим составом в течение определенного времени, а затем заматывается в рулон и герметично упаковывается в специальную капсулу, чтобы избежать потери влаги и окисления проявляющих веществ в процессе хранения.

Толщина гидрофильного желатинового слоя обрабатывающей ленты и количество проявляюще-фиксирующего

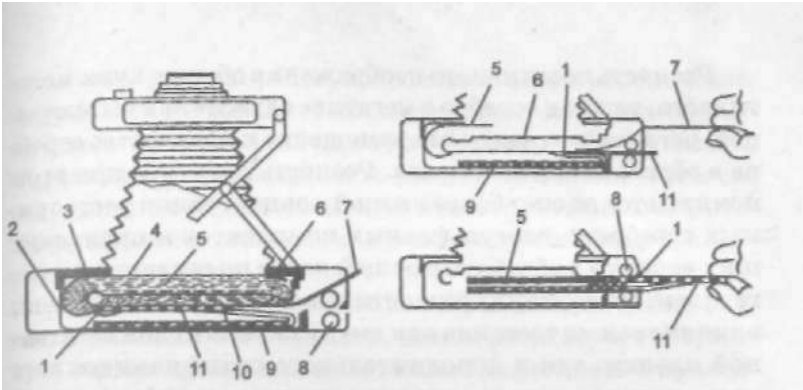


Рис. 8.4

Схема фотокамеры «Полароид-Ленд» с кассетой «фильмпак»:
1 — капсула с проявляюще-фиксирующей пастой; *2* — кассета; *3* — камера; *4* — первый лист негативного фотоматериала; *5* — оставшиеся листы негативного фотоматериала; *6* — прижимная пластина; *7, 11* — пластмассовые полосы; *8* — стальные валики; *9* — первый лист позитивного материала; *10* — оставшиеся листы позитивного материала

раствора в нем выбираются так, чтобы при контакте с негативным фотоматериалом экспонированные участки за короткое время полностью проявились, а неэкспонированные осветлились тиосульфатом натрия.

С увеличением температуры контактно-диффузионной обработки с 22 до 50°С продолжительность процесса сокращается с 1 мин до 10 с. После завершения процесса обрабатывающая лента отделяется от негатива и через некоторое время как негативное, так и позитивное изображение пригодно для использования. Однако негативное изображение получается менее контрастным ($\gamma = 2$), чем при обычной обработке в проявителе. Но за счет явно выраженных краевых микроэффектов проявления наблюдается лучшее различие мелких деталей в изображении, что очень важно, например при высотной космической аэрофотографии. Пограничная кривая позитивного материала в этом случае не имеет такого резкого повышения оптической плотности на границе экспонированного и неэкспонированного участков.

Итак, краевые микроэффекты проявления в негативе при контактно-диффузионной обработке, обусловленные, с одной стороны, отсутствием перемешивания обрабатывающего раствора, а с другой — наличием комплексообразователя в проявителе, обеспечивают получение более высоких значений резкости по сравнению с обычной обработкой.

Резкость позитивного изображения обычно хуже негативного, так как серебро в негативе служит как бы матрицей, регламентирующей перемещение и количество серебра в обрабатывающей ленте. Резкость позитива при этом понижается за счет более низкой концентрации растворимых серебряно-тиосульфатных комплексов и проявляющих веществ в обрабатывающей ленте по сравнению с негативом. На величину резкости края в позитиве оказывает влияние также толщина как эмульсионного слоя негативной пленки, так и дополнительного антифрикционного слоя, которая существенно увеличивает диффузионный путь комплексов серебра в приемный слой. Часть комплексов при этом диффундирует в приемном слое в сторону и, восстанавливаясь, уменьшает резкость изображения.

Повышение температуры контактно-диффузионной обработки с 20 до 50°С способствует улучшению резкости и частотно-контрастной характеристики позитивного изображения за счет того, что серебряное изображение при температуре 50°С формируется в поверхностном слое обрабатывающей ленты. Это обусловлено тем, что с увеличением температуры скорость химической реакции процесса проявления возрастает в большей степени, чем скорость диффузии компонентов обрабатывающего состава.

Разрешающая способность негативного изображения при контактно-диффузионной обработке может достигать 400 мм$^{-1}$, а позитивного — 55-63 мм$^{-1}$. Гранулярность позитивного изображения в 1,5-2 раза ниже, чем негатива, за счет того, что размер серебряных зерен в позитиве в 2-5 раз меньше по сравнению с негативным изображением.

Простота аппаратурного оформления, высокая надежность и стабильность результатов обработки, отсутствие жидких обрабатывающих растворов, хорошее качество изображения при контактно-диффузионной обработке позволили с успехом реализовать процесс при фотографировании поверхности Луны с борта орбитальной космической станции.

Применение в космическом пространстве контактно-диффузионной системы химико-фотографической обработки фотоматериалов, малочувствительной к вибрациям, ударам и большим ускорениям, имеющим место при запус-

ке космического корабля, позволяет просто и надежно анализировать и управлять процессом получения изображения высокого качества на большом расстоянии от Земли. Хорошая воспроизводимость результатов обеспечивается при контакте обрабатывающей ленты с негативным фотоматериалом и использовании свежего проявляюще-фиксирующего состава.

Негативное изображение после разделения негативного и позитивного материалов, несмотря на то, что отсутствует водная промывка, имеет высокую резкость и пригодно для последующего электронного сканирования и передачи его на Землю.

9. ЛИТ-ПРОЯВЛЕНИЕ

В репродукционной фотографии центральное место отводится специальному фотографическому процессу, часто называемому *лит-проявлением,* позволяющему преобразовывать полутоновое изображение в штриховое, очень высокого контраста.

В 1922 г., вопреки сложившемуся мнению, было установлено, что группа из двух или более микрокристаллов галогенида серебра сферической формы, образующая «комок», проявляется как единое целое. При этом достаточно обеспечить проявление только одного из микрокристаллов, чтобы вся группа из неэкспонированных микрокристаллов восстановилась бы полностью. Это явление получило название *«инфекционное проявление»*. В фотографическую практику термин *«инфекция»* был впервые введен в 1944 г. для случаев, когда проявление экспонированного микрокристалла галогенида серебра вызывает восстановление агрегатов соседних неэкспонированных кристаллов.

Предложено различать инфекционное проявление: 1) вызванное фоггинг-эффектом[1] и 2) обусловленное эффектом ускорения процесса восстановления микрокристаллов галогенида серебра в сильноэкспонированных участках эмульсионного слоя.

Фоггинг-эффект (от англ. затуманивающий, вуалирующий) — вуалирование неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра, находящихся рядом с экспонированными, обусловленное образованием при добавлении гидразина в контрастный гидрохиноновый проявитель очень активного восстановителя, напоминающего по действию n-бензосемихинон.

При инфекционном проявлении, обусловленном *фог-гинг-эффектом,* изображение распространяется в сторону, при этом снижается краевая резкость и создается впечатление его расплывания за счет неизбирательного восстановления неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра, находящихся рядом с экспонированными.

При инфекционном проявлении, обусловленном эффектом ускорения, происходит местное увеличение скорости проявления только экспонированных участков эмульсионного слоя при сохранении различия в скорости восстановления экспонированных и неэкспонированных микрокристаллов. Такое проявление получило название «лит-проявление», поскольку первоначально оно применялось для фотоматериалов, используемых в литографии. Лит-проявитель позволяет получить на фотоматериале при экспонировании за полутоновым растром изображение растровых точек с высокой оптической плотностью и резкими краями (рис. 9.1).

Теория инфекционного проявления, предложенная Джулем в 1945 г., объединила многочисленные наблюдения исследователей и базировалась на известном факте, что проявитель, приготовленный за несколько часов до использования, гораздо активнее свежеприготовленного. Ускорение процесса проявления объясняется в этом случае присутствием n-бензосемихинона, который превосходит в реакционной способности анионы гидрохинона.

Механизм лит-проявления, предложенный Джулем, следующий. Вначале восстанавливаются микрокристаллы галогенида серебра, имеющие устойчивые центры проявления:

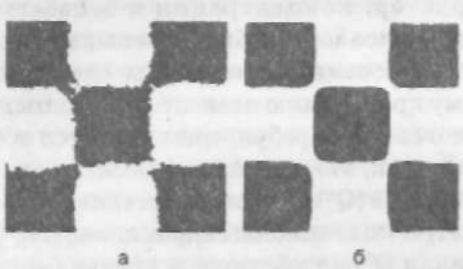


Рис. 9.1
Изображение растровой точки при обычном (а) и лит-проявлении (б)

$$Ag^+ + Q^{=} \rightarrow Ag + Q^{\bar{\cdot}};$$
$$Ag^+ + Q^{\bar{\cdot}} \rightarrow Ag + Q,$$

где

$Q^{=}$ — дианион гидрохинона;
$Q^{\bar{\cdot}}$ — *п*-бензосемихинон;
Q — хинон.

При обычном проявлении продукты окисления проявляющих веществ, образованные при восстановлении галогенида серебра, быстро взаимодействуют с сульфитом натрия, концентрация которого в растворе очень высока." В лит-проявителе концентрация свободных ионов сульфита, как известно, ограничивается диссоциацией формальдегидбисульфита, который вводится вместо сульфита натрия. Скорость устранения продуктов окисления гидрохинона при этом резко понижается, что приводит к значительному возрастанию концентрации хинона и ускорению процесса восстановления микрокристаллов галогенида серебра, имеющих субцентры скрытого изображения. Это происходит за счет образования из хинона и гидрохинона более реакционноспособного n-бензосемихинона в результате реакции диспропорционирования:

$$Q^{=} + Q \rightleftarrows 2Q^{\bar{\cdot}};$$
$$2Ag^+ + 2Q^{\bar{\cdot}} \rightarrow 2Ag + 2Q;$$
$$2Q + 2Q^{=} \rightarrow 4Q^{\bar{\cdot}};$$
$$4Ag^+ + 4Q^{\bar{\cdot}} \rightarrow 4Ag + 4Q;$$
$$4Q + 4Q^{=} \rightarrow 8Q^{\bar{\cdot}} \text{ и т. д.}$$

В результате этих реакций, имеющих автокаталитический характер, концентрация *п*-бензосемихинона в эмульсионном слое может быть очень высокой. Боковая диффузия *п*-бензосемихинона внутри слоя приводит к инфекционному проявлению неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра, находящихся в окружении экспонированных, так как анион семихинона ($Q^{\bar{\cdot}}$) и дианион гидрохинона ($Q^{=}$) активнее восстанавливают серебро, чем несимметричные анионы гидрохинона (HQ^-). Таким образом, радикал $Q^{\bar{\cdot}}$способствует в случае бессульфитного гидрохинонового проявителя сверхконтрастному проявлению (рис. 9.2).

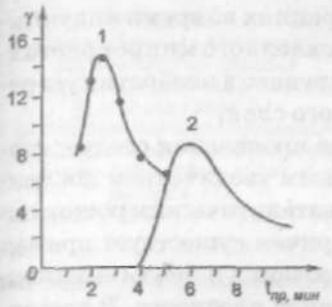


Рис. 9.2
Изменение коэффициента контрастности фотоматериала при проявлении в лит-проявителе (1) и в обычном (2) проявителе

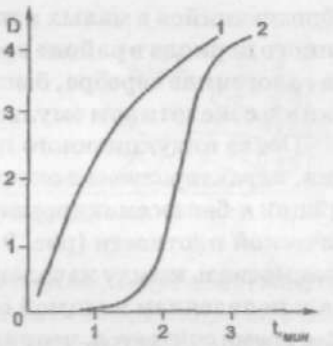


Рис. 9.3
Рост оптической плотности при обычном (1) и лит-проявлении (2)

При высокой концентрации сульфита натрия в гидрохиноновом проявителе инфекционный эффект исчезает почти полностью из-за того, что сульфитные ионы вступают в реакцию с хиноном и препятствуют образованию n-бензосемихинона из хинона и гидрохинона. При отсутствии сульфита натрия хинон накапливается в эмульсионном слое в одном месте и после индукционного периода способствует «взрывному» автокаталитическому процессу восстановления галогенида серебра.

При pH = 10, типичном для лит-проявления, гидрохинон, как установил Шеберстов В. И., находится в виде аниона HQ^- (40,8%), который обладает слабой восстановительной способностью, и потому основной вклад в проявление вносит дианион гидрохинона Q^- (18,4%).

В проявителе с малым содержанием сульфита натрия во время индукционного периода проявления возникает избыток хинона, который и вызывает автокаталитическое инфекционное проявление.

Существует предположение, что при проявлении гидрохиноном имеются две различные стадии. Во время первой (начальной), или индукционного периода проявления, в слое из-за отсутствия n-бензосемихинона не происходит выделения значительного количества серебра. Восстанавливается при этом около 0,1% общего количества галогенида серебра, способного к восстановлению. Хинон,

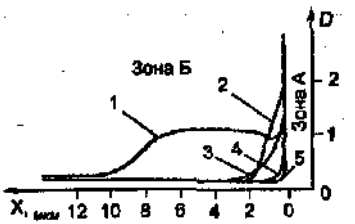
образующийся в малых концентрациях во время индукционного периода в районе восстановленного микрокристалла галогенида серебра, быстро вступает в необратимую реакцию с желатином эмульсионного слоя.

После индукционного периода проявления следует стадия, характеризуемая значительным увеличением концентрации n-бензосемихинона и автокаталитическим ростом оптической плотности (рис. 9.3). Причем существует прямая взаимосвязь между началом образования n-бензосемихинона и появлением видимой серебряной плотности. В настоящее время считается, что дианион гидрохинона $Q^{=}$ вносит основной *вклад в* проявление на ранних стадиях процесса.

На основе гипотезы о возможности окисления скрытого изображения продуктами окисления гидрохинона была предложена другая интерпретация механизма лит-проявления. Согласно ей продукты окисления гидрохинона замедляют проявление в зоне малых экспозиций, разрушая частично или полностью центры скрытого изображения. В то же самое время в участках слоя, получивших высокие уровни экспозиций, центры скрытого изображения незначительно окисляются хиноном, что и способствует автокаталитическому протеканию процесса восстановления микрокристаллов галогенида серебра в присутствии продуктов окисления гидрохинона. Однако установлено, что в условиях, близких к практическим, не наблюдается частичного разрушения центров скрытого изображения продуктами окисления гидрохинона во время длительного индукционного периода проявления, который обычно характеризует лит-проявление. Существуют и другие мнения о механизме лит-проявления.

На границе экспонированных участков (зона А) и неэкспонированных (зона Б) происходит изменение состава проявителя. Проявление начинается в зоне А, где происходит истощение проявителя по гидрохинону и образуются различные продукты реакции (ионы брома, водорода), которые диффундируют из зоны А в зону Б. В свою очередь, гидрохинон из зоны Б, где не наблюдается проявление, диффундирует в зону А. Таким образом, за счет передвижения продуктов реакций в обоих направлениях происходит изменение их концентрации в пограничной зоне. С одной стороны, ионы брома и водорода будут замедлять проявление в зоне

Рис. 9.4
Распределение оптической плотности на границе неэкспонированного участка фотослоя (зона Б), обусловленное инфекционным проявлением при концентрации формальдегидбисульфита натрия, г/л:
1 — 1; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 8; 5 — 16



Б, а хинон и n-бензосемихинон, с другой, будут действовать как активаторы процесса проявления и стимулировать инфекционное проявление в зоне Б. Действие каждого из перечисленных факторов во многом зависит от состава проявителя. При концентрации формальдегидбисульфита натрия 1 г/л продолжительность жизни и средний путь боковой диффузии хинона, образующегося в слое, очень высоки. Инфекционный характер такого проявителя ярко выражен. Увеличение концентрации иона сульфита в лит-проявителе приводит к сокращению пути боковой диффузии хинона из участков слоя, где идет проявление за счет его связывания сульфитом, и почти полному исчезновению «инфекции» в неэкспонированной зоне Б. С увеличением содержания формальдегидбисульфита в лит-проявителе наблюдается уменьшение «инфекции » в неэкспонированной зоне Б и одновременно скачкообразное повышение величины оптической плотности изображения на крае экспонированного участка до своей максимальной величины.

В случае очень малых концентраций формальдегидбисульфита (1 г/л) в лит-проявителе инфекционный эффект весьма значителен в зоне больших экспозиций, при этом происходит перемещение «инфекции» в зону малых экспозиций (рис. 9.4). В конечном счете это приводит к распространению проявления в сторону и ухудшению резкости края изображения. С ростом концентрации формальдегидбисульфита в лит-проявителе инфекционный эффект в неэкспонированной зоне сначала уменьшается, затем полностью исчезает, а оптическая плотность почернения в экспонированных участках слоя достигает высоких значений (см. рис. 9.4) благодаря автокаталитическому действию продуктов окисления. Градиент концентраций продуктов реакции на границе экспонированного и неэкспонированного участков

очень высокий, и это обеспечивает в данном случае ярко выраженный эффект Эбергарда, который наблюдается в присутствии формальдегидбисульфита натрия в проявителе. Добавление же сульфита натрия в проявитель приводит к полному исчезновению эффекта Эбергарда.

Таким образом, в лит-проявителях, применяемых в настоящее время в репродукционной фотографической технике, высокая контрастность и качество изображения обеспечиваются оптимальным соотношением автокаталитического действия и эффекта Эбергарда, которое регулируется содержанием ионов сульфита в фотографическом слое.

В настоящее время достигнут большой прогресс в области создания быстрых фенидонгидрохиноновых проявляющих систем для обработки фототехнических пленок *Access Rapid System,* имеющих более высокую стабильность, чем лит-проявители за счет высокой концентрации сульфита натрия в проявляющем растворе. На новых типах фотоматериалов такие проявляющие системы в присутствии некоторых органических антивуалирующих веществ позволяют получить высококонтрастное изображение, сопоставимое по контрасту с изображением, обработанным в лит-проявителе.

Высокий контраст обеспечивается тем, что при pH ~12 и определенных условиях в фотографическом слое образуется в большой концентрации n-бензосемихинон, это и приводит к энергичному восстановлению микрокристаллов галогенида серебра в участках фотослоя, получивших высокие уровни экспозиций.

Контраст существенно повышается также в присутствии органических антивуалирующих веществ, таких как 5-нитроиндазол, бензотриазол, 1-фенил-5-меркаптотетразол, значительно замедляющих процесс проявления в малоэкспонированных участках фотографического слоя.

Кроме того, согласно данным автора книги, некоторые органические антивуаленты (бензотриазол и 1-фенил-5-меркаптотетразол) тормозят диффузию иона сульфита из проявляющего раствора, где его концентрация высока, в эмульсионный слой, понижая концентрацию сульфита в фотослое до такой степени, что проявление гидрохиноном внутри слоя протекает почти без сульфита натрия. Условия проявления в этом случае соответствуют лит-проявлению.

10. МИКРОФИЛЬМИРОВАНИЕ

10.1. Системы микрофильмирования. Типы микроформ на галогенсеребряных фотоматериалах

Первая попытка разработать технологию микрофильмирования была предпринята Дж. Данцером в 1839 г. Однако коммерческое изготовление в уменьшенном масштабе дубликатов традиционных печатных изданий, книг, рисунков, чертежей на галогенсеребряном фотоматериале для длительного хранения удалось осуществить лишь в начале 30-х гг. XX в.

В настоящее время этот способ миниатюризации, хранения и распространения больших объемов информации техническими средствами и методами микрофильмирования получил широкое распространение во многих областях науки и техники (библиотечное дело, автомобильная и тракторная промышленность, самолетостроение, военное дело и т. д.) и с успехом заменяет обычные печатные издания. Возможность быстрого обновления и корректировки растущего потока научно-технической информации с любой частотой, например раз в полгода; большая экономия бумаги; гораздо меньшая стоимость всего процесса изготовления микрофильма по сравнению с традиционными изданиями; меньшие затраты на пересылку; большая полнота и целостность записанной информации; весьма существенная экономия производственных площадей при хранении микроизданий; возможность автоматизации поиска благодаря индексации; совместимость микроиздания с ЭВМ — вот неполный перечень преимуществ, которыми обладает микрофильмирование.

В ряде случаев эффективность использования микрофильма очень высока. Этому в большой степени способствовали прогресс в области технологии производства галогенсеребряных

Таблица 10.1

Характеристики современных микрофиш

№ п/п	Размер оригинала, дюйм	Кратность уменьшения	Количество кадров в ряду	Количество рядов	Общее количество кадров		Применение
					$8^1/_2 \times 11$	11×14	
1	$8^1/_2 \times 11$	24ˣ	14	7	98	49	Обработка документов
2	$8^1/_2 \times 11$	20ˣ	12	5	60	—	То же
3	11×14	24ˣ	9	7	63	63	COM
4	$8^1/_2 \times 11$	42ˣ	25	13	325	158	Обработка документов
5	11×14	42ˣ	16	13	208	208	COM
6	$8^1/_2 \times 11$	48ˣ	28	16	420	210	COM
7	11×14	48ˣ	18	15	270	270	COM

фотоматериалов, улучшение ряда технологических процессов химико-фотографической обработки фотоматериалов для микрофильмирования (быстрая и однованная обработка), а также достижения в области конструирования планетарных камер для статической съемки и ротационных репродукционных камер для динамической съемки.

На современном этапе *микрофильм* — это носитель информации, содержащий массив микроизображений и предназначенный в первую очередь для накопления информации, последующего движения и быстрого предоставления

Таблица 10.2

Обозначение кратностей уменьшения микрофиш

Степень уменьшения	Обозначение по ISO	Предел кратности уменьшения	
		минимальный	максимальный
Малая	LR	—	15ˣ
Средняя	MR	15ˣ	30ˣ
Высокая	HR	30ˣ	60ˣ
Особо высокая	VHR	60ˣ	90ˣ
Сверхвысокая	UHR	90ˣ	—

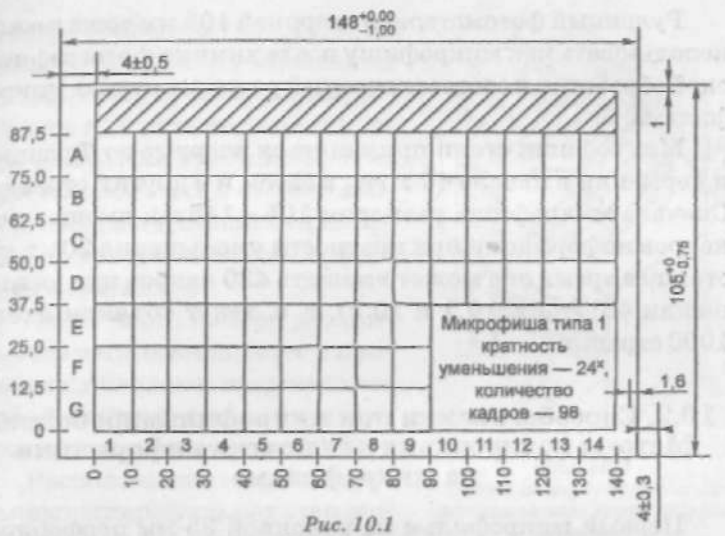


Рис. 10.1
Микрофиша

ее всем заинтересованным потребителям, включая передачу информации по многочисленным каналам связи.

Понятие *«микроиздание»* возникло в 60-е гг. как способ распространения больших объемов информации средствами и методами микрофильмирования. Начало 70-х гг. ознаменовалось выпуском микроизданий с использованием вывода информации с ЭВМ непосредственно на микрофильм со скоростью в 100 раз большей по сравнению с традиционными методами (120 000 знаков в секунду). Эта система получила название *COM* (Computer output microfilm) и нашла широкое распространение, так как позволила готовить микроиздание без бумажных оригиналов и открыла новые возможности за счет большей плотности записи информации. В микрофильмировании применяется и система *CIM* (Computer input microfilm), позволяющая вводить информацию в ЭВМ с микрофильма со скоростью в 10 раз большей, чем при использовании обычных систем ввода информации.

Запись информации при изготовлении микроизданий осуществляется как на рулонные фотопленки шириной 16,35 и 105 мм, так и на форматные плоские фотопленки размером 105 х 148 мм, называемые *микрофишами* (рис. 10.1).

Рулонный фотоматериал шириной 105 мм тоже можно использовать как микрофишу после химико-фотографической обработки и соответствующей разрезки рулона микрофильма.

Микрофиши стали применяться впервые во Франции и Германии в начале 40-х гг., а затем и в других странах. Сначала микрофиша размером 105 х 148 мм вмещала 60 кадров информации при кратности уменьшения 20^x, в настоящее время она может вмещать 420 кадров при уменьшении 48^x (табл. 10.1 и 10.2), т. е. текст объемом около 1000 страниц.

10.2. Способы съемки при микрофильмировании. Методы кодирования для поиска информации на микрофильме

Первый микрофильм на рулонной 35-мм перфорированной фотопленке был изготовлен в 1928 г. При микрофильмировании на рулонные микрофотопленки используются специальные микрофильмирующие камеры как статической покадровой, так и динамической съемки. В первом случае оригинал, подлежащий микрофильмированию, и фотоматериал в процессе экспонирования находятся в неподвижном состоянии (рис. 10.2 а). Во втором случае оригинал и фотоматериал синхронно перемещаются, причем скорость перемещения фотопленки меньше во столько раз, во сколько раз происходит уменьшение линейного

Рис. 10.2
Схема микрофильмирующей камеры для статической (а) и динамической (б) съемки

размера оригинала (рис. 10.2, *б)*. Так, при кратности уменьшения 24^{x} скорость перемещения фотопленки в 24 раза меньше скорости движения оригинала, т. е. при динамической съемке размеры кадра определяются коэффициентом уменьшения и форматом оригинала.

Очень часто камера ротационного типа *совмещается с* проявочным блоком и представляет собой единый микрофильмирующий комплекс (рис. 10.3).

Расположение кадров на рулонных микрофильмах стандартизировано. Кадры могут располагаться на пленке в один ряд как продольно, так и поперечно (рис. **10.4,** а), и такой метод получения микрофильмов называют *симплекс (simplex)*. При съемке камерой динамической съемки кадры на микрофильме обычно располагаются в два ряда. По способам съемки кадров различают методы *дуо (duo)* и *дуплекс (duplex),* когда обе стороны оригинала снимаются друг возле друга (рис. 10.4, б). При реализации метода дуо сначала экспонируется половина ширины пленки, после окончания экспонирования всего рулона катушка с фотопленкой снова заряжается в камеру и производится съемка с другой ее стороны (рис. **10.4,** в) с коэффициентом уменьшения 1:35 или **1:46.** Микрофильмирование при съемке по системе

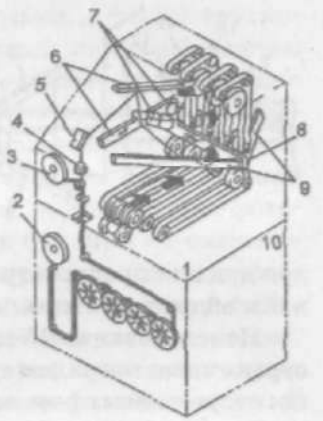


Рис. 10.3
Схема камеры-процессора ротационного типа фирмы «Кэнон»:
1 — съемочный блок; *2* — приемная кассета; *3* — подающая кассета; *4* — объектив; *5* — зеркало; *6, 9* — система зеркал; *7* — лампы; *8* — стеклянные направляющие; *10* — проявочный блок

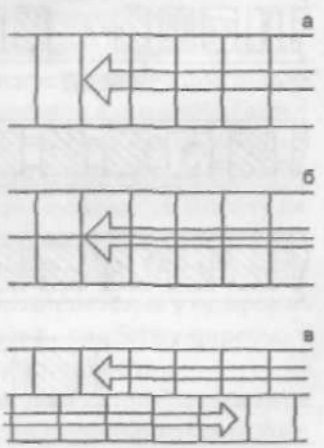


Рис. 10.4
Способы съемки и расположение кадров на 16-мм рулонном микрофильме:
а — симплекс; *б* — дуплекс; *в* — дуо

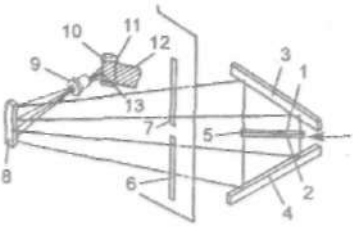


Рис. 10.5
Схема микрофильмирования по системе дуо-дуплекс:
1 — лицевая сторона оригинала; *2* — оборотная сторона оригинала; *3, 4, 8* — зеркала; *5* — стеклянная направляющая; *6, 7* — цель; *9* — объектив; *10* — направляющий ролик; *11* — изображение оборотной стороны оригинала; *12* — фотопленка; *13* — изображение лицевой стороны оригинала

дуо-дуплекс предусматривает одновременную съемку лицевой и оборотной стороны оригинала (рис. 10.5).

Использование 35-мм рулонных микрофильмов часто ограничивается рядом существенных недостатков, а именно: отсутствием прямого быстрого доступа к информации, связанного с большими временными затратами, повышенным износом фотографического слоя при перемотке до-

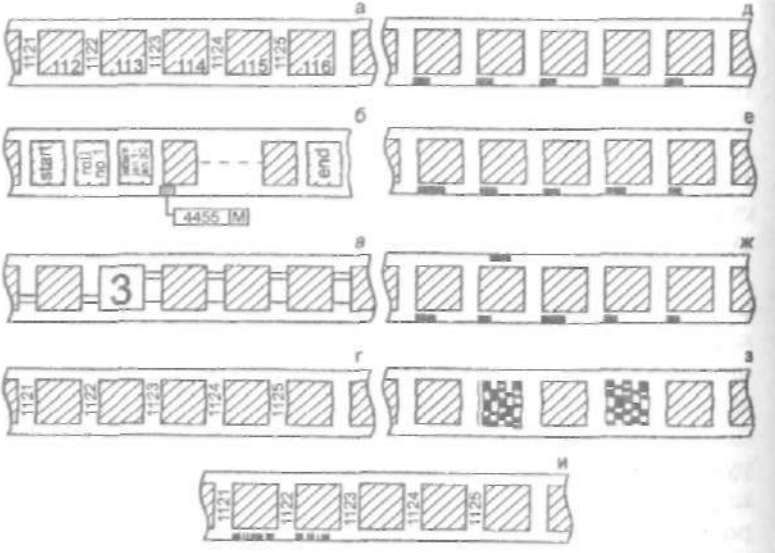


Рис. 10.6
Методы кодирования при ручном (а–г) и автоматическом (д–и) поиске необходимой информации в рулонных микрофильмах:
а — по порядковому номеру кадра; *б* — по длине микрофильма; *в* — по кодовым линиям; *г* — по порядковой нумерации кадра при съемке; *д* — одинарная блип-метка (метка страницы); *е* — двойная блип-метка (метка документа и его страницы); *ж* — тройная блип-метка (метка массива документов, документа и его страницы); *з* — фотооптический код (микрокод);

вольно большого рулона микрофильма, а также трудностью применения автоматизированных поисковых систем нужной информации и другими неудобствами. В связи с этим специалисты часто отдают предпочтение 16-мм микрофильмам в специальных ударопрочных полистироловых кассетах, которые очень удобны в эксплуатации, так как быстро перематываются (за 30-35 с), не повреждают фотослой микрофильма и обусловливают быстрый автоматический поиск нужной информации в рулоне. Специальные считывающие устройства при совпадении кода микрофильма, который набирает специалист на пульте, с кодом, предварительно записанным на микрофильме при съемке, останавливают перематываемый микрофильм, и нужный кадр сразу же проецируется на экран для просмотра. Реализация ручных и автоматических информационно-поисковых систем рулонных микрофильмов стала возможна за счет разработки специальных методов кодирования (рис. 10.6) и оборудования для этих целей. Для микрофиш применяются системы индексирования и кодирования, включающие ручной поиск по заголовку и индексу; по видимым невооруженным глазом номерам колонок; по цветному коду заголовка; по вырезам; просечкам и магнитным кодам.

В настоящее время широко применяется поиск нужной информации на 16-мм рулонном микрофильме с помощью ЭВМ. На рис. 10.7 представлена типичная схема сочетания процесса микрофильмирования и электронной обработки данных, получаемых с микроиздания. Микрофиши сегодня во всем мире приняты в качестве основного носителя научно-технической информации благодаря своей компактности, возможности оперативной замены и изъятия определенной информации, простоте системы копирования, хранения, регистрации и поиска, удобству пересылки потребителям по почте в обычном конверте.

В последние годы наряду с рулонными микрофильмами в кассете, микрофишами и апертурными перфокартами широкое распространение получили и так называемые *кляссерные микрокарты типа «джекет» (jacket),* которые изготовлены из тонкого прозрачного материала и имеют карманы, куда с помощью специальных полуавтоматических устройств помещаются отрезки 16-мм или 35-мм рулонного микрофильма

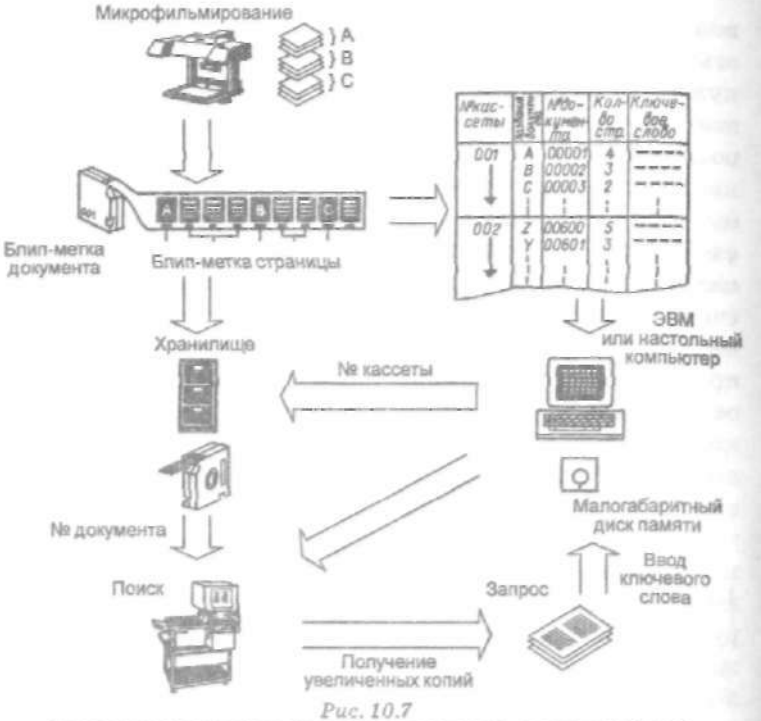


Рис. 10.7
Схема поиска информации на микрофильме с помощью ЭВМ

(рис. 10.8). По своим размерам «джекет» соответствует стандартной микрофише и содержит объем информации в несколько сотен страниц. «Джекеты» удобны тем, что после их наполнения отрезками микрофильма можно изготовить копию, например, на везикулярной или диазотипной пленке, а при необходимости *со* временем можно вносить изменения и дополнения, изымая устаревшую, потерявшую ценность информацию на соответствующих отрезках микрофильма. Иногда получают комбинированные «джекеты», наполняя их 16-мм и 35-мм отрезками микрофильма. Это когда речь идет о чертежах и их описании.

В последнее время в связи с нарастающими объемами информации *все отчетливее наблюдается* тенденция на уменьшение масштабов съемки, и поэтому все большее значение находят микрофиши с очень большой кратностью уменьшения (до 220^x), которые называются *ультрамикрофишами*

(рис. 10.9) и используются для издания каталогов, книг, стандартов и т. д. Такие микрофиши получают по следующей схеме. Сначала документы снимают на 35-мм рулонную галогенсеребряную фотопленку с кратностью уменьшения обычно 12^x, затем кадры готового микрофильма последовательно проецируются на фотохромную стеклянную пластинку с кратностью уменьшения 10^x или 20^x. Экспонирование пластины осуществляется ультрафиолетовыми лучами, под действием которых фотохромный слой теряет свою прозрачность. Благодаря высокой разрешающей способности фотохромных слоев (2000-5000 $мм^{-1}$) на стандартной микрофише размером 105 х 148 мм можно разместить до 3200 страниц текста книги, содержащих тоновые и полутоновые изображения. По мнению многих специалистов, этот объем информации на ультрамикрофише не является пределом; считают, что возможно кратность линейного уменьшения довести до 250^x при коэффициенте уменьшения по площади 1:62500.

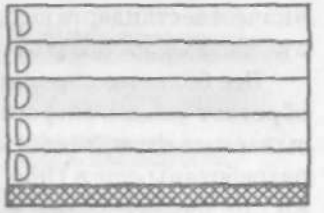


Рис. 10.8
Классерные микрокарты типа «джекет»

Рис. 10.9
Ультрамикрофиша

Тенденции развития технологии микрофильмирования свидетельствуют о том, что системы COM, обеспечивающие совместное использование ЭВМ и микрофильма в дальнейшем все больше и больше будут использоваться для изготовления оригиналов (рис. 10.10). Система COM позволила полностью отказаться от использования бумаги, подписчикам направляются только микрофиши. Теперь о формате микроизданий, используемом в технике. Например, автомобильная промышленность стандартизировала микрофишу как носитель информации, так как на ней удобно хранить сведения по автомобилям одной серии, а авиационная промышленность

в качестве стандарта выбрала 16-мм рулонные микрофильмы в кассете из-за гораздо большего объема информации.

Все большее значение при микрофильмировании приобретает запись информации лазерным лучом на так называемые *dry-silver* (сухое серебро) *пленки*, которые были разработаны еще в 1964 г. фирмой «3М». В слое такой пленки при очень малой поверхностной концентрации галогенида серебра содержатся, кроме того, соединения, представляющие собой несветочувствительную соль серебра и высшей карбоновой кислоты (RCOOAg), а также проявляющее вещество (Red). При экспонировании такой пленки образуется фотолитическое серебро, которое служит в качестве центров скрытого изображения (ЦСИ) на микрокристалле галогенида серебра:

$$2AgBr \xrightarrow{h\nu} 2Ag(ЦСИ) + Br_2$$

При нагревании слоя экспонированной пленки до температуры 100°С всего лишь за несколько секунд происходит формирование (в присутствии серебряного центра скрытого изображения) видимого изображения за счет восстановления проявляющим веществом несветочувствительных органических серебряных соединений:

$$2RCOOAg + Red \xrightarrow[[Ag]_n]{100°C} 2Ag(ЦСИ)$$

Простота обработки экспонированного материала, низкая стоимость, абсолютно сухие копии из-за отсутствия жидких обрабатывающих составов, высокая разрешающая способность, даже несмотря на низкую светочувствительность таких слоев, обусловливают сегодня повышенный интерес специалистов в области микрофильмирования к этому носителю информации.

10.3. Быстрая обработка фотоматериалов для микрофильмирования и проявочные устройства

Химико-фотографическая обработка фотопленок в общей схеме изготовления микрофильмов имеет важное значение, так как она почти всегда определяет скорость получения информации. Ведущими фотографическими фирмами

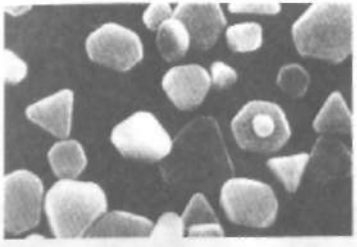


Рис. 1.3
Электронная микрофотография микрокристаллов галогенида серебра

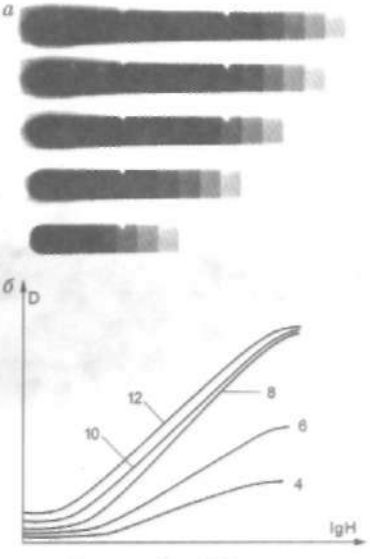
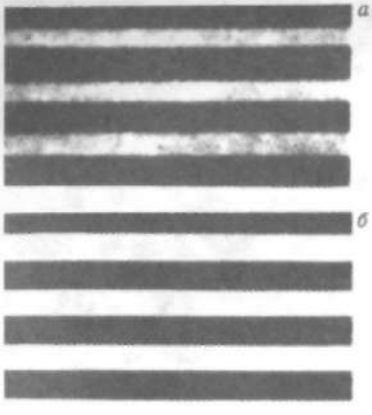


Рис. 2.7
Сенситограммы (а) и семейство характеристических кривых черно-белого фотоматериала (б). Цифры соответствуют различной продолжительности проявления в минутах



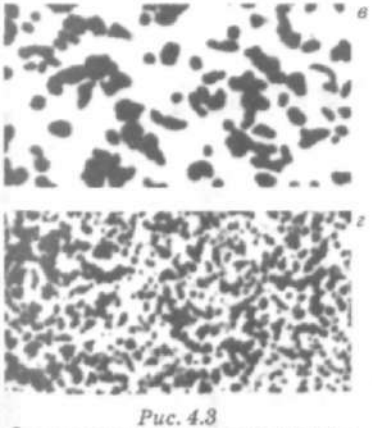


Рис. 4.3
Фотографическое изображение низкой (а) и высокой (б) контурной резкости, большой (в) и малой (г) зернистости

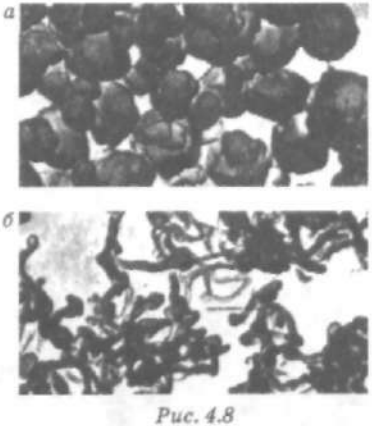


Рис. 4.8
Электронные микрофотографии металлического серебра, восстановленного при физическом (а) и химическом (б) проявлении

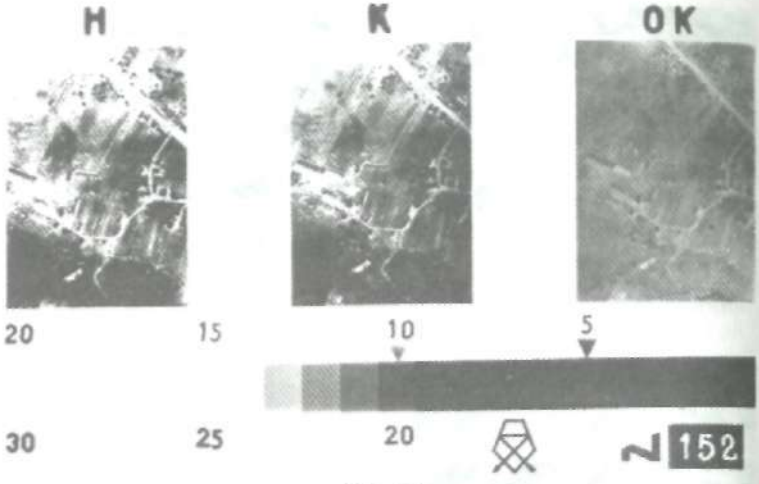


Рис. 5.4
Фотоотпечаток с теста С. С. Гилева
для сенситометрического испытания черно-белых фотобумаг

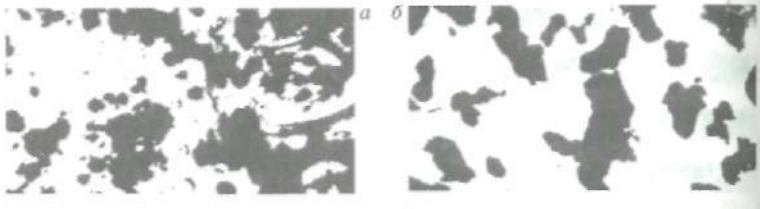


Рис. 7.2
Электронные микрофотографии серебряных зерен фотопленки «Фото-32» при обычной (а) и монованной (б) обработке

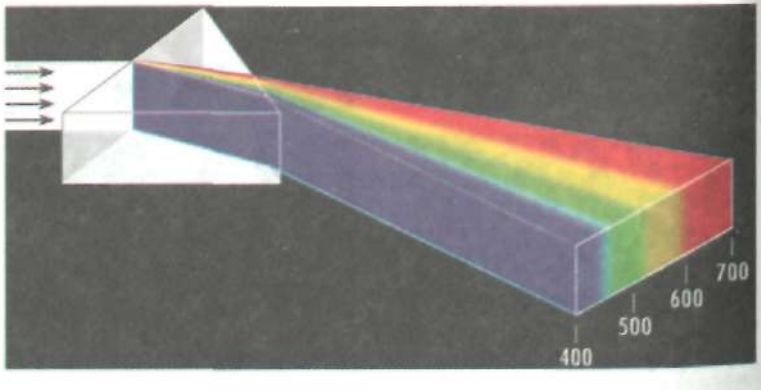


Рис. 11.1
Разложение белого света с помощью призмы

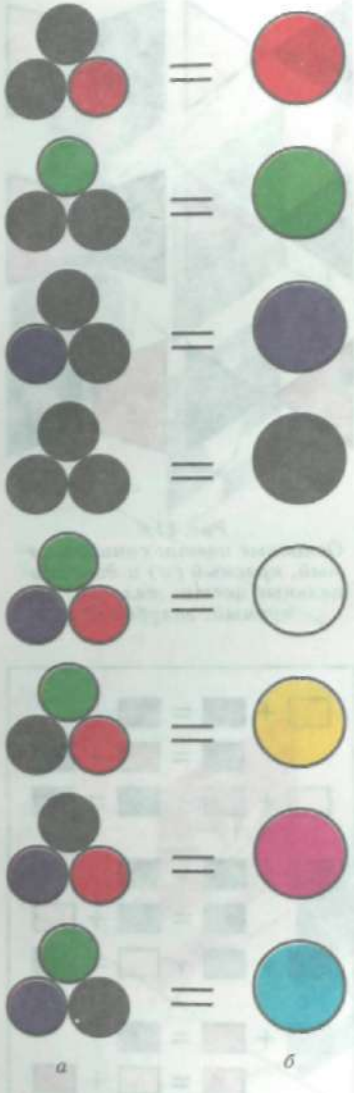


Рис. 11.3
Схема, иллюстрирующая теорию цветового зрения Юнга—Гельмгольца:
а — сине, зелено- и красночувствительные рецепторы глаза; *б* — цвет, получаемый при раздражении соответствующих рецепторов

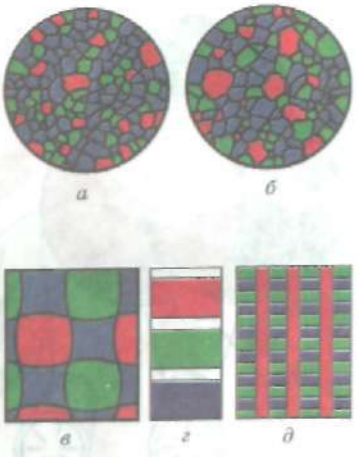


Рис. 11.4
Разновидности нерегулярного (а — автохромная пластина братьев Люмьер; б — растр фирмы «Агфа») и регулярного (в, г, д) линейчатого растра

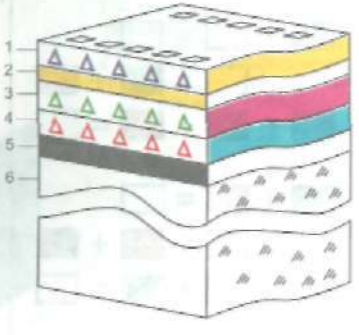


Рис. 12.2
Цветная фотопленка первого поколения:
1 — синечувствительный несенсибилизированный эмульсионный слой; *2* — желтый фильтровый слой; *3* — зеленочувствительный (ортохроматический) эмульсионный слой; *4* — красночувствительный (панхроматический) эмульсионный слой; *5* — противоореольный слой; *6* — основа

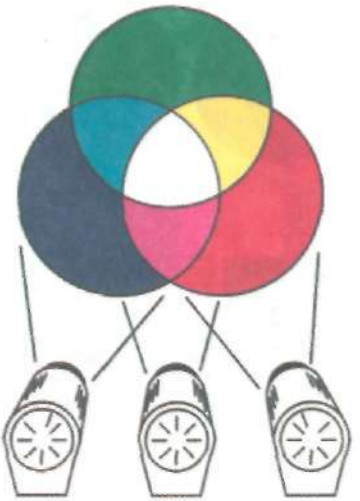


Рис. 11.5
Принцип аддитивного смешения основных цветов

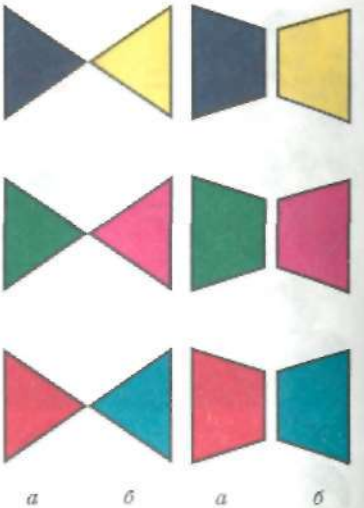


Рис. 11.6
Основные цвета: синий, зеленый, красный (а) и дополнительные цвета: желтый, пурпурный, голубой (б)

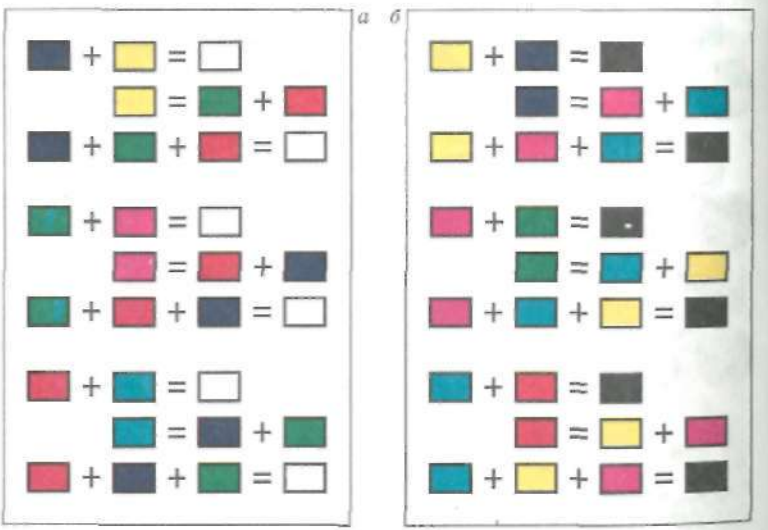
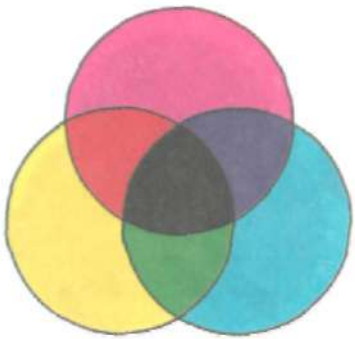


Рис. 11.7
Получение белого цвета при аддитивном смешении двух дополнительных цветов (а) и черного цвета при субтрактивном совмещении двух светофильтров, окрашенных в дополнительные цвета (б)

Рис. 11.8
Схема получения цветного изображения субтрактивным методом:
1 — объект съемки; *2* — зональные светофильтры; *3* — черно-белые цветоделенные негативы; *4* — окрашенные цветоделенные позитивы; *5* — цветное позитивное изображение



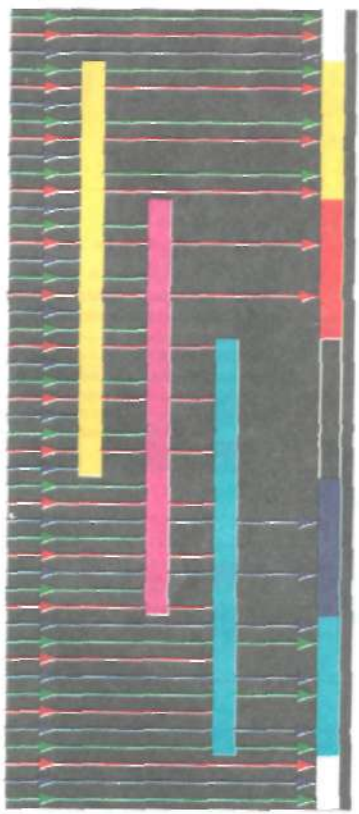
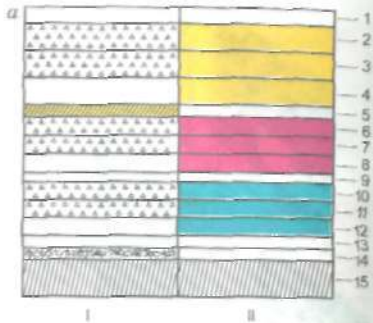


Рис. 11.9.
Принцип субтрактивного синтеза цветов



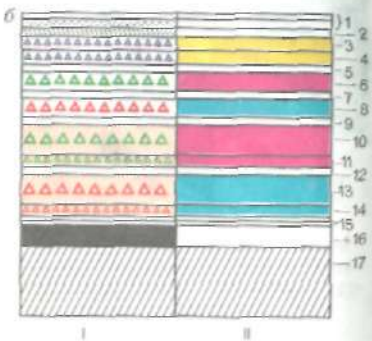


Рис. 12.12
Строение цветной негативной фотопленки фирмы «Фудзи» (а) и «Агфа» (б):
I — до проявления; *II* — после проявления

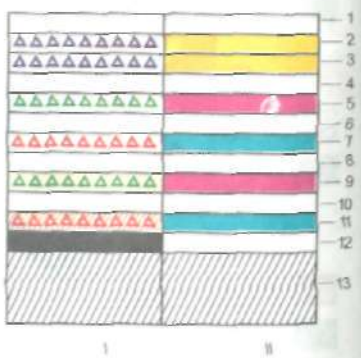
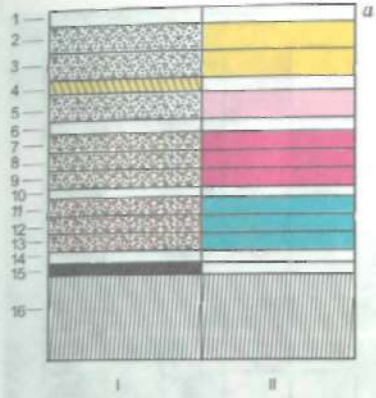
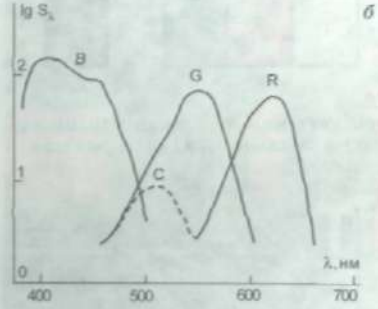


Рис. 12.14
Строение цветной негативной фотопленки фирмы «Кодак»:
I — до проявления; *II* — после проявления





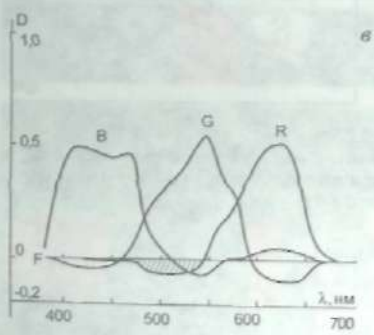


Рис. 12.16
Строение цветной негативной фотопленки Fujicolor Reala (а, I, II); кривые спектральной чувствительности (б) и поглощения красителей (в). F — означает уровень вуали

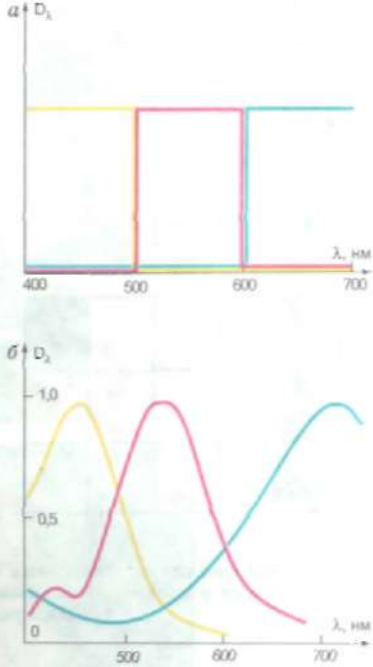


Рис. 12.17
Кривые поглощения идеальных (а) и реальных (б) субтрактивных красителей в зависимости от длины волны

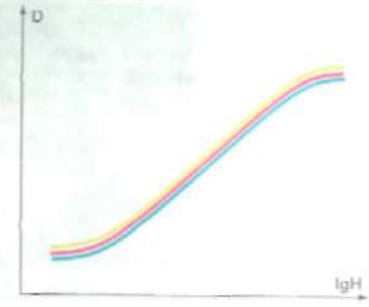


Рис. 12.23
Характеристическая кривая цветной негативной фотопленки

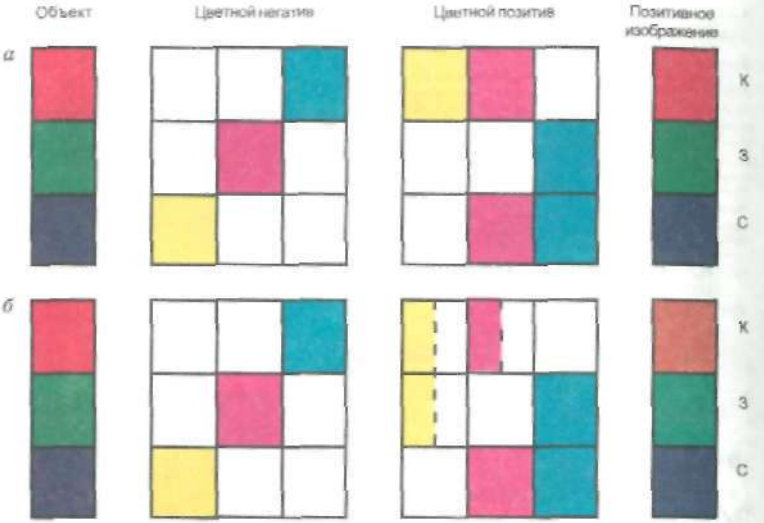


Рис. 12.18
Схема образования изображения при цветном негативно-позитивном процессе в случае идеальных (а) и реальных (б) субтрактивных красителей

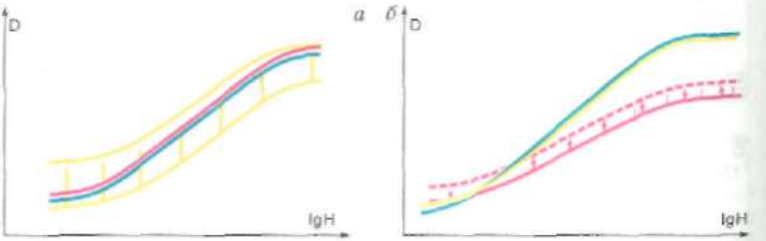


Рис. 12.25
Характеристические кривые цветных негативных фотопленок, разбалансированных по светочувствительности (а) и среднему градиенту (б)

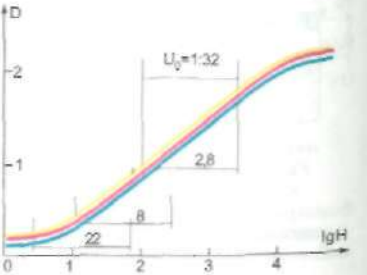


Рис. 12.27
Влияние диафрагмирования съемочного объектива фотокамеры (2,8; 8; 22) при выдержке 1/250 с на расположение интервала экспозиций на характеристической кривой

а

б

в

Рис. 12.28 Влияние условий экспонирования цветной негативной фотопленки (диафрагма: а — 2,8; б — 8; в — 16) при выдержке 1/250 с на качество фотоотпечатка

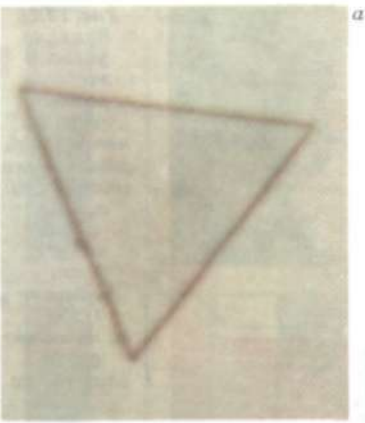


Рис. 13.1
Микрокристалл галогенида серебра (а) после цветного проявления (б), после отбеливания и фиксирования (в)

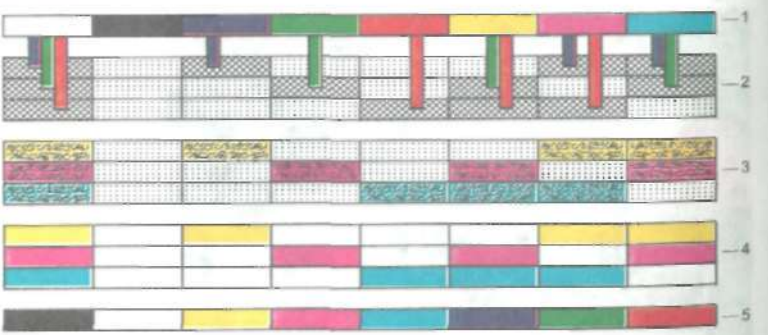


Рис. 13.7
Схема цветного негативного процесса:
1 — объект съемки; *2–4* — цветной фотоматериал соответственно после экспонирования; после цветного проявления; после отбеливания и фиксирования; *5* — цветной негатив

а

б

в

Рис. 13.8
Цветные немаскированный (а) и маскированный (б) негативы и цветной позитив (в)

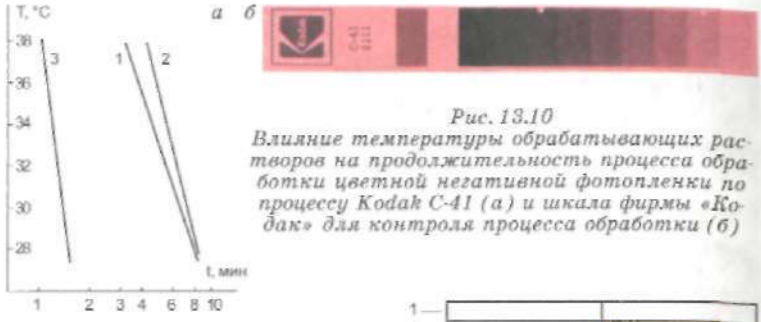


Рис. 13.10
Влияние температуры обрабатывающих растворов на продолжительность процесса обработки цветной негативной фотопленки по процессу Kodak C-41 (а) и шкала фирмы «Кодак» для контроля процесса обработки (б)

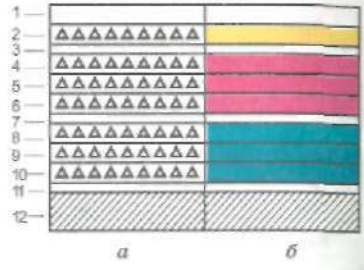


Рис. 13.11
Строение современной цветной обращаемой фотопленки:
а — до проявления; *б* — после химико-фотографической обработки

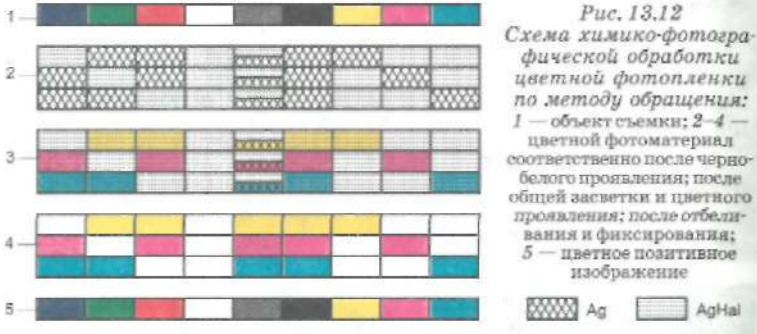
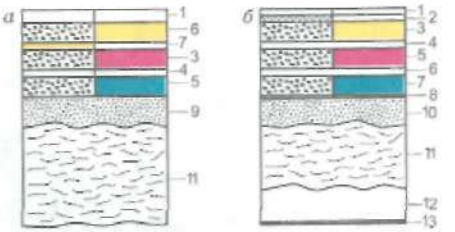


Рис. 13.12
Схема химико-фотографической обработки цветной фотопленки по методу обращения:
1 — объект съемки; *2–4* — цветной фотоматериал соответственно после черно-белого проявления; после общей засветки и цветного проявления; после отбеливания и фиксирования; *5* — цветное позитивное изображение

Рис. 13.16
Влияние температуры растворов на продолжительность черно-белого проявления (1); цветного проявления (2); отбеливания и фиксирования (3); окончательного промывания (4) при обработке обращаемой фотопленки по процессу Kodak E-6 (а) и контрольный тест (б)

Рис. 14.1
Строение цветной фотобумаги с баритованной основой-подложкой (а) и полиэтиленовым покрытием (б)



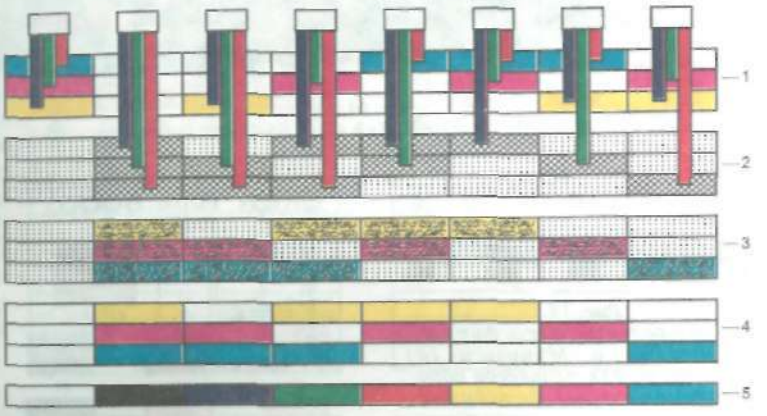


Рис. 14.3
Схема цветного негативно-позитивного процесса:
1 — цветной негатив; *2–4* — цветная фотобумага соответственно после экспонирования; после цветного проявления; после отбеливания и фиксирования; *5* — цветной позитив

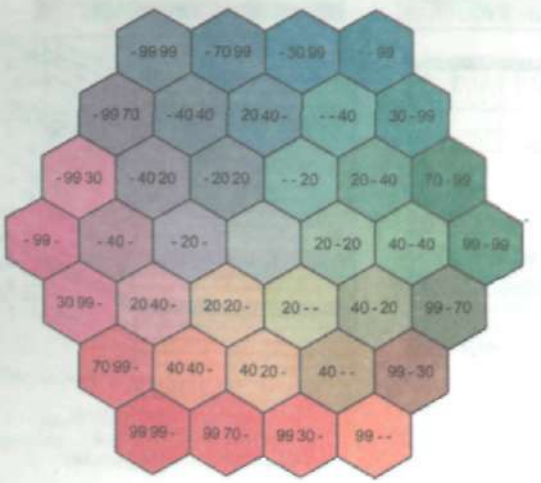


Рис. 14.5
Таблица цветовых искажений (преобладающего тона) на фотоотпечатке и комбинации корректирующих светофильтров, позволяющих их исключить. В центре расположено серое поле

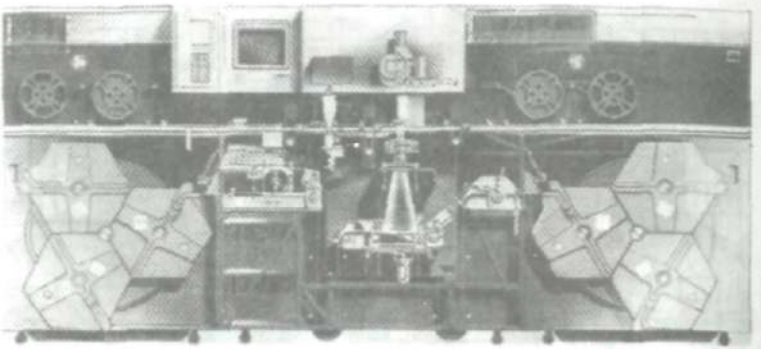


Рис. 14.6
Цветной принтер Kodak Clas 35 Color Printer

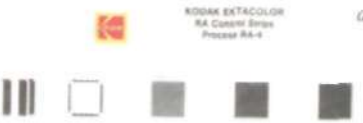


Рис. 14.7
Контрольный тест фирмы «Кодак» (а) и «Мицубиси» (б) для контроля процессов обработки цветных фотобумаг

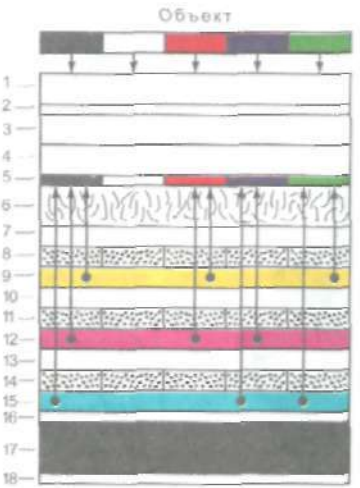


Рис. 14.10
Строение цветного фотокомплекта Polaroid SX-70 и схема получения изображения

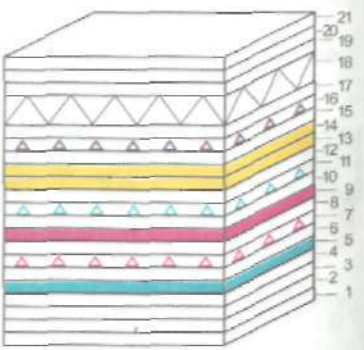
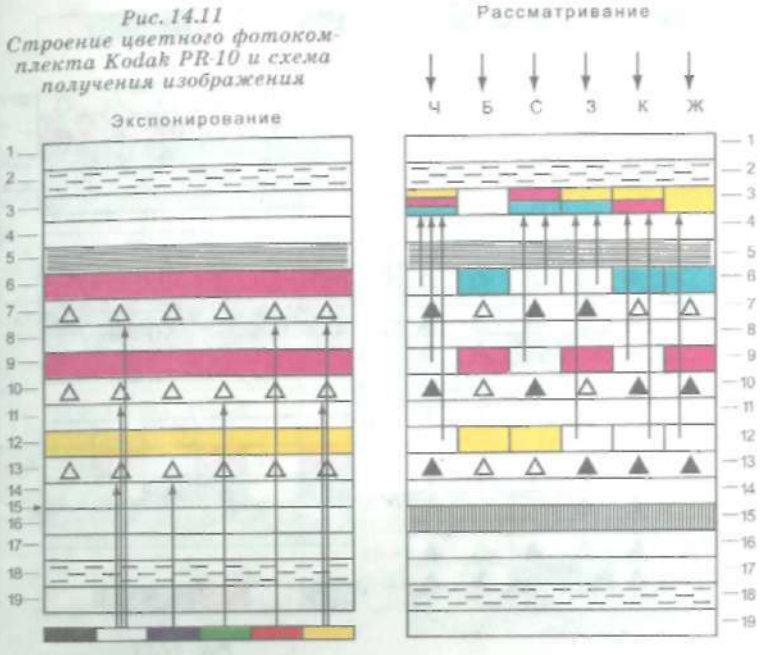


Рис. 14.13
Строение цветного фотокомплекта «Polaroid Spectra/Image»

Рис. 14.11
Строение цветного фотокомплекта Kodak PR-10 и схема получения изображения



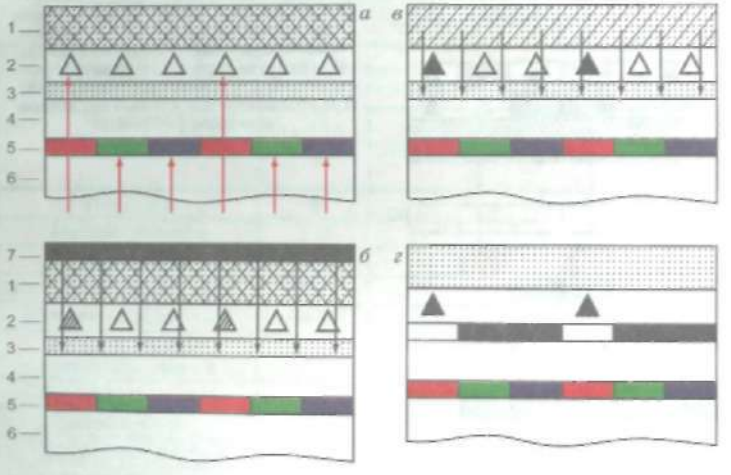


Рис. 14.14
Строение и стадии (а–г) возникновения цветного изображения на фотоматериале Polavisionfilm:

1 — обесцвечивающийся в процессе обработки светонепроницаемый слой; *2* — изохроматический эмульсионный слой; *3* — приемный слой; *4* — водонепроницаемый слой; *5* — цветной регулярный растр; *6* — основа; *7* — проявляюще-фиксирующая паста

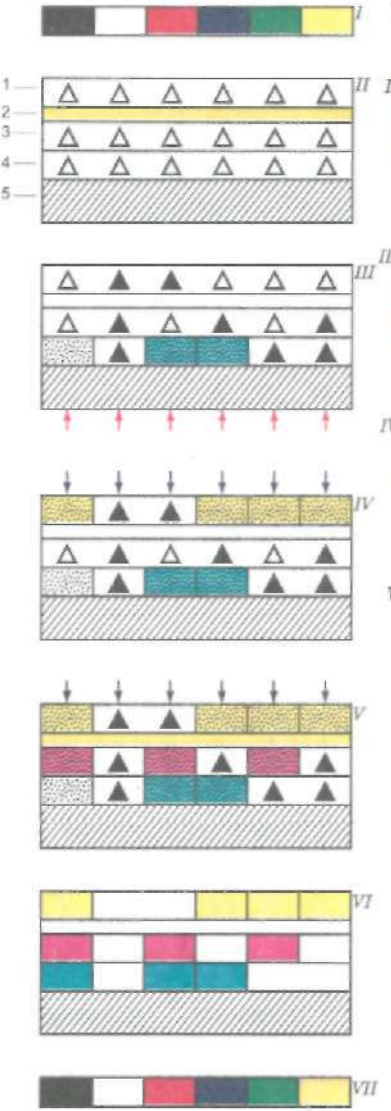


Рис. 14.16
Схема обработки цветной обращаемой пленки по процессу «Кодахром II»:
1 — синечувствительный слой; *2* — желтый фильтровый слой; *3* — зеленочувствительный слой; *4* — красночувствительный слой; *5* — основа

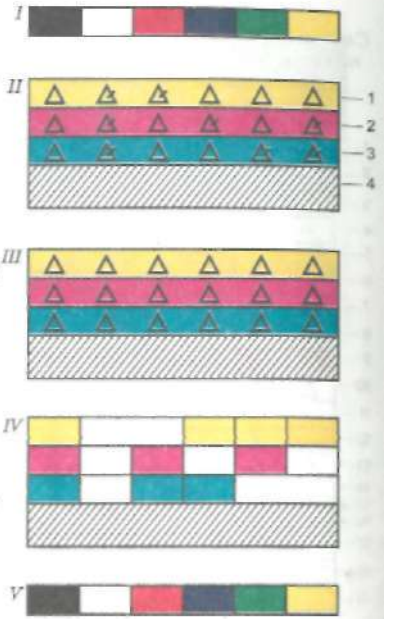


Рис. 14.17
Схема процесса «Цибахром»:
I — объект съемки; *II* — фотоматериал после экспонирования; *III* — черно-белое проявление; *IV* — отбеливание; *V* — цветная копия; *1* — синечувствительный; *2* — зеленочувствительный; *3* — красночувствительный эмульсионные слои; *4* — основа

Таблица 10.3

Фотографические параметры некоторых современных фотопленок для микрофильмирования

Фотоматериал (фирма)	$S_{аз}$	γ	D_0	R, мм$^{-1}$	Толщина эмульсионного слоя, мкм
«Микрат-200» («Тасма»)	2,7	3,0	0,04	196	10
«Микрат-Н» («Тасма»)	4,5	2,8	0,04	315	8
«Микрат-300» («Тасма»)	2,5	4,0	0,04	300	4
«Микрат-900» («Тасма»)	0,02	3,0	0,08	600	3
«Микрат-МФН» («Тасма»)	3,5	2,7	0,04	520	6
Canon Microfilm CL («Кэнон»)	3,3	1,8	0,04	290	4
Copex PAN TRI 13 («Агфа-Геверт»)	1,5	2,0	0,02	710	5
Minicopy Fichfilm HR-II («Фудзи»)	2,2	2,4	0,02	710	3
Mikroaufnahmefilm MA–8 («Орво»)	2,8	3,0	0,02	390	6
Record Microfilm 7457 («Кодак»)	2,0	2,6	0,02	480	5

Таблица 10.4

Рецептура обрабатывающих растворов для быстрой обработки фотоматериалов для микрофильмирования, г

Химикат	Проявляющий раствор		Фиксирующий раствор	Проявляюще-фиксирующий раствор
	ЛИКИ-84	ЛИКИ-85	ЛИКИ-4	ЛИКИ-500 («Микрат-Н», Agfapan, Canon CL)
Трилон Б	2	2	—	2
Метилфенидон	1,2	1	–	1
Гидрохинон	16	12		8
Сульфит натрия, безв.	50	50	30	40
Натрий углекислый	50			60
Натрия фосфат трехзамещенный	—	50	—	—
Калий бромистый	5,5	5		2
Бензотриазол	0,06	0,05		—
Тиосульфат натрия			300	40
Поливинилпирролидон (1%-й раствор), мл	—	—	—	20
Серная кислота, мл			3	—
Вода, л, до	1	1	1	1

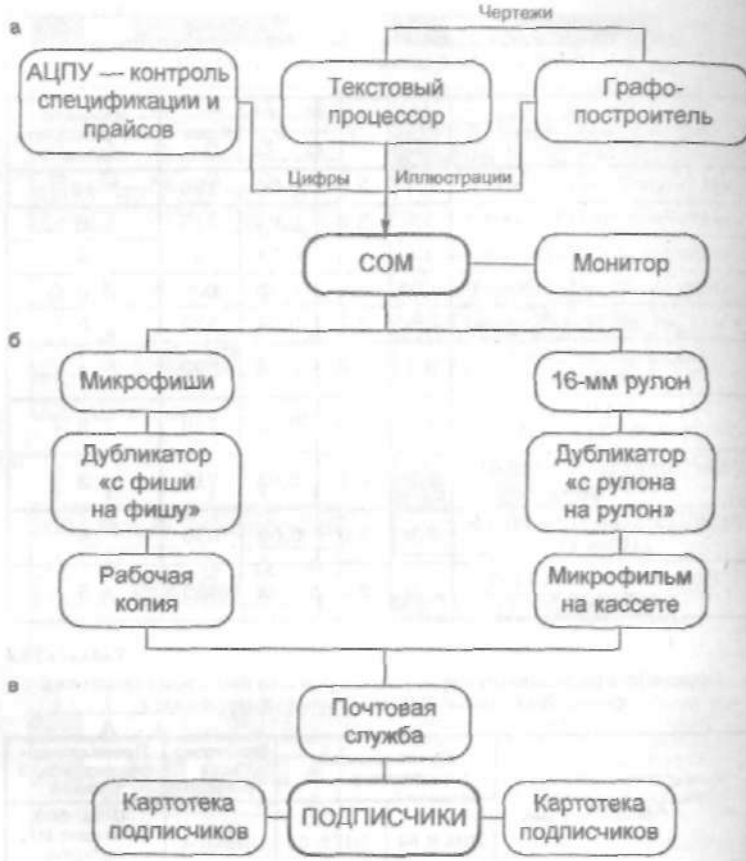


Рис. 10.10
Система подготовки микроизданий на основе СОМ
а — подготовка оригинала из комбинации текста, цифр и иллюстраций; б — система копирования и размножения; в — система упаковки и рассылки.

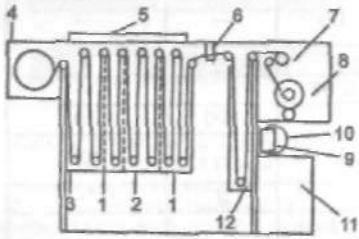


Рис. 10.11
Схема обработки фотопленки для микрофильмирования в проявочной машине с погружением в обрабатывающие растворы:
1 — бак с водой; *2* — бак с фиксирующим раствором; *3* — бак с проявителем; *4* — подающая кассета; *5* — светозащитный кожух; *6* — каплесниматель; *7* — натяжной ролик; *8* — приемная кассета; *9* — мотор; *10* — вентилятор; *11* — корпус вентилятора; *12* — сушильная камера

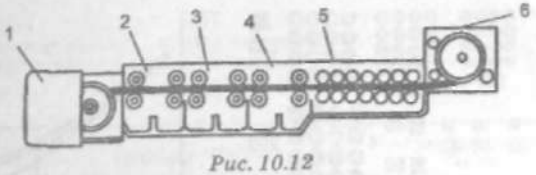


Рис. 10.12
Настольная проявочная машина:
1 — кассета с неэкспонированной пленкой; *2* — бак с проявителем; *3* — бак с фиксирующим раствором; *4* — бак с водой; *5* — секция сушки; *6* — приемная кассета

были разработаны новые фотоматериалы для микрофильмирования (табл. 10.3), рассчитанные на быстрые процессы химико-фотографической обработки при температуре растворов 32–38°С. При этом рекомендуется применять как классические двухванные быстрые процессы обработки (проявление, фиксирование), так и однорастворные (проявляюще-фиксирующие) растворы (табл. 10.4).

За последние годы произошли существенные изменения и в области конструирования проявочных машин для химико-фотографической обработки фотоматериалов для микрофильмирования. На рис. 10.11 и 10.12 представлены схемы *обработок пленок классическим двухванным способом* в малогабаритных проявочных машинах различной конструкции. В связи с тем, что ряд фирм для обработки 16-мм фотопленок для микрофильмирования стандартизировал однорастворную обработку, широкое распространение получили малогабаритные настольные камеры-процессоры планетарного типа, представляющие собой комбинацию съемочной камеры и обрабатывающего устройства (рис. 10.13).

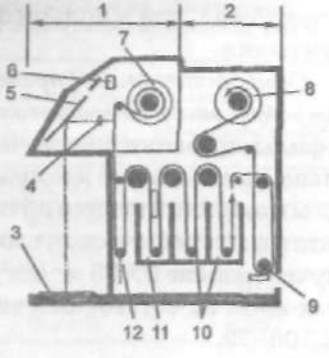


Рис. 10.13
Автоматическая камера-процессор типа Canon 161G:
1 — съемочный блок; *2* — проявочный блок; *3* — оригинал; *4* — объектив; *5* — зеркало; *6* — экспонометр; *7* — подающая кассета с пленкой; *8* — приемная кассета; *9* — секция сушки; *10* — баки с водой; *11* — бак с проявляюще-фиксирующим раствором; *12* — буферный блок

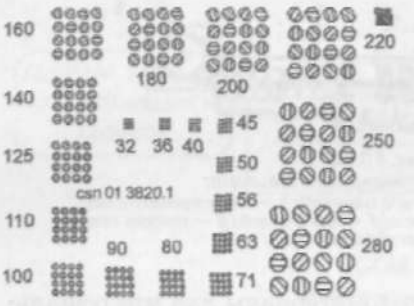


Рис. 10.14
Мира для определения читаемости на микрофильмах

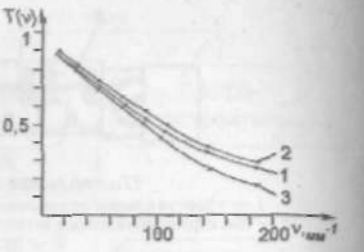


Рис. 10.15
Функция передачи модуляции (ФПМ–T_ν) фотопленки «Микрат-МФН» для микрофиш при коэффициенте контрастности: 1 — γ = 1; 2 — γ = 2; 3 — γ = 3

Рассматривая вопрос влияния вида химико-фотографической обработки фотоматериалов для микрофильмирования на качество получаемого изображения, следует заметить, что согласно исследованиям автора наиболее высокое значение читаемости (рис. 10.14), резкости, разрешающей способности, функции передачи модуляции (ФПМ — *T(ν)* наблюдается при значениях у = 2 (табл. 10.5, рис. 10.15). Эти данные согласуются с рекомендациями зарубежных фирм, которые проявляют фотоматериалы для микрофильмирования до у = 1,7-2,3. Проявление фотоматериала до высоких значений у > 3 приводит к понижению резкости, читаемости, разрешающей способности, за счет чего с увеличением степени проявленности фотоматериала наблюдается уменьшение микроэффектов проявления, изменяется также топография серебряного изображения, которое перемещается в глубину фотографического слоя — ближе к подложке, где в большей степени сказываются ореолы рассеяния.

Однорастворная (проявляюще-фиксирующим раствором) обработка 16-ммфотоматериалов, применяемых в микрофильмировании, по сравнению с двухванной более перспективна, так как после нее продолжительность окончательной промывки сокращается почти в 10 раз. Содержание тиосульфата в фотографическом слое рабочих микрофильмов в этом случае меньше 0,003 мг/см^2 (табл. 10.6), что ниже допустимых норм на остаточный тиосульфат, определяемых ГОСТ 13.106-79.

Таблица 10.5

Влияние коэффициента контрастности γ на величину разрешающей способности R и кривой чувствительности S_m фотопленок для микрофильмирования

γ	«Микрат-МФН»		Mikroaufnahmefilm MA-8 («Орво»)	
	R, мм$^{-1}$	S_m	R, мм$^{-1}$	S_m
1	480	45	—	—
1,8	—	—	420	52
2	520	40	—	—
3	430	45	390	50

Широкое внедрение на производстве системы ввода информации с микрофильма в ЭВМ — CIM, обеспечение высококачественными микрофильмами информационно-поисковых систем, необходимость конвертирования оригинальных микроформ и размножения информации с микрофильмов на основе галогенида серебра на бессеребряные материалы — все это требует получения наряду с негативным изображением высококачественных позитивов. Для этих целей применяют химико-фотографическую *обработку фотоматериалов по методу черно-белого обращения*.

В настоящее время система стандартов на микрофильмы не предусматривает процесса обработки фотоматериалов для микрофильмирования по методу черно-белого обращения. Специалисты в области микрофильмирования

Таблица 10.6

Влияние продолжительности промывания на остаточное содержание тиосульфата в фотослое при однорастворной обработке

Продолжительность промывания, с	Остаточное содержание $S_2O_3^{2-}$, мг/см^2, в фотослое фотопленок для микрофильмирования		
	Canon Microfilm Type CL	«Микрат-МФН»	Mikroaufnahmefilm MA-8 («Орво»)
10	0,0087	0,011	0,0088
20	0,0052	0,0085	0,0075
40	0,0042	0,0049	0,0061
60	0,0019	0,0024	0,0047
80	0,0017	0,0018	0,003

пытаются приспособить существующие процессы черно-белого обращения для получения позитивного изображения на фотоматериалах для микрофильмирования. Такой подход по понятным причинам нельзя считать оптимальным, так как необходимо обстоятельное исследование влияния вида обработки на сенситометрические характеристики и качество позитивного изображения. Кроме того, многостадийность (8-9 стадий) и большая продолжительность существующих процессов обращения (64-69 мин при температуре 20°С) создают большие трудности, которые ограничивают применение этих процессов на практике.

На основе проводимых автором исследований на кафедре фотографии и технологии обработки светочувствительных материалов Санкт-Петербургского университета кино и телевидения был разработан довольно простой процесс обработки различных отечественных и зарубежных фотоматериалов для микрофильмирования по методу черно-белого обращения. В целях ускорения процесса обработки температура растворов была повышена до 32°С, а пять последовательных стадий — осветление, промывание, второе проявление, промывание и фиксирование — были заменены одной операцией за счет применения комбинированной осветляющей проявляюще-фиксирующей ванны.

Состав обрабатывающих растворов, разработанный автором, для обработки фотоматериалов для микрофильмирования по методу черно-белого обращения

Первый проявляющий раствор, г

Трилон Б	2
Фенидон	1
Гидрохинон	12
Сульфит натрия, безв.	50
Натрий фосфорнокислый трехзамещенный	60
Калий бромистый	5
Калия тиоцианат	0,5-0,7[1]
Вода, л, до	1

Отбеливающий раствор, г

Калий двухромовокислый	10
Серная кислота, мл	6
Вода, л, до	1

Комбинированный осветляющий проявляюще-фиксирующий раствор, г

Трилон Б	2-5
Фенидон	1

Концентрация тиоцианата калия в проявителе изменяется в зависимости от типа фотоматериала (см. табл. 10.7)

Гидрохинон 12
Сульфит натрия, безв. 120
Натрия фосфат трехзамещенный 50
Тиосульфат натрия 10
Поливинилпирролидон
(1%-й раствор), мл 20
Вода, л, до 1

Режим для обработки микрофотопленок по методу черно-белого обращения, с

1. Первое проявление 20–40
2. Промывание 30
3. Отбеливание 20–45
4. Промывание
   и второе экспонирование 30–45
5. Осветление, второе проявление
   и фиксирование 30–90
6. Окончательная промывка 60

Примечание. Температура раствора для 1-й, 3-й и 5-й операций 32°С, для остальных — 20±5°С.

Табл. 10.7 дает представление о влиянии продолжительности первого проявления и концентрации тиоцианата калия в первом проявляющем растворе на фотографические параметры различных микрофотопленок при обработке их по методу быстрого черно-белого обращения.

Таблица 10.7

Фотографические характеристики современных материалов для микрофильмирования при обработке по методу черно-белого обращения

Микрофотопленка (фирма)	Концентрация тиоцианата калия, г/л	$t_{пр}$, с	γ	$S_{кр}$	D_{min}	D_{max}	R, мм$^{-1}$	S_m
«Микрат-МФН» («Тасма»)	6	35	4	2,8	0	3,6	810	32
«Микрат-900» («Тасма»)	0,5	40	4,2	0,02	0,06	3,9	1080	32
Микрат-300» («Тасма»)	7	40	3,6	12	0	3,7	165	125
Copex PAN TRI 13 («Агфа-Геверт»)	1	30	2	9,5	0	1,9	810	32
Minicopy Fichfilm HR-II («Фудзи»)	1	30	2,4	8	0	2,26	730	32
Kodak Microfilm 1460 («Кодак»)	0,5	30	2,6	8	0	1,96	670	36
Mikroaufnahmefilm MA-51 («Орво»)	2	40	4,4	1,7	0,06	3,26	240	110
Mikrokopierfilm MK-71 («Орво»)	1	35	1,9	0,3	0,06	3	200	140
Canon Microfilm («Кэнон»)	2	35	2,4	9	0,02	2,46	320	50

10.4. Читально-копировальные приборы

Читальные и более сложные читально-копировальные устройства позволяют не только увеличивать изображения с кадра микрофильма для просматривания на экране, но и при необходимости изготовлять копии на обычной бумаге (рис. 10.16).

Читальные аппараты — стационарные, настольные, портативные, карманные — применяются для чтения рулонных 35-мм и 16-мм микрофильмов в кассетах, а также и для работы с микрофишами.

В качестве источников света в современных копировальных аппаратах вместо мощных проекционных ламп, от которых сильно нагревался корпус прибора, применяют низковольтные галогенные лампы с большим сроком службы, точечные источники света и зеркальные лампы.

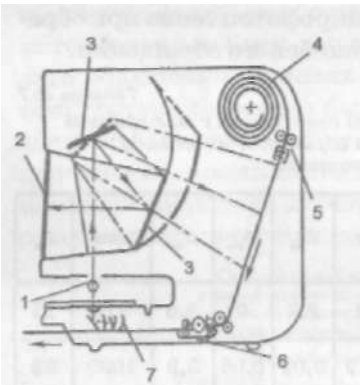


Рис. 10.16
Читально-копировальный аппарат:
1 — объектив; *2* — экран; *3* — зеркала; *4* — рулон бумаги; *5* — транспортирующий узел; *6* — бак с тонером; *7* — осветительная система

Необходимо заметить, что легкость чтения печатных знаков на экране читального аппарата зависит от их размера (высоты): знаки размером менее 2 мм на экране не читаются совсем, 2—2,5 мм читаются с трудом, легко читаются лишь знаки высотой 2,5-3 мм. Читаемость печатных знаков на экране и бумажной копии определяется, кроме того, и минимальной толщиной линии знака, на экране она должна быть не менее 0,3-0,5 мм, а на бумажной копии 0,6-1 мм (формат А2) или 0,45-0,75 мм (формат А3).

III

ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ

11. ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ЦВЕТНОЙ ФОТОГРАФИИ

11.1. Свет и цвет. Теория цветового зрения

Цвет предметов, окружающих нас, воспринимается только при видимом свете, который представляет собой электромагнитные колебания очень узкого диапазона длин волн (400-700 нм) и включает три зоны: синюю (400-500 нм), зеленую (500-600 нм) и красную (600-700 нм).

Солнечный свет, как установил Исаак Ньютон в 1666 г., проходя через призму, преломляется и разлагается, превращаясь в расходящийся многоцветный луч, состоящий из семи цветов: красного, оранжевого, желтого, зеленого, голубого, синего и фиолетового (рис. 11.1 на вклейке).

Распространение света происходит во всех направлениях в форме мельчайших энергетических частиц, называемых *квантами* света или *фотонами*.

Человек воспринимает свет благодаря своему зрительному аппарату (глазу) и мозгу. Рассмотрим подробнее строение и функции человеческого глаза.

При наблюдении объекта отраженный свет сначала попадает на прозрачную роговицу глаза *3* (рис. 11.2), проходит через переднюю камеру *2,* заполненную жидкостью, и отверстие в радужной оболочке *1* — зрачок *4.* Пройдя через линзу — хрусталик 7, который может изменять свою кривизну, и стекловидное тело *6,* свет попадает на сетчатку глаза *10* и на ее поверхности возникает уменьшенное зеркально-шарообразное изображение рассматриваемого объекта. Человеческий глаз, как считает американский биолог Дж. Уолд, по устройству очень напоминает фотографическую камеру. В нем имеются практически все ее элемен-

ты: хрусталик — объектив, сетчатка — светочувствительный слой фотопленки, где происходит формирование изображения объекта. Получение резкого изображения в фотокамере осуществляется за счет перемещения объектива, в глазе — за счет изменения кривизны поверхности хрусталика.

Количество света, попадающее на фотоматериал, в фотокамере регулируется величиной выдержки и диаметром ирисовой диафрагмы, в глазе — изменением размера отверстия радужной оболочки.

Сетчатка глаза имеет два вида светочувствительных клеток-фоторецепторов — *колбочки* и *палочки,* которые при освещении преобразуют световые сигналы.

Колбочки, которых около 7 млн, распределены по всей сетчатке кроме слепого пятна *12* и обладают малой светочувствительностью. Они бывают трех видов: сине-, зелено- и красночувствительные — и между собой различаются содержанием особой пигментной жидкости. Каждый пигмент реагирует только на треть видимого спектра. Например, синие лучи вызывают в синечувствительных колбочках электрический сигнал, поступающий в нервные узлы — ганглии, которые выводят сигнал из сетчатки и передают его дальше. Таким образом колбочки обеспечивают восприятие цвета.

Палочки обладают гораздо большей чувствительностью, чем колбочки, и наиболее чувствительны к сине-зеленой (510 нм) части видимого спектра. Палочек в сетчатке глаза около 130 млн, они практически не передают цвета и работают в основном при малых освещенностях (сумерки), обеспечивая ахроматическое восприятие.

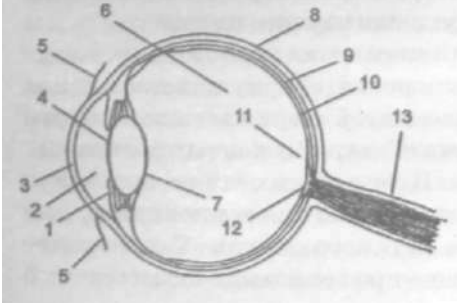


Рис. 11.2
Строение человеческого глаза:
1 — радужная оболочка; *2* — передняя камера глаза, заполненная жидкостью; *3* — роговица; *4* — зрачок; *5* — веко; *6* — стекловидное тело; *7* — хрусталик; *8* — склера; *9* — сосудистая оболочка; *10* — сетчатка; *11* — желтое пятно; *12* — слепое пятно; *13* — зрительный нерв

Многие исследователи в области фотографии искали ответ на вопрос: как же передать с помощью фотографического метода многообразие цветовых тонов?

И. Ньютон полагал, что многообразие цветов, существующее в природе, можно получить за счет смешения известных семи цветов спектра (см. рис. 11.1). М. В. Ломоносов в 1756 г. в труде «Слово о происхождении света, новую теорию о цветах представляющее» первым показал, что число простых цветов, необходимое для получения цветного изображения, может быть сведено к трем: желтому, зеленому и голубому.

Чтобы понять, как из трех основных цветов возникает многообразие цветовых оттенков, необходимо обратиться к теории трехкомпонентного зрения.

В 1802 г. английский физик Томас Юнг, создатель волновой теории света, выдвинул предположение, что в человеческом глазе имеется три вида нервных окончаний —*рецепторов,* которые чувствительны только к синей, зеленой и красной составляющей видимого спектра и возбуждение которых вызывает ощущение цвета. Долгое время трехцветная теория Томаса Юнга оставалась гипотезой и только в работах немецкого биолога и физика Германа Гельмгольца нашла свое подтверждение.

Согласно трехцветной теории светочувствительные рецепторы реагируют только на синюю, зеленую и красную часть видимого спектра. При передаче других цветов, например желтого, возбуждаются два рецептора: красно- и зеленочувствительный (рис. 11.3 на вклейке). При одновременном довольно сильном возбуждении всех трех рецепторов возникает ощущение белого, а при слабом возбуждении — серого цвета. При отсутствии возбуждения всех трех рецепторов создается ощущение черного цвета.

В 1855 г. Д. Максвелл, опираясь на принципы трехкомпонентной теории цветового зрения, сформулировал *теорию образования цвета.* Согласно этой теории все цвета, окружающие нас, можно получить из трех основных цветов: синего, зеленого и красного. Цвет любого объекта определяется степенью поглощения и отражения его поверхностью излучений различных зон видимого спектра. Так, поверхность объекта красного цвета при освещении белым светом

поглощает синие и зеленые лучи, желтого — синие лучи и отражает зеленые и красные. Таким образом, благодаря разнообразию возможностей смешения световых лучей всех длин волн видимого спектра возникает многообразие цветовых тонов, из которых глаз различает около 2 млн.

11.2. Методы цветной фотографии

Первое в мире цветное изображение на основе фотографического метода получил английский физик Джеймс Клерк Максвелл 17 мая 1861 г. Галогенсеребряные фотоэмульсионные слои в то время обладали чувствительностью только к коротковолновой части видимого спектра, и развитие цветной фотографии было невозможно, если бы не случайное открытие в 1873 г. профессором Берлинского университета Германом Фогелем спектральной сенсибилизации.

Благодаря научной оценке неожиданного эффекта, полученного при добавлении в галогенсеребряную эмульсию, чувствительную к синим, фиолетовым и ультрафиолетовым лучам, некоторых красителей, Г. Фогель открыл новую и очень важную страницу в истории цветной фотографии.

Однако многим до сих пор непонятно, как же Д. Максвелл еще задолго до открытия спектральной сенсибилизации, используя несенсибилизированные фотопластины, продемонстрировал большой группе ученых в Лондоне аддитивный метод получения цветного изображения. Съемка цветного объекта проводилась за синим, зеленым и красным светофильтрами на несенсибилизированную фотопластину, а затем черно-белые цветоделенные позитивы за этими же светофильтрами проецировались на экран. В технической литературе по этому вопросу высказываются различные мнения, порой даже неправильные. Сегодня благодаря исследованиям в области цветной фотографии английского фотографа Джона Хеджкоу стало известно, что красные цвета на снимаемой клетчатой ленте отражали ультрафиолетовые лучи, которые и регистрировались фотопластиной в процессе съемки, а зеленый светофильтр не был строго зональным и пропускал синие лучи.

Спустя два года после открытия спектральной сенсибилизации французский ученый Луи Хайрон получил за синим, зеленым и красным светофильтрами цветоделенное изображение, используя сенсибилизирующее действие хлорофилла. Он же сообщил о хромоскопе — приборе, в котором три цветоделенных позитива объединялись с помощью систем зеркал, что позволяло довольно просто синтезировать цветное изображение аддитивным методом.

Ответ на вопрос, как получить цветное изображение с помощью фотографического метода, можно найти и в книге Луи Дюко дю Орона «Цвета в фотографии», опубликованной в 1869 г. Автор впервые изложил принципы цветной *аддитивной* (от лат. additio — прибавление) и *субтрактивной* (от лат. subtrate — извлекаю) репродукции, включая и схему современной цветной фотографии на многослойных фотоматериалах. Им же была изготовлена и первая в мире цветная фотография на основе субтрактивного метода, которая находится в музее Национальной техники в Лондоне. Сначала Луи Дюко дю Орон получил три цветоделенных черно-белых негатива, снимая цветной объект за зональными светофильтрами: синим, зеленым и красным. Копируя с цветоделенных негативов на три желатиновые фолии, содержащие в слое красители (желтый, пурпурный, голубой), дополнительные к цветам светофильтров, за которыми велась съемка объекта, он изготовил три цветоделенных окрашенных позитива. Затем, совмещая и освещая их белым светом, он синтезировал цветное изображение субтрактивным методом.

Заслуга Луи Дюко дю Орона заключалась в том, что он, используя на начальной стадии аддитивный метод Д. Максвелла, разработал основы субтрактивного метода получения цветного изображения и увидел большую его перспективу. Но уровень техники и технологии того времени не позволил ему на практике реализовать свои идеи, которые он обстоятельно рассмотрел в книге «Цветная фотография», написанной в 1878 г. вместе с братом.

Созданию современных многослойных цветных фотоматериалов предшествовали растровые аддитивные методы образования цветного изображения. Одним из первых, кто достиг больших успехов в области растровой фотографии, был Джон Джоули. В 1893 г. он сумел сделать комбинирован-

ный трехцветный светофильтр, нанеся на 1 см стекла около 80 параллельных полос синего, зеленого и красного цветов. Затем он экспонировал в фотокамере за таким светофильтром изопанхроматическую пластину, а потом позитив совмещал с растром и проецировал на экран.

Изготовление цветных растровых фотопластин было в свое время излюбленным занятием изобретателей, работающих в области цветной фотографии. Они стремились решить задачу: какой должна быть структура растровых фильтров — регулярной или нерегулярной?

Некоторые исследователи пытались использовать четыре цвета для достижения лучшей цветопередачи, в качестве четвертого обычно брали желтый. Но всякий раз возвращались все же к трехцветному принципу.

Сначала фотопластины и растр изготовляли отдельно, а во время фотосъемки цветной растр совмещали с панхроматической фотопластиной. После химико-фотографической обработки получали негатив, а затем с негатива — позитив. Этот позитив и цветной растр, за которым проводилась съемка, перед рассматриванием совмещали, что, естественно, вызывало большие трудности. Поэтому вскоре фотопластины начали изготовлять двухслойными, т. е. цветной мозаичный растр и панхроматическую эмульсию наносили на одну подложку. С помощью пишущей машины на пластину, покрытую желатиновым слоем, наносили пером три цветные линии, лежащие очень близко друг к другу. Ширина этих линий сначала составляла 0,12, а позднее — 0,08 мм. Некоторые фирмы применяли для фотопластин нерегулярный цветной растр, который изготовляли напылением на покрытую клеем подложку точно составленной смеси окрашенных мельчайших частиц смолы (рис. 11.4, а на вклейке).

Большой вклад в развитие растровой фотографии внесли братья Огюст и Луи Люмьер, которые в 1907 г. в Лионе наладили производство растровых фотопластинок под названием «Автохром». Высокое качество и простота получения цветного изображения обеспечивали большой спрос фотолюбителей на данный вид фотопродукции более 30 лет.

Это был, пожалуй, самый первый технический метод получения цветного изображения. При разработке этого

метода цветной фотографии авторы руководствовались принципом: технические сложности — производству, простоту — потребителю.

На стеклянную основу, покрытую липким подслоем из каучука, наносили мозаичный растр из крахмальных зерен одинакового размера (0,015 мм), окрашенных в синий, зеленый и красный цвета, а затем спрессованных. Просветы между нерегулярно расположенными в один слой, окрашенными зернами крахмала заполняли углеродной сажей. Затем растр защищали прозрачным водонепроницаемым слоем, на который сверху наносили панхроматический эмульсионный слой. Экспонирование автохромных фотопластин велось через основу и нерегулярный цветной растр, химико-фотографическая обработка проводилась по методу черно-белого обращения (первое черно-белое проявление, отбеливание, осветление, общая засветка, второе черно-белое проявление, фиксирование).

Существовали и другие методы растровой цветной фотографии, в которых вместо водорастворимых крахмальных зерен применяли водонерастворимые окрашенные зерна из искусственной смолы (см. рис. 11.4, *б),* расположенные хаотически, как и в автохромном процессе.

На смену растровой фотографии с нерегулярным растром пришла цветная фотография с регулярным растром. И сегодня она находит широкое применение, так как позволяет получать в очень короткие сроки цветные изображения, очень близкие по цвету к оригиналу.

Линзово-растровая цветная фотография могла стать основой производства цветных художественных фильмов, если бы не была вытеснена цветной фотографией на многослойных фотоматериалах. Габриэль Липман, получивший Нобелевскую премию за разработку способа получения цветных изображений за счет интерференции света, заложил основы линзово-растровой фотографии, предложив сделать на обратной стороне кинопленки линзообразное тиснение, аналогичное тому, которое имеют глаза некоторых насекомых.

Эту идею Г.Липмана в 1908 г. во Франции осуществил совместно с Бертоном А. Келлер, а в 1923 г. он же изготовил первый цветной художественный фильм. В свою оче-

редь фирма «Кодак» с 1928 г. начала выпускать линзово-растровые фотопленки для любительских целей, причем в 1 мм^2 такой пленки находилось *22* линзовых ячейки. Подобные линзово-растровые фотоматериалы начала выпускать и фирма «Агфа». В 1937 г. в Германии фирма «Сименс», используя этот способ, изготовила экспериментальный цветной линзово-растровый фильм. Однако ее опыт не нашел продолжения из-за больших уровней освещенности при съемке и печати, обусловленных очень высокой плотностью цветных растровых светофильтров.

В то время как много средств и усилий вкладывалось в развитие и усовершенствование линзово-растрового метода, немецкий ученый Рудольф Фишер пошел другим путем. Основная заслуга Фишера состояла в том, что он выполнил большую часть подготовительных работ, которые через 20 лет привели цветную фотографию к неожиданному подъему.

В первом патенте **1912** г. Фишер предложил способ изготовления цветных изображений, отличающийся от предыдущих тем, что проявитель для проявления скрытого изображения в галогенсеребряных слоях наряду с проявляющим веществом содержал вещества, способные образовывать с продуктами его окисления труднорастворимые красители.

Низкий уровень эмульсионной технологии и техники того времени не позволил осуществить замыслы Фишера, только 17 октября 1936 г. сотрудники фирмы «Агфа» в г. Вольфене Вильгельм Шнайдер и Густав Вильманнс, опираясь на патенты Фишера и применив недиффундирующие цветообразующие компоненты, изготовили сначала цветную обращаемую многослойную пленку, а вскоре и негативную. Последняя была малоинтересна для фотолюбителей, но зато она открывала дорогу цветной кинематографии.

Однако первая в мире цветная обращаемая пленка «Кодахром» была изготовлена в 1935 г. в США двумя одаренными фотолюбителями, музыкантами по профессии: пианистом Леопольдом Маннесом и виолончелистом Лео Годовски. В июле 1931 г. они заключили договор с фирмой «Истмен Кодак», по которому могли проводить свои исследования в фотографической лаборатории г. Рочестера.

Пять лет спустя они завершили работу и опубликовали статью «Процесс „Кодахром" для любительской кинематографии в натуральных цветах».

Первая цветная многослойная пленка «Кодахром» была 16-мм обращаемой и не содержала в слоях цветообразующих компонент. Маннес и Годовски предложили совершенно другой принцип получения цветного изображения, отличающийся от способа Р. Фишера. Их способ основывался на использовании диффундирующих цветообразующих компонент, которые, взаимодействуя с окисленной формой проявляющего вещества, давали нерастворимые в воде красители.

В 30-40 гг. нашего столетия появилась идея использовать кинокамеры со светорасщепляющей системой для получения сначала трех черно-белых цветоделенных негативов, а затем окрашенных цветоделенных позитивов, которые после последовательного переноса на особую пленку, называемую бланк-фильм, позволяли получать хорошее цветное киноизображение. Этот метод тиражирования цветных кинофильмов предложен фирмой «Техниколор» и называется *гидротипия.*

В основе гидротипного метода получения цветного изображения лежат *бессеребряные ,* так называемые *пигментные процессы.* После получения трех черно-белых цветоделенных негативов печать ведется на слоях из хромированного желатина, содержащего хромовые соли ($K_2Cr_20_7$). Под действием ультрафиолетового излучения возникают соединения трехвалентного хрома, задубливающие желатин. При погружении экспонированного слоя из хромированного желатина в горячую воду в местах, на которые не действовал свет, желатин плавится (температура 40°С), а в тех участках слоя, где в процессе экспонирования образовывались соединения трехвалентного хрома в высокой концентрации, происходит дубление желатина и температура плавления слоя повышается. В результате возникает рельеф вымывания. Затем полученный рельеф окрашивают в цвет, дополнительный к цвету светофильтра, за которым производилась съемка соответствующего черно-белого цветоделенного негатива. После окраски желатинового рельефа в водорастворимых красителях желтого, голубого и пурпурного цветов

получают три цветоделенные матрицы, которые последовательно переносят на бланк-фильм. В процессе совмещения и последовательного контакта окрашенных матриц и бланк-фильма за счет диффузии красителей из матриц на нем возникает цветное позитивное изображение.

Несмотря на сложность процесса получения цветного изображения гидротипным методом, он по сравнению с цветным негативно-позитивным способом тиражирования фильмов до недавнего времени обладал очень важным достоинством — большой светопрочностью гидротипных красителей, которые практически не выцветают длительное время под действием света. При больших тиражах фильмов гидротипный метод более экономичен, так как применяются кинопленки без серебра или с малым его содержанием. Однако наиболее перспективными техническими способами цветной фотографии на сегодня все же остаются негативно-позитивный и обращаемый цветофотографические процессы, которые имеют ряд существенных преимуществ: простота цветоделения, съемка обычной фотокамерой, автоматическое совмещение окрашенных цветоделенных изображений и т. д.

11.3. Цветоделение и синтез цвета

В любом цветофотографическом процессе можно выделить три стадии: цветоделение, промежуточные (градационные) стадии и синтез цвета.

В процессе *цветоделительной съемки* цветной объект **с** помощью зональных светофильтров: синего, зеленого и красного или других приемов можно разделить на три оптических изображения, содержащих синюю, зеленую и красную информацию. На первом этапе развития цветной фотографии цветоделительную съемку производили на черно-белую изопанхроматическую пленку и после ее химико-фотографической обработки получали три черно-белых цветоделенных негатива.

Цветоделение осуществлялось несколькими способами, например последовательной съемкой объекта одной фотокамерой за тремя зональными цветными светофильтрами.

При этом фотокамера и объект должны быть неподвижны. Такой способ цветоделительной съемки имеет недостаток — *временной параллакс* и применяется в основном в полиграфической промышленности. Еще один способ цветоделительной съемки — съемка объекта тремя фотокамерами за зональными цветными светофильтрами[1]. В этом случае исчезает временной параллакс, но возникает другой недостаток — *пространственный параллакс.* Только съемка одной фотокамерой со светорасщепляющей системой с помощью полупрозрачного зеркала позволяет одновременно экспонировать за светофильтрами три негативные кинопленки, что полностью исключает временной и пространственный параллаксы. Правда, этот способ цветоделительной съемки все же имеет ряд недостатков: значительное ослабление света и различные уровни экспозиции в кадровом окне кинокамеры, необходимость синхронного протягивания трех пленок в фильмовом канале, трудность совмещения изображений из-за различной усадки основы кинопленок.

Цветоделение можно осуществить, используя три фотоматериала с различной спектральной светочувствительностью к синей, зеленой и красной областям видимого спектра.

Однако во всех рассмотренных случаях мы имеем дело с тремя цветоделенными негативными и позитивными изображениями, которые на какой-то определенной стадии процесса необходимо совмещать. Полностью избавиться от трудностей, возникающих при совмещении цветоделенных изображений на трех пленках, можно только при нанесении трех эмульсионных слоев различной спектральной чувствительности на одну прозрачную основу, т. е. если провести цветоделение с помощью цветной многослойной пленки. Здесь появляются технологические трудности, связанные с изготовлением цветных фотоматериалов, так как толщина их эмульсионного слоя должна быть такая же, что и у черно-белых материалов.

В качестве зональных светофильтров можно использовать цветные стекла из каталога, выпускаемого промышленностью, в комбинации: синий (СС-4 толщиной 5 и СЗС-18 толщиной 2 мм), зеленый (ЖС-18 и СЗС-18 толщиной 3 мм каждое), красный (КС-14 толщиной 2 мм).

В фотографии и кинематографии существуют два метода синтеза цвета: аддитивный и субтрактивный.

Аддитивный, метод синтеза цвета предусматривает использование черно-белых цветоделенкых позитивов. При этом совмещают не сами цветоделенные изображения, а их проекции на экране. Световой поток в проекторах должен быть окрашен в тот же цвет, что и светофильтр, за которым производилась съемка. Итак, при аддитивном синтезе используются черно-белые цветоделенные позитивные изображения, а функцию получения цвета в суммарном изображении выполняют те же съемочные зональные светофильтры, которые применялись при цветоделительной съемке.

Таким образом, в результате наложения друг на друга двух световых потоков, окрашенных в синий, зеленый или красный цвета, можно получить в зависимости от интенсивности световых потоков дополнительные цвета различных оттенков (рис. 11.5 на вклейке).

Желтый = Зеленый + Красный;

Пурпурный = Синий + Красный;

Голубой = Синий + Зеленый.

Два цвета называют дополнительными друг к другу (к синему — желтый, к зеленому — пурпурный, к красному — голубой), если они при аддитивном синтезе дают белый (рис. 11.6 на вклейке и 11.7, а на вклейке). Следовательно, при совмещении трех световых потоков, окрашенных в синий, зеленый, красный цвета, получим белый цвет (см. рис. 11.5 на вклейке и 11.7, а).

Аддитивный метод получения цветного изображения за счет смешения основных излучений в кинематографии широкого применения не получил из-за рассмотренных выше трудностей. В фотоделе этот метод применяется в основном при разработке различных модификаций растровой цветной фотографии.

При *субтрактивном синтезе* для получения окончательного суммарного цветного изображения совмещают ДРУГ с другом цветоделенные позитивы. При этом они должны быть не черно-белыми, а окрашенными в цвет, дополнительный цвету светофильтров, за которыми они были получены, т. е. в желтый, пурпурный и голубой цвета (рис. 11.8 на вклейке).

Если при аддитивном синтезе желтый, пурпурный и голубой цвета образуются за счет сложения световых потоков (см. рис. 11.5), окрашенных в основные цвета (синий, зеленый и красный), то при субтрактивном синтезе, например, желтый цвет получается за счет вычитания из белого светового потока синих лучей, а пурпурный и голубой цвета — соответственно зеленых и красных лучей (рис. 11.9, а и *б* на вклейке):

Желтый = Белый - Синий;

Пурпурный = Белый - Зеленый;

Голубой = Белый - Красный.

Основные же цвета при субтрактивном синтезе получаются в результате вычитания из белого светового потока двух основных цветов. Практически это можно осуществить с помощью наложения друг на друга двухзонных светофильтров (желтого, пурпурного и голубого), которые помещают в различных сочетаниях на пути белого светового потока. Если на пути светового потока поставить пурпурный и голубой светофильтры, получается синий цвет, так как пурпурный светофильтр задерживает зеленую (500-600 нм), а голубой — красную составляющую видимого спектра (600-700 нм). Другие основные цвета можно получить, используя следующие комбинации светофильтров (см. рис. 11.7, б и 11.9):

Желтый + Голубой = Зеленый;

Желтый + Пурпурный = Красный;

Желтый + Пурпурный + Голубой = Черный.

12. МНОГОСЛОЙНЫЕ ЦВЕТНЫЕ ФОТОМАТЕРИАЛЫ

Открытие реакции цветного проявления позволило Р. Фишеру в 1911 г. заложить основы нового цветного фотографического процесса, который в дальнейшем превзошел все известные. В галогенсеребряные эмульсии, зонально чувствительные к синей, зеленой и красной областям видимого спектра и нанесенные на общую основу, Р. Фишер предложил вводить различные по строению бесцветные недиффундирующие цветообразующие компоненты (ЦОК). В процессе проявления такого экспонированного фотоматериала окисленная форма (Ox) производных парафенилендиамина, соединяясь с цветообразующей компонентой в эмульсионном слое, образует нерастворимый краситель (рис. 12.1), дополнительный по цвету максимальной спектральной чувствительности зонального эмульсионного слоя. Так, в синечувствительном эмульсионном слое в этом случае образуется желтый, в зеленочувствительном — пурпурный, в красночувствительном — голубой краситель.

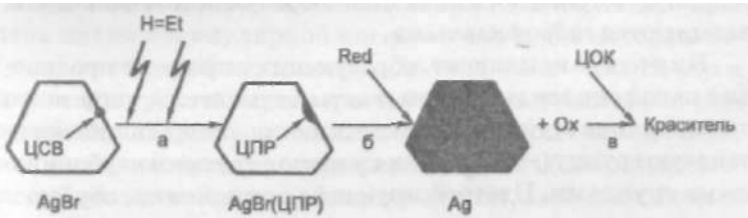


Рис. 12.1
Схема образования красителя во время цветофотографического процесса
а — экспонирование; б — цветное проявление; в — образование красителя.

Для правильного цветоделения и значительного уменьшения светочувствительности к синим лучам среднего ортохроматического и нижнего панхроматического эмульсионного слоя было предложено наносить между верхним синечувствительным и двумя нижними зональными слоями желтый фильтровый слой из коллоидного серебра (рис. 12.2 на вклейке). При экспонировании он поглощает все синие лучи и в процессе химико-фотографической обработки фотоматериала становится прозрачным. Для устранения диффузии цветообразующих компонент из слоя в слой между зональными светочувствительными эмульсионными слоями при изготовлении фотоматериала обычно наносят очень тонкие прозрачные промежуточные желатиновые слои толщиной 1-2 мкм.

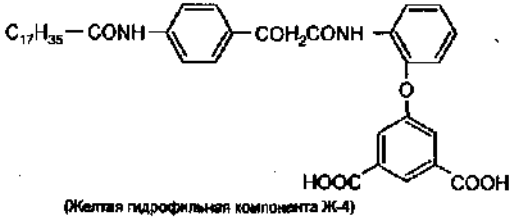
12.1. Цветообразующие компоненты. Маскирующие цветообразующие компоненты, DIR-компоненты, FR-, DAR-, DIAR-компоненты, латексные (L) компоненты

Перед нанесением галогенсеребряной эмульсии на подложку (основу) в нее (эмульсию) в зависимости от спектральной чувствительности к соответствующей зоне спектра вводят различные по природе бесцветные цветообразующие компоненты — сложные органические соединения, которые из-за наличия в молекуле длинных углеводородных цепей C_{14} —C_{18} и способности к адсорбции на желатине трудно диффундируют из одного слоя в другой. Компоненты, содержащие в своей молекуле гидрофильные[1] группы —COOH и —$S0_3H$, хорошо растворяются в водных растворах щелочей, это позволяет их легко вводить перед поливом в галогенсеребряную эмульсию. Такие цветообразующие компоненты называются *гидрофильными*.

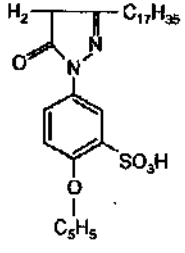
В качестве компонент, образующих в процессе проявления парафенилендиамином желтый краситель, чаще всего применяются органические соединения, содержащие метиленовую группу (—CH_2—), связанную с другими карбонильными группами. Цветообразующие компоненты, образую-

Термин *«гидрофильный»* («гидрофобный») характеризует наличие (отсутствие) способности у веществ связывать воду или смачиваться водой.

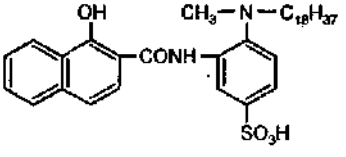
щие пурпурный краситель, имеют также метиленовую группу, правда, входящую в состав гетероциклического ядра. Что касается компонент, образующих голубой краситель, то это чаще всего соединения типа фенолов и 1-нафтолов, имеющих в молекуле метиновую группу (=CH—). В качестве примера гидрофильных компонент могут служить:



(Желтая гидрофильная компонента Ж-4)



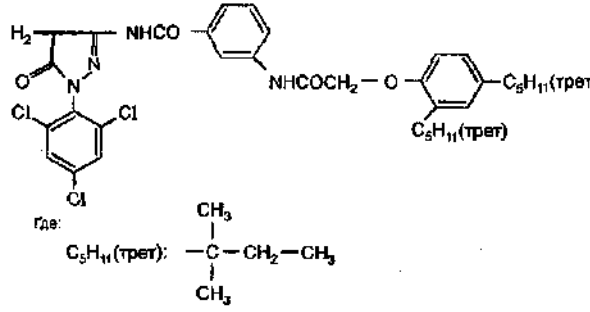
(Пурпурная гидрофильная компонента П-1)



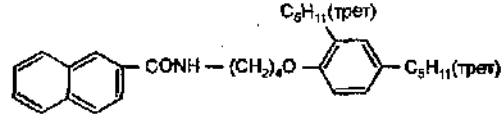
(Голубая гидрофильная компонента Г-1)

Для исключения диффузии цветообразующих компонент из одного эмульсионного слоя в другой почти все фотографические фирмы начали недавно применять вместо гидрофильных так называемые *гидрофобные защищенные (защищаемые) компоненты,* которые имеют алкильную цепь малой молекулярной массы и в молекуле которых отсутствуют гидрофильные группы —COOH и $—SO_3H$, что и делает их практически нерастворимыми в растворах щелочей. Эти цветообразующие компоненты растворяют в высококипящих органических растворителях (например смеси дибутилфталата и трифенилфосфата), не смешиваемых с водой; затем механически диспергируют в желатине в присутствии смачивателя на ультразвуковом диспергаторе до размера частиц 0,1-0,3 мкм и вводят в галогенсеребряную

эмульсию. В этом случае цветообразующая компонента находится в специальной оболочке, что и предотвращает ее взаимодействие с желатином эмульсионного слоя. Примером таких компонент являются:



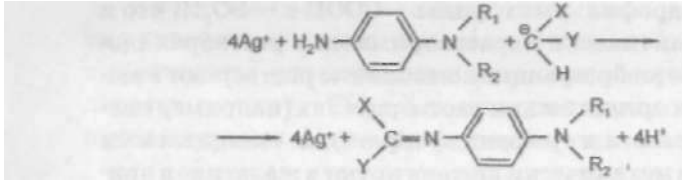
(Глубая защищенная компонента ЗП-24)



(Глубая защищенная компонента ЗГ-97)

Гидрофобным компонентам по сравнению с гидрофильными отдается сегодня предпочтение, так как первые почти не взаимодействуют с желатином эмульсии и при введении их в эмульсию не увеличивают ее вязкость. В случае же гидрофильных компонент происходит при введении их в *эмульсию увеличение вязкости эмульсии,* что вызывает большие технологические трудности при изготовлении цветных многослойных кинофотоматериалов.

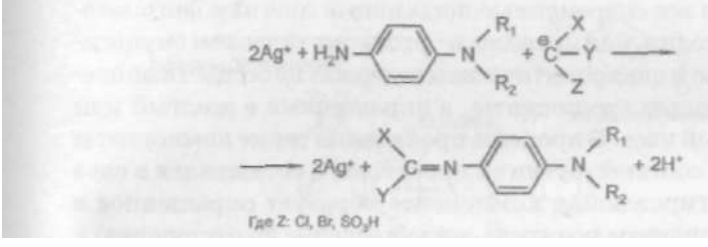
Суммарную реакцию цветного проявления можно записать так:



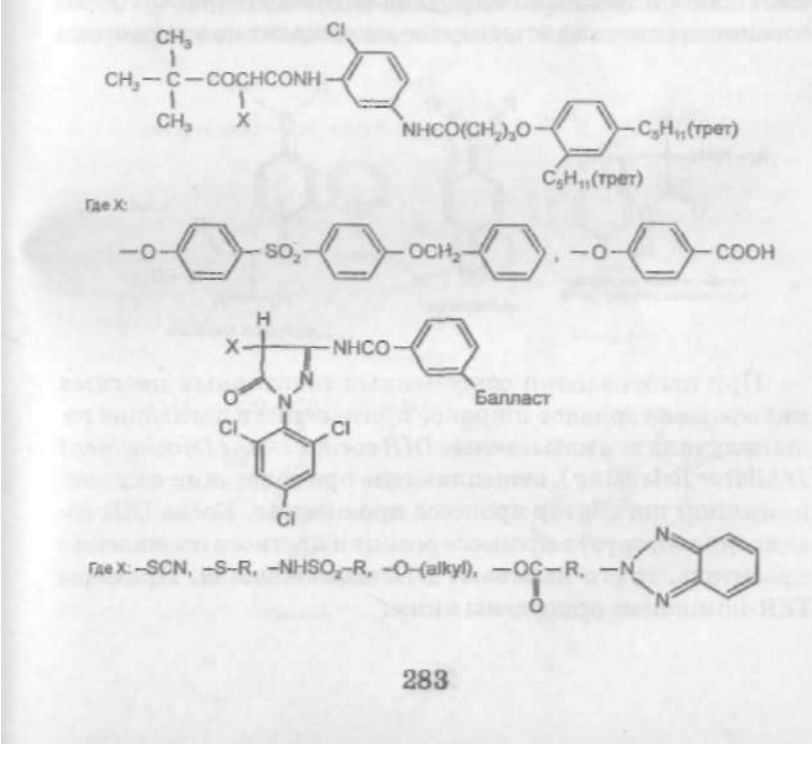
Компоненты, образующие краситель по данной схеме, т. е. при соотношении компонента—серебро равным 1:4,

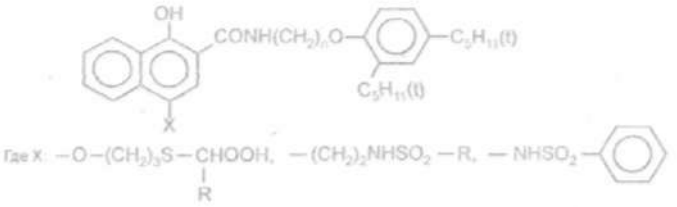
называются *четырехэквивалентными компонентами*. В последнее время получили широкое распространение *двухэквивалентные компоненты,* которые образуют краситель при соотношении компонента—серебро 1:2, т. е. для получения одной молекулы красителя необходимо восстановить не четыре, а два иона серебра.

Суммарная реакция в этом случае имеет вид:

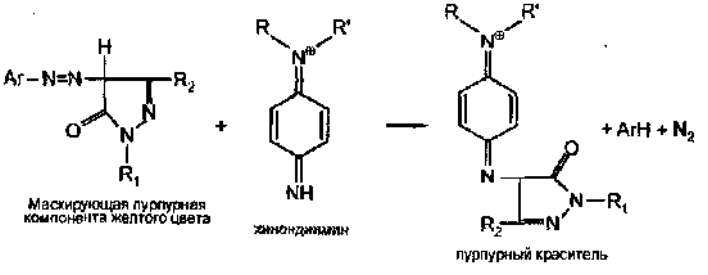


Применение таких двухэквивалентных компонент позволяет резко снизить содержание серебра в эмульсионном слое цветных фотоматериалов, в качестве примера двухэквивалентных цветообразующих компонент могут служить:

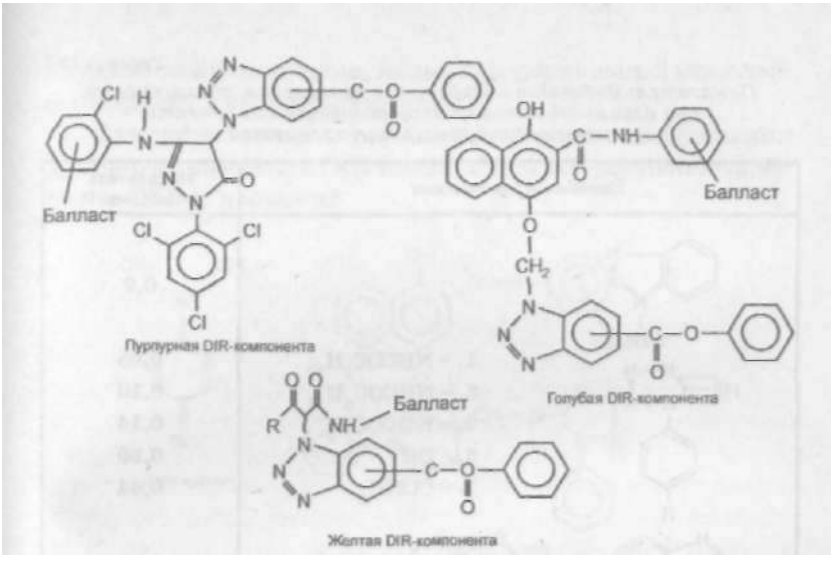




Почти все современные негативные цветные фотоматериалы сегодня, как правило, в ортохроматическом эмульсионном слое и панхроматическом содержат не бесцветные цветообразующие компоненты, а окрашенные в желтый или *оранжевый цвет*. В процессе проявления такие компоненты образуют соответствующий краситель, а оставшаяся в слое непрореагировавшая компонента образует окрашенное в цвет компоненты позитивное изображение по отношению к вредному поглощению пурпурного или голубого красителя в синей части спектра. Этот прием направлен на улучшение цветопередачи изображения и называется *внутренним маскированием* (см. подробно 12.3), а окрашенные цветообразующие компоненты, применяемые для этих целей, называют соответственно *маскирующими компонентами*. Образование красителя в этом случае происходит по уравнению:



При изготовлении современных негативных цветных кинофотоматериалов широкое применение в последние годы получили так называемые *DIR-соединения (Development Inhibitor Releasing),* отщепляющие при сочетании с хинондиимином ингибитор процесса проявления. Когда DIR-соединение образует в процессе реакции цветного проявления краситель, то его называют *DIR-компонентой.* Примеры DIR-компонент приведены ниже:



DIR-компонента отличается от обычной компоненты тем, что она содержит в молекуле гетероциклическое соединение, чаще всего производные фенил-5-меркаптотетразола или бензотриазола, которое в процессе реакции сочетания отщепляется и замедляет процесс проявления микрокристалла галогенида серебра, как антивуалент:

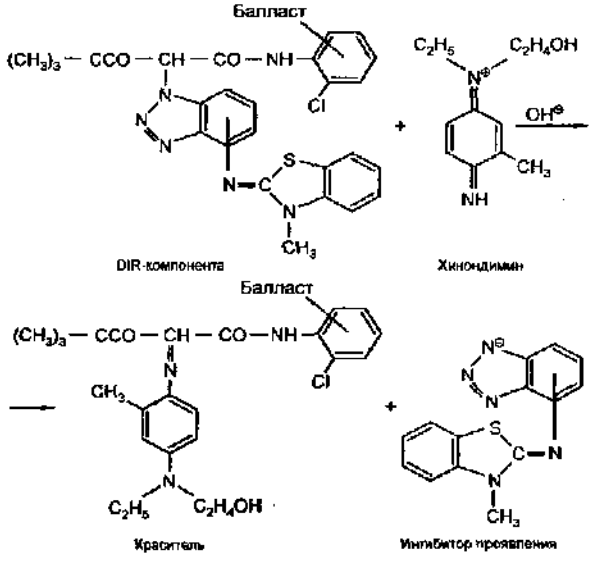
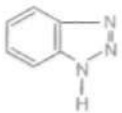
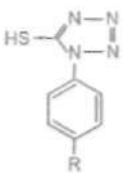
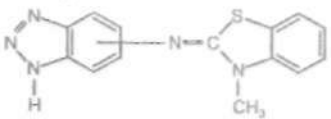


Таблица 12.1

Показатель диффузии ингибиторов проявления, образующихся при взаимодействии цветообразующей компоненты и цветного проявляющего вещества

Ингибитор проявления	Показатель диффузии, D
	0,9
 1. – $NHCOC_7H_{15}$	0,08
2. – $NHCOC_6H_{11}$	0,10
3. – $NHCOCH_3$	0,14
4. – OH	0,50
5. – $CONH_2$	0,44
	0,3

Необходимо отметить при этом, что скорость диффузии в фотослое образующегося ингибитора проявления при восстановлении DIR-компоненты будет существенно зависеть от строения молекулы и природы заместителя (см. табл. 12.1)

Отщепляющийся в процессе реакции цветного проявления фенилмеркаптотетразол (ФМТ), обладая малой подвижностью в эмульсионном слое вызывает *внутрислойный эффект (Intra layer),* способствует в основном уменьшению гранулярности (рис. 12.3) и увеличению резкости цветного изображения. Ингибиторы проявления на основе производных бензотриазола в свою очередь за счет большей подвижности чем фенилмеркаптотетразол способны диффундировать в соседние зональные эмульсионные

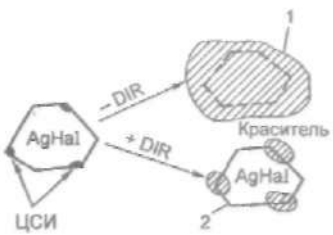
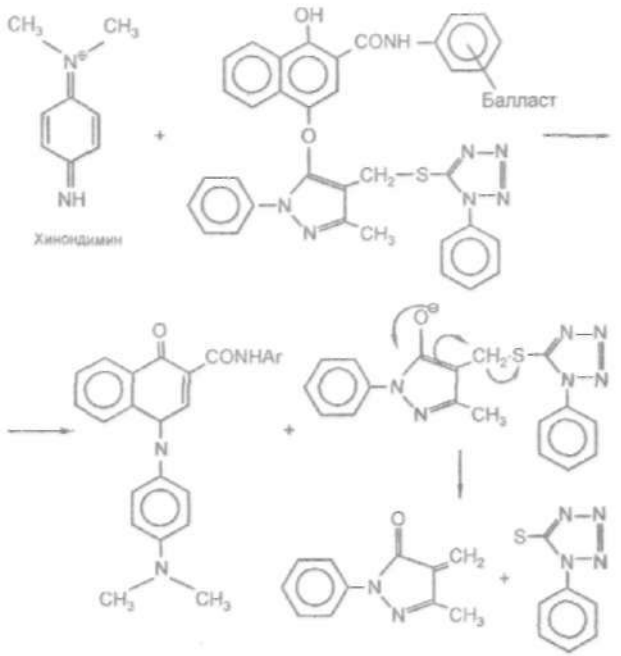


Рис. 12.3
Зернистость цветного изображения без (1) и в присутствии (2) DIR-компоненты (ЦСИ — центр скрытого изображения)

слои цветной фотопленки, вызывая вертикальный межслойный эффект цветовой коррекции.

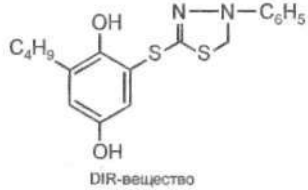
Для существенного улучшения качества изображения ряд фирм применили DIR-компоненты с согласованием эффекта DIR во времени:



Цветные негативные фотопленки нового поколения в эмульсионном слое содержат DIR-компоненту (~ 10% от общего количества цветообразующей компоненты в слое). В процессе цветного проявления DIR-компонента образует краситель и отщепляет ингибитор процесса проявления, который диффундирует из экспонированных участков эмульсионного слоя в сторону, и, замедляя процесс проявления вблизи экспонированного участка слоя, понижает величину оптической плотности (рис. 4.4), образуя «кайму» (эффект Эбергарда). Это приводит к увеличению микроконтраста изображения и величины резкости края изображения. Ингибиторы проявления при этом уменьшают зернистость цветного изображения за счет частичного восстановления

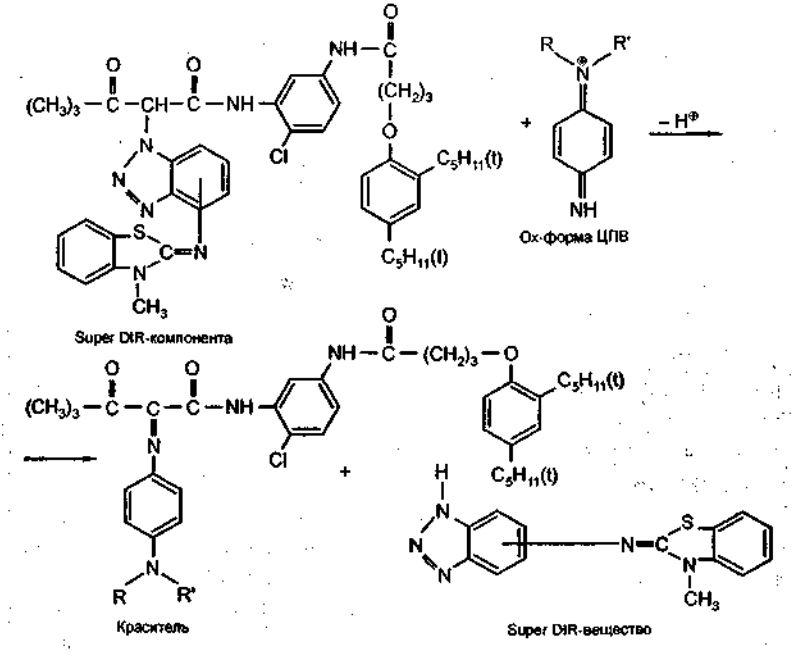
микрокристалла галогенида серебра и уменьшения диаметра цветного облака красителя (рис. 12.3). Адсорбируясь на поверхности проявляемого микрокристалла, ингибитор проявления образует с галогенидом серебра соединения, которые восстанавливаются труднее, чем бромистое серебро. Это приводит к неполному восстановлению, как правило, крупных микрокристаллов галогенида серебра, уменьшению диаметра зерен металлического серебра, что и обусловливает уменьшение размера цветного облака (глобул) красителя вокруг серебряных зерен (рис. 12.3). Так как концентрация ингибитора в процессе проявления в участках слоя, получивших большие уровни экспозиции, будет довольно высока, то проявление замедляется не только в сильно экспонированных участках слоя, но и смежных слабо экспонированных за счет боковой диффузии в слое ингибитора процесса проявления. Это приводит обычно к увеличению резкости края изображения на цветных фотоматериалах.

В некоторых случаях, например при изготовлении цветных обращаемых пленок, находят применение и **DIR-**вещества, синтезированные, как правило, на основе гидрохинона, которые вводят в эмульсионные и промежуточные слои фотографического материала и отцепляют ингибитор в процессе черно-белого проявления:

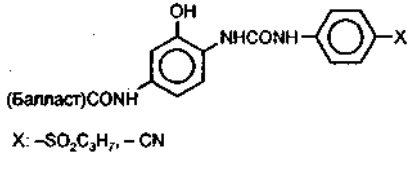


DIR-вещество

В последнее время ведущие фотографические фирмы применяют при изготовлении цветных негативных фотоматериалов так называемые *Super DIR компоненты,* которые образуют при проявлении ингибитор (производные бензотриазола), обладающий повышенной диффузионной способностью в соседние эмульсионные слои. Примером таких Super DIR-компонент может служить желтая компонента фирмы «Фудзи»:

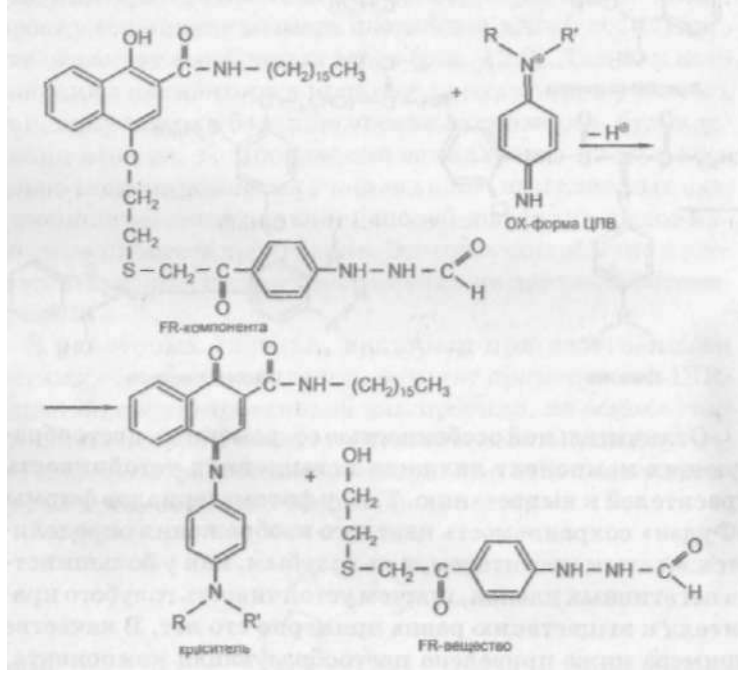


Отличительной особенностью современных цветообразующих компонент является повышенная устойчивость красителей к выцветанию. Так, у фотоматериалов фирмы «Фудзи» сохраняемость цветного изображения определяется желтым красителем, а не голубым, как у большинства негативных пленок, причем устойчивость голубого красителя к выцветанию равна примерно сто лет. В качестве примера ниже приведена цветообразующая компонента, образующая стабильный голубой краситель:



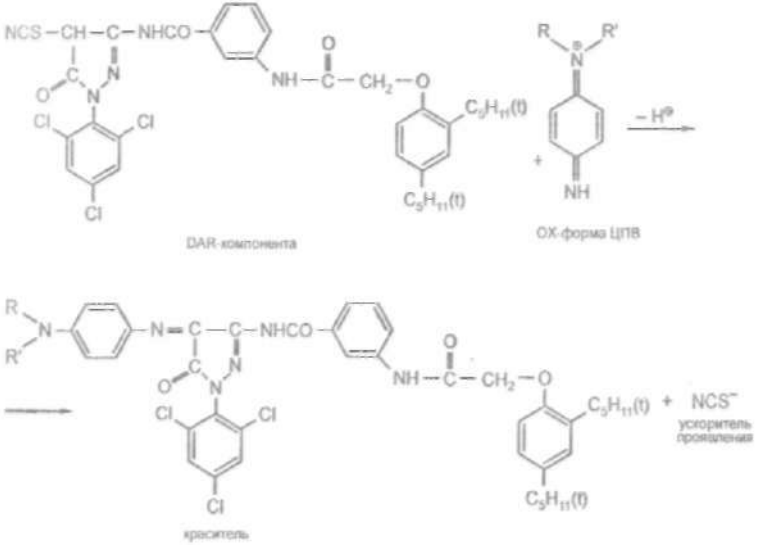
С целью увеличения светочувствительности цветных негативных фотоматериалов и улучшения гранулярности красочного изображения фирма «Фудзи» предложила новый класс цветообразующих компонент, так называемых

FR-компонент (FogReleasing), т.е. отщепляющих вуаленты. В процессе проявления экспонированных кристаллов AgHal высвобождается FR-вещество (например формилгидразин), которое способствует восстановлению соседних с проявляемыми кристаллами недостаточно экспонированных микрокристаллов галогенида серебра за счет образования на них центров вуали:



Эффект вуалирования наблюдается в основном в участках фотослоя, получивших определенные низкие уровни экспозиций. Зернистость цветного изображения при этом не возрастает, так как повышение оптической плотности изображения происходит за счет увеличения числа восстановленных кристаллов в фотослое. FR-компоненты вводят как в соседние зональные, так и промежуточные желатиновые слои. К недостаткам такого вида компонент необходимо отнести неизбирательность вуалирования микрокристаллов галогенида серебра FR-соединениями, отщепляющимися в процессе проявления.

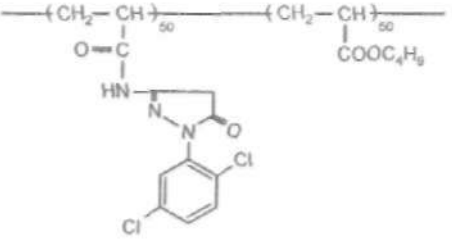
Для существенного повышения светочувствительности цветных негативных фотоматериалов и уменьшения зернистости изображения ряд фирм в последнее время применяют так называемые *DAR компоненты (Development Accelerator Releasing)* — отщепляющиеся при образовании красителя ускорители проявления. В присутствии DAR-компонент достигается довольно высокая светочувствительность до 1600 ISO (Fujicolor HR 1600) за счет того, что в ходе реакции цветного проявления отщепляются соединения, например анионы тиоцианата, которые подрастворяют микрокристаллы галогенида серебра, получившие экспозицию на уровне «пороговой», что и способствует использованию не только поверхностных, но и глубинных центров скрытого изображения при образовании красочного изображения в эмульсионном слое:



Для улучшения цветоделения при изготовлении цветных негативных фотоматериалов ведущие фотографические фирмы применяют так называемые *активные промежуточные слои — ICL (Image Controlling Layer),* которые располагают между высокочувствительными и низкочувствительными элементарными эмульсионными слоями и

предотвращают нежелательное образование красителя в соседних зональных слоях за счет проникновения образующегося в процессе проявления окисленной формы проявляющего вещества из верхнего высокочувствительного полуслоя в нижний низкочувствительный, что тем самым и способствует дополнительному улучшению структурно-резкостных свойств цветного изображения. Зернистость изображения высокочувствительной цветной фотопленки, изготовленной полуслоями, при данном строении соответствует зернистости низкочувствительной эмульсии. Применение на практике рассмотренных выше эффектов позволило ведущим фотографическим фирмам выпустить на мировой рынок серию высокоразрешающих и высокочувствительных (до 1600 ISO) фотопленок для фотолюбителей.

С целью значительного уменьшения рассеяния света при изготовлении цветных негативных фотоматериалов сегодня применяют совершенно новый тип цветообразующих компонент, так называемых *L-компонент (латексных компонент),* являющихся синтетическим полимером, в котором водород замещен на хромофорные группы:



Применение латексной компоненты, объем которой уменьшен на половину за счет связывания ее молекулы с полимерной цепочкой, позволило значительно уменьшить толщину эмульсионных слоев негативных фотопленок (10-20%), а также улучшить структурнорезкостные свойства цветного изображения за счет уменьшения рассеяния света в слое и более компактной формы красителя, образующегося в процессе цветного проявления.

Дальнейшее совершенствование технологии привело к созданию *Super L-компоненты* (рис. 12.4), которая вклю-

чает новую частицу, которая обеспечивает более высокую эффективность преобразования красителя, повышает уровень использования восстановленного серебра, дальнейшее уменьшение толщины эмульсионного слоя цветных фотопленок и более высокую резкость.

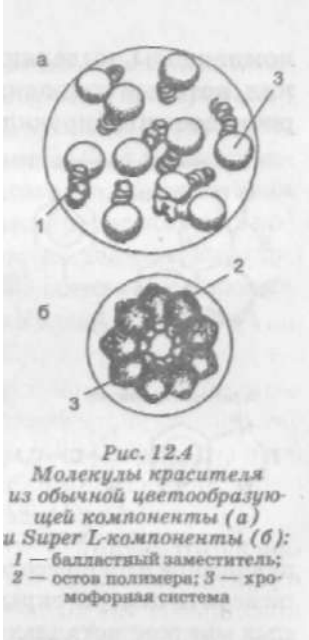
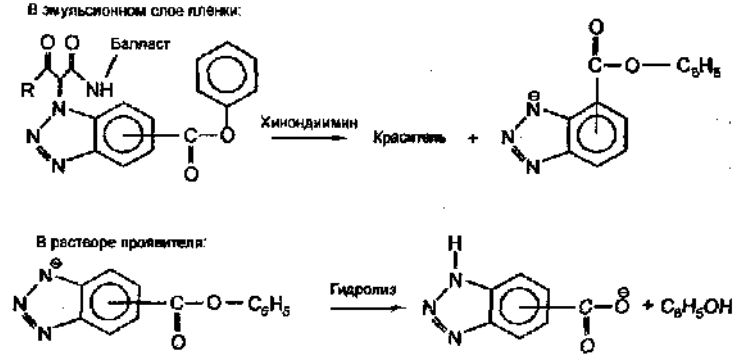


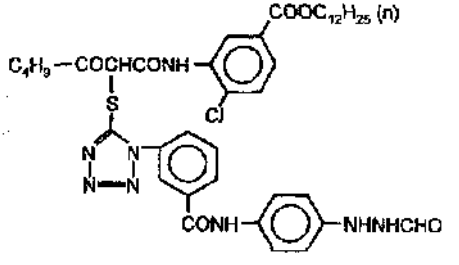
Рис. 12.4
Молекулы красителя из обычной цветообразующей компоненты (а) и Super L-компоненты (б):
1 — балластный заместитель; *2* — остов полимера; *3* — хромофорная система

Хорошая цветопередача и насыщенность цвета в широком интервале экспозиций у современных цветных фотопленок обеспечивается точно выверенным балансом трех технологических приемов: применение маскирующих компонент, DIR-компонент, *DIAR-компонент (Development Inhibitor Anchimeric Releasing) с согласованием эффекта DIR во времени.* DIAR-компоненты аналогичны DIR-компонентам, за исключением того, что они содержат «химический выключатель» ингибирующего действия. Это обстоятельство позволяет образовавшемуся ингибитору проявления продиффундировать из слоя довольно далеко, прежде чем он начнет тормозить восстановление серебра, а следовательно и образование красителя. В случае DIAR-компоненты при проявлении полностью экспонированной пленки ингибиторы, образовавшиеся в сине- и зеленочувствительных слоях, диффундируют в глубину и тормозят проявление красночувствительного слоя, в свою очередь ингибитор из красночувствительного слоя, диффундируя в два других зональных слоя, тормозит проявление. В случае же, когда экспонирован один из зональных слоев, например зеленочувствительный, ингибитор проявления возникает только в одном слое, в то время как в сине- и красночувствительных слоях ингибиторы отсутствуют, что приводит к восстановлению большего количества серебра в зеленочувствительном слое я, естественно, к повышению цветового контраста (насыщенности). В технологии производства цветных кинопленок все шире применяют цветообразующие

компоненты, выделяющие замедлитель процесса проявления, который гидролизуется в проявляющем растворе и теряет свое ингибирующее свойство.

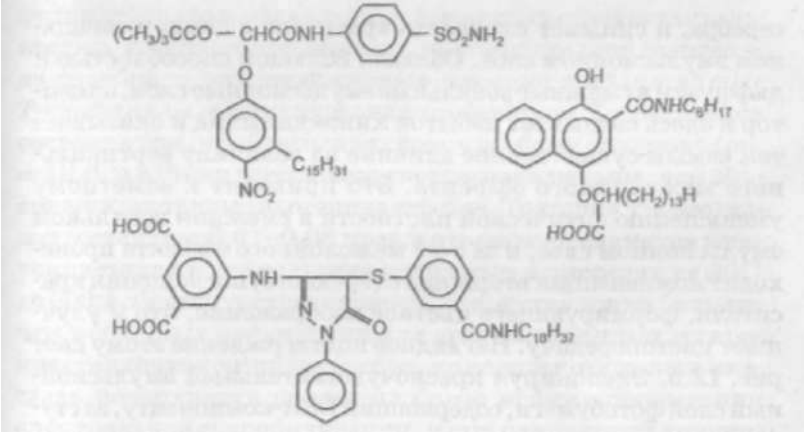


Как установили японские ученые, хинондиимин, образующийся в процессе реакции цветного проявления, может окислять центры скрытого изображения на экспонированных микрокристаллах галогенида серебра и, расходуясь при этом, не принимает в дальнейшем участие в образовании красителя в фотослое. Учитывая это обстоятельство, фирма «Фудзи» при создании нового комплекта цветных негативных пленок применила новые цветообразующие компоненты — *Image Amplifier Release Coupler (компонента, выделяющая соединение усиления изображения):*

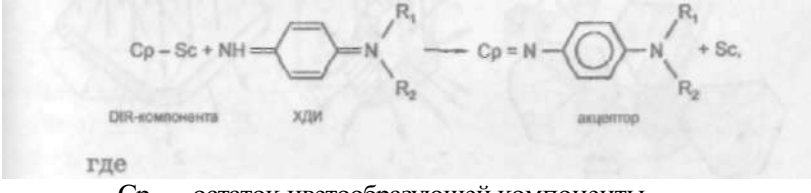


В процессе цветного проявления эти компоненты выделяют вещества, которые защищают от разрушения (окисления) центры скрытого изображения, обеспечивая восстановление экспонированных микрокристаллов галогенида серебра и образование красителя, что приводит к повышению светочувствительности без ухудшения гранулярности.

При производстве цветных негативных пленок в последнее время стали применять *цветообразующие компоненты, образующие слабо диффундирующий краситель (Movable Dye Forming Coupler),* который перемещается на незначительное расстояние в фотографическом слое, обусловливая при этом уменьшение плотности облака красителя, что в конечном счете приводит к заметному уменьшению гранулярности цветного изображения. Примером таких компонент могут служить компоненты фирмы «Кодак» и «Фудзи»:



При производстве цветных фотобумаг для улучшения цветовоспроизведения используют не окрашенные маскирующие и DIR-компоненты, замедляющие проявление, а новую цветообразующую компоненту — *DSR-компоненту (Scavenger Releasing Couplers),* которая высвобождает акцептор, связывающий хинондиимин — окисленную форму проявляющего вещества:



где

Ср — остаток цветообразующей компоненты.

Акцептор вступает в реакцию с хинондиимином, образующимся при восстановлении микрокристаллов галогенида

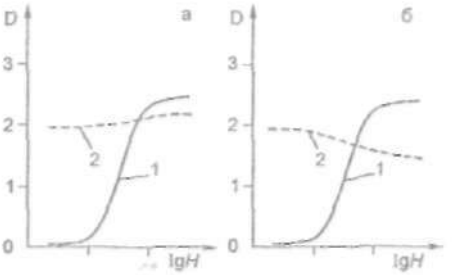


Рис. 12.5
Межслойный эффект без (а) и в присутствии (б) DSR-компоненты в красночувствительном слое:
1 — характеристическая кривая красночувствительного слоя;
2 — изменение оптической плотности зеленочувствительного слоя (равномерно экспонированного)

серебра, и снижает плотность красителя в данном зональном эмульсионном слое. Обладая большой способностью к диффузии в смежные зональные эмульсионные слои, акцептор и здесь связывает избыток хинондиимина и оказывает тем самым существенное влияние на величину вертикального межслойного эффекта. Это приводит к заметному уменьшению оптической плотности в смежном зональном эмульсионном слое, и за счет межслойного эффекта происходит компенсация вторичного (вредного) поглощения красителя, формирующего цветное изображение, что и улучшает цветопередачу. Наглядное подтверждение этому дает рис. 12.5. Экспонируя красночувствительный эмульсионный слой фотобумаги, содержащий DSR-компоненту, за ступенчатым клином и красным светофильтром, а зеленочувствительный слой, не содержащий DSR-компоненту, за зеленым светофильтром без клина (равномерная засветка), обнаружим значительный межслойный эффект в зеленочув-

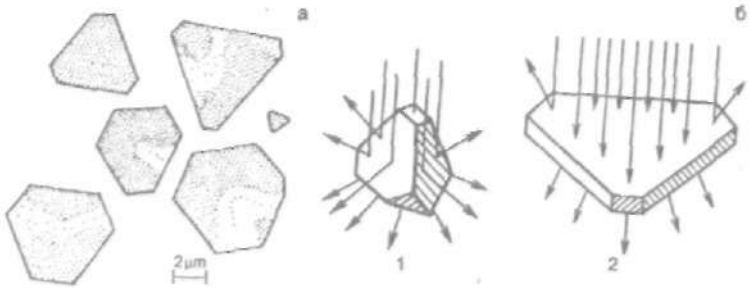


Рис. 12.6
Электронные микрофотографии эмульсионных Т-кристаллов галогенида серебра (а); светорассеяние (б) в случае обычного микрокристалла AgBr (1) и Т-кристалла (2)

ствительном слое, обусловленный понижением оптической плотности с увеличением экспозиции в красночувствительном слое (см. рис. 12.5, *б)*. Не исключается, по мнению специалистов, в обозримом будущем применение DSR-компонент и для цветных негативных и обращаемых фотопленок.

12.2. Строение современных цветных фотоматериалов

Эмульсионные слои современных цветных негативных фотоматериалов, обладающих высокой светочувствительностью, содержат особый вид микрокристаллов галогенида серебра — так называемые *плоские таблитчатые Т-кристаллы.* Отличительная особенность Т-кристаллов состоит в том, что благодаря своему особому строению (рис. 12.6, а и б) они рассеивают свет гораздо меньше, чем объемные кристаллы галогенида серебра. Толщина Т-кристаллов составляет **0,01-0,03** мкм, а отношение диаметра микрокристалла к его толщине находится в пределах от **30:1 до 500:1.** Светочувствительность Т-кристаллов не больше, чем у обычных кубических или других объемных микрокристаллов галогенида серебра, но довольно большая площадь поверхности делает их более эффективными при спектральной сенсибилизации, и при одинаковой концентрации галогенида серебра они поглощают больше фотонов. Увеличение светочувствительности фотоматериала в случае Т-кристаллов не сопровождается утолщением

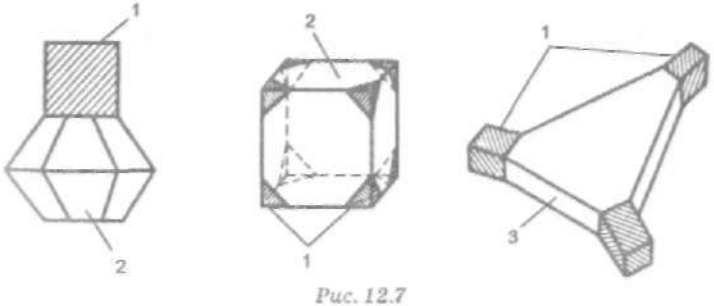


Рис. 12.7
Схематическая структура эпитаксиальных микрокристаллов галогенида серебра:
1 — эпитакс из AgCl; *2* — объемный микрокристалл; *3* — плоский микрокристалл

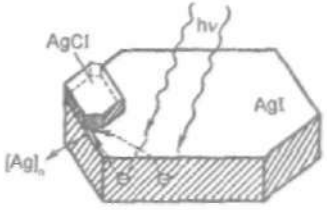


Рис. 12.8
Схема образования скрытого изображения на эпитаксиальном микрокристалле

эмульсионного слоя и ухудшением его структурно-резкостных свойств, как это имеет место при использовании обычных эмульсий. Это связано с тем, что таблитчатые кристаллы в процессе проявления распадаются по линиям спайности на большее число микрокристаллов.

Не так давно в целях дальнейшего повышения светочувствительности цветных негативных фотоматериалов были предложены эпитаксиальные осаждения хлористого серебра на углах или вдоль ребер основных граней бромосеребряных Т-кристаллов (рис. 12.7). Фотоэлектроны, образующиеся при поглощении квантов света *hν* внутри большого по размеру Т-кристалла из AgBr или AgI/AgBr, эффективно захватываются на границе с эпитаксиальным островком из AgCl, где имеется центр светочувствительности $[Ag]_n$ (рис. 12.8). Скрытое изображение в случае эпитаксиальных микрокристаллов будет более эффективно за счет фотоэлектронов, поставляемых Т-кристаллом, и межузельных ионов серебра, поступающих из эпитакса AgCl.

При изготовлении цветных негативных фотоматериалов применяются *структурированные кристаллы-близнецы* (рис. 12.9, а), у которых химическая структура меняется от центра к поверхности. Такие микрокристаллы галогенида серебра кроме достоинств, присущих Т-кристаллам, облада-

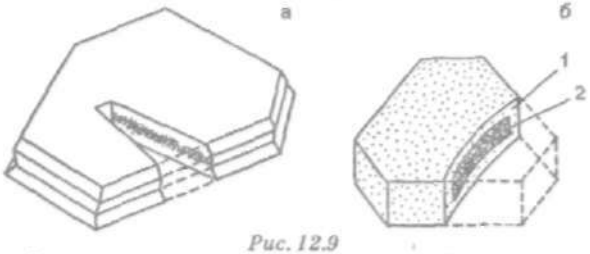


Рис. 12.9
Структурированный микрокристалл-близнец (а) и микрокристалл ядро—оболочка (б):
1 — оболочка из AgBr; 2 — ядро из AgBr/AgI

ют также повышенной реакционной способностью к DIR-веществам, отщепляющимся в ходе реакции цветного проявления, что приводит к усилению краевых эффектов и улучшению резкости цветного изображения.

Ряд фирм для совершенствования цветных негативных фотоматериалов применяет микрокристаллы типа *ядро — оболочка с двойниковой структурой (рис.* 12.9, б; рис. 12.10). Ядро этих микрокристаллов содержит большое количество йодистого серебра, а оболочка изготовлена из другого галогенида, чаще всего из бромистого серебра с низким содержанием йодида. Подобная структура способствует лучшему поглощению света и эффективному формированию скрытого фотографического изображения, что приводит к увеличению светочувствительности. В таком микрокристалле галогенида серебра ядро поглощает больше света и снабжает оболочку электронами, в результате чего образуется ограниченное количество больших частиц серебра. На определенных стадиях цветного проявления ион йода, выделяющийся из ядра микрокристалла, действует как ингибитор процесса цветного проявления, замедляя распространение облака красителя в сторону, и тем самым предотвращает избыточную гранулярность изображения.

Как уже говорилось, первая в мире цветная негативная пленка с недиффундирующими бесцветными цветообразующими компонентами была изготовлена фирмой «Агфа» (Германия) в 1939 г. В 60-е гг. появились цветные негативные пленки второго поколения с окрашенными маскирующими цветообразующими компонентами. Негативные пленки третьего поколения появились в 70-х гг. и обеспечили

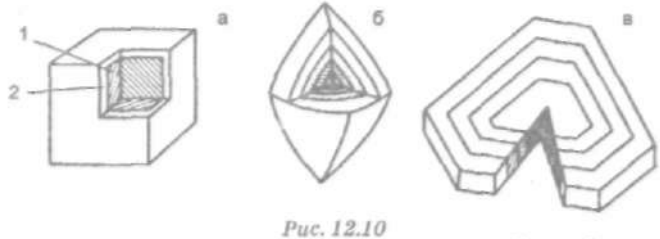


Рис. 12.10
Схематическая структура микрокристаллов ядро—оболочка:
а — двойниковая структура; *б* — многооболочная структура; *в* — плоский микрокристалл с латеральными оболочками. *1* — ядро микрокристалла; *2* — оболочка микрокристалла

большую чем раньше светочувствительность и хорошее качество изображения за счет применения DIR-компоыенты.

Для компенсации недостаточной светочувствительности фотопленка подвергалась *более интенсивной* химико-фотографической обработке, однако этому всегда сопутствовало ухудшение качества изображения, и ведущим фотографическим фирмам пришлось начать исследования в области значительного повышения светочувствительности. В начале 1980 г. появились высокочувствительные негативные фотопленки, которые открыли новый этап в создании многослойных цветных негативных фотоматериалов. Изготовители фотопленок решили трудную задачу достижения светочувствительности без повышения допустимых уровней гранулярности. Были реализованы две принципиально *новые технологии, обеспечивающие* высокую скорость цветообразования за счет использования двухэквивалентной компоненты (пурпурной) и двух- или трехслойной структуры зональных слоев.

В 80-е гг. ведущие фотографические фирмы уже начали производство цветных негативных пленок четвертого поколения с очень высокой светочувствительностью и улучшенным качеством изображения за счет применения новых типов эмульсий, содержащих плоские Т-кристаллы и новые цветообразующие компоненты. Светочувствительность цветных негативных фотопленок сегодня составляет 1000-3200 ASA. Это *стало возможным* благодаря принципиально новой эмульсионной технологии, которая предусматривает применение:

1) микрокристаллов галогенида серебра с двойниковой структурой, обеспечивающей увеличение абсорбции света и повышающей эффективность формирования скрытого изображения;

2) L-компоненты, объем которой уменьшен наполовину за счет связывания ее молекул с полимерной цепочкой, что позволяет сделать эмульсионный слой фотопленки еще более тонким и добиться повышения резкости изображения;

3) Super DIR-компоненты, выделяющей ингибитор проявления с высокой диффузионной подвижностью и тем самым способствующей повышению не только резкости изображения, но и качества цветовоспроизведения.

Умело сочетая эти новые достижения, фирмам удалось значительно повысить светочувствительность цветных негативных фотопленок при сохранении чрезвычайно мелкой зернистости и хорошей резкости изображения.

Эмульсии, применяемые для изготовления современных цветных негативных фотоматериалов, более однородны по размеру частиц и не являются как раньше смесью крупных и очень мелких кристаллов галогенида серебра (рис. 12.11). Кроме того, почти все зональные эмульсионные слои современных негативных фотоматериалов изготовлены, как правило, из двух-трех полуслоев эмульсии с высокой, средней и низкой светочувствительностью.

С целью существенного уменьшения гранулярности предпочтение отдается двух- или трехслойной структуре зональных слоев, чувствительных к зеленому и красному свету.

При *двухслойной структуре* зонального слоя продукты окисления проявляющего вещества, которые образуются в результате проявления крупных микрокристаллов галогенида серебра в высокочувствительном эмульсионном полуслое, непосредственно диффундируют в малочувствительный полуслой, богатый цветообразующим компонентом. Из-за большой концентрации цветообразующей компоненты в этом подслое образование красителя ускоряется, что и приводит к ухудшению гранулярности.

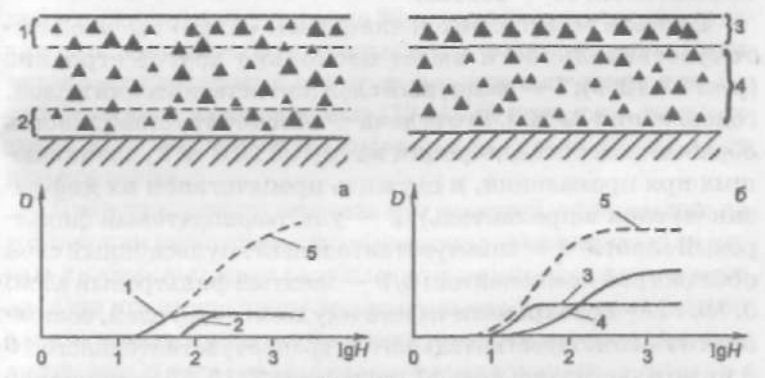


Рис. 12.11

Формирование суммарной характеристической кривой цветного фотоматериала (5) при однослойном строении (а) зонального эмульсионного слоя и нанесения на основу крупнозернистой (3) и мелкозернистой (4) эмульсии двумя полуслоями (б)

При *трехслойной структуре* полуслой, обладающий средней светочувствительностью, расположен между высоко- и низкочувствительными полуслоями. Продукты окисления из высокочувствительного полуслоя диффундируют в полуслой средней светочувствительности. Из-за сравнительно меньшего количества цветообразующей компоненты в среднечувствительном полуслое ухудшения гранулярности не происходит. Поэтому во всех высокочувствительных негативных пленках ведущих фотографических фирм применена трехслойная структура зональных эмульсионных слоев.

В качестве примера приведем схему строения цветной негативной пленки фирмы «Фудзи» (рис. 12.12, а на вклейке): *1* — защитный слой; *2-4* — синечувствительный эмульсионный слой, состоящий из высокочувствительного *2,* среднечувствительного *3* и низкочувствительного *4* полуслоев; 5 — желтый фильтровый слой; *6-8* — зеленочувствительный эмульсионный слой, состоящий из высокочувствительного *6,* среднечувствительного 7 и низкочувствительного с маскирующей компонентой *8* полуслоев; *9,13* — промежуточный слой; *10-12*— красночувствительный эмульсионный слой, состоящий из высокочувствительного/О, среднечувствительного 11 низкочувствительного с маскирующей компонентой *12* полуслоев; *14* —противоореольный слой; *15* — основа.

Цветная негативная пленка фирмы «Агфа» высокой светочувствительности имеет несколько другое строение (рис. 12.12, 6):1 —защитный слой (антистатический и слой, содержащий AgHal. Его задача — обеспечить стабильность обработки за счет адсорбции на AgHal DIR и I, возникающих при проявлении, и служить препятствием их диффузии из слоя в проявитель); *2* — ультрафиолетовый фильтровый слой; *3,4* — синечувствительный эмульсионный слой с бесцветной компонентой; *5,9* — желтый фильтровый слой; *6,10, 11* — ортохроматический эмульсионный слой, состоящий из высокочувствительного *6,* среднечувствительного *10* и низкочувствительного *11* полуслоев; *7,12,15* — промежуточный слой; *8,13,14* — панхроматический эмульсионный слой, состоящий из высокочувствительного *8,* среднечувствительного *13* и низкочувствительного *14* полуслоев;

16— противоореольный слой; *17* — основа.

Верхний высокочувствительный эмульсионный зональный полуслой, обычно содержащий крупные Т-кристаллы галогенида серебра, имеет максимальную светочувствительность, а нижний низкочувствительный, с мелкими микрокристаллами — в 4-8 *раз* меньшую светочувствительность, чем верхний (рис. 12.13). Это способствует лучшей передаче деталей в изображении. Изготовление цветных негативных фотоматериалов с двумя-тремя полуслоями при высокой светочувствительности обеспечивает малую зернистость цветного изображения и довольно широкий интервал экспозиций при съемке.

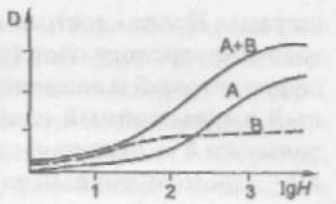


Рис. 12.13
Характеристические кривые цветного фотоматериала, изготовленного из низкочувствительной (А), высокочувствительной (В) эмульсий и из двух полуслоев (А + В)

Негативный фотоматериал, изготовленный полуслоями и содержащий в них DIR-компоненту, обладает зернистостью почти в 2 раза меньшей, чем аналогичный фотоматериал, изготовленный традиционным методом.

Еще одно очень важное достижение, которое реализовано в современных цветных негативных фотоматериалах, — быстрое дубление желатина эмульсионных слоев (процесс дубления протекает в течение 30 мин после нанесения эмульсии на основу). Это обстоятельство позволило не только применять для обработки цветных фотоматериалов новые быстрые высокотемпературные (38-41°С) процессы, но и контролировать качество фотоматериалов сразу же после их изготовления.

Для улучшения цветоделения некоторые фирмы при изготовлении негативных фотоматериалов применяют активные *разделительные слои с неокрашенными компонентами.* Они предотвращают нежелательное образование красителя в соседних зональных слоях, которое происходит из-за диффузии окисленной формы проявляющего вещества в процессе проявления из одного зонального слоя в другой.

Отличительная особенность некоторых цветных негативных фотопленок повышенной светочувствительности

фирмы «Кодак» состоит в отсутствии традиционного желтого фильтрового слоя (рис. 12.14 на вклейке): *1* — ультрафиолетовый и защитный слой; *2,3* — синечувствительный эмульсионный слой, состоящий из высокочувствительного *2* и низкочувствительного *3* полуслоев; *4, 6, 8, 10* — промежуточный слой; *5,9* — зеленочувствительный эмульсионный слой, состоящий из высокочувствительного 5 и низкочувствительного *9* полуслоев; *7,11* — красночувствительный эмульсионный слой, состоящий из высокочувствительного 7 и низкочувствительного *11* полуслоев; *12*— противоореольный слой; *13* — основа.

Это стало возможным за счет того, что в процессе спектральной сенсибилизации эмульсии, состоящей из плоских Т-кристаллов, ее чувствительность к зеленой и красной областям спектра возрастает во много раз по сравнению с собственной чувствительностью к сине-фиолетовой части спектра.

Чтобы повысить светочувствительность цветных негативных фотопленок, особенно верхнего синечувствительного эмульсионного слоя, под ним располагают прослойку из практически несветочувствительных химически несенсибилизированных мелкодисперсных микрокристаллов галогенида, которые почти полностью отражают синие лучи, падающие сверху. При размере несенсибилизированных микрокристаллов 0,1 мкм избыток синих лучей, прошедших через верхний фотослой, избирательно отражается вверх, так как оптическая плотность прослойки для этих лучей близка к единице, а зеленые и красные лучи проходят вниз беспрепятственно. Место таких прослоек — между высокочувствительным и низкочувствительным полуслоями синечувствительного эмульсионного слоя, при этом отпадает необходимость в желтом фильтровом слое (рис. 12.15).

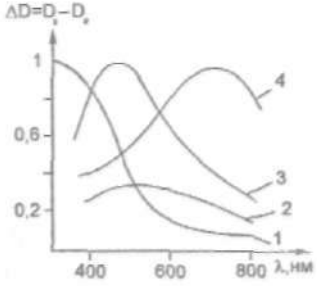


Рис. 12.15
Влияние размера (диаметра) химически несенсибилизированных микрокристаллов галогенида серебра (1–0,1 мкм; 2–1,5 мкм; 3–0,3 мкм; 4–0,5 мкм) в прослойке на рассеяние света в зависимости от длины волны экспонирующего света

Несколько лет тому назад фирма «Кодак» сообщила о выдающемся достижении в области фототехнологии производства новых цветных негативных фотопленок серии «Эктар», дающих самое резкое изображение, что позволяет получать фотоотпечатки хорошего качества очень большого формата, даже при 40-кратном увеличении. Фотопленка «Эктар 25» в зеленочувствительном и красночувствительном слоях содержит Т-кристаллы галогенида серебра особого строения, гораздо меньших размеров по сравнению с Т-кристаллами фотопленок Кодак VR-1000 и которые обладают очень высокой квантовой эффективностью, т. е. требуют меньше поглощенных фотонов для образования устойчивого центра скрытого изображения. Синечувствительный эмульсионный слой фотопленки содержит смесь Т-кристаллов и крошечных кубических микрокристаллов, обладающих очень высокой квантовой эффективностью и которые при этом хорошо взаимодействуют с веществами, выделяемыми при цветном проявлении DIAR-комлоненты, что в свою очередь приводит к усилению краевых эффектов. На сегодняшний день это самая высокоразрешаемая фотопленка в мире (160 мм$^{-1}$).

У современных фотопленок, вследствие различия чувствительности человеческого глаза и цветного светочувствительного материала, существуют цвета, которые трудно воспроизвести с достаточной степенью достоверности.

Кроме того, при смешении солнечного света, света флуоресцентных ламп и ламп накаливания возникает необходимость в фильтрации для устранения различия в цвете между исходным объектом и воспроизведенным изображением.

В последнее время фирма «Фудзи» существенно улучшила в этом плане качество цветопередачи фотопленки благодаря реализации своих новейших достижений в области современной химии. Так, новая цветная фотопленка «Fujicolor Reala» (100/21° ISO) имеет самую высокую резкость изображения по сравнению с цветными фотопленками данного класса и является первой в мире цветной фотопленкой, воспроизводящей цвета такими, какими их видит человеческий глаз, особенно нежные оттенки пурпурного, красного и желтого цветов. Это достигается за счет появления четвертого светочувствительного к голубым лучам (4 70-540 нм) эмульсионного слоя в дополнение к трем фотослоям,

светочувствительным к синим, зеленым, красным лучам видимого спектра (рис. 12.16 на вклейке): *а* — фотопленка до проявления, *б* — после проявления: 1 — защитный слой; *2,3* — синечувствительный *(В)* эмульсионный слой (высокочувствительный *(2)* и низкочувствительный *(3)* полуслои); *4* — желтый фильтровый слой; 5 — эмульсионный слой, чувствительный к голубым (С) лучам; *6,10,14* — промежуточные слои; *7,8,9* —зеленочувствительный (G) слой (высокочувствительный f 7Лсреднечувствительный *(8)* и низкочувствительный *(9)* полуслои); *11,12,13* — красночувствительный *(R)* эмульсионный слой (высокочувствительный *(11),* среднечувствительный (12) и низкочувствительный *(13)* полуслои); *15* — противоореольный слой; *16* — основа.

В фотослое *5* образуется слабое пурпурное изображение, а при проявлении высвобождаются сложные химические соединения, которые быстро достигают нижнего красночувствительного слоя, тормозят здесь восстановление экспонированного галогенида серебра, обусловливая «Интер-имидж эффект» красночувствительного слоя. Таким образом фотохимически реконструируется негативная спектральная чувствительность зрительного процесса в новейшей цветной фотопленке «Fujicolor Reala», и сцены, иллюминированные люминесцентными лампами, выглядят не такими зелеными, как на цветных фотоснимках, полученных без светофильтра. Дополнительный четвертый эмульсионный слой, чувствительный к голубым лучам, новой фотопленки гарантирует получение в флуоресцентном свете люминесцентных ламп снимков, свободных от цветовых искажений. Благодаря включению нового эмульсионного слоя, светочувствительного к голубым лучам, эта цветная фотопленка обладает спектральными характеристиками, близкими к характеристикам человеческого глаза и дает достоверное цветовоспроизведение. Теорию и технологию этой принципиально новой фотопленки можно применить и к цветным негативным кинопленкам. Если такие кинопленки будут разработаны, то они будут высоко цениться в таких областях кинематографии, *как* телевизионная реклама, образовательные фильмы, которые можно будет снимать при смешанном освещении без применения светофильтров.

12.3. Причины цветовых искажений. Принцип внутреннего маскирования

Реальные субтрактивные красители (желтый, пурпурвый, голубой), возникающие в процессе реакции цветного проявления в фотографическом слое цветной пленки, несовершенны и отличаются от идеальных красителей, которые поглощают лучи только в одной части спектра (рис. 12.17, а на вклейке). Так, идеальный желтый краситель поглощает синие лучи и пропускает зеленые и красные; идеальный пурпурный поглощает зеленые и пропускает синие и красные лучи, а идеальный голубой поглощает красные лучи. Однако реальный пурпурный краситель обладает не только *полезным поглощением* в зеленой части спектра, но и *вредным поглощением* в синей и красной частях спектра, а голубой краситель обладает максимальным полезным поглощением в красной и вредным поглощением в синей части спектра (рис. 12.17, *б)*. Несмотря на то что реальные субтрактивные красители не так совершенны, как идеальные, но на практике они все же обеспечивают хорошую цветопередачу. Правда, это достигается с помощью специальных приемов, которые позволяют уменьшить или исключить вредное поглощение красителей.

Правильная цветопередача на фотоотпечатке в негативно-позитивном процессе получается только в том случае, если каждый краситель в негативе (желтый, пурпурный, голубой) поглощает лучи только одной трети спектра и беспрепятственно пропускает лучи двух других частей спектра. Так, при цветной печати пурпурный краситель в негативе должен поглощать только зеленые лучи копировального света. Однако поглощение реального пурпурного красителя, как уже говорилось, отличается *от* поглощения идеального, и кроме зеленых он поглощает еще и синие лучи. Это побочное вредное поглощение реального пурпурного красителя в синей части спектра составляет примерно 40% полезного поглощения красителя в зеленой части спектра.

Таким образом, пурпурное изображение среднего слоя негатива передает фотобумаге не только зеленую, но и синюю информацию, хотя негативный цветной фотоматериал регистрировал только зеленый цвет объекта. В случае

идеального пурпурного красителя на фотобумаге после цветного проявления в синечувствительном и красночувствительном зональных слоях возникают желтый и голубой красители, которые дают насыщенный зеленый цвет (рис. 12.18, а на вклейке). В случае реального пурпурного красителя наблюдается потеря насыщенности зеленого цвета из-за того, что вредное поглощение пурпурного красителя негатива в синей части спектра уменьшает интенсивность синих лучей, экспонирующих фотобумагу. Это приводит к меньшему выходу желтого красителя в синечувствительном слое фотобумаги и искажению цветопередачи (рис. 12.18, *б)*.

Это можно отнести и к голубому красителю негатива, который кроме красных лучей в процессе печати на фотобумагу поглощает незначительно синюю и зеленую составляющие копировального света, что и вызывает искажение цветопередачи.

Кроме того, вредное поглощение пурпурного красителя негатива в синей части спектра зависит от его плотности (концентрации) в фотографическом слое. В участках негатива, где концентрация пурпурного красителя велика, синих лучей поглощается больше, чем в тех местах негатива, где его концентрация меньше.

Все красители, возникающие в процессе реакции цветного проявления, имеют побочное вредное поглощение, избавиться от которого можно с помощью *метода внутреннего маскирования,* предусматривающего применение не бесцветных, а окрашенных цветообразующих, так называемых *маскирующих* компонент. Так, пурпурную цветообразующую компоненту окрашивают в желтый цвет, которая в процессе цветного проявления расходуется по мере того, как возникает негативное изображение пурпурного цвета. При этом чем больше образуется пурпурного красителя в зеленочувствительном слое, тем меньше остается окрашенной в желтый цвет маскирующей компоненты, и наоборот, чем меньше образовалось пурпурного красителя, тем больше осталось в слое неиспользованной маскирующей компоненты.

Оставшаяся неиспользованной в зеленочувствительном эмульсионном слое цветной негативной пленки желтая мас-

кирующая компонента автоматически образует так называемую желтую маску, которая является позитивным изображением по отношению к негативному изображению, вызванному вредным поглощением пурпурного красителя в синей части спектра (рис. 12.19). В результате чего поглощение в синей части спектра, обусловленное пурпурным красителем и желтой маской в каждом участке негатива, при печати на цветную фотобумагу независимо от плотности красителя негатива будет одинаковым и его величина будет определяться суммарным поглощением синих лучей пурпурного красителя и желтой маски (кривая *4)*.

Для уменьшения вредного поглощения голубого красителя в негативе применяют не бесцветную, а маскирующую цветообразующую голубую компоненту, окрашенную в оранжево-красный цвет. Таким образом, использование маскирующих компонент при изготовлении негативных цветных фотоматериалов позволяет автоматически компенсировать вредные побочные поглощения пурпурного и голубого красителей, тем самым существенно уменьшить искажения цветопередачи и улучшить насыщенность цвета на фотоотпечатке.

На новых современных негативных фотопленках последнего поколения высокая насыщенность цвета и брильянтность достигается за счет *«Inter Image Effect» {Интер-имидж эффект),* для получения которого необходимо не только образование ингибиторов процесса проявления и их взаимодействие с микрокристаллами галогенида серебра, но

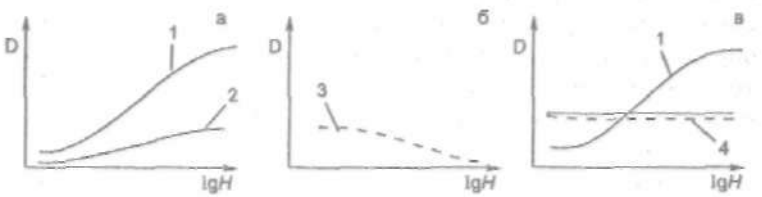


Рис. 12.19
Принцип внутреннего маскирования зеленочувствительного слоя цветной негативной фотопленки:
а — характеристическая кривая зеленочувствительного слоя, обусловленная поглощением пурпурного красителя в зеленой (*1*) и синей (*2*) частях спектра; *б* — характеристическая кривая маски (*3*); *в* — кривая маскирования (*4*), полученная сложением кривых *2* и *3*, и характеристическая кривая зеленочувствительного слоя (*1*) с учетом суммарного поглощения пурпурного красителя в синей части спектра и желтой маски

также и различие в кинетике проявления зональных слоев. Для понимания «Интер-имидж эффекта» рассмотрим, как цветная негативная фотопленка передает не очень свежую зелень, например покрытую пылью. В этом случае наряду с зеленочувствительным эмульсионным слоем будет экспонироваться синечувствительный и красночувствительный эмульсионные слои цветной негативной фотопленки, правда гораздо в меньшей степени. При цветном проявлении фотопленки наряду с пурпурным красителем в слое будет образовываться незначительное количество желтого и голубого красителей (рис. 12.20), что и приведет к уменьшению насыщенности пурпурного красителя за счет большей доли серого тона, который налагается на пурпурное изображение, так как желтый, пурпурный и голубой красители при одинаковой концентрации образуют серую плотность. В случае «Интер-имидж эффекта» ингибиторы проявления, образующиеся в зеленочувствительном слое, диффундируют в соседние слабоэкспонированные сине- и красночувствительные слои, замедляют там проявление микрокристаллов галогенида серебра и уменьшают образование красителей. Это приводит к тому, что концентрация и плотность желтого и голубого красителей станет меньше (рис. 12.20, *б)* и пурпурный цвет в негативе станет чище за счет уменьшения доли серого, а это в свою очередь в позитиве приведет к более интенсивной окраске зелени. Как правило, современные цветные негативные фотопленки имеют хорошо управляемый «Интер-имидж эффект», чтобы цвет зелени не был более интенсивным, чем в природе.

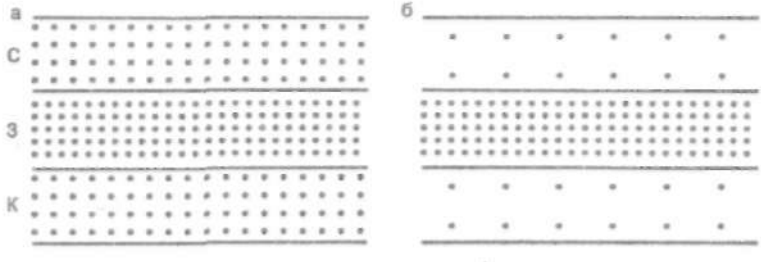


Рис. 12.20
Схема, поясняющая проявление цветной негативной фотопленки без «интер-имидж» эффекта (а) и в его присутствии (б)

12.4. Цветовая температура. Сенситометрия цветных негативных фотоматериалов

Известно, что при нагревании любого тела до очень высокой температуры определенное количество тепловой энергии превращается в электромагнитное излучение (тело начинает светиться). Цвет излучения определяется количеством энергии, поглощенной при переходе электронов на более высокие орбиты вращения.

Цветовая температура нагретого тела, измеряемая в Кельвинах, — это такая температура гипотетического абсолютно черного тела (тело, поглощающее практически все лучи, падающие на него), при которой относительный спектральный состав излучений реального тела и абсолютно черного совпадают.

Цветовая температура является удобным средством оценки цветности естественного и искусственного света.

Обычный дневной свет имеет температуру 5000 K, а яркое солнце на безоблачном небе — около 6000 K, в то время как пасмурное небо меняет цветовую температуру от 7000 до 10 000 K в зависимости от содержания водяных паров, твердых частиц, пыли в воздухе, которые поглощают коротковолновую часть видимого спектра.

В ранние утренние и вечерние часы свет проходит через довольно толстые слои атмосферы, что обусловливает значительное поглощение синих лучей, а это приводит к появлению красных оттенков, т. е. понижению цветовой температуры.

При безоблачной погоде в полдень преобладает коротковолновое излучение (голубые тона) за счет того, что синие лучи рассеиваются атмосферой гораздо в большей степени, чем длинноволновое излучение.

Цветные фотопленки, предназначенные для дневного света, применяют для съемки при прямом солнечном свете и свете небосвода, т. е. при цветовой температуре 5500 K. При съемке объекта, освещенного лампой накаливания, на фотопленку, сбалансированную к дневному свету, на фотоснимке будет преобладать бледно-оранжевый цветовой фон. Применив синеватый конверсионный светофильтр,

можно избежать этого недостатка, так как данный светофильтр повышает цветовую температуру и изображение на фотоснимке будет иметь более естественный вид.

Необходимо отметить, что цветовая температура дневного света в течение дня меняется (рис. 12.21) и об этом надо помнить. При съемке на фотоматериалы, сбалансированные к дневному свету, наиболее благоприятные часы в летнее время (июль) от 9 до 16.

Цветная фотография должна обеспечивать не только передачу в правильных тонах ахроматических цветов (от белого до черного), но и воспроизведение всех цветов с насыщенностью и яркостью в соответствии с оригиналом.

Необходимость правильной передачи серых тонов (от белого до черного) в соответствии с интервалом яркости объекта объясняет высокие требования, предъявляемые к изготовителю фотоматериалов и обработчику цветных фотоматериалов, в то время как в черно-белой фотографии эти требования выполняются как будто бы сами собой. Это объясняется тем, что на отклонение в передаче серых тонов в изображении наблюдатель при его рассматривании реагирует критически в большей степени, чем на недостатки в отношении цветной шкалы.

Свойства цветного фотоматериала в цветной сенситометрии характеризуются правильной передачей цветов, их тонов и насыщенностью, или чистотой цветовых тонов, что во многом определяется поглощающими свойствами возникающих в фотослое красителей, рассеянием света между слоями и способом копирования.

Хотя в сенситометрии цветных фотоматериалов обе проблемы неразрывно связаны друг с другом, при сенситометрическом контроле условий химико-фотографической обработки и процессов фотопечати обычно ограничиваются *сенситометрией серых шкал*.

Для измерения цветных плотностей в каждой из трех спектральных зон (синей, зеленой, красной) белый свет в денситометре окрашивается соответствующим цветным светофильтром. Цветные светофильтры для денситометрии различаются по спектральным коэффициентам пропускания. В комплект денситометра входят светофильтры: «Кодак-статус А», применяемый при измерении плотностей

позитивных и обращаемых фотоматериалов, изображение которых оценивается глазом, и «Кодак-статус М», предназначенный для измерения копировальных плотностей на фотоматериалах, используемых для последующего копирования с них, т. е. на негативных цветных фотопленках.

Цветная плотность, например, реального пурпурного красителя, который возникает в зеленочувствительном слое цветного фотоматериала, а зависимости от длины волны в зеленой области спектра довольно велика ($D^з_п = 2{,}1$). Имеются и побочные плотности, обусловленные вредным поглощением пурпурного красителя в синей ($D^с_п = 0{,}6$) и красной ($D^к_п = 0{,}5$) областях спектра.

Таким образом, в случае реальных красителей, измеряя их поглощение за тремя светофильтрами, получают три значения плотности. Их отношение при любой плотности остается постоянным и не зависит, согласно закону Бугера, от концентрации красителя. Когда проводят анализ свойств красителя в отдельных слоях фотоматериала, измеряя три значения плотности, говорят об *аналитических плотностях* и *аналитической цветной денситометрии*. Аналитические цветные плотности красителя дают представление не только о поверхностной концентрации красителя, но и об ожидаемой цветопередаче. Для фотолюбителей, однако, определение этих величин недоступно.

Так как существует побочное (вредное) поглощение реальных красителей в данной спектральной зоне и поглощения всех трех красителей складываются, в сенситометрии многослойных цветных фотоматериалов правомочны понятия *«интегральная цветная денситометрия»* и *«интегральные цветные плотности»,* определяющие суммарный эффект

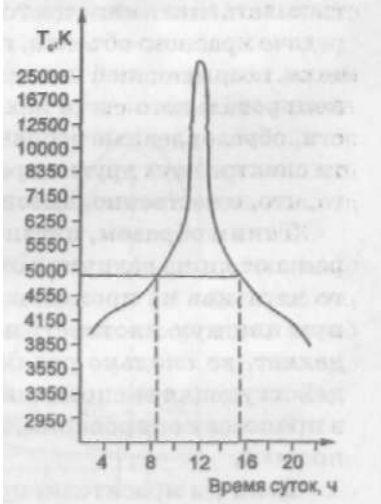


Рис. 12.21
Цветовая температура безоблачного неба в разное время суток

поглощения света участком многослойного фотоматериала. В данном случае интегральная плотность пурпурного красителя, например, представляет собой суммарную плотность, включающую сумму плотностей пурпурного красителя в зеленой части спектра $D^3_п$ и плотностей, обусловленных вредным поглощением в данной части спектра желтого $(D^3_ж)$ и голубого $(D^3_г)$ красителей (рис. 12.22).

Таким образом, для интегральных плотностей имеет место следующее соотношение:

цветная плотность за синим светофильтром	$D_с = \mathbf{D^с_ж} + \mathbf{D^с_п} + D^с_г$
цветная плотность за зеленым светофильтром	$D_з = D^з_ж + \mathbf{D^з_п} + D^з_г$
цветная плотность за красным светоф-ильтром	$D_к = D^к_ж + D^к_п + \mathbf{D^к_г}$

Жирным шрифтом обозначены плотности, обусловленные полезным поглощением желтого ($D^с_ж$), пурпурного ($D^3_п$), голубого $(D^к_г)$ красителей. По вертикали рядом с ними расположены плотности, обусловленные побочными поглощениями реальных красителей, представляющие аналитическое отношение цветных плотностей.

Из рис. 12.22 видно, что вредные поглощения должны вызывать искажение цветопередачи, так, например, при передаче красного объекта, кроме плотности голубого красителя, возникающей под действием красных лучей, на пути копировального света находятся незначительные плотности, обусловленные побочным поглощением в красной части спектра двух других красителей — желтого и пурпурного, что, естественно, вызовет потерю насыщенности цвета.

Таким образом, цветные интегральные плотности отражают лишь величину относительного действия цветного негатива на проходящий через него свет. Интегральную цветную плотность негативного поля, которая определяет, во сколько раз понижается цветным негативом действующая экспозиция на позитивном фотоматериале в процессе копирования, называют *копировальной плотностью.*

Если *бы* красители, применяемые в цветной фотографии, были идеальными (см. рис. 12.17, а), не было бы различия в аналитических и интегральных плотностях и оба способа измерения давали бы одинаковые значения.

В современной цветной сенситометрии большое значение имеет *визуальная эквивалентная серая плотность цветного фотоматериала* (ВЭСП) — серый эквивалент, устанавливающий условия, необходимые для передачи серых тонов (от белого до черного), при этом оценка ведется визуально. Известно, что цветная плотность зависит от длины волны света и глаз воспринимает серое как три цветовых сигнала, имеющих определенное соотношение между собой. Серые эквивалентные плотности можно получить экспериментально, смешивая три субтрактивных красителя до тех пор, пока не получится визуально серое поле определенной плотности. При этом повышение и понижение концентрации всех красителей, согласно закону Бугера, не приведет к изменению серого эквивалентного соотношения.

На практике цветной фотоматериал экспонируют за серым ступенчатым клином. При этом подбирают корректирующие светофильтры, пока на фотоизображении после химико-фотографической обработки не получится одинакового с оригиналом серого тона, т. е. все ступени клина от самых темных до самых светлых не будут иметь цветного оттенка. Нейтральная шкала, полученная классическим способом, измеряется на денситометре, в результате чего

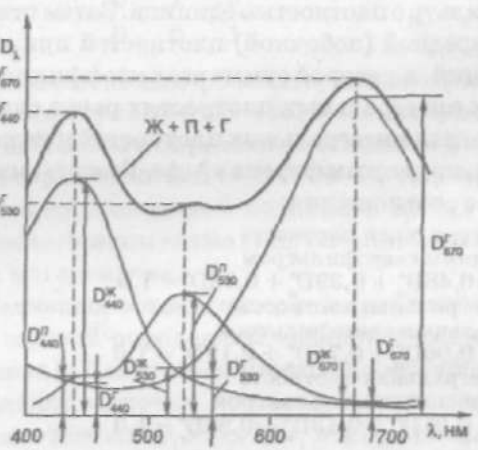


Рис. 12.22
Кривые поглощения красителей (Ж, П, Г) цветной фотопленки и суммарная кривая поглощения трехслойного цветного поля

для данной измерительной системы находят *серые эквивалентные интегральные цветные плотности,* при этом равенство цветных плотностей не соответствует соотношению 1:1:1. Так, например, визуально серая плотность, равная 1 для фотопленки Agfacolor, измеренная в области максимального поглощения красителей, имеет следующее соотношение аналитических плотностей: $D^{с}_{ж} = 0{,}8$; $D^{э}_{п} = 0{,}9$; $D^{к}_{г} = 1{,}7$. Визуальный серый цвет, полученный сложением плотностей, выглядит как не чисто серый, так как при каждой длине волны плотность его различна.

Измеренные серые эквивалентные интегральные плотности цветного негатива при визуальном рассматривании не должны быть нейтрально-серыми, в то время как в процессе фотокопирования они являются серыми «для глаза» цветного позитивного фотоматериала.

Аналитические и интегральные цветные плотности можно вычислить, если известно соотношение абсорбционной способности трех субтрактивных красителей цветной фотопленки. Также можно определить и влияние побочных плотностей трех красителей на цветопередачу. Вначале определяют концентрационное соотношение красителей, которые дают серое для негативной фотопленки и действуют на цветной позитивный фотоматериал в процессе печати как серый светофильтр с плотностью единица. Затем отношение полезной и вредной (побочной) плотностей приводят в систему уравнений, в которой сумма всех коэффициентов при измеренных интегральных плотностях равна единице. Так, например, для интегральных плотностей цветной позитивной пленки, по данным фирмы «Агфа-Геверт», имеют место следующие соотношения:

Интегральная плотность
за синим светофильтром
$D_{с} = \mathbf{0{,}48}D^{с}_{ж} + 0{,}39D^{с}_{п} + 0{,}13D^{с}_{г} = 1{,}0$
Интегральная плотность
за зеленым светофильтром
$D_{з} = 0{,}06D^{з}_{ж} + \mathbf{0{,}75}D^{з}_{п} + 0{,}19D^{з}_{г} = 1{,}0$
Интегральная плотность
за красным светофильтром
$D_{к} = 0{,}01D^{к}_{ж} + 0{,}13D^{к}_{п} + \mathbf{0{,}86}D^{к}_{г} = 1{,}0$

Обозначенные жирным шрифтом полезные поглощения трех красителей *представляют собой* аналитические серые эквивалентные плотности. Из уравнения видно, что

при передаче желтого образуется в фотослое только 48% вместо 100% чистого желтого красителя. Это приведет к потере цветового насыщения, так как, например, зеленый цвет, который должен возникать из равных частей желтого и голубого, образуется в нашем случае из 48% чистого желтого, 13% желтого, обусловленного вредным поглощением соответственно *голубого* красителя в синей части спектра (всего 61% желтого), из 86% чистого голубого, 1% голубого, обусловленного вредным поглощением соответственно желтого красителя в красной части спектра (всего 87% голубого). Такой большой избыток голубого приведет к сдвигу зеленого цвета к голубому тону и потере цветонасыщения пурпурных и красных цветов.

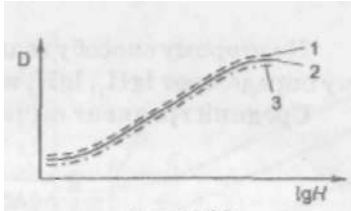


Рис. 12.23
Характеристическая кривая цветной негативной фотопленки.
Светочувствительные зональные слои. 1 — зеленый; 2 — красный; 3 — синий.

В случае, если бы еубтрактивные красители, образующиеся в процессе цветного проявления, были идеальными, то коэффициенты имели следующие значения:

1	0	0
0	1	0
0	0	1

Для цветных негативных фотоматериалов строят три характеристические кривые (рис. 12.23) по числу зональных эмульсионных слоев и определяют основные фотографические параметры согласно ГОСТ 9160-91 «Материалы фотографические на прозрачной подложке. Метод общесенситометрического испытания многослойных цветофотографических материалов».

В случае негативных фотоматериалов для каждой характеристической кривой определяют значения частичного среднего градиента g. Для этого на каждой характеристической кривой находят все точки, соответствующие значениям оптических плотностей D_1 и D_2, $\lg H_1$ и $\lg H_2$, которые определяют двумя способами.

По первому способу сначала задают $D_1 = D_{min} + 0{,}15$ и $\Delta \lg H = \lg H_2 - \lg H_1 = 1{,}3$, а затем находят $\lg H_1$, $\lg H_2$ и D_2.

По второму способу задают D_1 и $\Delta D = D_2 - D_1$, по которому определяют $\lg H_1$, $\lg H_2$ и D_2.

Средний градиент вычисляют по формуле

$$\bar{g} = \frac{D_2 - D_1}{\lg H_2 - \lg H_1}$$

Для отечественных цветных негативных фотопленок общего назначения согласно ГОСТ 9160–91 вначале определяют светочувствительность каждого зонального слоя по критерию $D_{кр} = D_{min} + 0{,}15$ при $\Delta \lg H = 1{,}3$:

$$S = \frac{\sqrt{2}}{H_{кр}}$$

Общую светочувствительность цветного негативного фотоматериала находят исходя из среднеарифметического между логарифмами экспозиций зеленочувствительного слоя и зонального слоя с наименьшей светочувствительностью:

$$\lg H_{кр}^{общ} = \frac{\lg H_{кр}^{З} + \lg H_{кр}^{наим}}{2}$$

Общая фотографическая широта определяется интервалом экспозиций, в пределах которого все три характеристические кривые цветной фотопленки прямолинейны (рис. 12.24).

Баланс светочувствительности находят как отношение наибольшей частичной светочувствительности к наименьшей:

$$Б_S = S_{наиб}/S_{наим}.$$

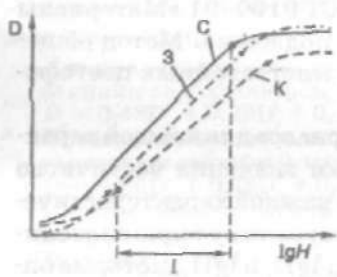


Рис. 12.24
К понятию общей фотографической широты цветной негативной фотопленки

Разность наибольшего и наименьшего средних градиентов называют *балансом средних градиентов*:

$$Б_g = \bar{g}_{наиб} - \bar{g}_{наим}$$

Необходимо отметить, что каждый зональный эмульсионный слой цветного негативного фотоматериала имеет различную светочувствительность и средний градиент, т. е.

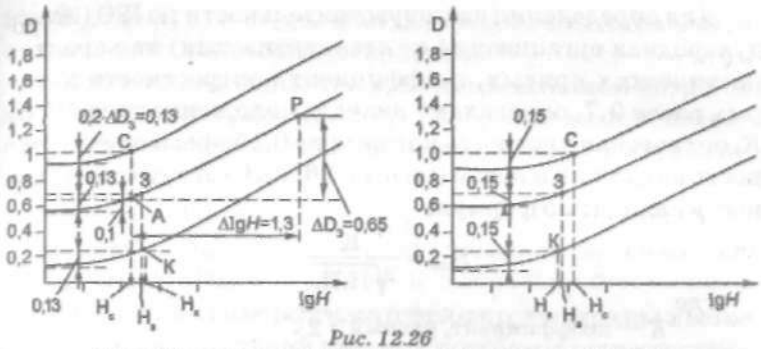


Рис. 12.26

К определению светочувствительности современных цветных негативных фотопленок:
а — по ASA; б — по ISO

разбалансирован по светочувствительности (рис. 12.25, *а* на вклейке), что легко устраняется с помощью светофильтров, и по градиенту (рис. 12.25, *б*), что вызывает большие трудности, и часто такой фотоматериал, имеющий большой разбаланс по градиенту, просто непригоден для цветного негативно-позитивного процесса.

Светочувствительность современных негативных цветных фотоматериалов большинство фотографических фирм определяет по методу ANSI (ASA)[1] или ISO.

Метод определения светочувствительности по ASA заключается в следующем. На характеристической кривой зеленочувствительного слоя находят вначале точку *A*, которая на 0,1 больше оптической плотности подложки и вуали, и точку *P*, отстоящую от точки *A* на расстоянии $\Delta \lg H = 1{,}3$ (рис. 12.26, *а*). Разность плотностей между этими точками должна составлять $\Delta D_з = 0{,}65$. Далее на характеристических кривых синечувствительного, зеленочувствительного и красночувствительного слоев находят точки *C*, *З*, *K*, превышающие оптическую плотность подложки и вуали на 0,13 ($0{,}2\Delta D_з$).

Светочувствительность цветной негативной пленки рассчитывают по формуле

$$S_{ASA} = \frac{1}{\sqrt[3]{H_c H_з H_к}}$$

[1] ASA — Американская Ассоциация стандартов, ставшая впоследствии Американским Институтом Национальных стандартов (ANSI).

Для определения светочувствительности по ISO (Международная организация по стандартизации) на характеристических кривых, коэффициент контрастности которых равен 0,7, определяют вначале положение точек *С*, *З*, *К*, оптическая плотность которых на 0,15 превышает плотность подложки и вуали (рис. 12.26, *б*). Светочувствительность находят по формуле

$$S_{ISO} = \frac{K}{\sqrt[3]{H_c H_з}}$$

где

К — коэффициент, равный $\sqrt{2}$.

Определив светочувствительность цветной негативной фотопленки, фотограф должен выбрать такие условия ее экспонирования, чтобы полученный цветной негатив обеспечивал в итоге хорошее качество цветного позитивного изображения на фотоотпечатке.

Изменение характеристик цветного негатива и качества цветопередачи в зависимости от условий экспонирования демонстрируют рис. 12.27 на вклейке и 12.28 на вклейке.

С целью определения постоянства субтрактивных красителей цветных фотобумаг проводят измерение цветоделительных характеристик по соотношению вредных и полезных поглощений красителей ($D_{вр}/D_{пол}$).

Цветную фотобумагу последовательно три раза экспонируют в сенситометре за тремя зональными светофильтрами: синим, зеленым и красным и проводят химико-фотографическую обработку согласно рекомендациям фирмы-изготовителя. Далее для желтой, пурпурной и голубой цветоделительных сенситограмм, на каждой из которых должны быть по крайней мере три поля с величиной полезной экспозиции, равной минимальной и максимальной плотности не менее $D_{min} + 1{,}5$, после измерения за тремя зональными светофильтрами строят графики зависимости эффективных плотностей в зонах вредных (побочных) поглощений красителей от соответствующих плотностей в зонах полезных поглощений красителей.

По тангенсу угла наклона прямолинейных участков кривых, выражающих зависимость вредных и полезных поглощений, к оси абсцисс определяют значения соотношений, обозначаемых коэффициентами: $K_{жз}$; $K_{жк}$; $K_{пс}$; $K_{пк}$;

$К_{гс}$; $К_{гз}$; где ж, п, г — означают цвет поля сенситограммы, а с, з, к — зону побочного поглощения.

Полученные результаты представляют в виде матрицы цветоделительных испытаний, в которой по диагонали расположены коэффициенты полезного поглощения красителей (100):

100	$К_{пс}$	$К_{гс}$
$К_{жз}$	100	$К_{гз}$
$К_{жк}$	$К_{пк}$	100

В качестве примера ниже приводятся матрицы цветоделительных испытаний цветных фотобумаг отечественного производства и фирмы «Кодак»:

Фотоцвет

100	49	16
26	100	4
4	22	100

Фотобумага Кодак

100	21	16
16	100	26
1	16	100

13. ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ НЕГАТИВНЫХ И ОБРАЩАЕМЫХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

13.1. Цветное проявление. Основные компоненты проявляющих растворов. Явление взаимного влияния слоев при цветном проявлении

Сравнивая реакции черно-белого и цветного проявления, можно заметить, что на первой стадии в обоих случаях происходит восстановление экспонированного галогенида серебра и образование металлического серебра. В процессе черно-белого проявления окисленная форма гидрохинона связывается сульфитом натрия, концентрация которого в проявителе 30-125 г/л. При цветном проявлении на второй стадии процесса образуется краситель за счет взаимодействия окисленной формы парафенилендиамина или его производных с бесцветной цветообразующей компонентой (ЦОК).

Черно-белое проявление:

$$AgBr + Red \rightarrow Ag + Ox + Br^-;$$
$$Ox + Na_2SO_3 \rightarrow RedSO_3Na;$$

цветное проявление:

$$AgBr + Red \rightarrow Ag + Ox + Br^-;$$
$$\text{Компонента} + Ox \rightarrow \text{Краситель},$$

где
Red — ион или молекула проявляющего вещества;
Ox — окисленная форма проявляющего вещества;
$RedSO_3Na$ — сульфопроизводное проявляющего вещества.

Краситель образуется в непосредственной близости от восстанавливаемого микрокристалла галогенида серебра, где концентрация окисленной формы цветного проявляющего вещества очень высока. Краситель обволакивает се-

ребряную частицу и образует цветное облако-глобулу (рис. 13.1 на вклейке). Концентрация красителя будет пропорциональна количеству света, подействовавшего на фотоматериал. Так как количество металлического серебра пропорционально экспозиции, а концентрация окисленной формы — выделившемуся металлическому серебру, значит, количество красителя будет пропорционально концентрации окисленной формы проявляющего вещества в эмульсионном слое.

Проявляющие растворы, предназначенные для обработки цветных фотоматериалов, представляют собой многокомпонентную систему, состоящую из одного проявляющего вещества, щелочи, антиоксиданта, антивуалента, водоумягчающего вещества и других веществ.

В цветной фотографии в качестве *цветных проявляющих веществ* нашли широкое применение парафенилендиамин и следующие его производные: дизтилпарафенилендиаминсульфат (ЦПВ-1, TSS); этилоксиэтилпарафенилендиаминсульфат(ЦПВ-2, Т-32); 2-амино-5-диэтиламинотолуолгидрохлорид (CD-2); 2-амино-5-[N-этил-N-(β-метансульфонамидоэтил)]-аминотолуолсульфатмоногидрат (CD-3); 2-амино-5-[^этил->1-(р-гидроксилэтил)]-аминотолуолсульфат (CD-4) (формулы см. в приложении).

В последние годы ведущие фотографические фирмы исключили из практики цветные проявляющие вещества TSS и Т-32, предпочтение отдается малотоксичным и активным проявляющим веществам CD-3 и CD-4, которые синтезировала и предложила фирма «Кодак» (табл. 13.1).

Таблица 13.1

Активность цветных проявляющих веществ, применяемых при обработке цветных фотоматериалов

Проявляющее вещество	Концентрация, г/л	pH	Относительная активность
CD-3	4,4	10,16	100
CD-4	3	10,18	130
Т-32	5	10,1	115
Т-22 (TSS)	2,4	10,1	145
CD-2	2,4	10,2	140

Концентрация сульфита натрия в цветном проявляющем растворе должна быть не более 2-4 г/л, в противном случае резко понизится выход красителя в фотографическом слое, так как сульфит активно связывает окисленную форму проявляющего вещества. Правда, ряд зарубежных фирм предложили рецептуру цветного проявителя, содержащего сульфит натрия до 10 г/л, при которой обеспечивается получение хороших фотографических параметров без заметного снижения выхода красителя. Вероятно, для новых классов цветообразующих компонент выход красителя в меньшей мере определяется концентрацией сульфита натрия, а в большей степени зависит от соотношения скоростей образования красителя и сульфопроизводных проявляющего вещества. Применение новых высокоактивных цветообразующих компонент обеспечивает быстрое образование красителя, подавляя при этом влияние сульфита.

Кроме проявляющего вещества, *щелочи, сульфита натрия* и *антивуалента* проявляющий раствор содержит *водоумягчающее вещество,* предназначенное для предотвращения образования известковых соединений (осадков), которые могут возникнуть при применении воды повышенной жесткости. Чаще всего используют гексаметафосфат натрия (М-19)[1], динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) в концентрации 1-2 г/л. Они связывают ионы кальция и магния в растворимые устойчивые комплексные соединения и тем самым препятствуют образованию нерастворимых осадков — *кальциевых солей,* отложение которых на эмульсионном слое фотоматериала в отсутствие ингибиторов отложения солей приводит к дефекту, называемому *кальциевой сеткой.* В присутствии данных ингибиторов в проявляющем растворе происходит связывание в устойчивые растворимые соединения ионов тяжелых металлов, катализирующих окисление цветного проявляющего вещества. Однако увеличение содержания этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) или трилона Б в проявителе может привести к снижению pH и замедлению процесса проявления.

При высокотемпературной обработке вещество имеет склонность к гидролизу.

Фирма «Кодак» в качестве эффективного ингибитора отложения солей жесткости рекомендует *калгон* — вещество, представляющее собой смесь гексаметафосфата натрия $(NaP0_3)_6$ и пирофосфата натрия $Na_4P_2O_7$

В цветных проявляющих веществах предпочтение отдается гексаметафосфату калия, так как этилендиаминтетрауксусная кислота и ее соли, согласно исследованиям Курта Майера, оказывают вредное влияние на гидроксиламин, который разлагается в их присутствии с образованием N_2 и NH_3. Гидроксиламин при этом теряет роль вещества, защищающего производные парафенилендиамина от окисления кислородом воды и воздуха, что в итоге приводит к нестабильной работе проявляющего раствора. Кроме того, в литературе имеются указания, что этилендиаминтетрауксусная кислота и ее соли образуют с катионами Fe^{3+}, Cu^{2+} комплексные соединения, которые в значительной степени катализируют реакцию аутоокисления цветного проявляющего вещества.

В качестве ингибитора отложения солей жесткости вместо трилона Б и М-19 совсем недавно было предложено использовать оксиэтилендифосфоновую кислоту. Она полностью предотвращает солеобразование в цветном проявителе за счет возникновения на поверхности зародышей из микрокристаллов карбонатов кальция малорастворимой адсорбционной пленки, препятствующей росту зародышей солеотложения и их агломерации. Оксиэтилендифосфоновая кислота, являющаяся еще и консервантом, в концентрации 10-20 мг/л значительно понижает окисление цветного проявляющего вещества (более чем в 10 раз) и предотвращает разложение гидроксиламина, что в итоге существенно повышает стабильность раствора.

В цветной проявитель для увеличения сохраняемости и стабильности работы кроме сульфита натрия дополнительно вводится гидроксиламин как восстановитель в концентрации не более 1,2 г/л. Повышение содержания гидроксиламина в проявителе нежелательно, так как это приводит к восстановлению экспонированных микрокристаллов и уменьшению выхода красителя за счет того, что окисленная форма гидроксиламина не образует красителя при взаимодействии с компонентой.

Различие в кинетике цветного проявления экспонированных светом неодинакового спектрального состава зональных эмульсионных слоев цветного фотоматериала, расположенных друг над другом, обусловленное истощением проявителя внутри фотослоя приводит к явлению, получившему название *взаимного влияния слоев* или *вертикальный эффект Эбергарда*. В современной терминологии его называют *«Inter Image Effect**. Истощение цветного проявителя внутри одного из зональных слоев цветного фотоматериала будет влиять на скорость проявления не только в нем самом, но и в двух смежных зональных фотослоях. Причем необходимо отметить, что цветные проявители обладают низкой окислительно-восстановительной буферностью за счет гораздо меньшей концентрации цветного проявляющего вещества в растворе по сравнению с черно-белым проявителем и малой сопротивляемостью бромиду, образующемуся при восстановлении экспонированных микрокристаллов галогенида серебра. Эти обстоятельства увеличивают роль диффузионного обмена между зональным фотослоем и проявляющим раствором и определяют направление диффузии продуктов реакции (бромид-ионов), которые возникают при восстановлении галогенида серебра среднего зеленочувствительного эмульсионного слоя, получившего большие уровни экспозиции, чем верхний, светочувствительный и нижний, красночувствительный, эмульсионные слои. Повышенный расход проявителя в зеленочувствительном эмульсионном слое приводит к тому, что свежий проявитель из участков эмульсионных слоев, получивших меньшую экспозицию, будет диффундировать в зеленочувствительный слой. Это приведет к повышению плотности и контраста цветного поля и насыщению цвета в среднем зеленочувствительном слое, особенно когда цветная фотопленка экспонирована селективно, например зеленым светом.

В свою очередь истощение слабо забуференного цветного проявителя внутри одного из сильно экспонированных зональных слоев (зеленочувствительного в нашем случае) будет оказывать влияние на скорость проявления двух других эмульсионных слоев, за счет вертикальной диффузии ионов брома, концентрация которых возрастает с уве-

личением экспозиции. При цветном проявлении образующиеся ионы брома будут значительно замедлять процесс восстановления микрокристаллов галогенида серебра производными парафенилендиамина, обладающих, как было уже сказано выше, малой сопротивляемостью бромиду. В этом случае кинетика проявления многослойной цветной фотопленки будет определяться абсолютной величиной экспозиции эмульсионного слоя и относительным распределением экспонирующего света, что в конечном итоге и влияет на воспроизведение цветов.

Если цветная фотопленка одинаково экспонирована белым светом, то получается при передаче цветов от белого до черного через серый более низкий контраст, чем при селективном экспонировании. Но благодаря вертикальному эффекту Эбергарда можно повысить насыщенность цветного изображения без повышения контраста. Этого можно достичь изменением толщины эмульсионного слоя цветной фотографической пленки и последовательности расположения зональных эмульсионных слоев, соотношением в слое концентраций галогенида серебра и цветообразующей компоненты, степенью проявления фотослоя и рецептурой *цветного проявителя.*

Сравнивая характеристические кривые цветной негативной фотопленки, экспонированной белым светом и селективным красным, можно сделать заключение о наличии и величине вертикального эффекта Эбергарда по отношению $\gamma_{кр}/\gamma_{бел}$. В случае отсутствия эффекта взаимного влияния слоев отношение $\gamma_{селект}/\gamma_{бел}$ должно быть равно единице. Ю. Н. Гороховский, детально исследуя явление взаимного влияния слоев при обработке цветных пленок, установил, что:

1. Равномерная засветка одного из зональных эмульсионных слоев приводит к депрессии характеристической кривой (параллельному смещению вдоль оси lgH для верхнего и среднего слоев и понижению концентрации красителя над экспонированным участком).

2. Для нижнего красночувствительного эмульсионного слоя цветной фотопленки наблюдается падение коэффициента контрастности за счет затруднений в диффузионном обмене между фотослоем и проявителем.

3. Увеличение продолжительности цветного проявления уменьшает вертикальный эффект Эбергарда, но не исключает его полностью.

13.2. Отбеливание

При химико-фотографической обработке цветных кинопленок и фотобумаг необходимо удалить из фотографического слоя металлическое серебро, которое возникает в процессе проявления и в дальнейшем маскирует цветное изображение. Для этих целей применяют процесс отбеливания, в результате которого металлическое серебро в фотографическом слое переводится в соединения, растворимые в тиосульфате натрия.

Отбеливание можно представить как окислительно-восстановительную реакцию, обратную реакции проявления.

В связи с этим процесс отбеливания можно описать электродной теорией. В случае химической кинетики скорость процесса отбеливания будет определяться разностью потенциалов $\Delta E = E_{Ox/Red} - E_{Ag^+/Ag}$, при этом окислительно-восстановительный потенциал $E_{Ox/Red}$ должен быть всегда более положительным, чем потенциал $E_{Ag^+/Ag}$. С увеличением концентрации окислителя и понижением pH среды для некоторых окислителей (бихромата, хинона, перманганата (табл. 13.2)) потенциал окислительной системы становится более положительным.

Потенциал серебряной системы, в свою очередь, согласно уравнению Нернста, становится более отрицательным с понижением концентрации ионов серебра в отбеливающем растворе:

$$E_{Ag^+/Ag} = 0{,}80 + 0{,}058 \lg C_{Ag^+}.$$

Учитывая эти обстоятельства, для ускорения процесса окисления металлического серебра в отбеливающий раствор вводят вещества (KBr, KCl, KI и др.), анионы *которых* связывают ионы серебра в труднодиссоциируемые соединения. В этом случае понижается концентрация свободного серебра в реакционном объеме, а потенциал серебряного электрода становится более отрицательным и определяется уравнением:

$$E_{Ag^+/Ag} = 0{,}80 + 0{,}058(\lg L - \lg C_{ан})/n_{ан},$$

где

L — произведение растворимости соединения; $n_{ан}$, $C_{ан}$ — соответственно валентность и концентрация аниона.

Часто в качестве активатора процесса окисления металлического серебра в отбеливающий раствор вводят комплексообразователи (KNSC, $Na_2S_20_3$ и др.), которые резко понижают в растворе концентрацию свободных ионов серебра, *что и способствует* смещению потенциала серебра в сторону отрицательных значений и ускорению процесса отбеливания. При этом чем больше константа устойчивости серебряного комплекса, тем более отрицательным становится потенциал серебра и соответственно больше разность потенциалов $\Delta E = E_{0x/Red} - E_{Ag+/Ag}$ и тем активнее окисляется металлическое серебро.

Отбеливающий раствор для обработки цветных фотографических материалов на основе феррицианида калия, как правило, содержит довольно *высокую* концентрацию бромистого калия (от 10 до 25 г/л), который способствует ускорению процесса и образованию в фотографическом слое наряду с $Ag_4[Fe(CN)_6]$ и бромида серебра, хорошо растворимого в тиосульфате натрия:

Таблица 13.2

Потенциалы некоторых окислителей металлического серебра

Окислитель	$E_{ox/red}$, В
$K_2Cr_2O_7$	1,33–0,138 pH
$K_3Fe(CN)_6$	+0,36
$K_2S_2O_8$	+2,01
$KMnO_4$	1,65–0,079 pH
Хинон (Q)	0,70–0,059 pH
Fe(III) EDTA[1]	+0,117
$CuBr_2$	+0,159
Co(III)	+1,79

[1] Мононатриевожелезная соль этилендиаминтетрауксусной кислоты

$$Ag + K_3[Fe(CN)_6] + KBr \rightarrow AgBr + K_4[Fe(CN)_6].$$

В последнее время у специалистов, работающих в области цветных фотографических материалов, особый интерес вызывают отбеливающие системы, применение которых позволяет не только интенсифицировать процесс отбеливания, но и решить важную проблему снижения загрязнений сточных вод за счет феррицианида.

В связи с этим предпочтение отдается соединениям персульфата, которые являются бесцветными, обладают высоким окислительным потенциалом (+2,01 В) и экологически безвредны. Однако, несмотря на высокий окислительно-восстановительный потенциал, персульфат до недавнего времени использовался только лишь в ослабляющих растворах, так как наличие двойного отрицательного электрического слоя на поверхности металлического серебра существенно тормозит диффузию дианиона персульфата к металлическому серебру, что и обусловливает неполное окисление серебра и очень медленное протекание процесса.

Для ускорения процесса отбеливания персульфатом в конце 70-х гг. фирма «Кодак» применила при обработке цветных позитивных кинопленок дополнительную ванну с ускорителем процесса, предшествующую отбеливающей ванне и содержащую тиоловые соединения, которые, адсорбируясь на поверхности металлического серебра, облегчают перенос электрона при окислении серебра и способствуют благодаря этому увеличению скорости процесса отбеливания. Но плохая адсорбция тиоловых соединений на поверхности металлического серебра, покрытой другими веществами , например тиосульфатом, и неприятный запах этих веществ вызывают определенные технологические трудности.

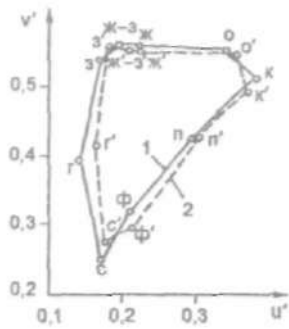


Рис. 13.2
Центральная проекция цветового тела обращаемой фотопленки при обработке в феррицианидном (1) и хинон-персульфатном (2) отбеливающих растворах

Г. Поллаковский И. А. Кайлер, исходя из того, что негатив-

ное изображение, плохо промытое после черно-белого проявления в гидрохиноновом проявителе, ослабляется в персульфатном ослабителе гораздо быстрее, чем хорошо промытое, предложили в качестве активатора процесса отбеливания использовать хинон. После достижения устойчивого равновесия в системе хинон <->гидрохинон (24 часа) персульфатные ионы окисляют металлическое серебро в широком интервале pH:

$$2Ag + K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow Ag_2O + K_2SO_4 + H_2SO_4,$$
$$Ag_2O + H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + H_2O.$$

Механизм действия хинонового активатора характеризуется супераддитивным эффектом и основан на преодолении двойного отрицательного электрического слоя на металлическом серебре. Хинон (Q), адсорбируясь на металлическом серебре и имея более положительный окислительно-восстановительный потенциал, чем система Ag/Ag^+, начинает окислять серебро, образуя при этом стабильный семихинон (Q^-):

$$Ag + Q \rightarrow Ag^+ + Q^{\overline{\cdot}}.$$

Семихинон, проникая внутрь отрицательного барьерного слоя, повышает адсорбцию дианиона персульфата на металлическом серебре и облегчает перенос электрона при окислении серебра. При этом дианион персульфата окисляет семихинон до хинона:

$$S_2O_8^{2-} + 2Q^{\overline{\cdot}} \rightarrow 2Q + 2SO_4^{2-}.$$

Как показали исследования автора, однованные хинон-персульфатные отбеливающие растворы[1], разработанные И. А. Кайлером и Г. Поллаковски, с успехом могут быть применены для обработки не только обращаемых (рис. 13.2), но негативных и позитивных кинофотоматериалов (рис. 13.3).

Важнейшим достижением, удовлетворяющим современным требованиям по охране окружающей среды, явилось появление отбеливающего раствора на основе персульфата,

Персульфатный отбеливающий раствор следующего состава: персульфат аммония — 10 г, бромид калия — 10 г, уксуснокислый натрий — 3,5 г, уксусная кислота (концентрированная) — 15 мл, гидрохинон — 0,75 г, сульфат меди — 0,5 г, вода до 1 л, pH = 3,7 + 0,2.

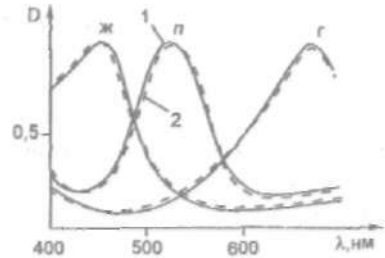


Рис. 13.3
Кривые спектрального поглощения желтого (ж), пурпурного (п), голубого (г) красителей цветной негативной кинопленки Fujicolor 8816, приведенные к единице, при обработке в феррицианидном (1) и хинон-персульфатном (2) отбеливающих растворах

который был рекомендован в 1974 г. фирмой «Кодак» сначала для процесса ECP-2 (процесс обработки позитивных кинопленок), а затем с успехом и для процесса химико-фотографической обработки негативных кинопленок ECN-2. Теоретически отбеливание металлического серебра персульфатом аналогично отбеливанию серебра с помощью феррицианида. При окислении металлического серебра в персульфатном отбеливающем растворе персульфат восстанавливается до сульфата.

Для увеличения скорости отбеливания в этом случае необходимо в раствор вводить *вещества, которые способствовали* бы резкому смещению реакции окисления серебра вправо, так как константа скорости реакции в случае использования персульфата очень мала.

Фирма «Кодак» в качестве ускорителей процесса отбеливания персульфатом применила тиоловые соединения с общей формулой (R-SH). Тиоловые соединения, хорошо адсорбирующиеся на поверхности металлического серебра в растворе, предшествующем процессу отбеливания, при переносе цветной пленки в отбеливающий раствор на основе персульфата, ускоряют окисление металлического серебра, способствуя переносу электронов от серебра к иону персульфата.

Необходимо отметить, что тиоловые соединения в присутствии персульфата нестабильны, поэтому ускоряющая ванна с тиолом и персульфатный отбеливающий раствор разделены и находятся в различных баках проявочной машины.

Другим важнейшим компонентом ускоряющей ванны является метабисульфит натрия, который выполняет две функции:

во-первых, взаимодействуя с тиолом, он преобразует активный ускоритель отбеливания;

во-вторых, при низких уровнях аэрации раствора предохраняет тиоловые соединения от воздействия кислорода.

Сотрудники фирмы «Кодак» установили, что при высоком уровне аэрации в присутствии метабисульфита разрушается ускоритель отбеливания (PBA-1), так как окисление PBA-1 катализируют ионы меди и железа, присутствующие в растворе ускорителя. Для исключения их катализирующего действия на окисление PBA-1 в ускоряющий раствор вводят этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA), что значительно увеличивает продолжительность эффективной работы ванны. Ацетат натрия и уксусная кислота как обязательные компоненты поддерживают pH ускоряющего раствора на заданном уровне.

Что касается состава персульфатного отбеливающего раствора, то предлагается использовать в качестве окислителя персульфат натрия, который обладает довольно хорошей растворимостью в воде. Хлорид натрия в процессе окисления металлического серебра способствует образованию хлорида серебра, который растворяется потом в фиксирующем растворе. Поскольку в процессе отбеливания образуется в небольших количествах газообразный хлор, то для его поглощения вводят такие активные поглотители хлора, как желатин или (β-аминопропионовую кислоту. Обычно над баками ускорителя отбеливающего раствора рекомендуют устанавливать вытяжной шкаф для устранения запаха хлора. Однозамещенный фосфат натрия и фосфорная кислота обеспечивают поддержание определенного pH отбеливающего раствора и высокое значение буферной емкости.

Фирма «Кодак» рекомендует при реализации персульфатного отбеливающего раствора в первом фиксирующем растворе концентрацию йодистого калия увеличить до 0,6 г/л, так как он способствует эффективному удалению соединений тиосульфата с поверхности зерен металлического серебра, которые затрудняют адсорбцию тиола, конкурируя с ним за места адсорбции, т. е. йодистый калий действует как «очиститель» поверхности металлического серебра.

Для преодоления технических трудностей, которые возникают при реализации персульфатных отбеливающих растворов, фирма *«Кодак»* предлагает проводить вытяжку над баками проявочной машины с ускорителем отбеливания

я персульфатным отбеливающим раствором для каждого процесса обработки, что обеспечивает удаление запаха тиола из бака с ускорителем и запаха хлора из раствора персульфата.

Установлено, что в случае применения персульфата при реализации процесса ECP-2 биологического кислорода потребуется на 2,7% больше, а химического кислорода расходуется на 11% меньше в случае феррицианида калия.

Говоря о преимуществах, которые мы имеем в случае применения персульфата в качестве окислителя металлического серебра при обработке цветных кинопленок, необходимо отметить более низкие значения минимальных плотностей, чем в случае использования феррицианида, при этом исключаются розовые пятна на пленке. Уменьшение минимальных плотностей зеленочувствительного слоя обусловлено тем, что pH персульфатного отбеливающего раствора более низкое (pH = 2,2), чем в случае применения феррицианидного отбеливающего раствора (pH — 6,5), так как в последнем случае при данном значении pH протекает реакция между окисленной формой проявляющего вещества и цветообразующей компонентой. Кроме того, в случае использования персульфатного отбеливающего раствора качество звуковой дорожки и звучание фонограммы значительно улучшаются за счет более полного отбеливания металлического серебра, которое приводит к уменьшению минимальных плотностей, увеличению контраста и улучшению состояния сигнал/шум.

Касаясь технологических аспектов, необходимо отметить, что в случае применения персульфатного отбеливающего раствора скорее требуется пополнение, чем его регенерация; исключается образование берлинской лазури, которую трудно удалить; на 50% уменьшается набухание эмульсионного слоя, что ускоряет сушку кинопленки за счет меньшего влагосодержания слоя.

С экологической точки зрения, особый интерес вызывает использование в качестве *окислителя* металлического серебра железной комплексной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Fe(III) EDTA).

Однако низкий окислительно-восстановительный потенциал не позволяет отбеливать металлическое серебро с вы-

сокой скоростью. Поэтому, как правило, комплексную соль Fe(III) EDTA применяют в основном в комбинированных отбеливающих системах. Объединение отбеливания и фиксирования в одну операцию дает возможность существенно упростить и ускорить процесс отбеливания Fe(III) EDTA в присутствии таких специальных активаторов, как тиомочевина, тиоцианат, тиосемикарбазид, тиоцианит, которые снижают концентрацию серебра в реакционном объеме за счет образования устойчивых комплексов, что и сдвигает потенциал в сторону отрицательных значений (потенциал $E_{Ag^+/Ag}$).

Впервые отбеливающе-фиксирующие растворы на основе Fe(III) EDTA для обработки цветных фотобумаг были предложены в Германии в 1944 г. В. Шнайдером. Отбеливающие системы на основе Fe(III) EDTA уже широко используются при химико-фотографической обработке современных цветных негативных фотопленок (процесс «Кодак» С-41), цветных обращаемых фотопленок (процесс «Кодак» Е-6), а также цветных фотобумаг (процесс «Кодак» RA-4). Что касается кинематографии, то совсем недавно появилась информация о том, что ведущие фотографические фирмы «Кодак», «Фудзи» предлагают в процессах ECP-2, ECN-2, которые широко используются на кинопредприятиях, заменить ускоряющую и отбеливающую ванны с персульфатом на отбеливающий раствор на основе Fe(III) EDTA. Для обработки цветных фотографических материалов применяют и отбеливающе-фиксирующие растворы на основе Fe(III) EDTA. Замена тиосульфата натрия в отбеливающе-фиксирующем растворе на тиосульфат аммония позволяет повысить активность системы.

Процессы отбеливания металлического серебра и фиксирования в отбеливающе-фиксирующем растворе протекают почти одновременно. Суммарное уравнение реакции можно представить следующим образом:

$$Ag + \underset{\text{(феррикомплекс)}}{Na[Fe(III)\,EDTA]} + nNa_2S_2O_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{(феррокомплекс)}}{Na_2[Fe(II)\,EDTA]} + Na_{2n-1}[Ag(S_2O_3)_n].$$

Необходимо заметить, что феррокомплекс, который образуется в процессе отбеливания, спонтанно реагирует с кислородом воздуха и окисляется до феррикомплекса:

$$2Na_2[Fe(II)\ EDTA] + {}^1/_2O_2 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Na[Fe(III)\ EDTA] + 2NaOH.$$

Таким образом, продувая отбеливающе-фиксирующий раствор кислородом или воздухом, его можно очень просто регенерировать, т. е. поддерживать на постоянном уровне концентрацию феррикомплекса, которая и определяет в значительной мере скорость процесса отбеливания (рис. 13.4).

От значения pH раствора существенно зависят активность и стабильность отбеливающе-фиксирующей системы. Так, чем ниже значение pH, тем выше окислительно-восстановительный потенциал системы и тем меньше стабильность раствора в связи с тем, что в кислой среде тиосульфат натрия разлагается с образованием серы:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^- + S\downarrow.$$

Добавление сульфита натрия в отбеливающе-фиксирующий раствор стабилизирует его и предотвращает образование серы. Увеличение же pH раствора более 7,0 понижает окислительно-восстановительный потенциал и скорость процесса отбеливания, при этом за счет окисления производных парафенилендиамина в отбеливающем растворе при данном значении pH на фотоотпечатке может образоваться цветная вуаль.

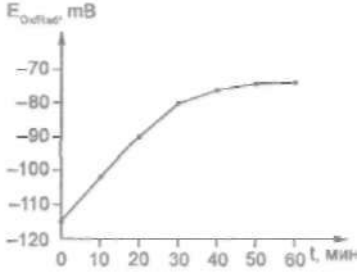


Рис. 13.4
Изменение $E_{Ox/Red}$ в процессе аэрации отбеливающе-фиксирующего раствора на основе Fe(III) EDTA (данные автора)

Серьезной технической проблемой сегодня при использовании отбеливающе-фиксирующих растворов для *обработки цветных фотобумаг,* содержащих в качестве окислителя Fe(III) EDTA, является извлечение серебра. Самый эффективный способ регенерации серебра в настоящее время — электролитический, который осуществляется при интенсивном переме-

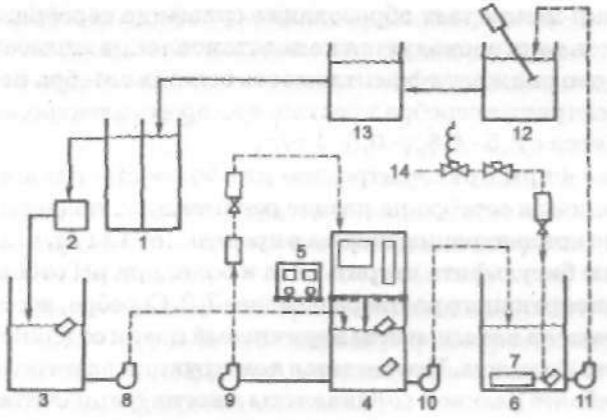


Рис. 13.5

Технологическая схема электролитического извлечения серебра из отбеливающе-фиксирующего раствора на основе Fe(III) EDTA:

1 — баки проявочной машины; *2* — фильтр; *3* — бак-сборник; *4* — электролизер; *5* — устройство, контролирующее аэрацию; *6* — бак аэрации раствора; *7* — разбрызгиватель; *8, 9, 10, 11* — насосы; *12* — бак регенерации; *13* — напорный бак; *14* — подача воздуха от компрессора

шивании раствора и «сверхвысоких» плотностях тока (6,5–9,7 А/дм^2), чтобы исключить влияние присутствующего в растворе окислителя металлического серебра, так как при средних и низких плотностях тока скорость осаждения металлического серебра на катоде не превышает скорости его отбеливания (рис. 13.5).

В процессе электролиза отбеливающе-фиксирующего раствора на катоде протекают следующие реакции:

диссоциация комплекса $AgS_2O_3^- \rightarrow Ag^+ + S_2O_3^{2-}$;
осаждение серебра $Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag$;
образование сульфита $S_2O_3^{2-} + 2e \rightarrow SO_3^{2-} + S^{2-}$;
образование сульфида серебра $2AgS_2O_3^- + S^{2-} \rightarrow Ag_2S + 2S_2O_3^{2-}$;
отбеливание серебра $Fe(III)\,EDTA^- + Ag \rightarrow Ag^+ + Fe(II)\,EDTA^{2-}$.

В то же время на аноде при электролизе происходят реакции:

окисление железа $Fe(II)\,EDTA^{2-} \rightarrow Fe(III)\,EDTA^- + \bar{e}$;
образование тетратионата $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + \bar{e}$.

Сверхвысокая плотность тока не только обеспечивает на катоде протекание реакции осаждения серебра, а на аноде окисление феррокомплекса в феррикомплекс, но и прак-

тически исключает образование сульфида серебра. Однако часть тока расходуется на восстановление железа на катоде, что снижает эффективность выхода серебра по току. Концентрация серебра в растворе во время электролиза понижается с 2,5-4,6 до 0,5-1 г/л.

Ряд фирм при электролизе для более стабильного восстановления серебра на катоде рекомендуют поддерживать общую концентрацию железа в пределах 8-12 г/л, аконцентрацию бисульфита натрия 7 *г/л* и *более при pH отбеливающефиксирующего* раствора не менее 7,2. Серебро, восстанавливаемое на катоде, имеет коричневый цвет и содержит 96% чистого продукта. Что касается конструкции электролизера, то наиболее удачной специалисты многих фирм считают установку, имеющую вращающийся цилиндрический катод.

Электролитическое извлечение серебра из отбеливающе-фиксирующих растворов на основе Fe(III) EDTA имеет ряд особенностей, а именно: при низких плотностях тока серебро восстанавливается на катоде электролиза, легко окисляется и переходит снова в раствор. Осаждение серебра на катоде предшествует восстановлению ионов Fe^{3+}, что снижает эффективность электролиза, так как часть тока расходуется на восстановление ионов железа; трудность анодного окисления феррокомплекса до феррикомплекса, которое можно ускорить за счет применения анода из углеродистого волокна с большой поверхностью при большом отношении площади анода к площади катода.

Возвращаясь к технологическому аспекту процесса регенерации серебра из отбеливающе-фиксирующих растворов, необходимо отметить, что если до начала процесса регенерации концентрация сульфита натрия в растворе низкая, то при электролизе тиосульфат натрия разлагается и образует сульфид серебра. В связи с этим перед электролитическим извлечением серебра в отбеливающе-фиксирующий раствор дополнительно вводят сульфит натрия, однако чрезмерное увеличение сульфита натрия понижает эффективность отбеливающей системы.

Эффективность электролиза зависит от концентрации серебра в отбеливающе-фиксирующем растворе: чем она выше, тем полнее идет извлечение *серебра. Кроме* того, она определяется и значением pH отбеливающего раствора.

Чем выше pH раствора, тем быстрее осаждается серебро на катоде: однако повышать pH отбеливающе-фиксирующего раствора более 8 не рекомендуется, так как в этих условиях образуется аммиак.

Электрический метод регенерации серебра из отбеливающе-фиксирующих растворов дает большой практический эффект в связи с тем, что после извлечения серебра раствор можно повторно использовать после его окисления посредством аэрации.

Технологическую схему процесса электролитического извлечения серебра из отбеливающе-фиксирующих растворов на основе Fe(III) EDTA можно представить так:

сбор перелива отбеливающе-фиксирующего раствора;

добавление в раствор сульфита натрия;

электролиз;

повторное окисление отбеливающе-фиксирующего раствора посредством аэрации;

фильтрация раствора с помощью активированного угля;

доукрепление и контроль pH и $E_{0x/Red}$.

Другим методом, который можно рекомендовать для извлечения серебра из серебросодержащих обрабатывающих растворов, в том числе из отбеливающе-фиксирующих растворов, является метод металлообмена, отличающийся

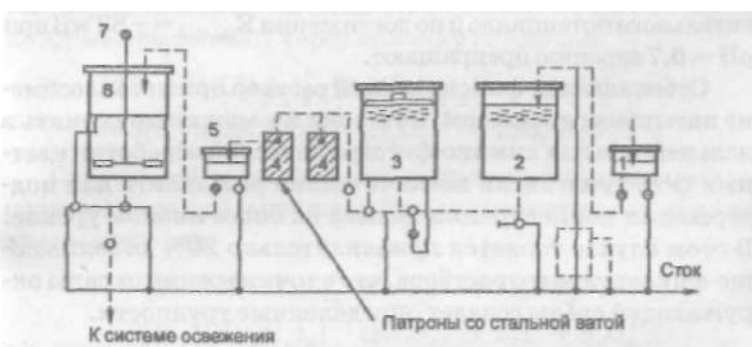


Рис. 13.6

Схема регенерации серебра из отбеливающе-фиксирующего раствора на основе Fe(III) EDTA с помощью металлообмена и последующего освежения истощенного раствора:

1, 5 — насосная станция; *2* — бак-сборник; *3* — бак предварительного восстановления отбеливающе-фиксирующего раствора гидросульфитом; *4* — патроны со стальной ватой; *6* — бак повторного окисления отбеливающе-фиксирующего раствора при продувании сжатым воздухом; *7* — компрессор

своей простотой (рис. 13.6). Серебро извлекается с помощью специальных сменных патронов со стальной ватой при низком значении pH отбеливающе-фиксирующего раствора:

$$Fe^0 + 2Ag^+ \rightarrow 2Ag^0 + Fe^{2+}.$$

Серебро извлекается только в том случае, когда в отбеливающе-фиксирующем растворе феррикомплекс предварительно восстановлен до феррокомплекса[1], иначе при металлообмене будет сразу же окисляться металлическое серебро. Отбеливающее вещество (Fe^{3+}) восстанавливают с помощью стальной стружки:

$$Fe^0 + 2Fe^{3+}... \rightarrow Fe^{2+} + 2Fe^{2+}...$$

(феррикомплекс) (феррокомплекс)

Фирма «Агфа-Геверт» рекомендует в отбеливающе-фиксирующий раствор, содержащий 50 г комплексной соли Fe(III) EDTA и 4 г серебра, для восстановления железной комплексной соли вводить 3–4 г стальной стружки и 1 г стальной стружки — для осаждения серебра. Затем после извлечения серебра в раствор следует добавить EDTA для связывания в феррокомплексное соединение образующихся в растворе ионов Fe^{2+} и проводить его окисление с помощью аэрации воздухом[2] в течение 2–3 часов. Продолжительность аэрации контролируется значением окислительно-восстановительного потенциала и по достижении $E_{Ox/Red} = -82$ мВ при pH = 6,7 аэрацию прекращают.

Отбеливающе-фиксирующий раствор при металлообмене насыщается железом, но его все же можно применять в дальнейшем для химико-фотографической обработки цветных фотобумаг, если незначительно разбавлять для поддержания концентрации железа на более низком уровне. В этом случае теряется приблизительно 20% отбеливающе-фиксирующего раствора, что с точки зрения охраны окружающей среды создает определенные трудности.

---

[1] Предварительно восстановить феррикомплекс можно и гидросульфитом, который медленно вводят при интенсивном перемешивании до тех пор, пока отбеливающий раствор не станет бесцветным.

[2] При повторном окислении отбеливающе-фиксирующего раствора, предварительно восстановленного гидросульфитом с помощью аэрации; прозрачный раствор за 100 мин приобретает густо-коричнево-красную окраску.

Особую важность сегодня при обработке цветных фотобумаг приобретает и проблема извлечения серебра из промывной воды, так как в ней содержится около 10% серебра. Для этих целей широко используется метод ионного обмена, имеющий большое значение с точки зрения охраны окружающей среды и предусматривающий применение сильно- и слабоосновных анионообменных смол. Сильноосновная смола содержит четвертичные аминогруппы $R–N^+(CH_3)_3X^-$, где R — матрица смолы; X — Cl^-, HSO_4^-, а слабоосновная смола — третичные аминогруппы $R–N(CH_3)_2$. Для того чтобы нейтральную слабоосновную смолу преобразовать в солевую форму, проводят протонирование сильной кислотой:

$$R–N(CH_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow [R–NH(CH_3)_2]^+ \cdot (HSO_4)^-.$$

Принцип ионного обмена заключается в следующем. Промывную воду, содержащую серебряно-тиосульфатный комплекс, пропускают через ионообменную колонку со смолой, которая насыщается серебром, при этом протекают следующие реакции:

$$3[R–NH(CH_3)_2]^+ \cdot (HSO_4)^- + Ag(S_2O_3)_2^{3-} \rightarrow$$
$$\rightarrow [R–NH(CH_3)_2]^+ \cdot [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 3HSO_4.$$

Регенерацию смолы (удаление серебра) осуществляют раствором тиосульфата аммония или хлористого аммония, которые пропускают через колонку со смолой:

$$2[R–NH(CH_3)_2]_3^+ \cdot [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 3S_2O_3^{2-} \rightarrow$$
$$\rightarrow 3[R–NH(CH_3)_2]_2^+ \cdot (S_2O_3)^{2-} + 2Ag(S_2O_3)_2^{3-}.$$

Следующей стадией является протонирование смолы и подготовка ее к дальнейшему циклу извлечения серебра из промывных вод:

$$[R–NH(CH_3)_2]_2^+ \cdot (S_2O_3)^{2-} + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2[R–NH(CH_3)_2]^+ \cdot (HSO_4)^- + 2H^+ + S_2O_3^{2-}.$$

При регенерации серебра с помощью ионообменных смол из промывных вод после отбеливания-фиксирования определенные трудности вызывает присутствие желатины, которую невозможно удалить фильтрацией, а также комплексной соли железа, конкурирующей с серебром в процессе

ионного обмена. Учитывая это обстоятельство, ряд фирм предложили упрощенную схему регенерация серебра из промывной воды с регулировкой pH до определенного значения. При pH = 5 + 0,5 промывной воды облегчается растворение желатина, а комплексная соль железа переходит в мономерное состояние и в меньшей степени конкурирует с серебром в процессе ионного обмена, при этом смола протонируется без применения сильной кислоты.

13.3. Рецептура растворов и режим обработки современных цветных фотоматериалов

Негативные фотопленки. Химико-фотографическая обработка цветной негативной пленки после экспонирования включает в себя следующие стадии: цветное проявление, отбеливание и *фиксирование (рис.* 13.7 на вклейке). В процессе реакций цветного проявления, как уже говорилось, в результате взаимодействия окисленной формы цветного проявляющего вещества и цветообразующей компоненты в зональных эмульсионных слоях пленки образуется краситель, по цвету дополнительный максимуму спектральной чувствительности каждого слоя. После окисления металлического серебра, возникающего во время реакций цветного проявления вместе с красителем, и фиксирования оставшегося в слое галогенида серебра получа-

Таблица 13.3

Режим обработки современных цветных негативных фотопленок по процессу Kodak C-41

Стадия обработки	Продолжительность, мин-с	T, °C
Цветное проявление	3-15	37,5 ± 0,15
Отбеливание	4-20	38,5 ± 3
Промывание	1-05	38 ± 3
Фиксирование	4-20	38 ± 3
Промывание	3-15	38 ± 3
Стабилизация	1-05	24
Сушка	17-20	43

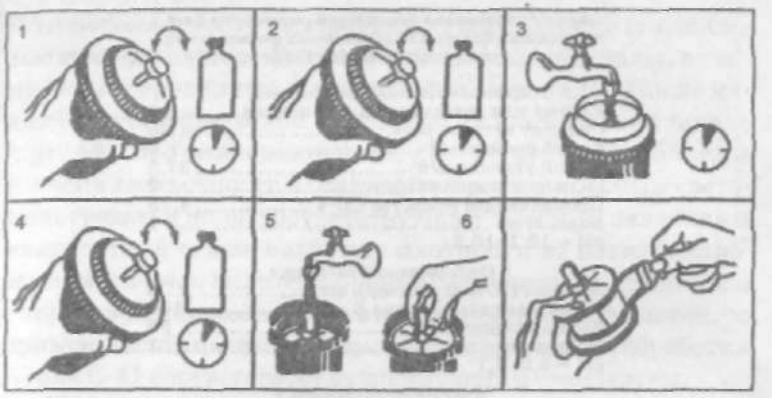


Рис. 13.9
Схема обработки в фотобачке цветной негативной 35-мм фотопленки по процессу Kodak C-41:
1 — цветное проявление; *2* — отбеливание; *3, 5* — промывание; *4* — фиксирование; *6* — стабилизация

ют негатив в дополнительных цветах по отношению к объекту съемки (рис. 13.8 на вклейке).

В настоящее время почти все ведущие фотографические фирмы для обработки своих цветных негативных любительских и профессиональных фотопленок применяют процесс Kodak C-41. Обработка фотопленок проводится при повышенной температуре 38°С, что позволяет существенно сократить общую продолжительность обработки *до* 12,5-17,5 мин. Фирма «Кодак» не публикует рецептуру обрабатывающих растворов, а производит *обработку цветных фотопленок в* своих лабораториях или поставляет потребителю комплекты химических реактивов. Это обстоятельство побуждает многих исследователей разрабатывать и предлагать фотолюбителям альтернативные рецептуры растворов для обработки фотоматериалов, которые бы обеспечивали получение таких же результатов, как и при использовании растворов, рекомендованных фирмой «Кодак».

Здесь приводятся альтернативный режим (табл. 13.3), схема обработки (рис. 13.9) и рецептура растворов, предложенных Э. Геретом, для обработки цветных негативных пленок *по* процессу Kodak C-41, который сегодня стал унифицированным для большинства негативных фотопленок, выпускаемых в мире.

Альтернативная рецептура растворов для обработки цветных негативных фотопленок по процессу Kodak C-41

Цветной проявляющий раствор, г

Кал гон или гексаметафосфат натрия ... 2
Сульфит натрия, безв. ... 4,25
Калий бромистый ... 1,5
Калий углекислый ... 37,5
Гидроксиламинсульфат ... 2
Проявляющее вещество CD-4 ... 4,75
Вода, л, до ... 1
pH -10,1-10,2

Отбеливающий раствор, г

Аммиак (20%-й раствор), мл ... 6
Железная соль трилона Б ... 100
Калий бромистый ... 50
Вода, л, до ... 1
pH Е 5,9-6,1

Фиксирующий раствор, г

Тиосульфат аммония ... 120
Сульфит натрия, безв. ... 20
Метабисульфит калия ... 20
Вода, л, до ... 1

Стабилизирующий раствор

Смачиватель, мл ... 10
Формалин (35-37%-й раствор), мл ... 6
Вода, л, до ... 1

Сократить процесс обработки цветных негативных фотопленок до 12 мин 20 с можно за счет объединения отбеливающей и фиксирующей ванн в одну комбинированную отбеливающе-фиксирующую ванну следующего состава, *V*.

Железная соль трилона Б ... 100
Аммиак (20%-й раствор), мл ... 10
Тиоцианат калия или натрия ... 10
Калий фосфорнокислый однозамещенный .. 8
Тиосульфат аммония ... 120
Сульфит натрия, безв. ... 2
Вода, л, до ... 1
pH = *6-6,2*

Режим обработки для этого случая дан в табл. 13.4

Так как фотолюбителям довольно трудно поддерживать температуру обрабатывающих растворов 38°С, обработку можно вести при пониженной температуре растворов 28-30°С(рис. 13.10, а на вклейке), но продолжительность стадий цветного проявления /, отбеливания и фиксирования *2* и стабилизации *3* при этом увеличивается.

За счет увеличения концентрации цветного проявляющего вещества CD-4 (см. приложение) до 4,75 г/л и продолжительности проявления до 4 мин 15 с можно повысить светочувствительность негативной фотопленки примерно в 2 раза.

Для контроля процесса химико-фотографической обработки цветных негативных фотопленок фирмы-изготови-

тели фотоматериалов направляют в лаборатории специальные проявленные эталонные многопольные шкалы, а также экспонированные и непроявленные шкалы. После химико-фотографической обработки на контрольной шкале (рис. **13.10,** б) измеряют поле, соответствующее низким значениям плотности за синим, зеленым и красным светофильтрами, и поле, *соответствующее высоким* значениям плотности, а также величину плотности на неэкспонированном участке. Если отклонение плотностей по сравнению с эталонной шкалой не превышает допустимых величин, то применяемый процесс химико-фотографической обработки Kodak C-41 соответствует существующим стандартам.

Обращаемые кинофотоматериалы. В практике цветной любительской фотографии, кинематографии, телевидения и аэрофотографии особое место отводится процессу цветного обращения — одному из способов прямого получения позитивного изображения. Первая в мире цветная обращаемая пленка была изготовлена в 1935 г. фирмой «Кодак» (США). С тех пор обращаемые фотоматериалы существенно изменились: произошло повышение их светочувствительности более чем в **100** раз и существенно улучшилось качество цветовоспроизведения. Это было достигнуто за счет применения новой эмульсионной технологии, особого строения цветных обращаемых фотоматериалов и более совершенных методов их химико-фотографической

Таблица 13.4

Режим обработки цветных негативных фотопленок по процессу Kodak C-41 с применением отбеливающе-фиксирующей ванны

Стадия обработки	Продолжительность, мин-с
Цветное проявление	3-15
Интенсивное промывание	-30
Отбеливающе-фиксирующая ванна	4-20
Промывание в проточной воде	3-15
Стабилизация	1-
Примечание. Температура растворов 38 ± 0,2°С	

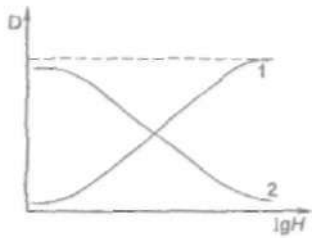


Рис. 13.13
Характеристические кривые цветной обращаемой фотопленки после черно-белого проявления (1) и цветного проявления (2)

обработки (применяются в основном высокотемпературные процессы при $T = 38\text{-}41$ °С).

Современные обращаемые фотоматериалы нового поколения имеют очень сложное строение (рис. 13.11 на вклейке): сверху расположен тонкий защитный слой *1* из желатина, за ним *следует синечувствитель*ный эмульсионный слой 2, содержащий бесцветную цветообразующую компоненту, которая в процессе цветного проявления образует желтый краситель. Между сянечувствительным и зеленочувствительным слоями находится желтый фильтровый слой *3,* поглощающий синие лучи и препятствующий *экспонированию нижних* слоев пленки. В процессе химико-фотографической обработки он обесцвечивается.

Зелеиочувствительный эмульсионный слой содержит бесцветную пурпурную цветообразующую компоненту и наносится на основу в виде трех эмульсионных полуслоев *4-6* соответственно высокой, средней и низкой светочувствительности.

Далее следует промежуточный желатиновый слой 7 и красночувствительный эмульсионный слой с бесцветной голубой цветообразующей компонентой, нанесенный на основу тремя полуслоями *8-10* соответственно высокой, средней и низкой светочувствительности. Между нижним эмульсионным слоем и основой *12* расположен противоореольный слой *11, который становится прозрачным* в процессе химико-фотографической обработки.

После экспонирования цветной обращаемой фотопленки проводят ее химико-фотографическую обработку по схеме, показанной на рис. 13.12 (см. вклейку). Вначале фотопленку проявляют в активном черно-белом фенидонгидрохиноновом проявителе, и на ней образуется черно-белое негативное изображение (рис. *13.13', 1).* Затем, после общей засветки оставшегося в эмульсионном слое фотоматериала и не проявленного в черно-белом проявителе броми-

стого серебра, следует *цветное проявление* (рис. 13.13, *2), после* него — отбеливание, в процессе которого окисляется металлическое серебро, образованное при цветном и черно-белом проявлении. После фиксирования в фотографическом слое цветной обращаемой фотопленки хорошо различимо цветное позитивное изображение.

Нанесение зональных эмульсионных слоев цветных обращаемых *фотопленок* двумя-тремя полуслоями привело к существенному улучшению как градационных, так и структурометрических характеристик. Последние в значительной степени определяются взаимным расположением полуслоев, типом цветообразующих компонент и соотношением молярных концентраций компонент и галогенида серебра, а также размером эмульсионных микрокристаллов.

Частичная светочувствительность каждого зонального эмульсионного слоя цветных обращаемых фотопленок согласно ГОСТ 9160-91 вычисляется по формуле

$$S = \frac{10}{H_{кр}}$$

Для определения $H_{кр}$ на характеристической кривой (рис. 13.14) находят точку A, соответствующую значению оптической плотности $D_A = D_{min} + 0{,}2$. Точку B находят там, где прямая, проведенная из точки A, касается характеристической кривой. Если $D_B > 2{,}0 + D_{min}$, то D_B берут $D_{min} + 2{,}0$. Проекция точек D_A и D_B на ось $\lg H$ позволяет найти $\lg H_A$ и $\lg H_B$, а затем определить $\lg H_{кр} = (\lg H_A + \lg H_B)/2$. Для обращаемых фотоматериалов $\bar{g}_{общ}$, $l_{общ}$, $S_{общ}$ определяют по характеристической кривой, построенной в визуальных плотностях.

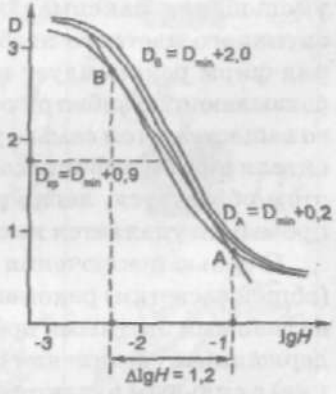


Рис. 13.14
Характеристические кривые зональных эмульсионных слоев цветной обращаемой фотопленки и определение светочувствительности по ГОСТ 9160–91 и среднего градиента

Минимальная оптическая плотность измеряется в каждой из трех зон спектра на том участке фотографического слоя,

где дальнейшее увеличение экспозиции не приведет к уменьшению ее значения, а максимальная плотность — на неэкспонированных участках слоя после полной химико-фотографической обработки.

За последние десятилетия произошли существенные изменения не только в технологии производства цветных обращаемых фотоматериалов, но и в технологии их обработки. Все изготовители цветных обращаемых фотоматериалов полностью отказались от амидолового черно-белого проявителя, который имел недостаточную активность и плохо сохранялся из-за быстрого окисления кислородом воздуха. Предпочтение было отдано очень активным и стабильным фенидонгидрохиноновым проявителям, малочувствительным к накоплению ионов брома.

В качестве цветного проявляющего вещества ведущие фотографические фирмы рекомендуют применять CD-3 или CD-4 (см. приложение). В состав цветного проявляющего раствора для обработки некоторых цветных обращаемых пленок вводят бензиловый спирт, который способствует более быстрой диффузии проявляющего вещества к цветообразующей гидрофобной компоненте, защищенной специальной оболочкой. Кроме того, для уменьшения максимальных плотностей и контраста позитивного цветного изображения в цветной проявитель ряд фирм рекомендует вводить цитразиновую кислоту, связывающую избыток окисленной формы проявляющего вещества и тем самым уменьшающую образование красителя в фотографическом слое. Соединение, которое при этом образуется, *легко* растворимо и в процессе водной промывки удаляется из слоя.

С целью исключения стадии второго экспонирования (общей засветки) рекомендуется вести обработку высокоактивными цветными проявителями (pH = 11,6-11,8), содержащими соединения (например этилендиамин основание) с сильным *вуалирующим* действием, или применять перед цветным проявлением ванну химического обращения с хлоридом олова.

Что касается процесса отбеливания,' то специалисты отдают предпочтение экологически безвредным отбеливающим системам на основе железной соли трилона Б. Для ус-

корения процесса отбеливания применяют специальную кондиционирующую ванну, содержащую активатор отбеливания (процесс Kodak E-6).

Цветные обращаемые фотоматериалы выпускают как для дневного света (Т, = 5500 К), так и искусственного освещения (T_c лампы накаливания 3200 К) с коэффициентом контрастности у = 1,8-2,2 для любительской фотографии и 1,4-1,6 для телевидения.

В технологии обработки современных цветных обращаемых кинофотоматериалов сегодня наблюдается тенденция

Рис. 13.15
Схема обработки цветной обращаемой 35-мм фотопленки в фотобачке по процессу Kodak E-6:
1 — черно-белое проявление; *2, 6* — стоп-ванна; *3, 7, 9, 11* — промывание; *4* — общая засветка; *5* — цветное проявление; *8* — отбеливание; *10* — фиксирование; *12* — стабилизация

Таблица 13.5

Альтернативный режим процесса обработки современных цветных обращаемых кинофотоматериалов Ektachrome E-6

Стадия обработки	Продолжительность, мин	T, °C
Черно-белое проявление	6,5	38 ± 0,3
Стоп-ванна	2	33–39
Промывание	2	33–39
Равномерная засветка	По 2 мин с каждой стороны	—
Цветное проявление	6	38 ± 1
Стоп-ванна	2	33–39
Промывание	2	33–39
Отбеливание	5	33–39
Промывание	1	33–39
Фиксирование	6	33–39
Промывание проточной водой	6	33–39
Стабилизация	1	33–39

к применению унифицированных процессов (табл. 13.5). Ведущие фотографические фирмы рекомендуют для обработки своих обращаемых кинофотоматериалов высокотемпературный процесс Kodak E-6 (рис. 13.15).

Альтернативная рецептура обрабатывающих растворов (по Э. Герету) для обработки цветных обращаемых кинофотоматериалов Ektachrome E-6

Черно-белый проявляющий раствор, г

Калгон 2
Сульфит натрия, безв. 25
Калий углекислый 12
Бикарбонат натрия 12
Фенидон 0,4
Гидрохинон 6
Калий бромистый 3
Тиоцианат натрия 2,5
Гидроксид натрия 2,5
Калий йодистый (0,1%-й раствор), мл 15
Нитробензимидазолнитрат (0,2%-й раствор), мл 50
Вода, л, до 1
pH = 9,6 ± 0,05

Стоп-ванна

Уксуснокислый натрий, г 5,3
Уксусная кислота 98–100%-я, мл 30
Вода, л, до 1
pH = 3,4–3,6

Цветной проявляющий раствор, г

Калгон 1
Тринатрийфосфат 12-водный 40
Гидроксид натрия 3
Сульфит натрия, безв. 4,5
Калии бромистый 0,6
Калий йодистый (0,1%-й раствор), мл. 30
Тиоцианат натрия 1,25
Цитразиновая кислота 1,25
Проявляющее вещество CD-3 ..... 11.3
Вода, л, до 1
pH = 11,55 ±0,05

Отбеливающий раствор, г

Калий железосинеродистый 112
Калий бромистый 24
Натрий фосфорнокислый двухзамещенный 62
Натрий фосфорнокислый однозамещенный 15,6
Тиоцианат натрия 10
Вода, л, до 1
pH = 6,6-7

Фиксирующий раствор, г

Тиосульфат натрия кристалл. 160
Сульфит натрия, безв. 10
Натрий фосфорнокислый однозамещенный 10
Вода, л, до 1
pH = 6,9-7

Стабилизирующий раствор

Формальдегид f35-40%-й раствор), мл. 3
Смачиватель (10%-й раствор), мл. 10
Вода, л, до 1

Фотолюбителям при обработке пленок в фотобачке довольно трудно поддерживать температуру раствора 38°С, но химико-фотографическую обработку можно проводить и при температуре 28-30°С, тогда продолжительность стадий увеличивается (рис. 13.16, а на вклейке). Контроль процесса обработки осуществляют с помощью специальных контрольных тестов (рис. 13.16, *б).*

14. ПОЗИТИВНЫЕ ЦВЕТОФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

14.1. *Цветные* фотобумаги: строение, химико-фотографическая обработка и сенситометрия

В 1942 г. в Германии была изготовлена цветная фотобумага первого поколения с баритованной подложкой (рис. 14.1, *а* на вклейке); технология ее изготовления с тех пор претерпела существенные изменения. В настоящее время в фотографической практике широко используются цветные фотобумаги третьего поколения с полиэтиленовым покрытием (рис. 14.1, *б),* рассчитанные на форсированные процессы химико-фотографической обработки.

Так как почти все негативные фотоматериалы — маскированные, современные цветные фотобумаги имеют нетрадиционное расположение зональных слоев (см. рис. 14.1):

1 — з ащитный слой; *2* — слой, поглощающий УФ-лучи; *3* — ортохроматический эмульсионный слой; *4* — промежуточный слой; 5 — панхроматический эмульсионный слой; *6* — несенсибилизированный эмульсионный слой; *7* — желтый фильтровый слой; *8* — подслой; *9* — *баритовый* слой; *10* — белый полиэтиленовый слой с $ТЮ_2$; *11* — бумажная основа; *12* — прозрачный полиэтиленовый слой; *13* — антистатический слой.

Верхний и средний эмульсионные слои чувствительны к зеленым и красным и не чувствительны к синим лучам, изготовлены они из хлорида серебра, а нижний эмульсионный слой чувствует синие лучи, он обычно бромосеребряный.

Химико-фотографическая обработка как цветных негативных фотоматериалов, так и цветных фотобумаг за последние **10-15** лет имела четкую тенденцию к сокращению

Таблица 14.1

Режим обработки цветных фотобумаг различных фирм по процессу Ektaprint EP-2

Стадия обработки	Продолжительность, мин-с	T°, C
Цветное проявление:		
машинная обработка	3-30	33,0 ± 0,3
ручная	6-30	25,0 ± 0,3
Стоп-ванна и промывание[1]	По 1 мин	24–34
Отбеливающе-фиксирующая ванна	1-30	24–34
Промывание в проточной воде	2-	24–34
Стабилизация	1-	24–34

продолжительности процесса. Это достигалось за счет повышения температуры обрабатывающих растворов до 33-38°С, объединения двух-трех стадий в одну и полного исключения промежуточных и даже окончательных водных промывок.

Для обработки цветных фотобумаг до недавнего времени применяли процесс Ektaprint EP-2 фирмы «Кодак» (табл. 14.1).

Альтернативная рецептура растворов для обработки цветных фотобумаг по процессу Ektaprint EP-2

Цветной проявляющий раствор, *г*

Кал гон ИЛИ гексаметафосфат натрия 2
Сульфит натрия, безв. 2
Калий углекислый 32
Калий бромистый 0,4
Гидроксиламин сернокислый *3,4*
Бензиловый спирт (50%-й раствор), мл 30
Проявляющее вещество CD-3 4,4
Вода, л, до 1
pH = 10,1-10,2

При ручной обработке фотобумаг для предотвращения вуали и исключения дополнительного проявления после цветного применяют стоп-ванну (1 мин), после которой следует короткое промывание водой (1 мин), исключающее занос уксусной кислоты в отбеливающе-фиксирующий раствор и понижение pH ванны. При машинной обработке фотобумаги стоп-ванна и последующее за ней промывание водой исключаются.

Стоп-ванна

Уксусная кислота конц., мл.....30
Вода, л, до.....1
pH = 6,2

Отбеливающе фиксирующий раствор, г

EDTAFe.....40
Трилон Б или EDTA.....4
Калий йодистый.....1
Аммиак (20%-Й раствор), мл.....*10*
Тиосульфат натрия.....170
или тиосульфат аммония.....100
Сульфит натрия, безв.....2
Тиоцнаяаг калия *(20%* -й раствор), мл. 50
Вода, л, до.....1
pH = 6,2-6,6

Стабилизирующий раствор, г

Натрий углекислый.....2,6
Уксусная кислота лед., мл.....12,5
Лимонная кислота кристалл.....7
или винная кислота.....8
Вода, л, до.....1
pH = 3,6±0,1

Данную рецептуру с успехом применяли для обработки цветных фотобумаг не только в ротационных проявочных машинах, но и в ванночках и других проявочных приборах.

Для химико-фотографической обработки цветных обращаемых *фотобумаг применяют* процесс Kodak R-3. Альтернативная рецептура растворов и схема обработки цветных обращаемых *фотобумаг* различных фирм, предложенная Э. Геретом, приведена в табл. 14.2 и на рис. 14.2.

Таблица 14.2

Альтернативный режим обработки современных цветных обращаемых фотобумаг по процессу Kodak R-3

Стадия обработки	Продолжительность, мин-с, при температуре раствора		
	30°С	34°С	38°С
Предварительное размачивание в воде	1-	-50	-40
Черно-белое проявление	3-	2-05	1-30
Промывание (температура 25–32 или 34–40°С)	3-	2-45	2-30
Второе экспонирование (засветка)	Не менее 10 с лампой 100 Вт с расстояния 40 см		
Цветное проявление	3-30	3-15	3-
Промывание (температура 25–32 или 34–40°С)	1-	-50	-40
Отбеливающе-фиксирующая ванна	3-30	3-15	3-
Окончательное промывание (температура 25–32 или 34–40°С)	3-30	3-15	3-

Альтернативная рецептура для обработки цветных обращаемых фотобумаг по процессу Kodak R-3

Черно-белый проявляющий раствор, г

Фенидон 0,5
Сульфит натрия, безв. 40
Гидрохинон 6
Натрий углекислый 40
Калий бромистый 1,4
Тиоцианат натрия (20%-й раствор), мл 7
Калий йодистый (1%-й раствор), мл 6
Гидроксид натрия (40%-й раствор), мл . 0,5–2
Вода, л, до 1
pH = 10,1–10,2

Цветной проявляющий раствор, г

Бензиловый спирт (50%-й раствор), мл 40
Гидроксиламинсульфат 3
Сульфит натрия, безв. 2,5
Натрий углекислый 30
Калий бромистый 1
6-Нитробензимидазол (0,2%-й раствор), мл 10
Гидроксид натрия (40%-й раствор), мл 2,3–3,5
Проявляющее вещество CD-4 4
Вода, л, до 1
pH = 10,1–10,2

Отбеливающе-фиксирующий раствор, г

Раствор А

EDTA (или трилон Б) 6
EDTA NH_4Fe 60
или Fe(III) EDTA 40
Калий йодистый 2
Аммиак (33%-й раствор), мл 12–14
Вода, мл, до 500

Раствор Б

Тиосульфат натрия 200
Калий метабисульфит 5
Вода, мл, до 500
pH = 7–7,2

Рис. 14.2
Схема обработки цветной обращаемой фотобумаги по процессу Kodak R-3:
1 — предварительное размачивание; *2* — черно-белое проявление; *3, 6, 8* — промывание; *4* — засветка; *5* — цветное проявление; *7* — отбеливающе-фиксирующая ванна

Растворы А и Б после полного растворения химикатов смешивают при постоянном перемешивании.

При сенситометрических испытаниях цветных фотобумаг фотографические характеристики определяют согласно ГОСТ 26661–85. По каждой из характеристических кривых зональных эмульсионных слоев находят значения частичных светочувствительностей, двух градиентов.

Светочувствительность определяют по формуле:

$$S = \frac{100}{H_{кр}}$$

где

$H_{кр}$ — экспозиция, соответствующая оптической плотности, которая на $D_{кр} = 1$ Б превышает минимальную.

Для вычисления двух средних градиентов на характеристической кривой находят точку A, соответствующую значению плотности $D_A = D_{min} + 0{,}2$, точки B и C, отвечающие значениям плотностей $D_B = D_{min} + 0{,}6$; $D_C = D_{min} + 1{,}7$.

Средние градиенты $\bar{g}_1$ и $\bar{g}_2$ для каждого зонального слоя определяют по формулам

$$\bar{g}_1 = \frac{0{,}4}{\lg H_A - \lg H_B}; \quad \bar{g}_2 = \frac{1{,}1}{\lg H_C - \lg H_D};$$

где

H_A, H_B, H_C — экспозиции, соответствующие оптическим плотностям на характеристической кривой, превышающим значение D_{min} соответственно на 0,2, 0,6 и 1,7 Б.

По трем частичным характеристическим кривым находят значения сенситометрических характеристик: общей светочувствительности S, общих средних градиентов $\bar{g}_1$ и $\bar{g}_2$, баланса средних градиентов $Б_{\bar{g}_1}, Б_{\bar{g}_2}$ и баланса светочувствительности.

За общую светочувствительность принимают значение наименьшей из частичных светочувствительностей, а за общие средние градиенты $\bar{g}_1$ и $\bar{g}_2$ — значение частичного градиента зеленочувствительного слоя.

Баланс светочувствительности $Б_S$ равен отношению наибольшей частичной светочувствительности к наименьшей:

$$Б_S = S_{наиб}/S_{наим}.$$

Балансы средних градиентов $Б_{\bar{g}_1}$ *и* $Б_{\bar{g}_2}$ находят как разность наибольшего и наименьшего значения частичных градиентов:

$$Б_{\bar{g}_1} = g_{наиб1} - g_{наим1};$$
$$Б_{\bar{g}_2} = g_{наиб2} - g_{наим2}.$$

Оптическую плотность нулевого фона D_{00} и *минимальную плотность* D_{min} определяют на неэкспонированном участке цветной фотобумаги, подвергнутой полному циклу химико-фотографической обработки, в первом случае без цветного проявляющего вещества в цветном проявителе, во втором — в его присутствии.

Оптическую плотность вуали на цветной фотобумаге вычисляют по формуле

$$D_0 = D_{min} - D_{00}.$$

14.2. Техника цветной фотопечати. Способы коррекции избыточного цветового тона на фотоотпечатке. Фотоувеличители и принтеры

С цветного негатива ведут печать на цветную фотобумагу, после соответствующей химико-фотографической обработки которой получают цветной позитив (рис. 14.3 на вклейке). При печати цветных фотоотпечатков, как и в черно-белой фотографии, сначала получают пробы и определяют оптимальное время экспонирования фотобумаги. Для этого правильно экспонированный цветной негатив помещают в рамку фотоувеличителя и при желаемом масштабе увеличения ведут печать без корректирующих светофильтров, изменяя только время экспонирования.

На обратной стороне пробы или фотоотпечатка записывают время экспонирования и комбинацию корректирующих светофильтров, с помощью которых осуществлялась коррекция избыточного тона.

При проявлении фотоотпечатков необходимо строго соблюдать рекомендованную температуру обрабатывающих растворов, используя для этих целей термостат. Ритм движения пробных полосок фотобумаги и фотоотпечатка в цветном проявителе должен быть одинаковым, что обеспечивает интенсивное и равномерное их проявление.

Следует иметь в виду, что для промывания после цветное го проявления требуется отдельная ванна, в ней нельзя прбмывать одновременно пробы или фотоотпечатки после стопванны и отбеливающе-фиксирующего раствора, так как это может вызвать окрашивание фотоотпечатка в голубой цвет.

После стоп-ванны и короткого промывания в проточной воде пробы переносят в отбеливающе-фиксирующий раствор, где происходит окисление металлического серебра и перевод его в соединения, легкорастворимые в тиосульфате натрия.

В конце процесса химико-фотографической обработки применяют стабилизирующую ванну, которая положительно сказывается на чистоте белых участков изображения и делает его более устойчивым к действию света в течение длительного времени. После стабилизирующей ванны цветные фотоотпечатки промывать не рекомендуется.

Фотоотпечаток или пробу обязательно глянцуют[1] на сушильном аппарате. Так как в процессе сушки фотоотпечатка происходит изменение его цветового тона, только после глянцевания приступают к окончательной коррекции цвета.

Как правило, на пробе обнаруживается избыточный цветовой тон. Правильная передача цвета на фотоотпечатке зависит от многих факторов:

спектрального состава света при съемке, его цветовой температуры;

условий экспонирования (недодержка или передержка негатива);

спектрального состава света в копировальном устройстве;

химико-фотографической обработки (температура растворов, продолжительность обработки, интенсивность движения пробы в растворе, степень истощения проявителя);

гарантийного срока хранения цветной фотобумаги (неодинаковое изменение светочувствительности зональных эмульсионных слоев в процессе хранения).

Несоблюдение одного из перечисленных факторов приводит к значительному нарушению баланса по цвету из-за

Кроме фотобумаг с полиэтиленовым покрытием.

того, что один или два из трех слоев фотобумаги образуют больше красителя.

При цветовой коррекции в процессе фотопечати необходимо руководствоваться следующими правилами:

преобладающий тон на фотоотпечатке устраняется светофильтром[1] того же цвета, что требуется устранить;

избыточные цветовые оттенки, цвет которых не совпадает с цветом корректирующих светофильтров, устраняются использованием комбинации двух светофильтров;

совместное применение корректирующих светофильтров всех трех цветов нецелесообразно, так как это приводит лишь к увеличению выдержки при печати;

чем сильнее нарушение цветового баланса на отпечатке, тем более плотным должен быть корректирующий светофильтр;

применение корректирующих светофильтров при печати требует соответствующего увеличения выдержки в зависимости от цветной плотности светофильтра.

Таким образом, для устранения, например, пурпурного тона на отпечатке необходимо на пути копировального света поставить пурпурный светофильтр. При желтом преобладающем тоне применяют желтый светофильтр, а при красном — комбинацию пурпурного и желтого корректирующих светофильтров (табл. 14.3).

Таблица 14.3

Коррекция избыточного цветового тона на фотоотпечатке

Преобладающий цветовой тон изображения на фотоотпечатке	Цвет корректирующего светофильтра
Желтый	Желтый
Пурпурный	Пурпурный
Голубой	Голубой
Синий	Пурпурный + Голубой
Зеленый	Желтый + Голубой
Красный	Желтый + Пурпурный

Набор корректирующих светофильтров для цветной печати содержит 11 желтых, 11 пурпурных и 11 голубых фильтров.

При записи различных комбинаций корректирующих светофильтров их цвета упоминают в следующей последовательности: желтый, пурпурный, голубой, причем светофильтр, не использованный при печати, отмечается двумя нулями или чертой. Например, комбинация желтого (плотностью 20%) и пурпурного (40%) светофильтров записывается так: 20 40 00 или 20 40 -, а пурпурного (10%) и голубого (20%) — следующим образом: 00 10 20 или - 10 20.

Если при печати корректирующие светофильтры имеют большую плотность, чем необходимо, то на пробном отпечатке *появляется* избыточный цветовой тон, дополнительный по цвету первоначальному.

В этом случае нужно уменьшить плотность корректирующих светофильтров.

Основой для расчета выдержки при печати со светофильтрами является величина исходной выдержки (при печати без корректирующих светофильтров), которая обеспечивает нормальную плотность фотоотпечатка. Расчет увеличения выдержки ведется по сложным процентам исходя из того, что повышение плотности желтого светофильтра на каждые 50% требует увеличения выдержки на 10%. Установка желтого светофильтра плотностью до 20% не требует увеличения выдержки, а плотностью 30-40% требует увеличения выдержки на 5%. При увеличении плотности пурпурного и *голубого светофильтров* на 10% требуется увеличение выдержки по сравнению с исходной на 10%. Каждые два стекла, между которыми расположен светофильтр, также требуют увеличения выдержки на 10%.

На практике расчет выдержки по сложным процентам ведут очень редко, обычно используют специальные таблицы, по которым в зависимости от числа корректирующих светофильтров, их цвета и плотности можно определить фактор увеличения выдержки (р при фотопечати. В качестве примера приведем очень удобные таблицы, предложенные фирмой «Агфа-Геверт» (рис. 14.4).

Корректирующие светофильтры, обеспечивающие получение с идеального цветного негатива на данной фотобумаге изображения с хорошей цветопередачей, называются *балансными,* а их значения (в процентах плотности жел-

того, пурпурного и голубого светофильтров) обычно указываются на упаковке цветной фотобумаги.

При проведении негативно-позитивного цветофотографического процесса для определения значений корректирующих светофильтров при переходе на новую партию цветной фотобумаги необходимо от значений корректирующих светофильтров на старой фотобумаге вычесть балансные светофильтры старой фотобумаги и прибавить балансные светофильтры новой фотобумаги.

При печати с цветного диапозитива на цветную обращаемую фотобумагу коррекция избыточного цветового тона на фотоотпечатке осуществляется увеличением плотности одного корректирующего светофильтра или комбинацией двух светофильтров (табл. 14.4).

Желтый фильтр: Плотность	Число фильтров	Фактор ф	Пурпурный фильтр: 10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
			← 1 →					← 2 →					← 2 →					← 3 →				2
			1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7	1,8	1,9	2,1	2,0	2,3	2,5	2,6	2,8	3,0	3,5	3,7	3,9	4,1	4,0
10		1,1	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	2,0	2,1	2,2	2,3	2,3	2,6	2,8	3,0	3,2	3,3	3,9	4,2	4,4	4,7	4,5
20		1,2	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	2,0	2,2	2,2	2,4	2,3	2,7	2,9	3,0	3,2	3,4	4,0	4,3	4,5	4,8	4,6
30	1	1,2	1,4	1,5	1,5	1,7	1,7	2,0	2,2	2,3	2,4	2,4	2,8	2,9	3,1	3,3	3,5	4,1	4,3	4,8	4,9	4,7
40		1,2	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,1	2,2	2,3	2,5	2,4	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	4,0	4,5	4,7	5,0	4,8
50		1,2	1,5	1,5	1,6	1,7	1,8	2,1	2,3	2,4	2,6	2,5	2,9	3,1	3,3	3,5	3,7	4,3	4,6	4,8	5,1	5,0
60		1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1	2,4	2,6	2,7	2,9	2,8	3,3	3,5	3,7	3,9	4,2	4,9	5,2	5,4	5,8	5,6
70		1,4	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,5	2,6	2,8	2,9	2,9	3,3	3,5	3,7	4,0	4,2	5,0	5,3	5,6	5,9	5,7
80	2	1,5	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,5	2,7	2,8	3,0	2,9	3,4	3,6	3,8	4,1	4,3	5,1	5,4	5,7	6,0	5,8
90		1,6	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,6	2,8	2,9	3,1	3,0	3,5	3,7	3,9	4,2	4,4	5,2	5,5	5,8	6,2	6,0
100		1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1	2,4	2,6	2,7	2,9	2,8	3,3	3,5	3,7	3,9	4,2	4,9	5,2	5,4	5,8	5,6
110		1,6	1,8	2,0	2,1	2,2	2,3	2,7	2,9	3,1	3,3	3,2	3,7	3,9	4,1	4,4	4,7	5,5	5,8	6,1	6,5	6,3
120		1,6	1,9	2,0	2,1	2,3	2,4	2,8	3,0	3,1	3,4	3,2	3,8	4,0	4,3	4,5	4,8	5,6	6,0	6,3	6,7	6,5
130	2	1,7	1,9	2,0	2,2	2,3	2,4	2,9	3,0	3,2	3,4	3,3	3,9	4,1	4,3	4,6	4,9	5,7	6,1	6,4	6,8	6,6
140		1,7	2,0	2,1	2,2	2,4	2,5	2,9	3,1	3,3	3,5	3,4	4,0	4,2	4,4	4,7	5,0	5,8	6,2	6,6	7,0	6,8
150		1,7	2,0	2,2	2,3	2,4	2,6	3,0	3,2	3,4	3,6	3,5	4,1	4,3	4,5	4,9	5,2	6,0	6,4	6,8	7,2	7,0
160		2,0	2,3	2,4	2,6	2,7	2,9	3,4	3,6	3,8	4,1	4,0	4,6	4,9	5,1	5,5	5,8	6,8	7,2	7,6	8,1	7,8
170		2,0	2,3	2,5	2,6	2,8	3,0	3,5	3,7	3,9	4,1	4,0	4,7	5,0	5,2	5,6	5,9	6,9	7,4	7,8	8,3	8,0
180	3	2,0	2,4	2,5	2,7	2,9	3,0	3,5	3,8	4,0	4,2	4,1	4,8	5,1	5,4	5,7	6,0	7,1	7,5	7,9	8,4	8,2
190		2,1	2,5	2,6	2,8	2,9	3,1	3,6	3,9	4,1	4,4	4,2	4,9	5,2	5,5	5,9	6,2	7,2	7,7	8,2	8,7	8,4
200	1	2,0	2,3	2,4	2,6	2,7	2,9	3,4	3,6	3,8	4,1	3,9	4,6	4,9	5,1	5,5	5,8	6,8	7,2	7,6	8,1	7,8

Рис. 14.4(а)
Изменение фактора увеличения выдержки ф при фотопечати для комбинаций желто-пурпурных фолиевых корректирующих светофильтров:

Таблица 14.4

Коррекция избыточного цветового тона при печати на цветную обращаемую фотобумагу

Преобладающий цветовой тон изображения на фотоотпечатке	Цвет корректирующего светофильтра
Желтый	Пурпурный + Голубой
Пурпурный	Желтый + Голубой
Голубой	Желтый + Пурпурный
Синий	Желтый
Зеленый	Пурпурный
Красный	Голубой

ГОЛУБОЙ ФИЛЬТР

ЖЕЛТЫЙ ФИЛЬТР: Плотность	Число фильтров	Фактор φ	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
			← 1 →					← 2 →					← 2 →					← 3 →				2
			1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7	1,8	1,9	2,1	2,0	2,3	2,5	2,6	2,8	3,0	3,5	3,7	3,9	4,1	4,0
10		1,1	1,3	1,5	1,6	1,7	1,9	2,2	2,4	2,6	2,8	2,8	3,4	3,7	4,0	4,3	4,7	5,5	6,0	6,5	7,1	7,1
20		1,2	1,4	1,5	1,6	1,8	1,9	2,3	2,5	2,7	2,9	2,9	3,4	3,9	4,0	4,4	4,8	5,7	6,2	6,7	7,2	7,2
30	1	1,2	1,4	1,5	1,7	1,8	2,0	2,3	2,5	2,7	3,0	3,0	3,5	3,8	4,1	4,5	4,9	5,8	6,3	6,8	7,4	7,4
40		1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,4	2,6	2,8	3,0	3,0	3,6	3,9	4,2	4,6	5,0	5,9	6,5	7,0	7,6	7,6
50		1,2	1,6	1,6	1,7	1,9	2,0	2,4	2,7	2,9	3,1	3,1	3,7	4,0	4,3	4,7	5,1	6,1	6,6	7,1	7,7	7,7
60		1,4	1,7	1,8	2,0	2,1	2,3	2,7	3,0	3,2	3,5	3,5	4,2	4,6	4,9	5,3	5,8	6,9	7,5	8,1	8,7	8,7
70		1,4	1,7	1,9	2,0	2,2	2,4	2,8	3,1	3,3	3,6	3,6	4,2	4,7	5,0	5,4	5,9	7,0	7,7	8,3	8,9	8,9
80	2	1,5	1,7	1,9	2,0	2,2	2,4	2,9	3,1	3,4	3,7	3,7	4,3	4,7	5,1	5,5	6,0	7,2	7,8	8,4	9,1	9,1
90		1,5	1,8	2,0	2,1	2,3	2,5	2,9	3,2	3,5	3,8	3,8	4,5	4,9	5,3	5,7	6,2	7,4	8,0	8,7	9,4	9,4
100		1,4	1,7	1,8	2,0	2,1	2,3	2,7	3,0	3,2	3,5	3,5	4,2	4,6	4,9	5,3	5,8	6,9	7,5	8,1	8,7	8,7
110		1,6	1,9	2,1	2,2	2,4	2,6	3,1	3,4	3,7	4,0	4,0	4,7	5,1	5,5	6,0	6,5	7,7	8,5	9,1	9,9	9,9
120		1,6	1,9	2,1	2,3	2,5	2,7	3,2	3,5	3,7	4,0	4,0	4,8	5,3	5,7	6,2	6,7	7,9	8,7	9,4	10,1	10,1
130	2	1,7	2,0	2,1	2,3	2,5	2,7	3,2	3,5	3,8	4,1	4,1	4,9	5,4	5,8	6,3	6,8	8,1	8,8	9,5	10,3	10,3
140		1,7	2,0	2,2	2,4	2,5	2,8	3,3	3,6	3,9	4,2	4,2	5,0	5,5	5,9	6,4	7,0	8,3	9,0	9,7	10,6	10,6
150		1,7	2,1	2,3	2,4	2,6	2,9	3,4	3,7	4,0	4,4	4,4	5,2	5,7	6,1	6,6	7,2	8,5	9,3	10,0	11,0	11,0
160		2,0	2,3	2,5	2,7	3,0	3,2	3,8	4,1	4,5	4,9	4,9	5,8	6,4	6,9	7,4	8,1	9,6	10,5	11,3	12,3	12,3
170	3	2,0	2,4	2,6	2,8	3,0	3,3	3,9	4,3	4,6	5,0	5,0	5,9	6,5	7,0	7,6	8,3	9,8	10,6	11,5	12,5	12,5
180		2,0	2,4	2,7	2,9	3,1	3,4	4,0	4,4	4,7	5,1	5,1	6,1	6,6	7,1	7,7	8,4	10,0	11,0	11,8	12,8	12,8
190		2,1	2,5	2,7	2,9	3,2	3,5	4,1	4,5	4,9	5,3	5,3	6,2	6,8	7,4	8,0	8,7	10,3	11,2	12,0	13,0	13,0
200	2	2,0	2,3	2,5	2,7	3,0	3,2	3,8	4,1	4,5	4,9	4,9	5,8	6,4	6,9	7,4	8,1	9,6	10,5	11,3	12,3	12,3

Рис. 14.4(б)
Изменение фактора увеличения выдержки φ при фотопечати для комбинаций желто-голубых фольгевых корректирующих светофильтров:

При проведении негативно-позитивного процесса главную трудность, особенно для начинающих фотолюбителей, представляет определение преобладающего цветового оттенка на фотоотпечатке. В связи с этим некоторые изготовители цветных фотоматериалов предлагают специальную сравнительную цветную таблицу, в центре которой находится правильно сбалансированное изображение (серая плотность $D = 1{,}0$), а по краям — всевозможные цветовые оттенки (искажения). Здесь же даются комбинации корректирующих светофильтров, позволяющие исключить данный преобладающий цветовой тон. На рис. 14.5 (см. *вклейку) в* качестве примера приведена сравнительная таблица разбалансирования, предлагаемая фирмой «Агфа-Геверт».

Пурпурный фильтр: Плотность	Число фильтров	Фактор φ	Голубой фильтр: 10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
			← 1 →					← 2 →					← 2 →					← 3 →				2
			1,2	1,3	1,4	1,5	1,7	2,0	2,1	2,3	2,5	2,5	3,0	3,3	3,5	3,8	4,1	4,9	5,4	5,8	6,3	6,3
10		1,2	1,4	1,5	1,6	1,8	1,9	2,3	2,5	2,7	2,9	2,9	3,5	3,8	4,1	4,5	4,8	5,7	6,3	6,8	7,3	7,3
20		1,2	1,5	1,6	1,7	1,9	2,0	2,4	2,7	2,9	3,1	3,1	3,7	4,0	4,3	4,7	5,1	6,1	6,6	7,2	7,8	7,8
30	1	1,3	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2	2,6	2,8	3,0	3,3	3,3	3,9	4,3	4,6	5,0	5,4	6,4	7,0	7,6	8,2	8,2
40		1,4	1,7	1,8	1,9	2,1	2,3	2,7	3,0	3,2	3,5	3,5	4,2	4,6	4,9	5,3	5,8	6,9	7,5	8,1	8,8	8,8
50		1,5	1,8	1,9	2,1	2,3	2,4	2,9	3,2	3,4	3,7	3,7	4,4	4,8	5,2	5,5	6,1	7,3	7,9	8,5	9,3	9,3
60		1,7	2,1	2,3	2,4	2,6	2,9	3,4	3,7	4,0	4,3	4,3	5,1	5,6	6,1	6,6	7,1	8,5	9,3	10,0	11,0	11,0
70		1,8	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,6	3,9	4,3	4,6	4,6	5,5	6,0	6,4	7,0	7,5	9,0	9,9	10,5	11,5	11,5
80	2	1,9	2,3	2,5	2,7	3,0	3,2	3,8	4,2	4,5	4,9	4,9	5,8	6,3	6,8	7,4	8,0	9,5	10,5	11,5	12,0	12,0
90		2,1	2,5	2,7	2,9	3,1	3,4	4,1	4,4	4,8	5,2	5,2	6,1	6,7	7,2	7,9	8,5	10,0	11,0	12,0	13,0	13,0
100		2,4	2,8	2,8	3,0	3,3	3,9	4,3	4,6	5,0	5,0	5,8	6,5	7,0	7,5	8,3	9,0	9,8	10,5	11,5	12,5	13,5
110		2,3	2,8	3,0	3,3	3,6	3,9	4,6	5,0	5,4	5,9	5,9	7,0	7,6	8,2	8,9	9,7	11,5	12,5	13,5	14,5	14,5
120		2,5	3,0	3,2	3,5	3,8	4,1	4,9	5,3	5,7	6,2	6,2	7,4	8,1	8,7	9,4	10,0	12,0	13,5	14,5	16,0	16,0
130	2	2,6	3,1	3,4	3,7	4,0	4,3	5,1	5,6	6,1	6,5	6,5	7,8	8,5	9,2	10,0	11,0	13,0	14,0	15,0	17,0	17,0
140		2,8	3,3	3,6	3,9	4,3	4,6	5,5	6,0	6,5	7,0	7,0	8,3	9,1	9,8	10,5	11,5	13,5	15,0	16,0	18,0	18,0
150		3,0	3,5	3,9	4,1	4,5	4,9	5,8	6,3	6,8	7,4	7,4	8,8	9,6	10,5	11,0	12,0	14,5	16,0	17,0	19,0	19,0
160		3,5	4,1	4,5	4,8	5,3	5,7	6,8	7,4	8,0	8,7	8,7	10,5	11,0	12,0	13,0	14,5	17,0	19,0	20,0	22,0	22,0
170		3,7	4,4	4,8	5,2	5,6	6,1	7,2	7,9	8,5	9,2	9,2	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	18,0	20,0	21,0	23,0	23,0
180	3	3,9	4,6	5,0	5,4	5,9	6,4	7,5	8,3	9,0	9,7	9,7	11,5	12,5	13,5	15,0	16,0	19,0	21,0	22,0	24,0	24,0
190		4,1	4,9	5,4	5,8	6,3	6,8	8,1	8,9	9,6	10,5	10,5	12,5	13,5	14,5	16,0	17,0	20,0	22,0	24,0	26,0	26,0
200	2	4,0	4,7	5,2	5,6	6,1	6,6	7,8	8,6	9,3	10,0	10,0	12,0	13,0	14,0	15,0	17,0	20,0	21,0	23,0	25,0	25,0

Рис. 14.4(в)
Изменение фактора увеличения выдержки φ при фотопечати для комбинаций пурпурно-голубых фольгевых корректирующих светофильтров:

Самый простой прибор для получения увеличенного цветного изображения на фотобумаге — обычный увеличитель, имеющий специальную выдвижную рамку для корректирующих светофильтров, расположенную между конденсором и источником света — лампой. Часто фотолюбители применяют и цветосмесители — системы субтрактивных светофильтров (желтого, пурпурного и голубого), вмонтированные в корпус объектива и перемещаемые внутри объектива с помощью ручек. Одна ручка управляет перемещением от нулевой отметки желтого и пурпурного светофильтров; другая — желтого и голубого. Последнее время предпочтение отдается фотоувеличителям с цветоголовками; коррекция избыточного цветового тона в них осуществляется с помощью субтрактивных светофильтров, управляют ими с помощью трех ручек, расположенных на передней панели фотоувеличителя.

В крупных фотолабораториях с большим объемом работ применяют высокопроизводительные печатающие устройства (16 000-35 *000* цветных фотоотпечатков в час), которые называют *принтерами* (рис. 14.6 на вклейке); работают они как на аддитивном, так и на субтрактивном принципе коррекции преобладающего цветового тона на цветном фотоотпечатке. Печать с цветного негатива ведется в автоматическом режиме на рулонную цветную фотобумагу, химико-фотографическую обработку которой проводят в специальных проявочных машинах (см. Приложение. Вопрос 98). Ежедневный контроль качества химико-фотографической обработки цветных фотобумаг ведущие фотографические фирмы осуществляют с помощью специальных экспонированных контрольных тестов, поставляемых большими партиями (30 тестов во влагостойкой упаковке) изготовителем цветных фотобумаг.

На контрольном тесте (рис. 14.7 на вклейке) имеется шесть цветных полей (желтое, пурпурное и голубое) низкой и высокой плотности, которые измеряют на денситометре за синим, зеленым и красным светофильтрами. Кроме того, на тесте имеются черное, измеряемое за красным светофильтром, и белое, измеряемое за синим, зеленым и красным светофильтрами, *поля,* а также серое поле, которое используется для визуальной оценки.

После химико-фотографической обработки контрольного теста измеряют плотности указанных полей на цветном фотоотпечатке и оценивают величину отклонений от эталонных плотностей применяемого теста (для этого находят разность значений эталонных плотностей и плотностей, полученных после обработки на контрольном тесте). Величина отклонений дает возможность сравнить используемый в проявочной машине процесс обработки цветной фотобумаги со стандартным, обеспечивающим высокое качество изображения. Если величина отклонений находится в допустимых пределах (табл. 14.5), то процесс химико-фотографической обработки соответствует стандартам. Если же отклонение превышает допустимое, то технолог должен определить причину, которая вызвала уменьшение или увеличение плотности контрольных полей, и внести соответствующие коррективы.

Внедрение в середине 80-х гг. фирмой «Кодак» штрихового кодирования (DX-кода) на фотокассете, подобного тому, которое имеется на упаковке многих товаров, позволило с помощью электронной записи данных существенно автоматизировать фотографические процессы в цветной фотографии; получить информацию об интервале экспозиций и о количестве оставшейся фотопленки. DX-код, кроме того, позволяет проводить сортировку цветных фотопленок по процессу проявления, по уровню светочувствительности, а также по фирме-изготовителю фотопленки. Информация считывается с помощью лабораторного компьютера и

Таблица 14.5

Допустимые отклонения параметров контрольного теста по сравнению с эталонным

Параметр контроля теста	Допустимые отклонения
Минимальная цветная плотность	± 0,1
Разность высоких и низких плотностей	± 0,1
Плотность белого поля	± 0,02
Разность плотностей черного и голубого высокой плотности полей, измеренных за красным светофильтром	± 0,1

позволяет управлять процессом проявления цветных фотопленок, информируя, сколько метров фотопленки прошло через обрабатывающие растворы в проявочной машине и когда следует пополнить цветной проявитель свежим раствором. После химико-фотографической обработки цветной негативной фотопленки у края перфорации (рис. 14.8) виден штриховой код управления, считываемый компьютером-принтером, который оснащен программами экспонирования и цветовой коррекции. Компьютер-принтер считывает сначала DX-код у края негатива и выбирает соответственно этой информации программу цветовой коррекции. Таким образом с помощью изменения экспозиции и светофильтров можно провести коррекцию цветных негативов. Применение фотолабораториями данного новшества, которое фирма «Кодак» презентовала всем изготовителям цветных фотоматериалов и фотокамер, обеспечивает высокое качество изображения и приносит истинное удовлетворение фотолюбителям.

При высокотемпературной обработке цветных фотоматериалов примерно 32% затрат составляют расходы на промывную воду и ее подогрев, в то время как 40% от общей стоимости обработки составляют расходы на химикаты. Эти обстоятельства побудили ряд фирм разработать беспромывочные методы химико-фотографической обработки цвет-

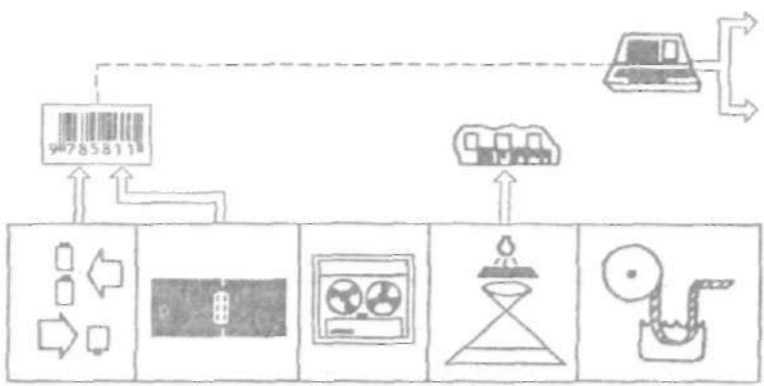


Рис. 14.8
Схема управления технологией изготовления цветных фотоотпечатков с помощью DX-кода в фотолаборатории

ных негативных фотоматериалов по процессу Кодак С-41 и цветных фотобумаг. Так, фирма «Кодак» предложила новый процесс RA-4, который предусматривает при обработке цвет-Hofi фотобумаги на заключительной стадии использовать вместо трех баков промывания проточной водой раствор суперстабилизатора, который подают в баки *по* принципу противотока. За счет уноса фотобумагой отбеливающе-фиксирующий раствор попадает в раствор суперстабилизатора и его концентрация в баках при этом распределяется следующим образом: в первом баке суперстабилизатора она равна 20%, во втором — 4% и в последнем — 0,8%.

Исследования показали, что стабильность цветного изображения в случае беспромывочного способа не уступает сохраняемости изображения, полученного при промывании водой после отбеливающе-фиксирующего раствора.

Применение на практике беспромывочного метода обработки обусловлено некоторыми особенностями, которыми обладает суперстабилизатор. В растворе суперстабилизатора происходит *связывание ионов* железа, в результате чего блокируется и обесцвечивается Fe(III) EDTA, что и предотвращает возникновение желтой вуали в процессе хранения цветного отпечатка. Для повышения стабильности цветного изображения при хранении в эмульсионный слой вводят специальное вещество, которое в процессе сушки фотоотпечатка разлагается и автоматически снижает величину pH слоя до значений, при которых обеспечивается наилучшая стабильность красителей в фотографическом слое фотобумаги. Кроме того, суперстабилизатор содержит неорганические кислоты и специальные вещества, которые препятствуют образованию грибков на поверхности фотоотпечатка в процессе его длительного хранения.

Новый беспромывочный метод обработки цветных фотоматериалов нашел уже широкое применение в лабораториях ведущих фотографических фирм, что и привело к экономии воды и уменьшению на 97% сброса вредных веществ в сточные воды (процессы С-41 и RA-4).

Совсем недавно ведущие фотографические фирмы создали цветные фотобумаги по новой эмульсионной технологии, которая предусматривает изготовление всех трех зональных эмульсионных слоев из хлористого серебра. Разработаны

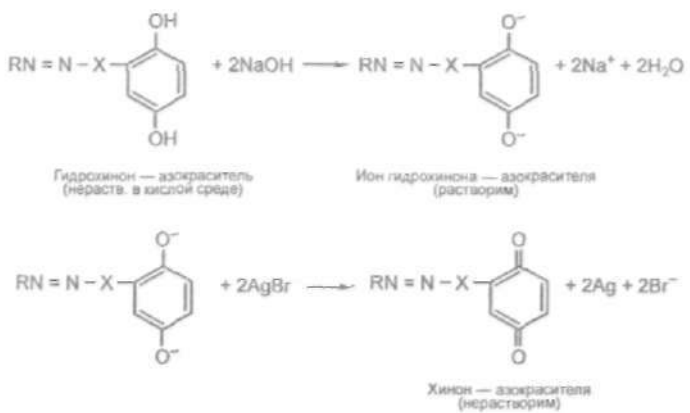
также и новые обрабатывающие составы для химико-фотографической обработки, позволяющие при 37,8°С завершать цветное проявление за 45 с (процесс RA-4) вместо 210 с при использовании EP-2. Продолжительность всего процесса химико-фотографической обработки цветной фотобумаги при этом завершится за 90 с. Скорость цветного проявления возрастает не только за счет увеличения температуры цветного проявителя и предварительного размачивания эмульсионного слоя, применения активного проявляющего вещества CD-4 и активаторов проявления, но и изменения разности потенциалов АЕ = $E^{\wedge}$ - E_{Red}. Дело в том, что при использовании трех зональных хлоросеребряных эмульсионных слоев новой фотобумаги потенциал $E^{\wedge}$ сдвигается в положительную область, так как концентрация ионов серебра в растворе будет больше, что и обусловливает сокращение процесса цветного проявления.

14.3. Процесс с диффузионным переносом красителей. Растровые методы цветной фотографии

В основу цветного фотографического процесса с диффузионным переносом красителей положен субтрактивный метод цветной фотографии. Опираясь на исследования в области диффузии солей серебра, фирма «Полароид» в 1963 г. реализовала новый способ *моментального получения цветного позитивного изображения (процесс Polacolor)*. В нем были использованы вещества нового класса — *проявляющие красители* — сложные органические соединения, окрашенные в желтый, пурпурный, голубой цвета и имеющие в своей структуре группу, способную не только восстанавливать галогенид серебра, но и при определенных условиях препятствовать диффузии проявляющего красителя из одного слоя в другой.

Фотокомплект Polacolor, предназначенный для моментального получения цветного позитивного изображения, состоит из рулонов негативного и позитивного материалов и капсулы с вязким щелочным обрабатывающим составом, которая закреплена на поверхности приемного слоя. После экспонирования негативный светочувствительный галоген-

серебряный и позитивный несветочувствительный (приемный) слои совмещаются друг с другом при протягивании через два ролика в специальной камере. Капсула с вязким обрабатывающим раствором при этом разрушается, и содержащийся в ней состав равномерно распределяется тонким слоем (~ 8 мкм) между негативным и приемными слоями. Щелочь, проникая в негативный слой, обеспечивает диффузию проявляющих красителей в расположенный над ними соответствующий эмульсионный слой и способствует восстановлению экспонированного галогенида серебра. При этом в этих участках проявляющие красители окисляются, становятся нерастворимыми и полностью теряют способность к диффузии в позитивный (приемный) слой. Проявляющие красители, не участвующие в процессе восстановления галогенида серебра, из участков негативного материала беспрепятственно диффундируют в приемный слой, образуя там цветное позитивное изображение.



Негативный материал первых фотокомплектов Polacolor фирмы «Полароид» представляет собой черную основу, на которую наносятся следующие слои:

с голубым проявляющим красителем;

изопанхроматический галогенсеребряный эмульсионный;

промежуточный полимерный;

с пурпурным проявляющим красителем;

ортохроматический галогенсеребряный эмульсионный;

с желтым проявляющим красителем;

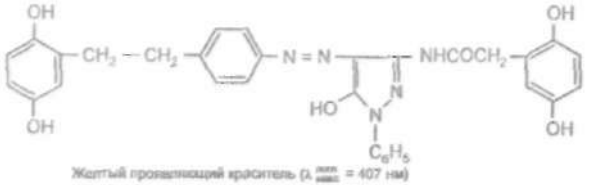
несенсибилизированный галогенсеребряный эмульсионный;

лаковый защитный.

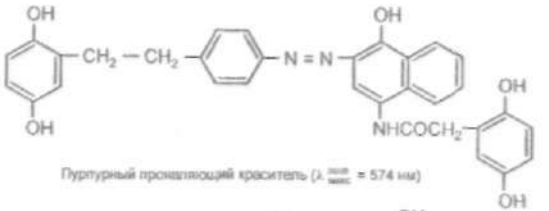
Позитивный слой фотокомплекта Polacolor состоит из трех нанесенных на плотную белую бумажную подложку слоев. Нижний полимерный слой содержит органическую кислоту; далее расположен промежуточный слой, препятствующий диффузии кислоты в начале процесса в верхний полимерный приемный слой, в котором адсорбируются проявляющие красители, диффундирующие из негативного материала.

Вязкий обрабатывающий состав кроме едкой щелочи (гидроксида натрия или калия) содержит вспомогательные проявляющие вещества (фенидон, метол, амидол); антивуаленты (бензотриазол, 5- и 6-нитробензимидазол); органические растворители, смешивающиеся с водой (метанол, ацетон); вещества, облегчающие диффузию красителей в приемный слой (тиомочевина, тиоцианат натрия); вещества, повышающие растворимость проявляющих красителей (бромэтилат пиридина, фосфониевые соединения). В качестве вещества, обеспечивающего вязкость раствора, чаще всего используют натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы.

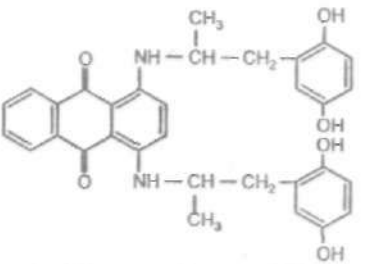
Проявляющие красители — это желтый, пурпурный и голубой красители, содержащие остатки гидрохинона, способного восстанавливать экспонированный галогенид серебра. Проявляющая группа и краситель связаны инертной цепью, но действие восстановителя при этом не затрудняется цветным веществом. Продукты окисления проявляющих красителей, образующиеся при восстановлении галогенида серебра, оказывают дубящее действие на желатин негативного материала и тем самым существенно тормозят диффузию красителей в приемный слой.



Желтый проявляющий краситель ($\lambda_{макс}^{этил.ацет.}$ = 407 нм)



Пурпурный проявляющий краситель ($\lambda_{макс}$ = 574 нм)



Голубой проявляющий краситель ($\lambda_{макс}$ = 642 нм)

При высоком значении pH, повышенной влажности и температуре проявляющие красители в приемном слое могут разрушиться, что в итоге приведет к ухудшению качества изображения. Для понижения значения pH слоя до необходимого применяют летучие органические щелочи или в приемный слой вводят кислоту, которая нейтрализует избыток щелочи. Поэтому после полного восстановления экспонированного галогенида серебра в негативе промежуточный (позитивный) слой гидролизуется, и избыток щелочи нейтрализуется кислотой нижнего полимерного слоя с резким понижением значения pH среды.

Благодаря своему строению негативный материал фотокомплекта Polacolor обеспечивает правильное цветоделение при съемке цветных объектов. Синие лучи полностью поглощаются желтым слоем желтого проявляющего красителя и не экспонируют ортохроматический и изопанхроматический слои, чувствительные к сине-фиолетовой части видимого спектра. Зеленые лучи воздействуют только на ортохроматический слой. Таким образом, синяя информация объекта регистрируется в верхнем несенсибилизированном, зеленая — в ортохроматическом, а красная — в изопанхроматическом слое.

Образование цветного позитивного изображения в позитивном (приемном) слое происходит следующим образом.

Если негативный материал экспонируется белым светом, то в приемном слое не образуется цветное изображение, так как при восстановлении галогенида серебра в несенсибилизированном, ортохроматическом и изопанхроматическом слоях соответственно желтый, пурпурный и голубой проявляющие красители полностью теряют способность к диффузии и остаются в негативном материале.

При съемке синего объекта желтый проявляющий краситель восстанавливает экспонированный галогенид серебра в несенсибилизированном эмульсионном слое и, переходя в окисленную форму, теряет *способность* к диффузии в приемный слой; за счет дубящего действия хинона на желатин он остается в тех участках слоя, где образовалось металлическое серебро. Пурпурный и голубой проявляющие красители по причине, уже рассмотренной нами, беспрепятственно диффундируют в приемный слой и образуют там позитивное изображение синего цвета. На участках негативного материала, экспонированных красным *светом*, расходуется голубой проявляющий краситель, и за счет диффузии желтого и пурпурного неокисленных проявляющих красителей в приемном слое образуется позитивное изображение красного цвета.

Для того чтобы цветное изображение в приемном слое имело хорошую насыщенность и высокий контраст, восстановление экспонированного галогенида серебра в негативном материале должно происходить довольно быстро и достаточно полно, а диффузия в приемный слой неокисленных проявляющих красителей при этом не должна быть преждевременной.

Быстрое восстановление галогенида серебра достигается за счет введения в обрабатывающий состав дополнительных проявляющих веществ, которые значительно сокращают индукционный период проявления и тем самым обеспечивают быстрое и полное проявление экспонированных участков слоя до начала переноса в приемный слой проявляющих красителей, не участвующих в процессе восстановления.

Замедлить диффузию проявляющих красителей, восстанавливающих экспонированные участки слоя, можно не только за счет образования труднорастворимых продуктов их окисления, но и за счет понижения растворимости

щелочи в тех участках негативного материала, где протекает восстановление.

Первые фотокомплекты Polacolor были катушечными и обладали светочувствительностью 75 ASA. При цветовой температуре 6250 К они позволяли за 60 с получить цветное позитивное изображение удивительного качества. Фирма «Полароид» непрерывно совершенствовала свои фотокомплекты и на смену катушечным выпустила фотокомплекты в кассете «фильмпак» (разъемный, а затем и неразъемный вариант).

Успехи в области химии, оптики, электроники и механики позволили фирме «Полароид» в 1972 г. разработать *«абсолютно одноступенный» фотографический процесс получения цветного изображения — Polaroid SX-70.* Характерная его особенность состоит в том, что возникновение цветного позитивного изображения происходит вне камеры. После экспонирования материал протягивается через ролики и через 0,4 с начинается процесс обработки, причем через 1,5 с фотоматериал выбрасывается из камеры, и дальнейшая обработка протекает на свету (рис. 14.9).

Строение материала и принцип получения цветного изображения аналогичны фотокомплекту Polacolor, с той лишь разницей, что негативный и позитивный *материалы* неразъемны и представляют собой единое целое (рис. 14.10 на вклейке): *1* — прозрачная полиэтилентерефталатная;

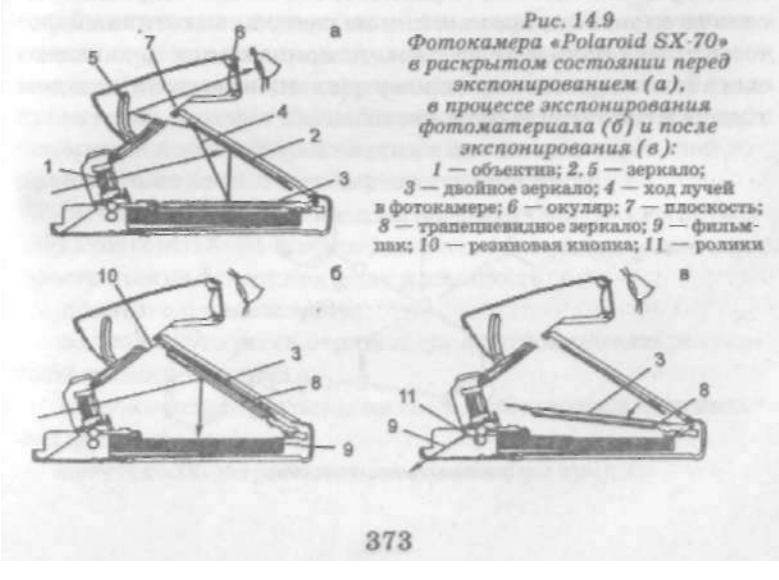
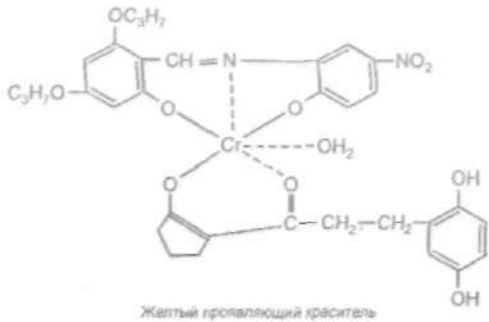


Рис. 14.9
Фотокамера «Polaroid SX-70» в раскрытом состоянии перед экспонированием (а), в процессе экспонирования фотоматериала (б) и после экспонирования (в):
1 — объектив; *2, 5* — зеркало; *3* — двойное зеркало; *4* — ход лучей в фотокамере; *6* — окуляр; *7* — плоскость; *8* — трапециевидное зеркало; *9* — фильмпак; *10* — резиновая кнопка; *11* — ролики

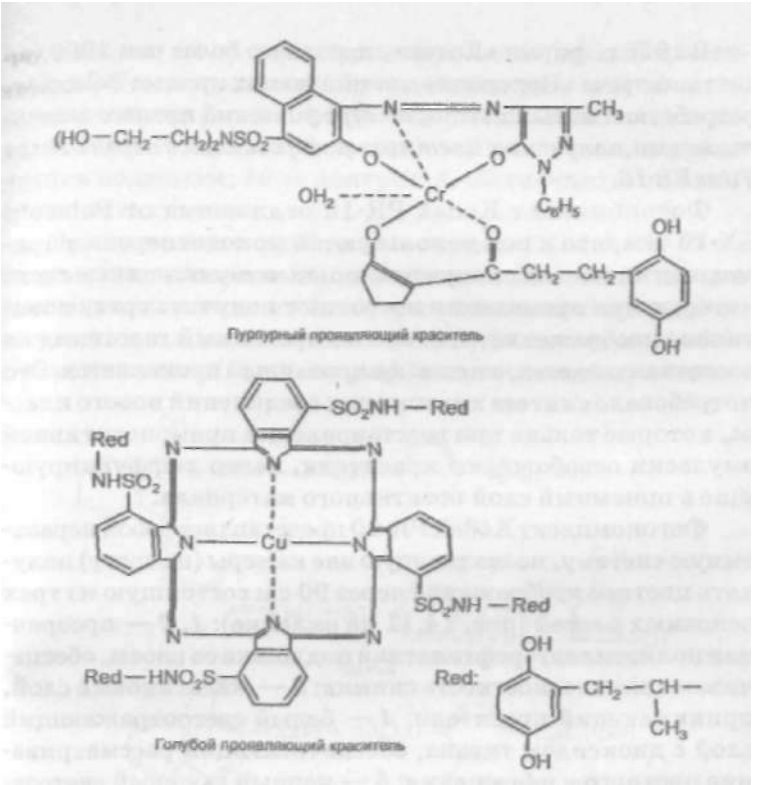
2,3 — кислотный подслой; *4* — полимерный промежуточный слой; *5* — приемный слой; *6* — обрабатывающий состав с диоксидом титана; 7 — защитный желатиновый слой; *8* — несенсибилизированный эмульсионный слой; *9* — желтый проявляющий краситель; *10* — полимерный промежуточный слой; *11* — ортохроматический эмульсионный слой; *12* — пурпурный проявляющий краситель; *13* — полимерный промежуточный слой; *14* — изопанхроматический эмульсионный слой; *15* — голубой проявляющий краситель; *16* — подслой; *17* — черная *основа; 18* — противоскручивающий слой.

Экспонирование негативного материала происходит через прозрачную основу и полимерные слои позитивного материала. В обрабатывающем растворе наряду со всеми известными компонентами содержится диоксид титана; после разрушения капсулы он предохраняет негативный слой от дополнительного экспонирования на свету и образует белый фон, на котором хорошо рассматривается готовое цветное изображение. Кроме того, обрабатывающая паста содержит вещества, которые в щелочной среде сильно окрашены и не пропускают свет. Обесцвечиваются они только в конце процесса, когда идет нейтрализация избытка щелочи кислотой, содержащейся в позитивном материале фотокомплекта.

Эти новые оригинальные решения обеспечивают возникновение при дневном освещении цветного позитивного изображения, которое рассматривается со стороны приемного слоя. При проявлении на свету на негативный фотоматериал попадает лишь миллионная доля падающего света благодаря интенсивному поглощению света оксидом титана и окрашенным веществом.



Желтый проявляющий краситель



В процессе Polaroid SX-70 применены новые проявляющие красители в виде металлокомплексов, обеспечивающие лучшую цветопередачу и высокую стабильность цветного изображения. Так как новое поколение проявляющих красителей обладает низкой химической активностью, для ускорения процесса проявления в промежуточный слой дополнительно вводят метилфенилгидрохинон.

Мгновенное получение цветных фотоотпечатков по способу Polaroid SX-70 за последние годы нашло широкое распространение благодаря ряду достоинств:

простоте и надежности;

возможности рассмотреть и проконтролировать результаты съемки через 60 с;

ненужности дорогостоящего оборудования и специальной фотолаборатории;

отсутствию загрязнения окружающей среды.

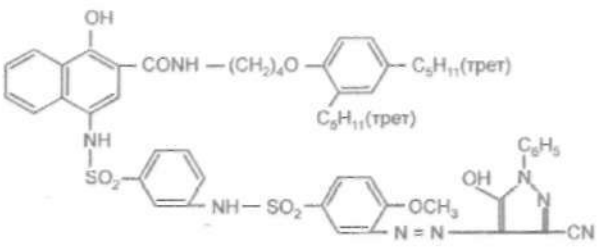
В 1976 г. фирма «Кодак», преодолев более чем 1600 патентов фирмы «Полароид», защищающих процесс Polacolor, разработала новый *цветофотографический процесс моментального получения цветного изображения Instant Print FilmPR-10.*

Фотокомплект Kodak PR-10 отличается от Polaroid SX-70 тем, что в нем используются монодисперсные прямопозитивные высокочувствительные эмульсионные слои, которые при проявлении позволяют получить сразу позитивное изображение, т. е. экспонированный галогенид не восстанавливается, а неэкспонированный проявляется. Это потребовало синтеза химических соединений нового класса, которые только при восстановлении прямопозитивной эмульсии освобождают красители, легко диффундирующие в приемный слой позитивного материала.

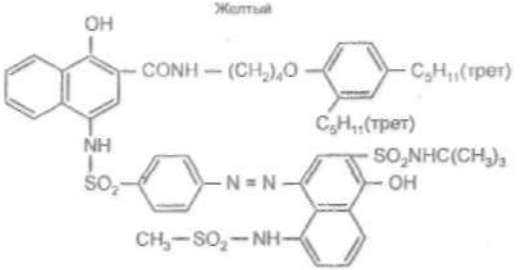
Фотокомплект Kodak PR-10 представляет собой неразъемную систему, позволяющую вне камеры (на свету) получать цветное изображение через 90 с и состоящую из трех основных частей (рис. 14.11 на вклейке): *1,2* — прозрачная полиэтилентерефталатная подложка со слоем, обеспечивающим плоскостность снимка; *3* — желатиновый слой, принимающий красители; *4* — белый светоотражающий слой с диоксидом титана, обеспечивающий рассматривание цветного изображения; *5* — черный сажевый светозащитный и противоореольный слой; *6* — желатиновый слой с соединениями, отщепляющими голубой краситель; *7* — красночувствительный прямопозитивный эмульсионный слой; *8* — слой, связывающий окисленный проявитель и обеспечивающий улучшение цветопередачи; *9* — желатиновый слой с соединениями, отщепляющими пурпурный краситель; *10* — зеленочувствительный прямопозитивный эмульсионный слой; *11* — слой, связывающий окисленный проявитель; *12* — желатиновый *слой* с соединениями, отщепляющими желтый краситель; *13* — синечувствительный прямопозитивный эмульсионный слой; *14* — желатиновый слой с веществом, поглощающим ультрафиолетовое излучение; *15* — капсула с вязким активирующим раствором, содержащим щелочь, бензотриазол, сульфит натрия, производные фенидона и сажу, которая экранирует эмульсионные слои от попадания света при проявлении снимка

вне камеры; *16* — слой, препятствующий преждевременной диффузии кислоты; *17* — слой, содержащий кислоту, предназначенную для нейтрализации щелочного активирующего раствора; *18* — прозрачная полиэтил ентерефталатная подложка; *19* — контрслой, обеспечивающий плоскостность снимка.

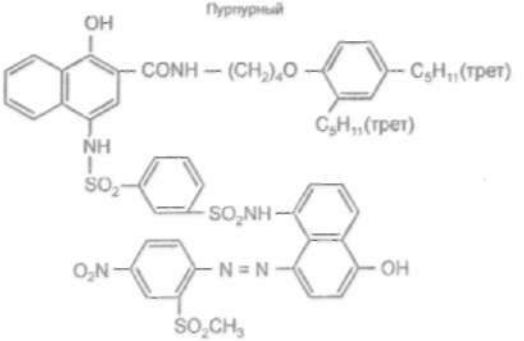
Отличительная особенность процесса Kodak PR-10 состоит в применении не только высокочувствительных прямопозитивных эмульсий, которые проявляются без действия света, но и нового класса органических соединений — DR-компоненты *(Dye Releasing),* отщепляющей краситель.



Желтый



Пурпурный



Голубой

При селективном экспонировании фотокомплекта Kodak PR-10, например, красным светом прямопозитивный изопанхроматический слой проявляться не будет, восстановлению подвергнутся только вуалированные микрокристаллы галогенида серебра в неэкспонированном синечувствительном и зеленочувствительном слоях. При этом согласно схеме, рассмотренной выше, в результате гидролиза возникают желтый и пурпурный красители, которые, диффундируя в приемный слой, образуют изображение красного цвета. При съемке объекта желтого цвета экспонируются только зеленочувствительный и красночувствительный слои. При проявлении этих участков слоя галогенид серебра будет восстанавливаться только в синечувствительном слое, где и возникает диффундирующий желтый краситель, обеспечивающий образование в приемном слое изображения желтого цвета.

Если в процессе съемки не был экспонирован ни один из прямопозитивных эмульсионных слоев, то в результате их проявления возникнут желтый, пурпурный и голубой красители, которые все вместе дадут в приемном слое черный цвет.

Процесс Kodak PR-10, как и процесс Polaroid SX-70, чувствителен к воздействию температуры окружающей среды. Так, при изменении температуры с 24 до 32°С продолжительность проявления сокращается с 60 до 50 с.

Совсем недавно фирма «Полароид * подготовила к производству, как было уже с системами «Polaroid SX-70» и «Polaroid 600» не только новый фотоматериал для цветного одноступенного процесса «Spectra/Image», но и новую фотокамеру, совместимую только *с этим фотокомплектом*:. Фотокамера «Spectra/Image» отличается множеством новшеств в области оптики и электроники, которые представляют несомненный интерес не только для фотолюбителей, но и специалистов (рис. 14.12). Что касается самого фотоматериала, то первое, что необходимо отметить — изображение имеет прямоугольную форму (91 х 73 мм), хотя отпечаток — почти квадрат размером 101 х 103 мм.

Фотокомплект «Spectra/Image» представляет собой неразъемный фотоматериал и состоит (рис. 14.13 на вклейке); *1* — непрозрачная основа; *2* — кислый полимерный слой;

3,6,10 — разделяющие слои; *4* — регулирующий слой; 5 — голубой проявляющий краситель; 7 — красночувствительный галогенсеребряный эмульсионный слой; *8* — промежуточный слой; *9* — пурпурный проявляющий краситель; *11* — зеленочувствительный галогенсеребряный эмульсионный слой; *12* — разделяющий слой, содержащий вещество, связывающее ион серебра; *IS* — желтый фильтровый краситель; *14* — слой, выделяющий желтый краситель; *15* — основной проявитель; *16* — синечувствительный галогенсеребряный эмульсионный слой; *17* — защитный слой; *18* — химические реагенты для обработки; *19* — осветляющий слой; *20* — позитивный приемный слой; *21* — прозрачная полимерная основа.

Специалисты фирмы «Полароид» считают, что сходство формы и ширины изображения на фотоматериале для одноступенного цветофотографического процесса будет способствовать сравнительной оценке с изображением отпечатка, полученного с 35-мм цветного негатива.

Основной технической особенностью, отличающей новый фотокомплект «Spectra/Image» от предшествующих одноступенных систем «Polaroid SX-70» и «Polaroid 600»,

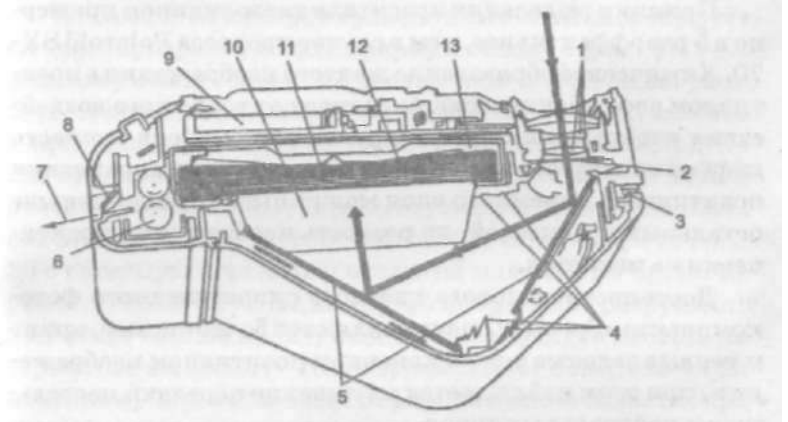


Рис. 14.12
Строение фотокамеры «Kodak-instant»:
1 — объектив; *2* — затвор; *3* — соединение с лампой-вспышкой; *4* — улавливатели рассеянного света; *5* — зеркало; *6* — валик; *7* — место проявления фотоотпечатка; *8* — светозащитный козырек; *9* — батарейка; *10* — светозащитная полоска (только у новой кассеты); *11* — прижимная пластина; *12* — неэкспонированный фотоматериал; *13* — кассета

является иной с точки зрения химии принцип образования желтого изображения, позволяющий проводить окончательную «доводку» цветного изображения.

Пурпурное и голубое изображение в позитиве в новом фотокомплекте «Spectra/Image» формируется таким же способом, как и в одноступенных фотокомплектах «Polaroid SX-70» и «Polaroid 600», то есть проявляющие красители при восстановлении экспонированного галогенида серебра теряют подвижность в фотослое, а проявляющие красители из неэкспонированных участков негативного фотоматериала мигрируют к верхнему приемному слою, формируя красочное изображение. Желтое изображение формируется в результате выделения желтого красителя, который закрепляется в своем негативном слое тиазоловой связью, эффективно ограничивающей его дальнейшую миграцию. В процессе проявления галогенид серебра из неэкспонированных участков фотослоя, растворенный в обрабатывающем составе, диффундирует к слою желтого красителя, где и захватывается тиазолидином и освобождает пропорциональное количество желтого красителя, который мигрирует в приемный слой, образуя желтое позитивное изображение.

Принцип выделения красителя тиазолидином примерно в 5 раз эффективнее, чем в случае процесса Polaroid SX-70. Химическое образование желтого изображения в позитивном слое практически не зависит от взаимного воздействия изображений в двух других слоях. Хотя точность диффузии желтого красителя в этом случае в направлении позитивного приемного слоя может быть гораздо меньше остальных красителей, но резкость изображения практически не меняется.

Достоинством нового цветного одноступенного фотокомплекта «Spectra/Image» являются более чистые, яркие и теплые зеленые тона в конечном позитивном изображении, при этом наблюдается улучшение передачи пастельных и нейтральных тонов.

Фотокомплект «Spectra/Image» имеет 18 слоев (рис. 14.13), которые наносятся с помощью поливной машины только за два прохода, хотя имеется возможность наносить их за один проход.

Другим очень важным новшеством является возможность компенсировать влияние температуры обработки на окончательные результаты. Так, с увеличением температуры окружающего воздуха процесс замедляется антивуалентами, которые обеспечивают синхронность всех трех процессов формирования цветного изображения в широком интервале температур от +13 до +35°С.

При светочувствительности 600 ASA новый фотокомплект «Spectra/Image» при хорошей цветопередаче позволяет получить более резкое изображение (R = 10-12 мм$^{-1}$) по сравнению с цветными одноступенными процессами «Polaroid SX-70» и «Polaroid 600».

В 1977 г. фирме «Полароид» удалось осуществить на пленке с цветным регулярным растром *метод диффузионного переноса солей серебра* из негативного в позитивный слой, на мировой рынок был выпущен фотоматериал Polavisionf ilm средней светочувствительности для применения в кинематографии. Кинематографическая система Polavisionfilm состоит из камеры и неразъемной кассеты особой конструкции, в которой находятся растровая малоформатная 8-мм кинопленка и капсула с обрабатывающим вязким проявляюще-фиксирующим раствором.

В съемочной камере эмульсионный слой экспонируется через прозрачную полиэфирную основу *6* (рис. 14.14 на вклейке) и нанесенный на нее цветной линейчатый растр 5, состоящий из регулярно чередующихся синих, зеленых и красных полосок (1200-1800 линий на сантиметр). После того как весь рулон кинопленки (длиной 11,8 м) полностью проэкспонирован, кассету перемещают в специальное проекционное устройство, обеспечивающее в течение 20 с обратную перемотку отснятой пленки. Во время перемотки одного рулона на другой происходит разрушение капсулы с вязкой проявляюще-фиксирующей пастой, которая тонким слоем (-10 мкм) покрывает поверхность кинопленки. Через 45 с после перемотки заканчивается процесс формирования черно-белого негативного и позитивного изображений.

Верхний слой *1* материала содержит не только стабилизирующее вещество, но и противоореольный светонепроницаемый краситель, который в процессе обработки при

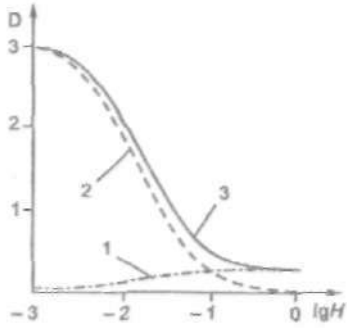
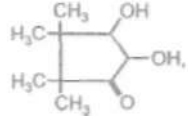


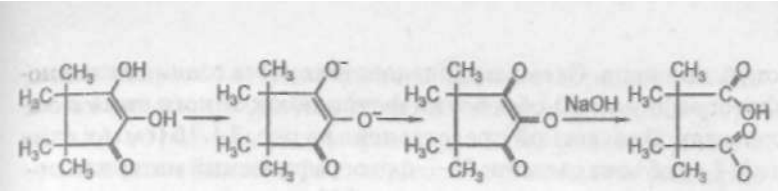
Рис. 14.15
Характеристические кривые негативного (1), позитивного (2) и суммарного изображения (3) на пленке Polavisionfilm

высоком значении pH полностью и необратимо обесцвечивается. Галогенид серебра эмульсионного слоя *2* после селективного экспонирования, например, красным светом полностью восстанавливается при проявлении, образуя негативное изображение низкой кроющей способности и малой оптической плотности (до 0,3) (рис. 14.14, *1)*. В участках слоя, расположенных за синими и зелеными растровыми полосками, протекает процесс растворения неэкспонированного галогенида серебра комплексообразователем, содержащимся в обрабатывающей пасте. Растворимые комплексные соединения серебра, возникающие в этих участках негативного слоя, диффундируют в приемный слой *3* (см. рис. 14.14), где восстанавливаются проявляющими веществами на *зародышах* восстановления, образуя позитивное изображение высокой кроющей способности и большой оптической плотности (- 3) (рис. 14.15, *2)*.

Это становится возможным благодаря разработанной фирмой специальной мелкозернистой высокоразрешающей эмульсии (содержание серебра 0,9-1 г/м^2), нанесенной очень тонким слоем на основу.



Другая важная инженерная находка фирмы при создании системы Polavisionfilm — применить в качестве восстановителя бесцветной тетраметилредуктиновой кислоты которая очень устойчива в щелочной среде при отсутствии окисляющих агентов, но полностью и необратимо исчезает при разрушении ее продукта окисления щелочью, что в итоге предотвращает окрашивание изображения.



Пленка с готовым изображением никогда не покидает кассету, с помощью проекционного устройства ее можно рассматривать в течение 2,5 мин при частоте проекции 18 кадров в секунду.

Фирма «Полароид» и в настоящее время продолжает интенсивно вести работы в этой области цветной фотографии и выпустила серию новых 35-мм цветных растровых фотопленок Polavisionfilm светочувствительностью 40 ASA. Это может служить хорошим примером того, как можно в современных условиях использовать процессы, казавшиеся до недавнего времени устаревшими. Процесс с диффузионным переносом солей серебра позволяет в течение 60 с получать прекрасное цветное позитивное изображение при проекции на экран. Да и растровые способы цветной фотографии могут быть применимы для решения некоторых научных и технологических задач, особенно когда объект исследования бесконечно мал или уничтожается вскоре (через 2—3 мин) после получения изображения на материале. Такие материалы широко используются при копировании цветных диаграмм и изготовлении цветных диапозитивов.

14.4, Цветофотографические процессы обращения «Кодахром» и «Цибахром»

Наряду с фотографическими обращаемыми фотоматериалами, содержащими в зональных эмульсионных слоях нерастворимые недиффундирующие цветообразующие компоненты, до сих пор еще широко применяются и цветные обращаемые пленки типа «Кодахром» с диффундирующими цветными компонентами, обеспечивающими высокое качество изображения и его хорошую сохраняемость. Обработка обращаемых пленок по способу «Кодахром» производится только в специальных лабораториях фирмы «Кодак», так как рецептура обрабатывающих растворов до сих пор не

опубликована. Схема и последовательность стадий химико-фотографической обработки фотопленок такого типа с селективной засветкой представлена на рис. 14.16 (см. вклейку): / — объект съемки; *II* — фотографический материал после черно-белого проявления; /// — засветка красным светом и цветное проявление с голубой диффундирующей компонентой в проявителе; *IV* — засветка синим светом и цветное проявление с желтой диффундирующей компонентой в проявителе; *V* — засветка белым светом и цветное проявление с пурпурной диффундирующей компонентой в проявителе; *VI* — отбеливание и фиксирование; *VII* — цветное позитивное изображение.

К процессам прямого получения цветного позитивного изображения относится также и процесс «Цибахром», основанный на обесцвечивании азокрасителей в эмульсионном слое фотоматериала. Первый цветной фотоматериал «Гаспарколор» с химическим обесцвечиванием красителей был изготовлен в 1933 г. на основании патента венгерского ученого Б. Гаспара. В настоящее время по способу химического обесцвечивания красителей выпускаются в большом объеме фотоматериалы ведущими фотографическими фирмами, такими как «Циба-Гейги», «Агфа-Геверт», «Кодак», «Фудзи» и др.

Отличительной особенностью фотоматериалов с химическим обесцвечиванием красителей, по сравнению с обращаемыми фотоматериалами, является хорошая насыщенность цветов и высокая светопрочность красителей изображения. Это объясняется тем, что азокрасители, которые вводятся при изготовлении фотоматериала в эмульсионные слои, обладают очень высокой чистотой. В связи с тем, что каждый зональный эмульсионный слой содержит краситель, по цвету дополнительный спектральной чувствительности слоя, то светочувствительность таких фотоматериалов из-за значительного поглощения света довольно низкая. Они применяются в основном для получения качественных оригиналов с цветных диапозитивов. Схема химико-фотографической обработки фотоматериалов с химическим обесцвечиванием красителей по методу «Цибахром» представлена на рис. 14.17 (см. вклейку).

После экспонирования фотоматериала типа «Цибахром» проводят черно-белое проявление, в процессе кото-

рого образуется негативное серебряное изображение в экспонированных участках слоя. Затем фотоматериал переносят в останавливающе-фиксирующий раствор, а после промывания водой в раствор соляной кислоты или органической кислоты с низким значением pH, где в присутствии катализатора происходит химическое обесцвечивание красителей (цветное отбеливание), причем только в участках слоя, содержащих металлическое серебро. Процесс химического обесцвечивания азокрасителей в этом случае можно охарактеризовать уравнением:

$$4Ag + R{-}N = R' + 4H^+ \rightarrow 4Ag^+ + RNH_2 + R'NH_2.$$

Далее следует отбеливание металлического серебра, процесс фиксирования и окончательное промывание в проточной воде.

15. БЫСТРАЯ ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

15.1. Быстрая химико-фотографическая обработка цветных пленок для кинематографии

Химико-фотографическая обработка современных цветных кинопленок в общей схеме фильмопроизводства представляет собой одну из самых сложных и ответственных стадий фотографического процесса, во многих случаях ограничивающую быстрое получение цветного кинематографического изображения. Разработка новых, как правило, быстрых процессов химико-фотографической обработки цветных светочувствительных материалов на галогенидах серебра является важнейшей комплексной научной проблемой, имеющей большое практическое значение и которую невозможно решать в отрыве от создания новых кинопленок. К форсированным методам обработки фото- и кинопленок следует отнести высокотемпературные процессы фирмы «Кодак» С-41, ECN-2, ECP-2, ECP-2A (рис. 15.1, 15.2), которые отличаются от классических повышенной температурой обрабатывающих растворов (36,7-41,1°С для

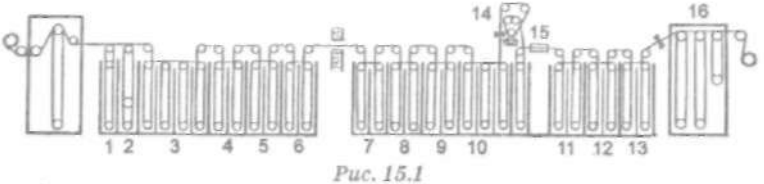


Рис. 15.1

Схема химико-фотографической обработки цветной позитивной кинопленки в проявочной машине по процессу ECP-2:

1 — размачивание; *2, 15* — душевая промывка; *3* — цветное проявление; *4* — стоп-ванна; *5, 7, 10, 12* — промывка противотоком; *6* — первое фиксирование; *8* — ванна с ускорителем отбеливания; *9* — отбеливание персульфатом; *11* — второе фиксирование; *13* — стабилизация; *14* — проявление фонограммы; *16* — сушка

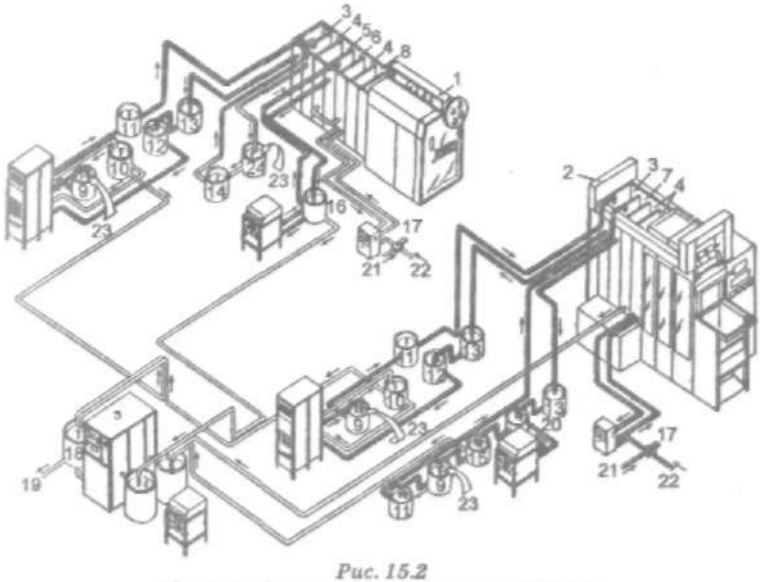


Рис. 15.2
Схема коммуникаций проявочных машин для высокотемпературной обработки:

1 — цветных негативных фотопленок (процесс С-41); *2* — цветных фотобумаг (процесс RA-100); *3* — цветной проявитель; *4* — отбеливающий раствор; *5* — вода; *6* — фиксирующий раствор; *7* — отбеливающе-фиксирующий раствор; *8* — стабилизирующий раствор; *9* — бак-смеситель; *10* — регенерация проявителя; *11, 14* — пополнитель; *12* — предварительная обработка проявителя; *13* — бак-сборник; *15* — окисление отбеливающе-фиксирующего раствора; *16, 20* — извлечение серебра; *17* — смесительный клапан; *18* — нейтрализация раствора; *19* — слив раствора; *21* — холодная вода; *22* — горячая вода; *23* — исходные химикаты; *24* — сбор и окисление отбеливающего раствора

Таблица 15.1

Режим быстрой обработки цветных негативных кинопленок фирм «Кодак», «Фудзи», «Агфа» и др. (ECN-2 Process)

Стадии обработки	Продолжительность, с	*T*, °C
Размачивание	10	27 ± 1
Стирание противоореольного слоя	5	27–38
Цветное проявление	180	41,1 ± 0,1
Стоп-ванна	30	27–38
Промывание	30	27–38
Отбеливание	180	38 ± 1
Промывание	60	27–38
Фиксирование	120	38 ± 1
Промывание	120	27–38
Стабилизация	10	27–38
	745	

Таблица 15.2

Режим быстрой высокотемпературной обработки цветных позитивных кинопленок фирм «Кодак», «Фудзи», «Агфа» и др. (процесс ECP-2A с персульфатной отбелкой)

Стадии обработки	Продолжительность, с	T, °C
Размачивание	10–20	27 ± 1
Стирание противоореольного слоя и промывание	1–2	27 ± 3
Цветное проявление	180	36,7 ± 0,1
Стоп-ванна	40	27 ± 1
Промывание	40	27 ± 1
1 фиксирование	40	27 ± 1
Промывание	40	27 ± 1
Ванна с ускорителем отбеливания	20	27 ± 1
Отбеливание персульфатом	40	27 ± 1
Промывание	40	27 ± 1
Проявление фонограммы	10–20	20–25
Интенсивное промывание	1–2	27 ± 3
2 фиксирование	40	27 ± 1
Промывание	60	27 ± 3
Стабилизация	10	27 ± 1

Таблица 15.3

Режим быстрой высокотемпературной обработки цветных позитивных кинопленок фирм «Кодак», «Фудзи», «Агфа» и др. (процесс ECP-2A с отбелкой феррицианидом калия)

Стадии обработки	Продолжительность, с	T, °C
Размачивание	10–20	27 ± 1
Стирание противоореольного слоя и промывание	1–2	27 ± 3
Цветное проявление	180	36,7 ± 0,1
Стоп-ванна	40	27 ± 1
Промывание	40	27 ± 1
1 фиксирование	40	27 ± 1
Промывание	40	27 ± 1
Отбеливание феррицианидом	60	27 ± 1
Промывание	40	27 ± 1
Проявление фонограммы	10–20	20–25
Интенсивное промывание	1–2	27 ± 3
2 фиксирование	40	27 ± 1
Промывание	60	27 ± 3
Стабилизация	10	27 ± 1

цветного проявителя и 27°С для остальных растворов), что и обеспечивает сокращение процесса обработки до 10–12 минут (табл. 15.1, 15.2, 15.3).

Рецептура обрабатывающих растворов для быстрой обработки цветных негативных пленок фирм «Кодак», «Фудзи», «Агфа» и др. (ECN-2 Process)

Размачивающий раствор (PB-2), г

Вода (27–38°С), мл 800
Тетраборат натрия 20
Сульфат натрия, безв. 100
Гидроксид натрия 1
Вода, л, до 1
$pH_{20°C} = 9,25 \pm 0,10$

Цветной проявитель (SD-49), г

Вода (20–38°С), мл 800
Вещество Кодак № 4 2
Сульфит натрия, безв. 2
Антивуалент Кодак № 9[1] 0,22
Бромид натрия 1,2
Карбонат натрия 25,6
Бикарбонат натрия 2,7
CD-3 4
Вода, л, до 1
$pH_{20°C} = 10,20 \pm 0,05$

Стоп-ванна (SB-14)

Вода (20–30°С), мл 900
Серная кислота (7н), мл 50
Вода, л, до 1
$pH_{20°C} = 0,9^{+0,5}_{-0,1}$

Отбеливающий раствор (SR-29), г

Вода (32–43°С), мл 900
Феррицианид калия 40
Бромид натрия 25
Вода, л, до 1
$pH_{20°C} = 6,5 \pm 0,5$

Фиксирующий раствор (F-34), г

Вода (20–38°С), мл 700
Водосмягчающее средство Кодак № 4 2
Тиосульфат аммония (58%-й раствор), мл 185
Сульфит натрия, безв. 10
Бисульфит натрия, безв. 8,4
Вода, л, до 1
$pH_{20°C} = 6,5 \pm 0,2$

Стабилизирующий раствор

Вода (20–38°С), л 1
Стабилизатор Кодак, мл 0,13
Формалин, мл 1,5

Рецептура ускорителя отбеливания и персульфатного отбеливающего раствора для быстрой обработки негативных кинопленок фирм «Кодак», «Фудзи», «Агфа» и др. (ECN-2 Process)

Раствор с ускорителем отбеливания (AB-2), г

Вода (24–38°С), мл 900
Метабисульфит натрия, безв. 10
Уксусная кислота (лед), мл 25

---

[1] 3,5-Динитробензойная кислота $(NO_2)_2C_6H_3COOH$

Уксуснокислый натрий 10
Этилендиаминтетрауксусная
кислота (EDTA) 0,7
Ускоритель отбеливания Кодак RBA-1 5,5
Вода, л, до 1
$pH_{агс} = 3,8 \pm 0,2$

Персульфатный отбеливающий раствор (SR-31), г

Вода (24–38°С), мл 800
Поглотитель хлора[1] 0,5
Персульфат натрия 33
Натрий хлорид 15
Натрий фосфорнокислый,
однозамещенный, безв. 9
Фосфорная кислота (85%-й раствор), мл .. 2,5
Вода, л, до 1
$pH_{агс} = 2,3 \pm 0,2$

Альтернативный отбеливающий раствор SR-32 (процесс «Кодак ECN-2»), г

Вода (21–38°С), мл 700
Отбеливающий реагент «Кодак»
BL-1 (Fe EDTA), мл 75
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 25
Хелатный реагент «Кодак» № 1 21
NH_4OH (28%-й раствор), мл 18
NH_4Br 75
CH_3COOH, мл 10
Вода, л, до 1
$pH_{агс} = 5,0 \pm 0,2$

Рецептура обрабатывающих растворов для быстрой обработки цветных позитивных кинопленок фирм «Кодак», «Фудзи», «Агфа» и др. (ECP-2A Process)

Размачивающий раствор, г

Вода (27–38°С), мл 800
Тетраборат натрия 20
Сульфат натрия 100
Гидроксид натрия 1
Вода, л, до 1
$pH_{агс} = 0,25 \pm 0,10$

Цветной проявитель, г

Вода (24–38°С), мл 900
Вещество Кодак № 4, мл 1
Сульфит натрия, безв. 4,35
CD-2 2,95
Карбонат натрия, безв. 17,1
Бромид натрия, безв. 1,72
Серная кислота (7н), мл 0,62
Вода, л, до 1
$pH_{агс} = 10,35 \pm 0,05$

Стоп-ванна

Вода (21–38°С), мл 900
Серная кислота (7н), мл 50
Вода, л, до 1
$pH_{агс} = 0,9^{+0,2}_{-0,1}$

Фиксирующий раствор, г

Вода (24–38°С), мл 800
Тиосульфат аммония (58%-й раствор), мл 100
Сульфит натрия, безв. 2,5
Бисульфит натрия, безв. 10,3
Йодид калия 0,5

---

[1] Используют желатин в концентрации 50 г на 1 литр

Вода, л, до 1
$pH_{ЗГС} = 5,8 \pm 0,2$

Раствор с ускорителем отбеливания, г

Вода (24–38°С), мл 850
Бисульфит натрия, безв. 3,3
Уксусная кислота (лед), мл 5
Ускоритель отбеливания Кодак PBA-1 3,3
Этилендиаминтетраукусная кислота (EDTA) 0,5
Вода, л, до 1
$pH_{ЗГС} = 4,0 \pm 0,2$

Персульфатный отбеливающий раствор, г

Вода (24–38°С), мл 850
Поглотитель хлора 0,35
Персульфат натрия 33
Натрий хлорид 15
Натрий дигидрогенфосфат, безв. 7
Фосфорная кислота (85%-й раствор), мл .. 2,5
Вода, л, до 1
$pH_{ЗГС} = 2,3 \pm 0,2$

Стабилизирующий раствор

Вода (24–27°С), мл 900
Формальдегид 37%, мл 15
Стабилизатор Кодак, мл 0,14
Вода, л, до 1

Фиксирующий раствор
(для альтернативного процесса обработки)

Вода (24–38°С), мл 800
Тиосульфат аммония (58%-й раствор), мл 100
Бисульфит натрия, безв., г 13
Серная кислота (7н), мл 6,5
Вода, л, до 1
$pH_{ЗГС} = 5,0 \pm 0,15$

Феррицианидный отбеливающий раствор, г

Вода (30–40°С), мл 900
Феррицианид калия 30
Бромид натрия, безв. 17
Вода, л, до 1
$pH_{ЗГС} = 6,5 \pm 0,5$

Проявитель фонограммы, г

Вода (10–16°С), мл 800
Загуститель (Натрозол 250 HR) 2
Гидроксид натрия 80
Гексиленгликоль, мл 2
Сульфит натрия, безв. 60
Этилендиамин (98%), мл 13
Вода, л, до 1

При быстрой химико-фотографической обработке кинопленок возникают дополнительные требования не только к строению кинопленок, но и выдвигается перед химиками-технологами ряд других проблем, связанных с разработкой оптимальной рецептуры высокотемпературных процессов обработки.

Известно, что значительное сокращение продолжительности химико-фотографической обработки достигается одновременным ускорением в несколько раз всех слагающих стадий процесса, таких как диффузия, набухание, адсорбция,

химическая реакция и др. Ускорение процесса обработки за счет увеличения температуры, pH обрабатывающего раствора, интенсивного перемешивания, а также повышения концентрации компонентов в растворе и введение специальных активаторов, естественно, не в одинаковой степени будут способствовать ускорению процесса проявления, фиксирования, отбеливания и промывания.

Повышение температуры обрабатывающих растворов до 35-40°С является самым перспективным и очень эффективным путем сокращения продолжительности всех операций химико-фотографической обработки цветных кинофотоматериалов. Скорость химической реакции с повышением температуры на 10-20°С возрастает в 2,5-4 раза. Повышение температуры проявителя, однако, имеет и свои отрицательные последствия, такие как чрезмерная плотность вуали, i разбаланс по градиенту и ухудшение цветопередачи.

В свою очередь, значительное повышение pH проявляющего раствора приводит к чрезмерному набуханию эмульсионного слоя и к другим нежелательным явлениям, поэтому, по понятным причинам, проявляющие растворы, предназначенные для высокотемпературной обработки, должны содержать щелочь в меньшей концентрации, чем при обычной обработке.

Важным фактором ускорения процесса обработки является также и создание необходимых гидродинамических режимов. При скорости проявочной машины более 300 м/ч перфорационные перемычки кинофотоматериала обеспечивают дополнительное движение раствора относительно поверхности эмульсионного слоя пленки, что создает активный гидродинамический режим.

Все перечисленные факторы, влияющие на продолжительность обработки кинофотоматериалов, ускоряют не только проникновение компонентов обрабатывающих растворов в слой, но и обратную диффузию продуктов реакции из слоя. Скорость этого обмена в значительной степени зависит от диффузионного пути и набухания фотографического слоя. Сведения о влиянии набухания на скорость диффузионного обмена в литературе неоднозначны.

Оптимизация процессов обработки цветных кинопленок ведется в направлениях сокращения продолжительно-

сти обработки за счет использования более современных обрабатывающих растворов, объединяя две или более операций в одну при одновременном улучшении качества цветного изображения.

Самой ответственной операцией при химико-фотографической обработке цветных фотографических слоев является проявление экспонированного галогенида серебра и образование красителя. Сложность процесса образования цветного изображения, возникающего в результате сочетания цветообразующей компоненты с окисленной формой цветного проявляющего вещества исключает, как считают многие специалисты, возможность супераддитивного действия при цветном проявлении.

Это обстоятельство и объясняет то, что проявляющие растворы для обработки цветных кинопленок содержат только одно проявляющее вещество, относящееся к классу производных парафенилендиамина.

Стабильность водных растворов парафенилендиаминов в значительной степени определяется температурой, влажностью воздуха, а также параметрами, характеризующими проявляющий раствор, например, наличием ионов, предотвращающих или вызывающих окисление проявляющих веществ. Это обстоятельство послужило основанием для разработки различными фирмами новых цветных проявляющих композиций, предназначенных для высокотемпературной обработки, имеющих повышенную устойчивость к окислению.

Наиболее эффективным фактором интенсификации процесса химико-фотографической обработки кинофотоматериалов, как было уже отмечено, является повышение температуры обрабатывающих растворов. Повышение температуры проявителя до 35-4ГС требует обычно изменения состава проявляющего раствора, так как его активность значительно повышается, а это, как правило, приводит к изменению плотности вуали. Ионы брома в этом случае обеспечивают снижение вуали при незначительном влиянии на баланс по градиенту вследствие их большой скорости проникновения.

Наряду с неорганическими противовуалирующими веществами, например, бромидом или йодидом калия используют

органические соединения, активность которых в 100-1000 раз выше. На скорость цветного проявления влияют только соединения, произведение растворимости которых меньше, чем у бромида серебра. Такие замедлители цветного проявления адсорбируются на галогениде серебра и замедляют переход электрона от проявляющего вещества к центру проявления. При цветном проявлении органические антивуалирующие вещества применяют очень ограниченно, так как их действие сопровождается изменением баланса по градиенту и светочувствительности.

В последнее время проявляется большой интерес к синтезу и применению новых органических антивуалирующих веществ, мало искажающих цветовой баланс.

Сокращение продолжительности цветного проявления можно достигнуть введением в проявляющий раствор специальных активаторов. Применение же растворителей галогенида серебра в качестве ускорителя цветного проявления затруднено вследствие их сложного количественного анализа в растворе проявителя и возможного разбаланса по градиенту.

Важной проблемой, возникающей при повышении температуры проявляющего раствора, является стабильность его свойств, в реальных условиях обработки цветных кинопленок наблюдается значительное окисление проявляющего вещества кислородом. Обычный проявляющий раствор содержит вещества, предотвращающие его от окисления , но их действие при повышении температуры не всегда эффективно. Иногда для увеличения сохраняемости используют концентрированные растворы на основе органических растворителей.

В литературе имеются также указания, что окисление сульфита натрия в проявителе можно замедлять этилендиаминтетрауксусной кислотой. Повышенную стабильность проявляющего вещества от окисления кислородом обеспечивают и поливалентные электролиты, например нитрат калия. Реакция окисления рабочего раствора протекает с большой скоростью в присутствии ионов тяжелых металлов и при низкой общей буферности проявителя, но уменьшается при наличии аскорбиновой кислоты в растворе.

Сведения о целесообразности замены сульфита натрия, с одной стороны, повышающего сохраняемость раствора, но, с другой стороны, понижающего выход красителя вследствие образования сульфопроизводных цветного проявляющего вещества неоднозначны.

Известна рецептура цветного проявителя, содержащего сульфит натрия до 10 г/л, при использовании которого не было замечено снижения выхода красителя. Выход красителя, вероятно, в меньшей мере определяется количеством присутствующего сульфита, а зависит в основном от отношения скоростей образования красителя и сульфопроизводных проявляющего вещества. Применение высокоактивных цветообразующих компонент обеспечивает быстрое сочетание и образование красителя, подавляя при этом влияние сульфита.

Повышение температуры и концентрации компонентов проявляющего раствора не только влияет на активность проявителя, но и приводит к изменению физико-механических свойств фотографического слоя, которое выражается в увеличении его набухаемости, снижении прочности и термостойкости.

В связи с экологической проблемой, большое внимание уделяется вопросу разработки новых эффективных и более совершенных составов отбеливающих растворов. Необходимость создания таких процессов вызвана, в первую очередь, тем, что одним из источников загрязнения окружающей среды являются отбеливающие растворы.

Известно, что в зависимости от соотношения физического и химического проявления можно получить частицы металлического серебра в слоях с сильно отличающейся формой и плотностью их упаковки. Исследования кинетики процесса отбеливания показали, что действительно скорость окисления металлического серебра, полученного при физическом проявлении, и серебра, полученного при химическом проявлении, неодинаковы. Наибольшая скорость отбеливания наблюдается для частиц серебра, имеющих нитевую структуру. Необходимо отметить также и то обстоятельство, что продолжительность полного отбеливания зависит не только от скорости химической реакции, хотя последняя протекает довольно быстро, но и определяется

другими факторами. Образование труднорастворимых соединений на поверхности металлического серебра, медленный диффузионный перенос окислителя металлического серебра через фотографический слой, адсорбция на поверхности металлического серебра, соединений, подавляющих отбеливание, например красителей, приводит к значительному замедлению процесса отбеливания. Отбеливание металлического серебра характеризуется смешанной кинетикой, определяющими факторами которой является адсорбция, диффузия.

Процесс окисления металлического серебра, главным образом, определяется стандартным потенциалом окислителей. Существует большое количество соединений, стандартный потенциал которых значительно положительнее потенциала серебра. Однако лишь некоторые окислители нашли применение при обработке кинофотоматериалов, так практические исследования показали, что высокий стандартный потенциал не является единственным условием активности окислителей по отношению к серебру. Таким образом, из этого большого количества известных окислителей металлического серебра до настоящего времени самое широкое распространение получил феррицианид калия. Этот окислитель отличается высокой активностью, обеспечивает малую продолжительность отбеливания, не искажая при этом фотографические характеристики. Главным недостатком является его токсичность и существенное загрязнение окружающей среды при попадании окислителя в сточные воды.

Проблеме оптимизации отбеливающего раствора и снижению загрязнения сточных вод исследователи уделяют большое внимание. Разработка оптимизированных рецептур ведется главным образом в направлении снижения концентраций феррицианида калия, которые позволяют при этом полно окислять металлическое серебро при обработке. Сопоставляя продолжительность проникновения компонентов отбеливающего раствора в фотографический слой и время отбеливания, автором было установлено, что скорость отбеливания феррицианидом лимитируется скоростью его диффузии в фотослой. Температурный коэффициент процесса отбеливания при этом определяется величиной опти-

ческой плотности почернения и имеет тенденцию к уменьшению с ее ростом. Максимальное значение температурного коэффициента находится в интервале температуры от 30 до 40°С. Реакция окисления металлического серебра катализируется снижением концентрации свободных ионов серебра в слое. С целью уменьшения концентрации свободных ионов серебра в слое в рабочий раствор при отбеливании вводят ионы галогенида, чаще всего ионы брома. Ионы брома являются лигандами комплексообразования и, кроме того, обладают растворяющей способностью, вследствие которой образуются стабильные комплексные ионы, состоящие из ионов серебра и бромида. Значительного ускорения процесса отбеливания с применением феррицианида калия можно достигнуть введением в обрабатывающий раствор полиэтиленоксида с молекулярной массой 1550, который облегчает адсорбцию феррицианида калия на металлическом серебре.

Кроме ранее отмеченных недостатков, т. е. значительного загрязнения сточных вод, растворы на основании феррицианида характеризуются также значительным коррозирующим эффектом, который требует особой защиты баков проявочной машины. Предельно допустимые концентрации феррицианида в сточных водах в различных стадиях существенно отличаются друг от друга, однако это не исключает активного поиска новых окислителей, являющихся менее токсичными, чем феррицианид.

К таким отбеливающим соединениям следует отнести персульфат, который обладает высоким стандартным потенциалом (+2,01 В). До недавнего времени соединения персульфата не использовались в отбеливающих растворах, так как окисление металлического серебра происходит очень медленно за счет существования двойного отрицательного электрического слоя на поверхности металлического серебра. Однако было установлено, что некоторые соединения способны к нейтрализации этого отрицательно заряженного барьера. Работа многих исследователей направлена на разработку рецептуры персульфатных отбеливающих растворов, обеспечивающих их практическое применение.

Фирма «Кодак» применяла персульфатные отбеливающие растворы, в которых активатором процесса отбеливания

служили тиоловые соединения. Однако использование таких активаторов с общей формулой R-SH вызывает определенные технологические трудности. Кроме дополнительного отдельного бака в проявочной машине, фирма рекомендовала применять эффективную воздухообменную систему над проявочной машиной, при этом пришлось повысить концентрацию тиосульфата в последующем за отбелкой фиксирующем растворе. Введение тиоловых соединений в отбеливающие растворы на основе феррицианида и бихромата калия также приводит к ускорению процесса отбеливания. Тиолы в присутствии персульфатных ионов могут стать фиксирующим агентом, позволяющим создать отбеливающие-фиксирующие растворы.

Самым перспективным активатором отбеливающих растворов на основе персульфата, не требующим изменения конструкции проявочной машины, является хинон. После достижения устойчивого равновесия в системе «хинон—гидрохинон» персульфатные ионы имеют активные окислительные свойства по отношению к металлическому серебру в широком интервале pH. Применение персульфатных отбеливающих систем способствует значительному снижению концентрации окислителя металлического серебра в отбеливающем растворе. Наибольшая скорость отбеливания наблюдается при концентрации персульфата аммония 0,03 моль/л и гидрохинона $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Дальнейшее увеличение содержания гидрохинона в отбеливающем растворе почти не влияет на скорость процесса, но способствует понижению стабильности системы. При этом наблюдается образование черного осадка и появление коричневой окраски раствора. Для повышения стабильности отбеливающего раствора, содержащего персульфат и гидрохинон, вводят ионы меди, ингибирующие возникновение хингидронного комплекса с переносом заряда, который образуется в растворе в отсутствие ионов меди. Механизм действия хинонового активатора характеризуется супераддитивными эффектами и основан на преодолении двойного отрицательного электрического слоя на металлическом серебре.

В последнее время большой интерес вызывает применение комплексов этилендиаминтетрауксусной кислоты (Fe(III) EDTA) в качестве окислителя металлического се-

ребра. Стандартный потенциал этого окислителя невелик (+117 мВ), и поэтому не удивительно, что в течение последних лет многочисленны исследования, посвященные повышению активности отбеливающих растворов, содержащих железные комплексы Fe(III) EDTA. Исследования механизма реакций и эффективности применения таких отбеливающих растворов показали их перспективность с точки зрения охраны окружающей среды. К недостаткам железных комплексов Fe(III) EDTA относится резкое уменьшение стандартного потенциала системы в ходе реакции. Проблеме окисления ионов железа в трехвалентные в настоящее время уделяется большое внимание. Перемешивание отбеливающего раствора кислородом или воздухом позволяет осуществлять достаточный гидродинамический режим постоянной регенерации отбеливающего раствора. Фирмами «Кодак» и «Фудзи» предложены отбеливающие растворы, в которых регенератором раствора служит бромат калия в количестве от 5 до 50 г/л. Отбеливающий раствор, который содержит железный комплекс EDTA от 10 до 400 г/л и бромид калия от 30 до 350 г/л, рекомендуют применять при высокотемпературной обработке цветных кинофотоматериалов.

Для регенерации отбеливающего раствора, содержащего комплекс Fe(III) EDTA, можно также использовать и другие окислители металлического серебра, стандартный потенциал которых превосходит потенциал Fe(III) EDTA, в частности персульфат.

Наряду с применением железной соли EDTA в качестве окислителя в отбеливающих растворах, эта комплексная соль нашла широкое применение в отбеливающе-фиксирующих растворах. Хотя данные системы пока не используют при обработке цветных кинофотоматериалов на копировальных фабриках из-за некоторых недостатков, к которым обычно относят нестабильность отбеливающего раствора, трудность в получении серебряной звуковой дорожки и сложность извлечения серебра, но все же к ним проявляется в последнее время повышенный интерес.

Кинетика совместного отбеливания и фиксирования близка к смешанной. Скорость процесса определяется продолжительностью растворения серебра и проникновением ионов железа в слой. Поскольку отбеливающе-фиксирующие

растворы характеризуются уменьшающейся активностью в процессе окисления серебра, то главным направлением исследований в этой области является поиск эффективных активаторов, стабилизирующих эти растворы.

Несмотря на низкий стандартный потенциал железного комплекса EDTA, этот окислитель также может вызвать разложение тиосульфата натрия, хотя разложения протекают менее интенсивно, чем в присутствии более сильного окислителя, например феррицианида калия.

Введение бромида (или йодида) повышает стабильность этих растворов в широком интервале pH и позволяет повторно использовать эти растворы. Стоимость таких систем соизмерима со стоимостью обычных отбеливающих и фиксирующих растворов.

Кроме железной соли EDTA, были найдены и другие композиции, пригодные для отбеливающе-фиксирующих растворов. К таким реагентам относится внутрикомплексное соединение железа на основании полиаминкарбоновой кислоты. Ускорение процесса обработки достигается в этом случае введением в раствор тиоцианатов, йодидов.

Замена соли этилендиаминтетрауксусной кислоты на диэтилентриамин, при одновременном введении медных комплексных соединений, позволяет расширить интервал pH, в котором обрабатывающий раствор обладает достаточной химической активностью.

При химико-фотографической обработке цветных позитивных кинопленок используют два фиксирующих раствора. Первое фиксирование происходит в кислой среде после цветного проявления для удаления из фотослоя непроявленного галогенида серебра. Кислая среда исключает возникновение вуали безбромидного проявления, образующейся вследствие быстрого удаления ионов брома из фотослоя. Второе фиксирование обеспечивает превращение нерастворимых в воде комплексов серебра в водорастворимые.

В качестве растворителя галогенида серебра самое широкое распространение получил тиосульфат натрия или аммония. Несмотря на существование некоторых специальных ускорителей фиксирования, состав фиксирующих растворов не подвергался существенным изменениям в течение длительного времени. Относительная простота протекающих

процессов обеспечивает достаточно короткую продолжительность фиксирования при различных условиях обработки.

Увеличение диффузионного пути уменьшает скорость проникновения ионов тиосульфата и замедляет диффузионный обмен комплексных ионов между слоем и раствором. Дубление фотографического слоя уменьшает набухание и диффузионный путь вследствие возникновения межмолекулярных связей между макроскопическими молекулами желатина.

Повышение температуры фиксирующего раствора и создание интенсивного гидродинамического режима уменьшают сопротивление диффузии слоя из-за повышения коэффициента диффузии и одновременного уменьшения толщины пограничного слоя. Увеличение температуры раствора с 20 до 40°С не только сокращает продолжительность осветления в 2 раза, но и уменьшает время полного фиксирования на ту же величину. Образовавшиеся соединения серебра, накапливающиеся при фиксировании, снижают скорость растворения, причем тормозящий эффект менее выражен в интервале температур от 30 до 40°С. Таким образом, повышение температуры фиксирующего раствора увеличивает эффективность использования фиксажных систем без изменения исходной концентрации тиосульфата натрия.

Влияние концентрации тиосульфата натрия на продолжительность фиксирования носит сложный характер, определяющийся уменьшением продолжительности осветления до концентрации 200 г/л и последующим увеличением времени осветления при концентрации тиосульфата выше 400 г/л. Такой же эффект наблюдается при применении тиосульфата аммония, хотя количество комплексообразователя, необходимого для проведения процесса фиксирования при этом составляет лишь 120 г/л. Кроме того, чрезвычайное увеличение концентрации тиосульфативных ионов снижает прочность фотографических слоев. Поэтому, с целью интенсификации процесса фиксирования, вводят хлорид аммония в обрабатывающий раствор, содержащий тиосульфат натрия, используя при этом эффект увеличения скорости проникновения тиосульфата вследствие уменьшения степени гидратации катиона аммония по сравнению с катионом натрия.

С другой стороны, как установил автор книги, присутствие компонентов других обрабатывающих растворов, в частности, проявляющих веществ, содержащих гидроксильные группы, оказывает замедляющее влияние на продолжительность проникновения тиосульфата в эмульсионный слой. Проявляющее вещество, в особенности гидрохинон при pH = 5,0-8,0, адсорбируясь на желатине эмульсионного слоя в недиссоциированной форме, замедляет проникновение ионов тиосульфата, резко понижая скорость фиксирования. Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании кислых фиксирующих растворов, где тормозящий эффект процесса фиксирования явно выражен.

Наряду с применением фиксирующих растворов на основе тиосульфата существуют другие комплексообразователи, константа устойчивости серебряных комплексных ионов которых позволяет использовать их в фиксажных системах. К таким соединениям относятся тиомочевина или тиоцианаты. Скорость процесса фиксирования такими соединениями в значительной степени зависит от температуры раствора и концентрации.

Сравнение кинетики фиксирования тиосульфатом и тиоцианатом позволяет сделать заключение, что механизм растворения галогенида серебра различен. В случае тиосульфата натрия процесс фиксирования лимитируется диффузией тиосульфата при отсутствии ионов брома. Ионы брома обладают высокой подвижностью и способностью образования труднорастворимых солей. Использование тиоцианата приводит к образованию растворимых комплексов, состоящих из тиоцианата и серебра, которые, в свою очередь, являются активаторами дальнейшего образования комплексных ионов.

В противоположность этому многие ученые считают, что фиксирование тиоцианатом протекает по адсорбционному механизму. Скорость растворения растет с уменьшением pH раствора, а также с повышением температуры в меньшей степени влияет на адсорбцию комплексообразователя, но в значительной степени ускоряет непосредственно само растворение галогенида серебра. С целью исключения образования нерастворимых солей при последующем промывании предложено применение фиксирующей ком-

позиции, включающей в себя тиоцианат и 0,2 моль/л тиосульфата натрия. Попытки многих исследователей применить тиоцианат для фиксирования фотографического изображения в кинематографии так и окончились неудачно. Серьезным препятствием этому является ухудшение физико-механических свойств фотографического слоя при использовании тиоцианатов.

Химико-фотографическая обработка цветных кинофотоматериалов, являясь многостадийной (восстановление галогенида серебра, образование красителей, растворение не восстановленных микрокристаллов галогенида серебра и окисление металлического серебра), требует точного соблюдения продолжительности каждой стадии. Окончание процесса и удаление из слоя компонентов одного из обрабатывающих растворов при попадании пленки в другой осуществляется обычно промыванием проточной водой.

В связи с тем, что вода представляет собой драгоценное сырье и многочисленные промежуточные промывки занимают значительное время при обработке, возникает необходимость интенсификации и процессов промывки кинопленки. В процессе промывания происходит дальнейшее увеличение набухаемости слоя, обусловливающее увеличение диффузионного обмена. Увеличение температуры промывной воды способствует дальнейшему приросту набухания эмульсионного слоя и значительно снижает его прочность. Все эти факторы необходимо учитывать при разработке новой технологии. В настоящее время многие считают, что существующие условия промывания не соответствуют свойствам современных кинопленок, представляющих собой хороню задубленные и относительно тонкие фотографические слои, позволяющие сократить расход воды при химико-фотографической обработке цветных киноматериалов.

Ионы сульфита, сульфата, величина pH, а также температура и скорость подачи воды оказывают влияние на продолжительность промывания, которое может быть сокращено более чем в 2 раза при значительной экономии воды. Продолжительность окончательного промывания зависит также от качества фиксирования, при непродолжительном фиксировании образуются труднорастворимые серебряно-тиосульфатные комплексы, которые трудно удаляются из

слоя и способствуют впоследствии ухудшению качества изо бражения.

Для ускорения процесса промывания рекомендуют при менять воду, прошедшую магнитную обработку, что позво ляет сократить расход воды от 1,4 л/п. м. до 0,5 л/п. м. npi достижении одинаковых концентраций остаточного тио сульфата в *фотографическом* слое. Несмотря на эти поло жительные моменты, вода, прошедшая магнитную обработ ку, еще не нашла своего широкого применения в техноло гии обработки кинофотоматериалов. Возможно в будущее изучение механизма и свойств магнитной воды будет спо собствовать более широкому целенаправленному примене нию ее в технологии обработки кинофотоматериалов.

15.2. Цветовоспроизведение при использовании для обработки цветных кинопленок экологически безвредных отбеливающих растворов.

В последнее время большой интерес вызывает применение в технологии обработки цветных кинофотоматериалов отбеливающих систем на основе Fe(III) EDTA, причем в комбинации с персульфатом. В качестве примера может служить обрабатывающий состав, разработанный автором: Трилон Б — 10 г; Fe(III) EDTA — 75–100 г; KBr или NH_4Br — 100 г; $(NH_4)_2S_2O_8$ — 20 г; KH_2PO_4 — 8,5 г; Na_2HPO_4 — 3,5 г; NH_4OH до pH =6,0 ± 0,2; вода до 1 л. Феррокомплекс, образующийся в этом случае при окислении серебра, регенерируется в активную трехвалентную форму (феррикомплекс) ионом персульфата, что обеспечивает поддержание в отбеливающем растворе высокой концентрации феррикомплекса и максимальной скорости отбеливания за счет возрастания $E_{Ox/Red}$ от +117 до +281 мВ.

Фотографические характеристики цветных негативных и позитивных кинопленок при обработке их в рекомендованных фирмой-изготовителем режимах ECN-2 и ECP-2 с использованием как феррицианидного отбеливающего раствора, так и на основе Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$ приведены в табл. 15.4 и 15.5.

Особенно было интересно выявить, как на качество цветопередачи и сохраняемость цветного изображения влияют

Таблица 15.4

Сенситометрические характеристики цветной негативной кинопленки Agfa Film XT-125 Color Negative при обработке по процессу ECN-2 в отбеливающих растворах на основе феррицианида калия и Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$

Параметры	Значение параметров при обработке в отбеливающих растворах на основе	
	$K_3Fe(CN)_6$	Fe(III) EDTA + + $(NH_4)_2S_2O_8$
Средний градиент		
$\bar{g}_r$	0,58	0,60
$\bar{g}_g$	0,40	0,38
$\bar{g}_b$	0,44	0,40
Минимальная плотность		
D^r_{min}	1,06	1,06
D^g_{min}	0,56	0,54
D^b_{min}	0,20	0,18
Светочувствительность, ед. ГОСТ		
S_r	64	70
S_g	60	100
S_b	64	100

Таблица 15.5

Сенситометрические характеристики цветной позитивной кинопленки Fujicolor 8816 при обработке в отбеливающем растворе на основе феррицианида калия и Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$

Параметры	Значение параметров при обработке в отбеливающих растворах на основе	
	$K_3Fe(CN)_6$	Fe(III) EDTA + + $(NH_4)_2S_2O_8$
Верхний градиент		
g_r	3,34	3,20
g_g	3,50	3,05
g_b	3,28	2,90
Средний градиент	3,37	3,05
Баланс по градиенту $Б_r$	0,22	0,30
Светочувствительность, ед. ГОСТ	0,45	0,32
S_r	1,30	0,80
S_g	0,70	0,40
S_b	0,45	0,32
Общая светочувствительность, ед. ГОСТ	0,45	0,32
Минимальная плотность		
D^r_{min}	0,10	0,10
D^g_{min}	0,08	0,10
D^b_{min}	0,08	0,10
Продолжительность отбеливания, мин	1,0	1,0

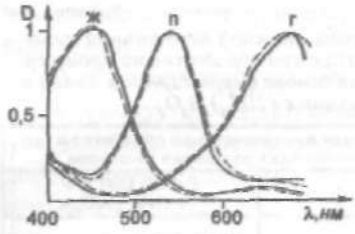


Рис. 15.3

Кривые спектрального поглощения желтого (ж), пурпурного (п), голубого (г) красителей цветной позитивной кинопленки Fujicolor 8816, приведенные к единице, при обработке в отбеливающих растворах на основе феррицианида калия (1) и Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$ (2)

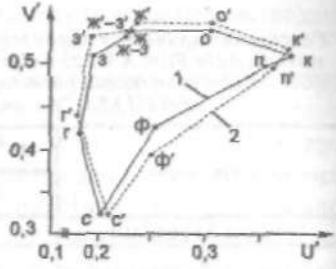


Рис. 15.4

Центральная проекция цветового тела позитивной кинопленки Fujicolor 8816 при обработке в отбеливающих растворах на основе феррицианида калия (1) и Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$ (2)

отбеливающий раствор на основе Fe(III) EDTA + $(NH_4)_2S_2O_8$ и общепринятая химико-фотографическая обработка, т. е. не ухудшается ли в первом случае качество цветопередачи оригинальных цветов объекта по насыщенности и яркости. Передачу эталонных цветов таблицы Orwo № 5 оценивали определением цветовых различий (ΔE) по формуле МКО 1964 г.:

$$\Delta E = [(U - U_0)^2 + (V - V_0)^2 + (W - W_0)^2]^{1/2},$$

где U, V, W, U_0, V_0, W_0 — координаты цвета образца, обработанного с использованием отбеливающего раствора на основе соответственно феррицианида калия и Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$.

Результаты экспериментов (рис. 15.3 и 15.4) свидетельствуют о том, что применение отбеливающего раствора на основе Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$ не изменяет качества цветопередачи по сравнению с химико-фотографической обработкой позитивных кинопленок с отбеливающим раствором на основе феррицианида калия. При использовании отбеливающего раствора Fe(III) EDTA в большинстве случаев существенно увеличивается объем цветового тела, а цветовые различия ΔE, например для позитивной кинопленки Fujicolor 8816, находятся в интервале значений $4 \le \Delta E \le 10$, что соответствует хорошей цветопередаче (*табл. 15.6*).

Что касается применения отбеливающих растворов на основе Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$ для обра-

Таблица 15.6

Цветовые различия ΔE при обработке цветных позитивных кинопленок Fujicolor 8816 в отбеливающих растворах на основе феррицианида калия и Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$

Цвет	Цветовые различия (ΔE)
Пурпурный	5,28
Красный	3,99
Оранжевый	3,29
Желтый	6,22
Желто-зеленый	7,89
Зеленый	9,58
Голубой	10,35
Синий	9,72
Фиолетовый	8,76

ботки цветных негативных кинопленок, то необходимо отметить, что в этом случае хорошие результаты были получены нами при обработке кинопленки Agfa Film XT-125 Color Negative. Как следует из рис. 15.5, при обработке этой негативной кинопленки в отбеливающем растворе на основе Fe(III) EDTA + $(NH_4)_2S_2O_8$ и последующей печати на цветную позитивную кинопленку Fujicolor 8816 улучшается цветопередача почти всех цветов, т. е. увеличиваются составляющие как по насыщенности, так и по яркости.

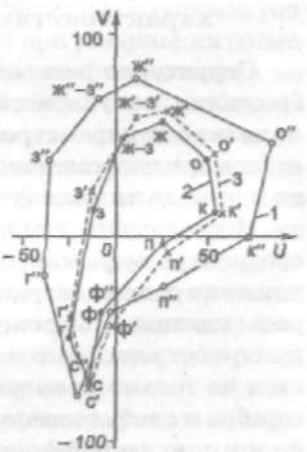


Рис. 15.5
Плоскопараллельная проекция цветового тела кинопленки Fujicolor 8816 при печати с цветного негатива на кинопленке Agfa Film XT-125 Color Negative, обработанного в отбеливающих растворах на основе феррицианида калия (2) и Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$ (3). Цветовой охват оригинальных цветов таблицы Orwo № 5 (1)

Проведенные исследования по изучению возможности применения в процессах ECP-2 и ECN-2 экологически безвредных отбеливающих растворов на основе Fe(III) EDTA в комбинации с $(NH_4)_2S_2O_8$ позволяют сделать вывод, что при обработке современных цветных позитивных и

негативных кинопленок практически не изменяются их сенситометрические характеристики.

Качество цветного изображения и его сохраняемость при этом практически соответствуют качеству цветопередачи, получаемой при использовании обычных общеизвестных отбеливающих растворов на основе феррицианида калия. Все это свидетельствует о том, что комбинированные отбеливающие растворы на основе Fe(III) EDTA + $(NH_4)_2S_2O_8$ можно применять при обработке цветных кинопленок и благодаря этому не только отказаться от двух ванн — ускоряющей и отбеливающей, используемых при реализации процессов ECN-2 и ECP-2, но и полностью исключить феррицианид калия из технологии обработки цветных кинофотоматериалов.

15.3. Структурно-резкостные характеристики цветного изображения

Структурно-резкостные характеристики цветного изображения, получаемого на цветных кинопленках, зависят не только от параметров эмульсионных слоев, формирующихся при изготовлении светочувствительного материала, но и от вида химико-фотографической обработки.

Исследование влияния толщины эмульсионного слоя, среднего размера микрокристаллов галогенида серебра, отношение ρ, концентрации сенсибилизатора, а также природы цветных компонент позволило установить, что гранулярность цветного негативного изображения определяется не только размерами микрокристаллов галогенида серебра и глобул компонент, но и скоростью боковой диффузии окисленной формы проявляющего вещества от микрокристалла. Приведенные выше рассуждения характеризуются простым соотношением:

$$d_{обл} = d_{эм} + 2\Delta + 2d_{глоб},$$

где

$d_{обл}$ — диаметр цветного облака красителя;
$d_{эм}$ — диаметр микрокристалла галогенида серебра;
Δ — диффузионный путь Ох-формы проявляющего вещества;
$d_{глоб}$ — диаметр глобулы цветной компоненты.

Исходя из приблизительного постоянства диффузионного пути при одинаковых условиях проявления, фактором,

определяющим гранулярность, становится соотношение между средними размерами микрокристаллов и глобул цветных компонент. Увеличение полидисперсности эмульсии при одинаковом среднем размере микрокристаллов повышает гранулярность цветного изображения, что подтверждает предположение о существенном влиянии размера микрокристаллов галогенида серебра на гранулярность.

Красители, образующиеся из цветных компонент при взаимодействии с Ох-формой проявляющего вещества, в зависимости от структуры этих компонент могут обусловливать различные структурно-резкостные свойства цветного изображения. Повышение концентрации защищаемых цветных компонент в слое не увеличивает рассеяние света слоем и не вызывает ухудшения структурно-резкостных характеристик изображения.

В противоположность этому, по некоторым данным, разрешающая способность резко падает при увеличении размеров глобул компонент вследствие большей вероятности заполнения неэкспонированных участков фотослоя глобулами красителя. Таким образом, разрешающая способность цветного изображения не зависит от полидисперсности микрокристаллов галогенида серебра, поскольку это характерно для черно-белых кинопленок, а определяется дисперсными характеристиками цветных компонент. На основании дальнейшего совершенствования технологии диспергирования защищаемых компонент было достигнуто повышение дисперсности при введении цветных компонент в эмульсию, что позволило резко улучшить структурно-резкостные свойства.

Данные о влиянии вида химико-фотографической обработки на качество цветного изображения представлены в технической литературе в недостаточной степени. Сведения часто ограничиваются определением фотографических свойств цветных материалов при рекомендуемых условиях обработки. Сравнительные данные о влиянии цветного проявляющего вещества на фотографические характеристики, гранулярность, резкость, функцию передачи модуляции и цветопередачу цветных кинопленок в технической литературе практически отсутствуют.

Влияние природы цветных компонент и цветных проявляющих веществ исследовалось автором с использованием

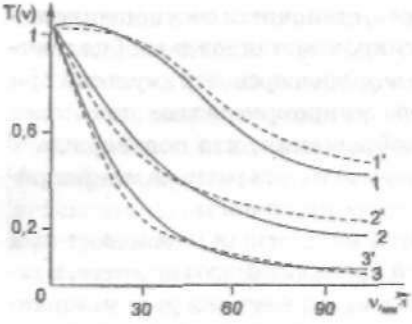


Рис. 15.6
Функция передачи модуляции цветной позитивной кинопленки Orwo PC-13 при стандартной обработке (1, 2, 3) и при высокотемпературной обработке (1', 2', 3'): зеленочувствительный (1, 1'), красночувствительный (2, 2'), синечувствительный (3, 3') слои

экспериментальных монослоев, изготовленных на фирме «Орво» из бромосеребряных эмульсий, содержащих гидрофильные, гидрофобные и защищаемые цветные компоненты. Сравнительные данные о значении средних градиентов, полученных при обычной и высокотемпературной обработке, свидетельствуют о том, что на кинопленках, содержащих гидрофобные компоненты, рекомендуемые сен-

Таблица 15.7

Структурно-резкостные характеристики монослоев цветной позитивной кинопленки при обычной (24°С) и высокотемпературной (35°С) обработке

Цветная компонента		S, DIN		$\sigma_D \cdot 10^3$		Резкость по Фризеру (число «К»)[1]		$T_V = 30$ мм$^{-1}$	
Тип	Класс	24°С	35°С	24°С	35°С	24°С	35°С	24°С	35°С
Пурпурного красителя	Гидрофильный	18	18	42	33	22	28	0,61	0,36
Пурпурного красителя	Гидрофобный	19	19	43	42	20	22	0,65	0,61
Голубого красителя	Гидрофильный	10	9	32	—	37	48	0,6	—
Голубого красителя	Гидрофобный	15	16	29	29	14	16	0,76	0,74
Желтого красителя	Гидрофильный	12	11	45	33	29	29	0,36	0,35
Желтого красителя	Гидрофобный	7	8	38	16	26	38	0,39	0,43

[1] $K = \Delta y/\Delta \lg H$, где У — ширина щели в микрометрах.

Таблица 15.8

Влияние природы проявляющих веществ на резкость по Фризеру (число «К») и гранулярность зеленочувствительного слоя цветной позитивной кинопленки Orwo PC-13 при стандартной (24°С) и высокотемпературной (35°С) обработке

Проявляющее вещество	Время проявления, мин		Резкость по Фризеру (число «К»)		$\sigma_n \cdot 10^3$	
	24°С	35°С	24°С	35°С	24°С	35°С
Т-22	9	5	18	8	25,2	21,4
CD-2	8	4	14	10	28,5	23,5
CD-4	10	6	12	11	25,6	22,4

ситометрические параметры при высокотемпературной обработке достигаются при сокращении продолжительности цветного проявления примерно на 60%. Из данных табл. 15.7, где приведены результаты влияния вида цветных компонент на сенситометрические и структурно-резкостные параметры монослоев, следует, что при высокотемпературной обработке для гидрофильных компонент в случае уменьшения гранулярности ухудшается резкость, а для гидрофобных компонент как при обычной, так и при высокотемпературной обработке наблюдаются высокие значения резкости и меньшая гранулярность.

Различия *в* резкостных характеристиках между изображениями, образовавшимися из гидрофильных и гидрофобных цветных компонент, подтверждаются и значениями функции передачи модуляции (Tv) (см. табл. 15.7).

Что касается влияния природы проявляющего вещества (Т-22, CD-2, CD-3, CD-4) на качество изображения, то наши исследования свидетельствуют о том, что при высокотемпературной обработке позитивной кинопленки резкость краев (число «К» по Фризеру) улучшаются (табл. 15.8) вследствие уменьшения диффузионного пути окисленной формы проявляющего вещества, и краситель образуется в непосредственной близости от восстанавливаемого микрокристалла.

Ход кривой функции передачи модуляции (рис. 15.6) отчетливо показывает, что при высокотемпературной обработке уменьшается диффузионный путь Ох-формы цветного проявляющего вещества, вследствие чего незначительно понижается коэффициент модуляции в области

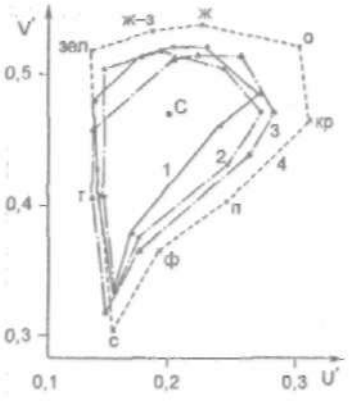


Рис. 15.7
Влияние природы проявляющего вещества на цветопередачу при высокотемпературной обработке кинопленки Orwo PC-13. Цветовой охват оригинальных цветов таблицы Orwo № 5(4) при проявлении TCC(1), CD-2(2), CD-4(3)

пространственных частот по сравнению со стандартной обработкой и затем повышается в области высоких пространственных частот.

В *случае обработки* цветных негативных кинопленок природа и строение молекулы; проявляющего вещества существенно влияют на значение функции передачи модуляции и резкость изображения. Данные, представленные втаблице 15.9 длянегативных цветных кинопленок фирмы «Kodak», свидетельствуют о том, что при проявлении цветным проявляющим веществом Kodak CD-3 мы получаем изображение, которое лучше по структурно-резкостным характеристикам, чем при проявлении кинопленок проявляющим веществом Т-22.

Что касается вопроса о влиянии различных цветных проявляющих веществ на цветовоспроизведение, то необходимо отметить следующее: при высокотемпературной обработке цветных позитивных кинопленок улучшается передача фиолетовых и пурпурных цветов как по насыщенности, так и по яркости (рис. 15.7). Использование в проявляющем растворе цветного проявляющего вещества CD-4 способствует значительному увеличению цветового объема, т. е. увеличению составляющих как по яркости, так и по насыщенности (табл. 15.10)

За 60 лет цветной фотографии современные цветные негативные кинопленки в сравнении с кинопленками классического строения (первого поколения) претерпели существенные изменения по повышению светочувствительности и улучшению качества изображения, а также nd строению эмульсионных слоев, и в этом большая заслуга фирмы «Кодак».

Согласно представлениям, которыми долгое время руководствовались специалисты в области фотографии и ки-

Таблица 15.9

Структурно-резкостные характеристики цветных негативных кинопленок фирмы «Kodak» типов 7247 и 5247 при проявлении проявляющими веществами CD-3 и T-22 (TSS)

Кинопленка	Проявляющее вещество	Резкость по Фризеру (число «К»)	$T_v = 30$ мм$^{-1}$
Kodak Film 7247 зеленочувствительный слой	CD-3	32	0,77
	T-22	37	0,46
Kodak Film 7247 красночувствительный слой	CD-3	72	0,52
	T-22	85	0,50
Kodak Film 5247 зеленочувствительный слой	CD-3	39	0,80
	T-22	42	0,41
Kodak Film 5247 красночувствительный слой	CD-3	46	0,33
	T-22	50	0,20

нематографии, высокие значения фотографической светочувствительности кинопленок могли быть достигнуты за счет эмульсий с более крупными микрокристаллами галогенида серебра, т. е. большей зернистости. Любое увеличение светочувствительности кинофотоматериала в этом случае должно было обязательно сопровождаться ухудшением резкости и гранулярности изображения.

Взаимосвязь между основными характеристиками цветного материала сегодня в кинематографии и фотографии

Таблица 15.10

Объемы цветовых тел в относительных единицах в системе координат V', U' при обычной и высокотемпературной обработке кинопленки Orwo PC-13 и объеме тела исходных цветов таблицы Orwo № 5 U_0 = 388000 ед.

Температура обработки, °С	Объемы цветовых тел при обработке проявляющими веществами, отн. ед.		
Проявляющие вещества	T-22	CD-2	CD-4
24	112000	117000	160000
35	113000	124000	186000

характеризуется треугольником качества (рис. 15.8), площадь которого постоянная и определяется светочувствительностью S в единицах ASA, резкостью, соответствующей функции передачи модуляции зеленочувствительного зонального слоя в % модуляции при $T_{\nu = 15\ мм^{-1}}$, и зернистостью или, лучше сказать, беззернистостью, равной $1/\sigma_D$ (σ_D^{-1}) при $D_{аурп} = 1{,}0$ и диаметре измерительного отверстия микроденситометра 29 мкм.

Значительные успехи в области эмульсионной технологии и другие достижения фирмы «Кодак» дали возможность преодолеть эти препятствия, которые стояли перед исследователями, и существенно улучшить структурно-резкостные характеристики негативных кинопленок при очень высокой их светочувствительности, и благодаря этому реализовать на практике взаимоисключающие и несовместимые между собой тенденции.

В связи с тем, что цветовоспроизведение (чистота, насыщенность цвета) является важным критерием оценки качества кинофотоматериала, треугольник качества преобразуют в пирамиду качества, объем которой и выражает общее качество фотографического материала с учетом уже четырех взаимно-противостоящих параметров, затрудняющих однозначное увеличение объема пирамиды: светочувствительности, резкости, зернистости и числа, характеризующего качество цветовоспроизведения, определенного на основании оценки группы экспертов (рис. 15.9).

С помощью так называемых Super DIR-компонент[1], применяемых в зональных слоях цветных негативных кинопленок, можно не только уменьшать гранулярность, но и компенсировать вредное поглощение субтрактивных красителей, образующихся при цветном проявлении, а также улучшать цветоделение и изменять эффективную спектральную чувствительность зональных эмульсионных слоев. Ингибитор процесса проявления, образующийся при цветном проявлении в зеленочувствительном эмульсионном слое, может диффундировать, как уже было сказано, вверх,

Данный вид DIR-компоненты в процессе цветного проявления выделяет более подвижный ингибитор проявления, чаще всего производные бензотриазола, которые способны диффундировать на большее расстояние в смежные зональные слои.

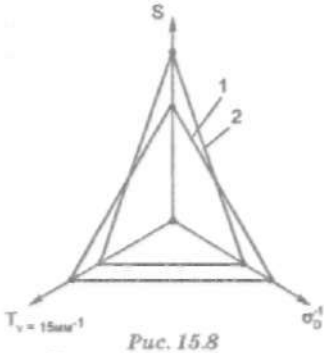


Рис. 15.8
Треугольник качества, иллюстрирующий взаимосвязь между светочувствительностью (S, ед. ASA), функцией передачи модуляции (Tv, в %) и зернистостью (σ_D^{-1}) для обычных негативных пленок (1) и пленок нового поколения (2)

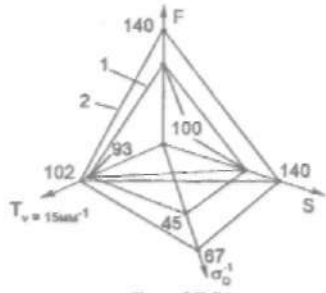


Рис. 15.9
Пирамида качества, иллюстрирующая взаимосвязь между светочувствительностью (S, ед. ASA), функцией передачи модуляции (Tv, в %), зернистостью(σ_D^{-1}) и цветовоспроизведением (F) для цветных негативных пленок нового поколения фирмы «Agfa-Gevaert» (2) по сравнению с предшествующими пленками (1)

в смежный синечувствительный зональный слой. Причем чем выше экспозиция и плотность зеленочувствительного слоя, тем больше будет образовываться ингибитора проявления, который приведет в дальнейшем к существенному замедлению процессов восстановления микрокристаллов галогенида серебра синечувствительного слоя и уменьшению выхода желтого красителя (рис. 12.5). Возникающий при этом межслойный эффект, по своему действию очень близкий к цветоделительному маскированию, вызывает компенсацию вредного поглощения пурпурного красителя в синей части спектра, что и способствует улучшению цветопередачи. Возможность управлять свойствами зональных эмульсионных слоев за счет межслойных эффектов позволит с большой свободой перемещать зональные полуслои в системе цветной пленки (зеленочувствительные и красночувствительные полуслои наносить вперемешку).

Основные структурно-резкостные характеристики и форма характеристической кривой цветного фотографического материала определяются размерами и распределением глобул красителя в фотографическом слое.

Размеры, форма и плотность глобулы красителя, которая образуется вокруг восстановленного микрокристалла

галогенида серебра, зависят от концентрации и типа цветообразующей компоненты (ЦОК), ее реакционной способности и способа химико-фотографической обработки. Распределение и размеры глобул красителя в фотографическом слое определяют структурометрические параметры и форму характеристической кривой.

Мольная концентрация цветообразующей компоненты (η) относительно концентрации галогенида серебра в эмульсионном слое обычно невелика, и максимальная оптическая плотность в этом случае пропорциональна мольной концентрации цветной компоненты и числу микрокристаллов галогенида серебра на единицу поверхности:

$$D_{max} = \Delta \times \eta \times N,$$

где

Δ — вклад отдельной глобулы, который определяется природой цветной компоненты и условиями химико-фотографической обработки.

Если глобулы красителя пересекаются, то в общей для них области дополнительного красителя не образуется. При этом цветная гранулярность поля, структура которого образована наложением глобул красителя, обусловлена двумя видами флуктуаций: флуктуациями наложения глобул при постоянном их числе и флуктуациями их числа в пределах площади (F) измерительного отверстия.

При достаточно малых концентрациях цветообразующей компоненты гранулярность (σ_D) цветного поля проходит через максимум, а при дальнейшем увеличении оптической плотности гранулярность снижается, причем при плотности близкой к максимальной красочное изображение практически беззернисто. Это явление используется при изготовлении современных цветных негативных фотоматериалов. Гранулярность можно уменьшить за счет понижения в эмульсионном слое мольной концентрации цветообразующей компоненты и увеличения числа микрокристаллов галогенида серебра:

$$\sigma_D^2 = \frac{\eta \times D^2}{N \times F}.$$

Если при N = const уменьшать мольную концентрацию цветообразующей компоненты, то гранулярность будет

уменьшаться пропорционально $y\backslash$. Поскольку произведение л x N уменьшается, то это приведет к понижению максимальной плотности и меньшему наклону характеристической кривой к оси lgH. Такой способ понижения гранулярности используют в ограниченных пределах, так как уменьшение мольной концентрации цветной компоненты приводит неизбежно к снижению резкости и границы деталей становятся размытыми.

Более радикальным способом понижения гранулярности является увеличение числа микрокристаллов галогенида серебра в эмульсионном слое. При этом, чтобы не происходило увеличение коэффициента контрастности, в слой и проявляющий раствор вводят вещества, конкурирующие с цветной компонентой, которые дают бесцветные соединения и легко вымываются из фотографического слоя (например цитразиновая кислота).

Известно, что оптические плотности нескольких совмещенных цветных полей складываются. Можно ожидать, что дисперсии флуктуации плотности фотослоя должны также суммироваться. Однако на практике для изображения, образованного глобулами красителя, дисперсия плотности нескольких совмещенных слоев отличается от суммы дисперсий этих слоев (они меньше). Это один из приемов снижения гранулярности цветных негативных фотопленок — полив зональных эмульсионных слоев двумя-тремя полуслоями.

Двухслойная структура зональных эмульсионных слоев при определенных условиях не только приводит к увеличению общей светочувствительности цветного фотоматериала, но и существенно уменьшает гранулярность. Если в верхнем полуслое оптическая плотность не превышает обычно величины 0,60, то при плотности, соответствующей сюжетно важным элементам изображения (D = 0,9-1,0), цветная компонента в этом полуслое почти полностью израсходована и зональный фотослой практически не имеет зернистой структуры. Детали изображения в интервале указанных плотностей формируются, главным образом, в нижнем полуслое, в то время как светочувствительность фотоматериала определяется верхним полуслоем. Суммарный слой, полученный наложением двух полуслоев, дает

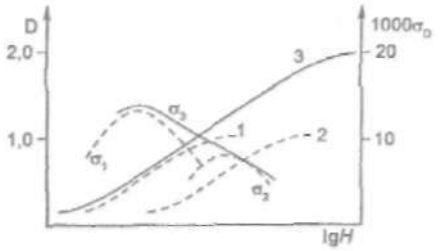


Рис. 15.10
Формирование суммарной характеристической кривой (3) и гранулярности (σ_3) фотографического слоя, составленного из высокочувствительного (1) и низкочувствительного (2) эмульсионных слоев

большую широту, меньшую гранулярность, чем у фотоматериала, составленного смешением эмульсий двух полуслоев (рис. 16.10).

Общая светочувствительность зонального эмульсионного слоя, составленного из двух полуслоев, ~ в 2 раза больше, а гранулярность *на 25% меньше.* Уменьшение максимальной плотности верхнего полуслоя достигается уменьшением мольной концентрации цветной компоненты за счет введения веществ, образующих с Ох-формой цветного проявляющего вещества бесцветные соединения. При этом реакционная способность цветной компоненты в верхнем полуслое должна быть в 2-20 раз выше, чем в нижнем полуслое. Что касается соотношения мольных концентраций цветной компоненты и галогенида серебра, то для цветной обращаемой фотопленки в верхнем высокочувствительном полуслое оно должно быть больше в 1,5-6 раз чем в низкочувствительном полуслое, а соотношение светочувствительности верхнего и нижнего полуслоев должно быть да 4,5 (рис. 15.11). Для цветной негативной фотопленки наоборот, в нижнем полуслое оно должно быть выше, чем в высокочувствительном полуслое.

Если в *высокочувствительном полуслое мало* цветной компоненты, то Ох-форма проявляющего вещества в значительных количествах диффундирует в нижний полуслой, где образуются цветные пятна, повторяющие грубодисперсную структуру верхнего полуслоя. Этого можно избежать, если число полуслоев довести до 3, при этом в три раза увеличивается светочувствительность, а суммарная гранулярность будет на уровне мелкозернистого полуслоя.

Применение DIR-соединений позволяет уменьшить коэффициент контрастности и величину максимальной плот-

ности без снижения общей мольной концентрации цветной компоненты. При этом необходимо поддерживать высокую концентрацию микрокристаллов галогенида серебра. С введением DIR-компонент в слой гранулярность уменьшается приблизительно в два раза, так как красочное изображение образуется большим числом раздробленных пятен красителя. DIR-вещества вводят в три полуслоя или в средний полуслой. Наличие DIR-вещества в верхнем полуслое понижает гранулярность на 40%, а в трех *полуслоях* гранулярность уменьшается в два раза. Наличие DIR-веществ в эмульсионном слое обращаемых фотопленок увеличивает гранулярность, ухудшает резкость и уменьшает светочувствительность. Ингибитор, высвобождаемый при черно-белом проявлении в случае цветной обращаемой пленки, сильно адсорбируется на микрокристаллах галогенида серебра, что резко уменьшает число микрокристаллов, восстанавливаемых в цветном проявителе. Это приводит к тому, что оптическая плотность цветного изображения строится меньшим числом глобул красителя, что приводит к увеличению гранулярности.

Принимая во внимание цветоразличительные свойства человеческого глаза, можно констатировать, что в наибольшей степени различается гранулярность пурпурного и голубого изображения, которая более заметна даже при малых флуктуациях плотности, а *для* желтого изображения требуется немного большая гранулярность, чтобы

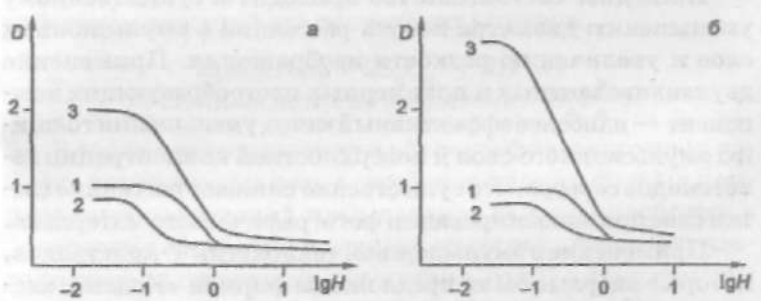


Рис. 15.11
Характеристические кривые цветной обращаемой фотопленки нижнего (1), верхнего (2) полуслоев и суммарного двухслойного зонального эмульсионного слоя при соотношении $S_e/S_n = 4,5$ (а) и $S_e/S_n = 0,3$ [по В. Андреянову]

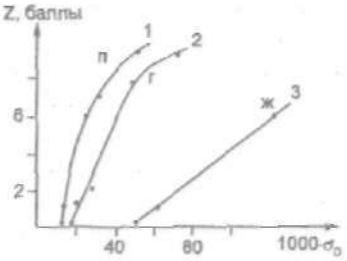


Рис. 15.12
Соотношение между оценкой заметности флуктуаций цветной оптической плотности и величиной гранулярности пурпурного (1), голубого (2), желтого (3) изображений

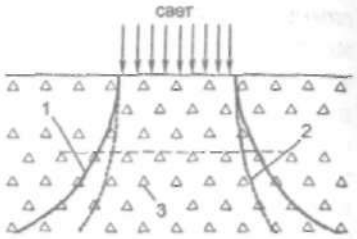


Рис. 15.13
Ореол рассеяния эмульсионного слоя цветного фотоматериала, содержащего микрокристаллы галогенида серебра (3) в отсутствие (1) и в присутствии (2) фильтровых красителей в эмульсионном слое

флуктуации плотности стали заметными (рис. 15.12). Недостаток резкости пурпурного и голубого изображения более заметен, поэтому при контроле o_D и ФПМ измеряют их лишь для зеленочувствительного и красночувствительного слоев.

Улучшение резкостных характеристик современных цветных кинопленок достигается также за счет уменьшения толщины эмульсионного слоя и повышения объемной концентрации галогенида серебра, а также введением в эмульсию фильтровых красителей (рис. 15.13), которые поглощают свет зоны спектра, соответствующий максимуму спектральной чувствительности зонального слоя.

Последнее обстоятельство приводит к существенному уменьшению диаметра конуса рассеяния в эмульсионном слое и увеличению резкости изображения. Применение двухэквивалентных и полимерных цветообразующих компонент — наиболее эффективный метод уменьшения толщины эмульсионного слоя и поверхностной концентрации галогенидов серебра, что существенно снижает рассеяние света в слое при экспонировании фотографического материала.

Применение в эмульсионной технологии Т-кристаллов, которые впервые были предложены фирмой «Кодак», значительно меньше рассеивающих свет, чем объемные микрокристаллы галогенида серебра, а также новых цветообразующих компонент (DIR-компонент), которые выделяют при цветном проявлении ингибиторы восстановления гало-

генида серебра, обусловливающие явно выраженные эффекты смежных мест, позволило при высокой светочувствительности получить хорошее качество изображения. При этом в сильноэкспонированных участках эмульсионного слоя возникает высокая концентрация ингибитора проявления, который, диффундируя в участки, получившие средние или низкие уровни экспозиции, тормозит начавшийся процесс восстановления микрокристаллов галогенида серебра. Этим объясняется понижение концентрации ингибитора на самой границе сильноэкспонированного участка, так как значительная доля его переходит в слабоэкспонированный участок, и на участке слоя с малой плотностью образуется кайма, что способствует увеличению перепада оптических плотностей изображения и его резкости.

15.4. Сохраняемость цветных фильмовых материалов

Стабильность цветного кинематографического изображения во многом определяется содержанием остаточного тиосульфата в фотографическом слое после химико-фотографической обработки. Так, разрушение пурпурного красителя в присутствии тиосульфата протекает по уравнению

$$\text{Краситель} + 2S_2O_3^{2-} + 3H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{Протонированное лейкооснование красителя} + S_4O_6^{2-}.$$

В свою очередь, обесцвечивание голубого красителя под действием тиосульфата происходит по схеме

$$\text{Краситель} + 2S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{Лейкооснование красителя} + S_4O_6^{2-}.$$

В связи с этим удаление из фотографического слоя избытка ионов тиосульфата и серебряно-тиосульфатных комплексных соединений представляет важную проблему в технологии обработки и зависит от состава фиксирующего раствора и степени его истощения, от pH и температуры промывной воды, наличия в ней солей (табл. 15.11), а также от оптической плотности изображения на фотоматериале.

Состав фиксирующего раствора и условия проведения процесса в значительной степени определяют полноту

удаления из слоя избытка тиосульфата и комплексных соединений. Большое влияние на скорость удаления тиосульфата из фотографического слоя оказывает pH фиксирующего раствора и промывной воды. При значении pH ниже изоэлектрической точки желатина (pH = 4,9-5,2) процесс промывания значительно замедляется в связи с тем, что положительный заряд желатина фотослоя хорошо удерживает отрицательно заряженные ионы тиосульфата и серебряно-тиосульфатных комплексов. При pH выше изоэлектрической точки желатин заряжается отрицательно и наблюдается более быстрое удаление из фотографического слоя отрицательно заряженного иона тиосульфата и комплексов за счет сил электростатического отталкивания.

Практика показала, что значение pH фиксирующего раствора (pH = 4,9-5,2), близкое к изоэлектрической точке желатина, является наиболее благоприятным для более быстрого удаления компонентов фиксирующего раствора из слоя в процессе окончательной промывки. Особое внимание в процессе обработки фотоматериалов необходимо уделять в этой связи и значению pH промывной воды. Необходимо иметь в виду, что в случае цветных фотоматериалов при pH слоя более 7,0 наблюдается уменьшение стабильности красителя, поэтому после промывания следует стабилизирующая ванна с

Таблица 15.11

Влияние присутствия в промывной воде различных солей на скорость удаления тиосульфата из фотографического слоя (по Дж. Кребтри)

Вид промывания	Остаточное содержание тиосульфата в фотослое, мг/дм^2
Вода	340
2% раствор $NaNO_3$	200
2% раствор NaCl	160
2% раствор Na_2SO_4	105
2% раствор $(NH_4)_2SO_4$	100
2% раствор $MgSO_4$	84
2% раствор $Na_3(C_6H_5O_7)$	11
2% раствор $NaHCO_3$ (pH = 7,5)	10
2% раствор Na_2HPO_4 (pH = 7,5)	9
2% раствор Na_2SO_3	8

Таблица 15.12

Допустимая концентрация тиосульфата натрия в фотографическом слое, мг/см²

Вид фотопродукции	Вид хранения	
	долговременное	Архивное
Черно-белый любительский негатив	0,023–0,039	0,008
Рентгеновский негатив	0,023–0,039	0,008
Черно-белый кинонегатив	0,03	0,0008
Черно-белый кинопозитив	0,006	0,0015
Дубль-позитив	0,003	0,0008
Микрофильм	0,003	0,0007
Цветной позитив	0,003	—
Цветной негатив	—	0,0007
Черно-белый фотоотпечаток на тонкой подложке	0,015–0,02	0,0
Черно-белый фотоотпечаток на картонной подложке	0,030–0,039	0,0

pH = 5,0-6,0. Особое внимание необходимо уделять промыванию фотоотпечатков на плотной картонной подложке, так как она поглощает вдвое больше компонентов фиксирующего раствора, чем тонкая фотоподложка, что и требует, соответственно, более продолжительной промывки (- 30-45 мин).

Что касается температуры промывной воды, то необходимо отметить, что обычно с ростом температуры продолжительность процесса промывания существенно сокращается. Однако необходимо помнить и о том, что при увеличении температуры промывной воды происходит увеличение набухания желатина эмульсионного слоя и это может привести к замедлению процесса промывания. Современные высокозадубленные тонкослойные фотоматериалы позволяют использовать температуру промывной воды от 2 ТС до 30°С, что существенно сокращает как окончательную, так и промежуточные промывки, целью которых является частичное удаление из эмульсионного слоя избытков компонентов соответствующих обрабатывающих растворов, что препятствует их занесению в последующие ванны.

Таблица 15.13

Влияние температуры на стабильность красителя цветных фотоматериалов (понижение D = 1,0 на 0,1) при 40% относительной влажности воздуха (по Г. Поллаковски)

Температура воздуха, °С	Относительная продолжительность хранения
+30,0	0,5
+24,0	1,0
+19,0	2,0
+16,0	3,5
+12,0	5,0
+7,0	10
−10,0	100
−18,0	340
−26,0	1000

Продолжительность окончательного промывания определяется максимально допустимой концентрацией тиосульфата ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) в фотографическом слое. Допустимые концентрации остаточного тиосульфата в фотографическом слое различной кинофотопродукции, предназначенной для долговременного хранения (~ 20 лет) и архивного хранения (~ 80 лет), представлены в табл. 15.12.

Таблица 15.14

Рекомендуемые значения температуры и относительной влажности воздуха при длительном хранении цветных кинофотоматериалов (по Г. Поллаковски)

Год	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Автор
1961	+13,0	40–50	В. Видмайер (США)
1963	≤ +12,0	40–50	А. Уильямс (США)
1964/67	< −18,0	15–25 (ацетатная основа)	фирма Голливуд (США)
	< −18,0	40–50 (нитрооснова)	—
1968	≤ −5,0	40/50	РТМ (Россия)
1970	−18,0	15–20	фирма «Орво» (Германия)
1976	−18,0	50	В. Хонри (Англия)
1982	−5,0... −7,0	25	И. Хайнрих (Германия)

Большое влияние на сохраняемость цветного изображения, согласно Г. Поллаковски, оказывают температура и относительная влажность окружающей среды. Из табл. 15.13 видно, что при относительной влажности 40% при понижении температуры от +30,0°С до -18,0°С сохраняемость цветного изображения (уменьшение плотности D = 1,0 на 0,1) возрастает более чем в 650 раз. В свою очередь, при понижении относительной влажности воздуха от 60% до 15% относительная продолжительность хранения цветных фотоматериалов возрастает примерно в 4 раза.

Таблица 15.15

Устойчивость изображения на цветных фотоотпечатках под воздействием света ксеноновой лампы 5 килолюкс (данные фирмы «Коника»)

Цветная фотобумага	Время, необходимое для 20% выцветания красителей, сут.
Первого поколения с баритованной подложкой (1940 гг.)	2
Второго поколения с полиэтиленовым покрытием (1970 гг.)	10
Третьего поколения с полиэтиленовым покрытием (с 1985 г.)	23

Таблица 15.16

Влияние температуры окружающего воздуха на стабильность голубого красителя (D = 0,97) цветной фотобумаги Агфаколор тип 8 при хранении фотоотпечатка в темноте (данные фирмы «Агфа»)

Время, сут.	Остаточная плотность цветного поля, %			
	90°С	80°С	70°С	60°С
1	100	—	—	—
2	97,2	—	—	—
4	95,0	—	—	—
8	91,0	99,0	—	—
16	79,6	98,2	100	—
32	66,0	94,0	98,6	100
64	53,6	72,4	91,2	99,0
128	—	—	83,1	96,9

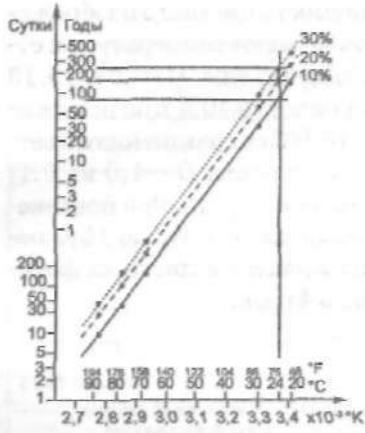


Рис. 15.14
Предсказание стабильности красителей цветных кинофотопленок (экстраполяция по Аррениусу)

Ведущие фотографические фирмы проводят интенсивные исследования в этом направлении и результатом многолетней работы явились очень важные для практики сведения, представленные в табл. 15.14.

Отличительной особенностью современных цветных кинофотопленок и фотобумаг является высокая стабильность красителей благодаря синтезу новых цветообразующих компонент, которые, например, у кинопленок и фотобумаг первого поколения под воздействием солнечного света, при высокой температуре и влажности быстро выцветали. Так, данные таблиц 15.15 и 15.16 свидетельствуют о том, что устойчивость цветного изображения на цветных фотоотпечатках даже при прямом воздействии света за период с 1942 по 1999 г. выросла в несколько раз.

При комнатной температуре 20–24°С и хранении кинофотопродукции в темноте долговечность цветного изображения на современных кинофотоматериалах даже для голубого красителя, наименее прочного, равна примерно 100 лет (рис. 15.14 и рис. 15.15). Это звучит невероятно, но ученые сделали такие выводы, опираясь на фундаментальные законы, каким является уравнение шведского ученого Аррениуса.

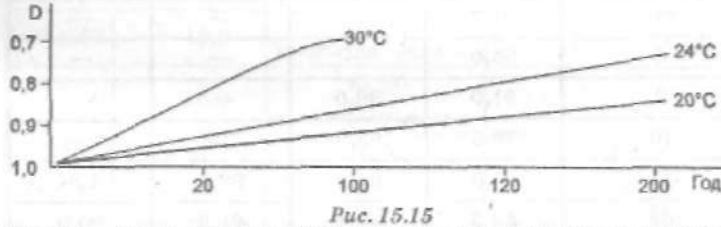


Рис. 15.15
Влияние температуры окружающего воздуха на продолжительность понижения оптической плотности (на 10%) цветной фотобумаги тип 8 фирмы «Agfa-Gevaert» в процессе хранения фотоотпечатка

IV

101 ВОПРОС И ОТВЕТ

ЧЕРНО-БЕЛАЯ ФОТОГРАФИЯ

Вопрос J[1]. *Влияет ли характер освещения объекта фотографической съемки (прямой солнечный или рассеянный свет) на контраст и интервал яркостей объекта?*

Ответ. Интервал яркостей объекта фотографической съемки характеризуется разницей между самым светлым и наиболее темным местами объекта. Его обычно выражают отношением, например **100:1** (т. е. яркость наиболее светлой части объекта в **100** раз больше яркости темной его части). В зависимости от характера освещения — прямой солнечный свет (безоблачное небо), рассеянный свет (небо покрыто редкими облаками) или сплошная облачность — один и тот же объект съемки будет иметь разный контраст и интервал яркостей. Наибольший контраст и интервал яркостей объекта наблюдается при прямом солнечном свете и безоблачном небе, а наименьший — когда небо покрыто сплошными облаками. Все сказанное наглядно подтверждается рис. 3.2.

Вопрос 2. *Как изменится освещенность в плоскости фотографического материала при фотосъемке с переходом от одной ступени диафрагмы к другой, рядом расположенной (на одно деление диафрагмы)?*

Ответ. С изменением отверстия диафрагмы съемочного фотообъектива изменяется и его относительное отверстие. Согласно международному стандарту, относительное отвер-

Вопросы 1-95 предложены студентами факультета фотографии Санкт-Петербургского университета кино и телевидения.

стие фотообъектива характеризуют рядом величин: 1:1,4; 1:2; 1:2,8; 1:4; 1:5,6; 1:8; 1:11; 1:16; 1:22; 1:32. При переходе от одной ступени диафрагмы к другой, рядом расположенной, освещенность в плоскости фотоматериала изменяется по закону геометрической прогрессии со знаменателем 2, а относительное отверстие — со знаменателем V2^

Вопрос 3. При какой диафрагме съемочного объектива фотокамеры можно получить наибольшее значение разрешающей силы объектива и резкости изображения?

Ответ. Иодразрешающей силой фотографического объектива понимают его способность передавать в фотоизображении раздельно мелкие и близко расположенные друг к другу детали объекта съемки. Разрешающая сила объектива оценивается числом штрихов специальной миры, которые передаются раздельно фотообъективом в 1 мм изображения. Наибольшее значение разрешающей силы фотообъектива и резкости изображения наблюдается при диафрагме 8 и 11. При чрезмерном диафрагмировании разрешающая сила объектива и резкость уменьшаются из-за дифракционных явлений, а при полностью открытой диафрагме на качество изображения оказывают влияние сферические аберрации. Необходимо отметить, что разрешающая сила объектива гораздо больше разрешающей способности фотоматериала, который обладает зернистой структурой, существенно влияющей на величину разрешающей способности.

Вопрос 4. Какому фотоэлектрическому экспонометру нужно отдать предпочтение: с селеновым фотоэлементом или фоторезистором?

Ответ. В фотоэлектрических экспонометрах в качестве приемника световой энергии применяют или селеновый фотоэлемент, или фотосопротивление (фоторезистор). Селеновый элемент преобразует световую энергию в электрическую. Фоторезистор, включенный последовательно в электрическую цепь источника питания постоянного тока, при действии света изменяет электрическое сопротивление, что приводит к изменению силы тока в цепи, оно и регистрируется гальванометром. К недостаткам селеновых фотоэлементов необходимо отнести их быстрое старение и потерю ими светочувствительности (- 20% за год), особенно

при высокой температуре окружающего воздуха. Фоторезисторы лишены недостатков, присущих селеновым фотоэлементам, но требуют наличия малогабаритного источника питания, который со временем теряет свою емкость. Создание малогабаритных аккумуляторов позволило разработать очень чувствительные фотоэкспонометры с фоторезисторами.

Вопрос 5. Что такое запас экспозиции?

Ответ. Запасом экспозиции называют разность между фотографической широтой / и интервалом экспозиций AlgH, который определяется интервалом яркости объекта съемки» При выходе за границы запаса экспозиции (условия экспонирования выбраны неправильно) наблюдаются потери контраста негативного изображения. Чем больше широта негативного фотоматериала, тем больше запас экспозиции и тем меньше ошибки при экспонировании фотоматериала сказываются на качестве негативного изображения. Для цветных фотоматериалов, имеющих гораздо меньшую широту по сравнению с черно-белыми, необходимо очень точно определять условия экспонирования.

Вопрос 6. Какие способы определения экспозиции применяют при фотосъемке?

Ответ. Первый способ: экспозицию определяют путем измерения освещенности объекта съемки. В этом случае на фотоэлемент надевают специальную насадку с молочно-белым стеклом и фотоэкспонометр направляют в сторону источника света. Фотолюбители на практике чаще применяют *второй способ* определения экспозиции: путем измерения интегральной яркости объекта съемки. Экспонометр при этом располагают рядом с фотокамерой и направляют в сторону объекта съемки. Так как в этом случае по ряду причин, подробно рассмотренных нами в разделе 3.3, нельзя застраховаться от ошибок, некоторые фотолюбители определяют условия экспонирования, измеряя сначала освещенность объекта съемки, а затем суммарную яркость объекта при данном уровне освещенности, и с учетом этих измерений находят окончательный результат. *Третий способ*Определения экспозиции, применяемый при фотосъемке, — измерение яркости по наиболее сюжетно важному участку будущего фотоснимка.

Вопрос 7. Когда при съемке применяют компенсационные и контрастирующие светофильтры?

Ответ. Негативные изопанхроматические фотоматериалы, применяемые фотолюбителями, регистрируют синие, зеленые и красные лучи. Собственная чувствительность галогенида серебра к сине-фиолетовым лучам все же выше, чем к зеленым и красным. Поэтому кривая спектральной чувствительности фотоматериала отличается от кривой видности человеческого глаза, что и приводит при проведении фотопроцесса к яркостным искажениям. Так, при фотосъемке цветного объекта синие цвета на фотоотпечатке передадутся гораздо светлее (голубое небо), а желто-зеленые (молодая зелень) — темнее, чем воспринимает их человеческий глаз. Чтобы уменьшить яркостные искажения при фотосъемке, применяют так называемые компенсационные светофильтры (например, ЖЗС-5, ЖЗС-9, ЖС-17, ЖС-18), которые поглощают синие и красные лучи видимого спектра, тем самым компенсируя (уменьшая) чрезмерную светочувствительность галогенсеребряного фотоматериала к этим лучам и приближая кривую спектральной чувствительности фотослоя к кривой видности человеческого глаза.

Что касается контрастирующих светофильтров, то их применяют при фотосъемке объектов, расположенных на больших расстояниях. Такие светофильтры существенно уменьшают составляющую рассеянного света, обусловленную воздушной дымкой и состоящую в основном из синих лучей, что в конечном счете приводит к увеличению контраста.

Вопрос 8. Почему при фотосъемке с электронной им пульсной лампой-вспышкой в случае фотокамеры со шторным затвором необходимо устанавливать выдержку 1/25-1/30 с?

Ответ. Это делают потому, что только при такой выдержке затвор открывается полностью, при других выдержках (1/60, 1/250,1/125,1/500 с) щель перемещается с различной скоростью относительно эмульсионного слоя фотоматериала. В этом случае будет экспонироваться часть кадра.

Вопрос 9. Что такое рабочий отрезок фотографического объектива?

Ответ. Расстояние в миллиметрах от опорной плоскости оправы фотографического объектива до главной фокальной плоскости (плоскости, проходящей через главный фокус перпендикулярно оптической оси объектива) называют рабочим отрезком или рабочим расстоянием фотообъектива. Необходимо, чтобы рабочий отрезок фотообъектива совпадал с глубиной фотокамеры. Это необходимо учитывать при приобретении сменных фотообъективов для данного типа фотокамеры.

Вопрос 10. Как долго можно хранить экспонированные негативные фотоматериалы до их химико-фотографической обработки?

Ответ. Современные фотоматериалы при нормальной влажности и температуре окружающего воздуха 0-10"С без агрессивных соединений после экспонирования до химико-фотографической обработки можно хранить не более 2-3 мес. Иначе может наблюдаться регрессия (разрушение) скрытого фотографического изображения. Процесс идет быстрее в присутствии сероводорода, аммиака, выхлопных газов и других агрессивных соединений в окружающем воздухе. Хранение экспонированных негативных фотоматериалов в атмосфере инертного газа при низких температурах может существенно замедлить регрессию скрытого изображения.

Вопрос 11. Как «расшифровать» термины: «латенсификация», «гиперсенсибилизация», «десенсибилизация»?

Ответ. Латенсификация — способ усиления скрытого фотографического изображения путем обработки уже экспонированного фотоматериала равномерной дополнительной очень слабой засветкой. Под действием второй дополнительной засветки фотоматериала количество металлического серебра в центре скрытого изображения увеличивается, что и приводит к созданию серебряных центров, обладающих высокой каталитической активностью в процессе проявления. Это способствует восстановлению слабоэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра, которые ранее не могли восстановиться в проявляющем растворе.

Гиперсенсибилизация — химический способ увеличения светочувствительности фотопленки до ее экспонирования за счет усиления процесса образования скрытого фотографического изображения. Такой же эффект можно по-

лучить и предварительной кратковременной засветкой фотопленки при высокой интенсивности света перед основной экспозицией. Самый простой метод увеличения светочувствительности неэкспонированного фотоматериала — купание его в воде. Это позволяет увеличить светочувствительность примерно в 1,5-2 раза за счет удаления из эмульсионного слоя отрицательно заряженных избыточных ионов брома. Обработка парами ртути фотоматериала за день до экспонирования в течение двух суток при комнатной температуре позволяет повысить светочувствительность в 2,5 раза. Но здесь необходимо соблюдать особые меры предосторожности, так как пары ртути ядовиты. После химико-фотографической обработки гиперсенсибилизированного негативного фотоматериала оптическая плотность вуали существенно возрастает.

Десенсибилизация — способ понижения светочувствительности изопанхроматического фотоматериала после его экспонирования без разрушения скрытого изображения. Это позволяет проводить химико-фотографическую обработку не в темноте, а при ярком зеленом свете и наблюдать за процессом проявления. Для этих целей применяют специальные красители-десенсибилизаторы, например пинакриптол зеленый, который обычно вводят в проявляющий раствор в очень низкой концентрации (0,1 г на 100 л раствора).

Вопрос 12. Влияют ли условия экспонирования негативного фотоматериала на контраст негатива?

Ответ. Для того чтобы оценить фотографический эффект на негативном фотоматериале, необходимо обратиться к его характеристической кривой. Изменяя условия экспонирования фотопленки путем увеличения или уменьшения диаметра входного зрачка фотографического объектива при неизменной выдержке, мы тем самым устанавливаем низкий, нормальный или высокий уровень экспозиции. Контраст негатива, оцениваемый как $AD_{Her} = -D_{max} - -D_{min}>$ при этом может быть различным, максимальное значение он имеет на прямолинейном участке характеристической кривой (нормальный уровень экспозиции). Контраст здесь не изменяется, хотя величина оптических плотностей может меняться. При низких и высоких уровнях экспозиций, соответствующих начальному и конечному участкам

характеристической кривой, контраст негатива будет гораздо меньше.

Вопрос 13. Что такое макросъемка и каковы ее особенности?

Ответ. Съемка обычной фотокамерой дает на негативе изображение в масштабе 1:15 и меньше. Иногда возникает необходимость в макросъемке мелких объемных объектов или их деталей в масштабе от 1:10 до 5:1. Масштабом изображения называют отношение размеров изображения на негативе к его действительным размерам:

$$M = \frac{1}{m} = \frac{1}{L/l} = \frac{l}{L}$$

где
$1/m$ — масштаб изображения;
m — знаменатель масштаба;
L — размер объекта съемки;
l — размер изображения на негативе.

Если изображение предмета на фотоснимке в 10 раз меньше его действительных размеров, масштаб равен 1:10; если же изображение на негативе в 5 раз больше объекта съемки, масштаб съемки 5:1.

Макросъемка от обычной фотосъемки отличается рядом особенностей, которые обусловливаются зависимостью оптической системы, связывающей сопряженные расстояния объекта *a* и его изображения *Ъ* с фокусным расстоянием фотографического объектива /:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}$$

Для увеличения масштаба съемки *объектив фотокамеры необходимо приблизить к объекту,* т. е. уменьшить сопряженное расстояние *a,* но так как расстояния *a* и *Ъ* взаимосвязаны, следует увеличить и расстояние *Ь* между объективом и фотоматериалом. Это можно осуществить следующими способами:

а) применением специальных устройств и приспособлений (удлинительные кольца, приставки с мехом) к обычным фотокамерам, увеличивающих «растяжение малоформатной камеры»;

б) применением фотографических объективов в специальных оправах с большим выдвижением;

в) использованием специальных фотоустановок, в которых предусмотрено изменение растяжения меха фотокамеры.

Фотолюбители чаще всего применяют удлинительные кольца, высота $h_к$ которых зависит от предполагаемого масштаба съемки и фокусного расстояния объектива и может быть рассчитана по формуле

$$h_к = f/m$$

или найдена экспериментально по изображению на матовом стекле.

Другая особенность макросъемки состоит в *необходимости увеличения выдержки* по сравнению с выдержкой при обычной фотосъемке, что происходит за счет увеличения расстояния объектива до фотоматериала и заметного снижения освещенности фотослоя. Коэффициент увеличения выдержки K и величину выдержки t_1 при макросъемке можно определить по формулам

$$K = (1 + {}^1/m)^2;$$
$$t_1 = t(b/f)^2,$$

где

t — выдержка при обычной съемке;
b — растяжение камеры;
f — фокусное расстояние объектива.

Еще одна особенность макросъемки обусловливается тем, что с увеличением масштаба фотосъемки глубина резко изображаемого пространства существенно уменьшается. При макросъемке малоформатной зеркальной фотокамерой глубина резкости Г оценивается визуально по изображению на матовом стекле, хотя при известном масштабе съемки ее можно рассчитать по формуле

$$Г = 2\delta zm(1 + m),$$

где

δ — величина допустимого кружка нерезкости (для малоформатной фотокамеры δ = 0,03–0,05 мм);
z — знаменатель относительного отверстия объектива (число диафрагмы);
m — знаменатель масштаба макросъемки.

Из формулы следует, что при неизменном допустимом кружке нерезкости глубину резкости можно регулировать,

изменяя масштаб съемки и диаметр диафрагмы. При использовании для макросъемки малоформатных фотокамер предпочтение следует отдать зеркальным, поскольку у них наводка на резкость и кадрирование производятся визуально по изображению на матовом стекле, через основной объектив фотокамеры, что исключает неточность фокусировки и параллакс кадрирования при съемках с близких расстояний.

Для макросъемки малоформатными фотокамерами можно применять и насадочные линзы. Изображение объекта в этом случае ухудшается, так как линзы вносят в оптическую систему дополнительные аберрации.

Для макросъемок в масштабе 1:5-3:1 удобнее и проще всего применять малоформатные зеркальные фотокамеры типа «Зенит» с *набором удлинительных колец,* ввинчиваемых между объективом и корпусом фотокамеры. Комплект удлинительных колец состоит из четырех колец различной высоты: № 1 — 5 мм; № 2 — 8 мм; № 3 — 16 мм; № 4 — 26 мм. Для макросъемки мелких объектов в крупном масштабе до 2,5:1 -3:1 требуется иметь три комплекта удлинительных колец, используемых в различных сочетаниях. Выбрав необходимый масштаб макросъемки объекта и определив для данного масштаба высоту удлинительного кольца, осторожно ввинчивают кольцо в фотокамеру, а затем объектив в свободный конец кольца. В результате фотокамера получает дополнительное растяжение, что позволяет производить съемку с близкого расстояния и, следовательно, в крупном масштабе. Чем больше высота кольца, тем крупнее получится изображение объекта.

Высота необходимых для макросъемки удлинительных колец измеряется при помощи масштабной линейки или полоски миллиметровой бумаги. Существуют таблицы, по которым в зависимости от масштаба съемки можно определить номер кольца и расстояние от снимаемого предмета до плоскости фотопленки. При макросъемке зеркальной фотокамерой типа «Зенит» с объективом «Индустар 50» следует учитывать, что оправа фотообъектива имеет собственное выдвижение (от Г до 0,65 мм), равное 5 мм. Современные объективы в зеркальных фотокамерах имеют собственное выдвижение до 12-13 мм. Это дает возмож-

ность при фотосъемке с кольцами увеличивать выдвижение объектива, дополнительно изменяя масштаб съемки.

Вопрос 14. Можно ли уменьшить контраст правильно экспонированного и перепроявленного черно-белого негатива?

Ответ. Для уменьшения очень высокого контраста черно-белого негатива применяют *суперпропорциональное ослабление.* В этом случае большие оптические плотности на негативе ослабляются гораздо сильнее, чем средние, а низкие плотности практически не ослабляются. В качестве суперпропорционального ослабителя можно рекомендовать персульфатный ослабитель:

Персульфат аммония	10 г
Серная кислота 10%-я	20 мл
Вода дистиллированная	До 1 л.

Черно-белый негатив, подлежащий ослаблению, должен быть хорошо отфиксирован и тщательно промыт, в противном случае могут образоваться различного рода пятна. После ослабления и ополаскивания в воде негатив на несколько минут погружают в свежий кислый фиксирующий раствор и после окончательного промывания в проточной воде сушат.

Вопрос 15. Можно ли увеличить оптические плотности на недоэкспонированном и правильно проявленном негативе?

Ответ. Для увеличения оптических плотностей начерно-белом негативе при небольшой недодержке применяют *пропорциональное усиление,* когда оптические плотности (кроме малых) возрастают в одно и то же число раз. В этом случае повышается и контраст негатива. Негативы, сильно недодержанные или недодержанные и недопроявленные, исправить практически невозможно. В качестве пропорционального усилителя можно рекомендовать хромовый усилитель:

Калий двухромовокислый	8 г
Соляная кислота, конц	6 мл
Вода	До 1 л.

После полного отбеливания металлического серебра негатив промывают в воде в течение 4-6 мин, а затем проявляют в энергичном проявляющем растворе, ополаскивают водой, фиксируют, окончательно промывают в проточной воде и сушат.

Иногда для существенного повышения оптической плотности негатива процесс усиления можно повторить 2-3 раза.

Вопрос 16. Почему фенидон не применяется в качестве проявляющего вещества самостоятельно, как метол, парааминофенол и другие, а обычно совместно с гидрохиноном?

Ответ. Сам фенидон проявляет очень медленно и восстанавливает галогенид серебра до оптической плотности не более 1, так как его окисленная форма почти не связывается сульфитом натрия и тормозит процесс проявления. При проявлении смесью фенидона и гидрохинона скорость проявления резко возрастает за счет того, что окисленная форма фенидона тотчас же восстанавливается гидрохиноном в ион фенидона, который снова принимает участие в процессе проявления.

Вопрос 17. Почему при физическом проявлении с предварительным фиксированием экспонированный фотоматериал фиксируют в щелочном или нейтральном, а не в кислом фиксирующем растворе?

Ответ. Известно, что в кислых фиксирующих растворах, обогащенных кислородом, наблюдается уменьшение оптической плотности серебряного изображения, причем оно будет тем сильнее, чем больше продолжительность пребывания фотоматериала в фиксаже и выше дисперсность металлического серебра в изображении (фотобумаги). По этой причине применение кислого фиксирующего раствора при физическом проявлении с предварительным фиксированием может привести к окислению и полному исчезновению центров скрытого изображения.

Вопрос 18. Чем определяется продолжительность фиксирования?

Ответ. В процессе фиксирования, которое обычно следует после проявления, происходит перевод труднорастворимых непроявленных микрокристаллов галогенида серебра в неэкспонированных участках фотослоя в водорастворимые соединения, которые легко переходят из фотослоя в фиксаж и удаляются при окончательной промывке водой. Скорость фиксирования зависит от природы галогенида серебра. Так, хлоросеребряные эмульсионные слои

фиксируются быстрее, чем йоде-бромосеребряные. Большое влияние на продолжительность фиксирования оказывают следующие факторы: концентрация тиосульфата натрия, степень дисперсности микрокристаллов галогенида серебра, природа катиона применяемого тиосульфата, температура и перемешивание фиксирующего раствора.

Вопрос 19. Какая концентрация тиосульфата натрия в фиксирующем растворе будет оптимальной?

Ответ. Процесс фиксирования ускоряется с увеличением концентрации тиосульфата натрия. Максимальная скорость фиксирования наблюдается при концентрации тиосульфата натрия 200-400 г/л. Казалось бы, чем выше концентрация тиосульфата натрия в фиксаже, тем быстрее завершится процесс фиксирования. На самом деле, увеличение концентрации тиосульфата натрия более 400-500 г/л замедляет процесс фиксирования за счет дегидратации (отнятия воды) эмульсионного слоя тиосульфатом, уменьшения его набухания и диффузии иона тиосульфата в глубину эмульсионного слоя.

Вопрос 20. Чем на практике определяется предел использования фиксирующего раствора?

Ответ. Предел использования фиксирующих растворов определяется не только концентрацией тиосульфата натрия, которая в процессе работы понижается за счет расхода его на химическую реакцию и уноса с пленкой или фотобумагой. Большое влияние на замедление процесса фиксирования оказывают серебряно-тиосульфатные комплексы и ионы Br^{-} и I^{-}, которые накапливаются со временем в фиксаже. Кроме того, из-за непродолжительной промежуточной промывки после проявления с пленкой и фотобумагой в фиксирующий раствор с проявителем заносится гидрохинон, который при высоком его содержании замедляет процесс фиксирования в 2-3 раза. Причем наибольший тормозящий эффект фиксирования гидрохиноном наблюдается при использовании кислых фиксирующих растворов (pH = 4,5-6). Процесс фиксирования может замедляться также и эмульсионными стабилизаторами, которые вымываются из фотографического слоя и накапливаются в фиксаже.

В настоящее время фиксирование, например, фотобумаг проводят в двух растворах со свежим фиксирующим

раствором на заключительной стадии, что позволяет избавиться от многих дефектов.

Вопрос 21. *Влияет ли pH фиксирующего раствора и промывной воды на продолжительность окончательной промывки фотоматериала?*

Ответ. Да. Полнота вымывания из фотографического слоя избытка тиосульфата натрия и комплексных соединений серебра зависит от pH фиксирующего раствора. Так, при использовании нейтрального фиксажа (pH ≥ 6,8–7) удаление иона тиосульфата из фотослоя происходит гораздо быстрее, чем в случае кислого фиксирующего раствора. pH промывной воды также влияет на скорость удаления ионов тиосульфата и серебряных комплексов, особенно при промывке баритованных фотобумаг, подложка которых хорошо удерживает $S_2O_3^{2-}$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Для ускорения процесса промывания фотоматериала после кислого фиксирующего раствора перед окончательной промывкой применяют содовую и сульфитную ванну (2%-й раствор) в течение 2–3 мин. Изменение pH фотослоя с 4,5 до 7 позволяет сократить длительность окончательной промывки на 70–80% по сравнению с обычной схемой процесса обработки фотоматериала.

Вопрос 22. *Можно ли промывать фотоматериал морской водой?*

Ответ. Известно, что диффузия одного вещества ускоряется другим веществом, имеющим общий ион с первым и находящимся в водной среде, в которую диффундирует первое вещество. Поэтому морская вода, содержащая в большой концентрации NaCl (~ 3%), способствует удалению иона тиосульфата натрия из фотографического слоя (ион натрия Na^+ в этом случае общий для $Na_2S_2O_3$ и NaCl). При этом ускорение диффузии происходит только тогда, когда общий ион менее подвижен, чем другой ион диффундирующего вещества. В нашем случае отрицательно заряженный ион тиосульфата $S_2O_3^{2-}$ (при pH фотографического слоя выше изоэлектрической точки, когда желатин имеет отрицательный заряд) будет более подвижен, чем положительно заряженный ион натрия Na^+. Таким образом, применение морской воды на начальной стадии окончательной промывки фотоматериала после фиксирования ускоряет промывку в 5–10 раз. Пресная вода в незначительных

количествах используется только на заключительной стадии процесса промывания.

Вопрос 23. *Как возникает и устраняется кальциевая сетка?*

Ответ. При применении воды повышенной жесткости на поверхности фотографического слоя происходит образование нерастворимого кристаллического осадка кальциевых солей, например углекислого кальция $CaCO_3$ и др., которые приводят к дефекту, называемому кальциевой сеткой. На самом деле никакой сетки кристаллы $CaCO_3$ не образуют. В качестве веществ, препятствующих солеобразованию в процессе химико-фотографической обработки, используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), гексаметафосфат натрия (М-19), оксиэтилендифосфоновую кислоту. Эти вещества мешают росту потенциальных зародышей солеобразования и их агломерации.

Если на поверхности черно-белого фотоматериала все же образовался осадок кальциевых солей, его можно устранить, погружая негатив на несколько минут в 2%-й раствор уксусной кислоты или 0,5%-й раствор соляной кислоты, а затем промывая дистиллированной или кипяченой водой. Для цветного изображения рассмотренный выше способ непригоден, так как существует опасность обесцвечивания красителей в кислой среде.

Вопрос 24. *На чем основаны рекомендации фотографических фирм после фиксирования фотоматериала в кислом фиксирующем растворе перед окончательной водной промывкой применять сульфитную ванну?*

Ответ. Использование сульфитной ванны (2%-й раствор Na_2SO_3) позволяет значительно увеличить скорость удаления иона тиосульфата из фотографического слоя. Так, продолжительность окончательной промывки фотобумаги после погружения фотоотпечатка на 2–3 мин в сульфитную ванну сокращается на 70–80% по сравнению с обычной схемой обработки. Кроме сульфитной ванны, высокой эффективностью обладают 2%-е растворы $NaHCO_3$ или Na_2HPO_4 (pH = 7,5). Ускорение процесса окончательного промывания после фиксирования объясняется изменением заряда желатина с положительного (кислый фиксаж) на отрицательный (после сульфитной ванны), что в конечном счете приводит

к уменьшению электростатического притяжения отрицательно заряженных ионов $S_2O_3^{2-}$ и $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Вопрос 25. *Почему тиосульфат аммония обладает большей скоростью фиксирования, чем тиосульфат натрия?*

Ответ. Последние годы ведущие фотографические фирмы для химико-фотографической обработки черно-белых и цветных фотоматериалов вместо тиосульфата натрия применяют тиосульфат аммония в концентрации 100–150 г/л. Чаще всего используют 58%-й раствор тиосульфата аммония, так как в твердом виде он менее устойчив, чем тиосульфат натрия.

Известно, что продолжительность фиксирования фотоматериала в значительной степени определяется видом катиона, и замена катиона Na^+ на катион NH_4^+, имеющий меньшую степень гидратации, приводит к увеличению набухания желатиноэмульсионного слоя, скорости диффузии иона комплексообразователя в слой и возрастанию скорости процесса фиксирования в целом.

Вопрос 26. *Какие факторы определяют продолжительность хранения негативов и фотоотпечатков?*

Ответ. Продолжительность хранения (долговременного или архивного) негативов и позитивных копий определяется допустимой остаточной концентрацией тиосульфата натрия в фотографическом слое. Допустимая концентрация тиосульфата в слое фотопродукции, предназначенной для долговременного хранения (около 20 лет), гораздо выше, чем предназначенной для архивного хранения (около 80 лет). Так, при долговременном хранении черно-белого фотоотпечатка допустимая концентрация тиосульфата натрия в его эмульсионном слое должна быть 0,03–0,039 мг/см^2. Качество фиксирования фотослоя и продолжительность промывания водой оказывают существенное влияние на сохраняемость фотоизображения.

Вопрос 27. *Почему при фиксировании черно-белых фотобумаг отдают предпочтение кислым фиксирующим растворам?*

Ответ. Так поступают потому, что в эмульсионном слое фотоматериала после проявления содержится большое количество проявляющих веществ и щелочи, хотя после проявления и следует ополаскивание водой. Например, в нейтраль-

ном фиксирующем растворе (pH ≥ 7) в нижних горизонтах (куда еще не проник тиосульфат натрия) эмульсионного слоя такого фотоматериала может протекать процесс проявления, если в состав проявителя входит фенидон, пороговое значение pH которого ниже 6. Это может привести к большим неприятностям, особенно при использовании йодобромосеребряных фотобумаг, фиксирование которых проходит гораздо медленнее, чем хлоросеребряных. Поэтому после проявления применяют стоп-ванну или кислый фиксирующий раствор, в них кислота очень быстро диффундирует в фотографический слой и понижает pH слоя ниже порогового значения, что предотвращает восстановление неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра в процессе фиксирования.

Вопрос 28. *Влияет ли качество сульфита натрия на величину зернистости изображения при проявлении негативного фотоматериала?*

Ответ. Да, влияет. На качество сульфита натрия, который применяется для самостоятельного приготовления проявляющего раствора, нужно обращать пристальное внимание. В фотографической практике используют сульфит натрия: фото, химически чистый (ХЧ), чистый для анализа (ЧДА). В сульфите натрия фото имеется много примесей, например Na_2CO_3, которые в процессе проявления могут вызвать увеличение pH и активности проявителя, а это, в свою очередь, приведет к повышению коэффициента контрастности фотоматериала и повышению зернистости изображения, так как макрозернистость зависит от величины плотности и контраста негатива.

Вопрос 29. *Почему после обработки в кислом фиксирующем растворе иногда наблюдается уменьшение оптической плотности на фотоотпечатке?*

Ответ. Действительно, после обработки в очень кислом фиксирующем растворе (pH ≤ 4,5), обогащенном кислородом, наблюдается уменьшение оптической плотности высокодисперсного серебряного изображения, особенно при длительном нахождении фотоотпечатков в фиксаже (10–12 ч).

Вопрос 30. *Как правильно приготовить кислый фиксирующий раствор с серной кислотой?*

Ответ. Для приготовления кислого фиксирующего раствора с серной кислотой поступают следующим образом.

В одном сосуде с теплой водой растворяют тиосульфат натрия, в другом — сульфит натрия, а в третьем — серную кислоту (кислоту вливают в воду маленькими порциями, а не наоборот). Далее раствор кислоты приливают в раствор сульфита натрия при постоянном перемешивании, а затем содержимое вливают в раствор тиосульфата натрия и объем раствора доводят водой до 1 л. Если же приливать кислоту непосредственно в раствор тиосульфата натрия, будет происходить помутнение раствора за счет образования и выпадания серы (сульфуризация).

Вопрос 31. *Почему при фиксировании любительских фотопленок не применяют в качестве комплексообразователя тиоцианат калия или аммония?*

Ответ. При фиксировании (стабилизации) тиоцианатом на начальной стадии образуется нерастворимый тиоцианат серебра AgNCS. Далее в избытке тиоцианат-ионов образуются растворимые высшие серебряно-тиоцианатные комплексные соединения $K[Ag(NCS)_2]$, $K_2[Ag(NCS)_3]$, $K_3[Ag(NCS)_4]$ и т. д. Если фотоматериал после стабилизации промывают водой, то растворимые комплексные соединения переходят в комплекс $K[Ag(NCS)_2]$, который в дальнейшем разлагается с образованием тиоцианата серебра белого цвета:

$$[Ag(NCS)_2]^{1-} \xrightarrow{H_2O} AgNCS + NCS^{1-}.$$

Кроме того, применение для стабилизации тиоцианата калия или аммония при очень высоких концентрациях 8–10 моль/л, как правило, приводит к чрезмерному размягчению слабозадубленного желатиноэмульсионного слоя любительских фотопленок.

Тиоцианат калия или аммония используют для стабилизации высокозадубленных аэрофотопленок при скоростной обработке, когда не требуется окончательная водная промывка. Здесь необходимо отметить, что непромытые после стабилизации черно-белые негативы имеют ограниченный срок хранения (несколько месяцев), увеличение продолжительности которого может привести к полному разрушению и исчезновению серебряного изображения на фотоматериале. Если же изображение необходимо хранить несколько лет, то после стабилизации тиоцианатом и счи-

тывания информации следуют фиксажная ванна с тиосульфатом натрия и продолжительная окончательная промывка водой.

Вопрос 32. *Почему иногда черно-белые фотоотпечатки через несколько лет хранения приобретают грязно-коричневую окраску?*

Ответ. Это происходит, когда из-за малой продолжительности фиксирования фотоматериала образуются комплексные малорастворимые соединения типа $Na[Ag(S_2O_3)]$, которые трудно удаляются из фотографического слоя при промывке водой и в процессе хранения при высокой влажности и повышенной температуре разлагаются, вызывая порчу изображения. Серебряное фотографическое изображение при этом имеет малую оптическую плотность и приобретает грязно-коричневую окраску за счет образования сульфида серебра.

Фиксирование фотоматериала в сильноистощенном фиксаже вызывает аналогичные явления за счет образования труднорастворимого соединения $Na[Ag_3(S_2O_3)_2]$, бедного тиосульфатом и труднорастворимого в воде, которое не вымывается из фотографического слоя и в процессе хранения отпечатка разлагается.

Вопрос 33. *Каковы особенности растворения метола и фенидона при составлении проявляющих растворов?*

Ответ. При приготовлении метоловых негативных проявителей, содержащих сульфит натрия в высокой концентрации (100–125 г/л), необходимо помнить, что метол в растворах сульфита очень плохо растворим. Поэтому лучше первым растворить метол без сульфита натрия или $^1/_5$–$^1/_6$ часть сульфита, а затем метол и после полного растворения метола остаток сульфита натрия. Если же сначала полностью растворить сульфит натрия, то метол при высокой концентрации 7–8 г/л практически невозможно будет растворить даже при высокой температуре (60–80°С) раствора.

Фенидон в обычной воде при комнатной температуре плохо растворим, поэтому для растворения используют горячую воду (температура 50–60°С) при интенсивном встряхивании раствора в колбе или щелочной раствор, а иногда и ацетон.

Вопрос 34. *Каковы отличительные особенности выравнивающих проявителей?*

Ответ. Выравнивающие проявители обладают низкой кислотно-основной буферностью за счет применения сильнодиссоциирующих щелочей (KOH, NaOH). Такой проявитель быстро истощается, и в участках фотографического слоя, получивших высокие уровни экспозиции, происходит замедление процесса проявления, что приводит к понижению оптической плотности. Малоэкспонированные участки фотографического слоя в таком проявителе проявляются с нормальной скоростью. Таким образом, выравнивающие проявители как бы выравнивают скорости проявления участков фотографического материала, получивших низкие и высокие уровни экспозиции. Это приводит к понижению контраста негатива при фотосъемке контрастного объекта (с большим интервалом яркостей), исключает его перепроявление, обеспечивает хорошую проработку деталей в светах объекта (темные участки негатива). В качестве примера выравнивающего проявителя приведем раствор, разработанный физико-химиком С. Г. Богдановым, г:

Фенидон	0,05
Гидрохинон	0,2
Сульфит натрия, безв.	100
Гидроксид натрия	0,66
Калий бромистый	2,5
Вода, л, до	1

Время проявления фотопленок 18-25 мин при температуре 20°С.

Вопрос 35. Что такое «голодное» проявление?

Ответ. Способ «голодного» проявления применяется в фотографической практике, когда необходимо существенно понизить контраст негативного изображения и улучшить проработку деталей изображения как в тенях, так и в светах объекта. Это достигается погружением экспонированного фотоматериала на 2-3 мин в проявитель, охлажденный до температуры 4-6°С. После удаления избытка проявителя с поверхности эмульсионного слоя фотоматериал прикатывают к стеклу. В этих условиях восстановление экспонированных микрокристаллов галогенида серебра в фотографическом слое протекает только за счет очень низкой концентрации компонентов проявителя, находящихся в набухшем слое, и практически при отсутствии диффузионного обмена между эмульсионным слоем и

внешним проявляющим раствором. «Голодное» проявление является основой известного способа фильтрации деталей проявлением (ФДП).

Вопрос 36. Как можно объяснить краевой эффект проявления?

Ответ. При проявлении фотоматериала, особенно в слабозабуференном проявителе, на границе участка эмульсионного слоя, получившего высокие уровни экспозиции, оптическая плотность будет гораздо больше, чем в его центре. Это объясняется тем, что в центре экспонированного поля проявитель сильно истощается, а диффузия *свежего* проявителя в этот участок происходит только перпендикулярно поверхности эмульсионного слоя. На границе же экспонированного и неэкспонированного участков слоя диффузия проявителя идет не только из проявляющего раствора, но и из соседних неэкспонированных участков, где компоненты проявителя не расходуются на восстановление микрокристаллов галогенида серебра. Это приводит к локальному повышению концентрации проявляющих веществ и щелочи на границе экспонированного участка, что в конечном счете вызывает увеличение оптической плотности в этих участках и образование так называемой каймы. В свою очередь, продукты реакции проявления, например ионы брома, на участке, получившем большие уровни экспозиции, диффундируют из эмульсионного слоя не только вверх, но и в сторону. Это приводит к замедлению процесса проявления и образованию светлого контура, который называют *бахромой, эффектом бордюра* или *линиями Маки.*

В фотографической практике (микрофильмирование, микроэлектроника, аэрофотография и т. д.) нашли широкое применение так называемые острые проявители, повышающие резкость и разрешающую способность изображения за счет образования «каймы» (темная полоса повышенной плотности на краю изображения), обусловленной краевыми микроэффектами проявления.

Вопрос 37. Какова природа фрикционной, воздушной, химической, сульфидной (бактериальной) вуали?

Ответ. Почернение, возникающее на фотоматериале в процессе химико-фотографической обработки при механических воздействиях (сила давления $=10$ г/см^2) на сухой

эмульсионный слой, называют *фрикционной вуалью.* Фрикционная вуаль возникает на воздушно-сухом эмульсионном слое легче, чем на слое, набухшем в воде или проявляющем растворе. Для набухшего фотослоя силы давления могут быть увеличены до 800-900 г/см . Фрикционные полосы видны как на светлых, так и на темных участках изображения. Если воздействие сил трения предшествует экспонированию фотопленки, то на микрокристаллах галогенида серебра возникают глубинные центры скрытого изображения, которые десенсибилизируют микрокристалл при основной экспозиции и препятствуют образованию поверхностных центров *скрытого изображения, что* ведет к понижению оптической плотности в этих местах (светлые фрикционные полосы на темном фоне). На неэкспонированных участках фотографического слоя за счет растворяющего действия сульфита натрия при проявлении происходит обнажение внутренних центров скрытого изображения. В процессе проявления они способствуют восстановлению микрокристаллов AgHal и образованию темных фрикционных полос (D = 0,3-0,5) на светлом фоне, которые в дальнейшем легко удаляются с помощью поверхностного (субтрактивного) ослабителя.

Если фотоматериал, эмульсионный слой которого пропитан высокощелочным проявляющим раствором с малым содержанием сульфита натрия, на длительное время (1-2 мин) удалить из проявителя и оставить на воздухе, в нем (слое) возникнет почернение, называемое *воздушной вуалью.* Существует гипотеза, которая объясняет происходящее неизбирательное восстановление неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра парабензосемихиноном, возникающим в процессе окисления гидрохинона кислородом воздуха. Необходимо отметить, что вероятность образования воздушной вуали возрастает в присутствии в проявителе солей меди. В свою очередь, увеличение содержания сульфита натрия и понижение концентрации продуктов окисления гидрохинона, метола, глицина, парааминофенола в проявителе уменьшают эту вероятность.

В практике фотографии иногда наблюдается восстановление неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра в эмульсионном слое и в присутствии в проявляю-

щем растворе солей олова или формальдегида, тиомочевины и других химических реагентов, что приводит к образованию так называемой *химической вуали.*

Когда химико-фотографическая обработка фотоматериалов проводится в проявочной машине, работающей с длительными остановками, в проявляющем растворе в результате жизнедеятельности бактерий сульфит натрия может восстанавливаться до сульфида натрия. Последний, в свою очередь, при достижении им определенной концентрации восстанавливает неэкспонированные микрокристаллы галогенида серебра. В этом случае возникает *сульфидная (бактериальная) вуаль.* Чтобы этого не допустить, в проявляющий раствор вводят антисептики или периодически баки и коммуникации проявочной машины промывают маргаяцово-кислым калием или фенолом.

Вопрос 38. Можно ли уменьшить чрезмерную оптическую плотность на черно-белом негативе?

Ответ. Да, можно. Для этого применяют пропорциональный или поверхностный ослабитель. Широкое распространение получил ослабитель Фармера, исходными компонентами которого являются красная кровяная соль (феррицианид калия) и тиосульфат натрия. В зависимости от концентрации феррицианида калия в растворе характер ослабления может меняться от пропорционального до субтрактивного, если в раствор окислителя ввести бромистый калий. Чаще всего ослабитель Фармера приготовляют в небольшом *количестве из двух* растворов, которые в соотношении 1:1 смешивают непосредственно перед применением.

Раствор А

Феррицианид калия	2-10 г
Вода	500 мл

Раствор В

Тиосульфат натрия	50—75 г
Вода	500 мл

При низких концентрациях феррицианида калия и тиосульфата натрия ослабитель по типу ослабления близок к пропорциональному, при увеличении концентрации феррицианида ослабитель работает быстро как поверхностный и применяется для уменьшения плотности вуали. После ослабления негатив промывают в проточной воде и сушат.

Вопрос 39. На чем основано активирующее (ускоряющее) действие полиэтиленоксида (ПЭО 100) в процессе проявления или фиксирования?

Ответ. В состав некоторых проявляющих и фиксирующих растворов вводят полиэтиленоксид (м.м. 1500—2000) в концентрации 5-10 г/л, который существенно сокращает продолжительность процесса проявления и фиксирования.

Согласно данным В. И. Шеберстова, полиэтиленоксид способствует снижению отрицательного заряда вокруг микрокристаллов галогенида серебра и облегчает доступ к кристаллу отрицательно заряженных ионов гидрохинона и иона тиосульфата. Это приводит к значительному увеличению скорости проникновения компонентов обрабатывающих растворов в слой, скорости восстановления экспонированных и растворению неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра.

Вопрос 40. Что дает применение концентрированных проявителей для обработки черно-белых фотоматериалов?

Ответ. В концентрированных проявляющих растворах концентрация компонентов в 10-50 раз выше, чем в обычных проявителях, поэтому они лучше сохраняются, хотя ученые предлагают для увеличения продолжительности хранения (1-3 года) вводить специальные ингибиторы окисления проявляющих веществ. Так как концентрированные проявители разбавляют водой непосредственно перед проявлением экспонированного фотоматериала, это позволяет всякий раз проявлять фотопленку в свежем проявляющем растворе известного состава и получать при этом постоянно стабильные результаты. Рецептура подробно рассмотрена в разделе 4.2.

Вопрос 41. Почему позитивное изображение на черно-белой обращаемой пленке после завершения полного цикла химико-фотографической обработки имеет желтую окраску?

Ответ. Это может произойти из-за того, что сульфат и хромат серебра, образовавшиеся в слое при отбеливании бихроматом калия не растворились в сульфитной осветляющей ванне. Кроме того, при самостоятельном приготовлении отбеливающего раствора может наблюдаться сильное желтое окрашивание фотографического изображения на обращаемой пленке из-за увеличенной концентрации серной кислоты (более 12 мл/л).

Вопрос 42. Каковы причины образования маленьких пузырьков в фотографическом слое при обработке черно-белых обращаемых пленок?

Ответ. При слишком короткой промежуточной промывке водой после первого черно-белого проявления большое количество углекислой щелочи в набухшем эмульсионном слое заносится в кислый отбеливающий раствор. Это приводит к появлению в фотографическом слое пузырьков $C0_2$, которые возникают при взаимодействии избытка Na_2C0_3 или K_2C0_3 с серной кислотой отбеливающего раствора.

Вопрос 43. Какая должна быть экспозиция в процессе второго экспонирования (общаязасветка) при химико-фотографической обработке черно-белой обращаемой пленки?

Ответ. После первого черно-белого проявления, отбеливания и осветления обращаемую пленку подвергают общей засветке. Экспозиция при этом должна быть не менее 100 000 лк • с, так как микрокристаллы галогенида серебра, имеющие центры светочувствительности, из-за частичного окисления стали меньшими по размеру и, следовательно, менее светочувствительными. Иногда общую засветку, второе черно-белое проявление и фиксирование можно заменить *чернением* — обработкой в водном растворе гидросульфита натрия (концентрация 20 г/л) в течение 2-4 мин, изображение при этом приобретает черный оттенок.

Вопрос 44. Какая роль отводится тиоцианату калия в первом черно-белом проявителе при обработке черно-белых обращаемых кинофотоматериалов?

Ответ. Тиоцианат калия, добавленный в черно-белый проявитель в концентрации 2-6 г/л, обеспечивает растворение мелких и восстановление более крупных микрокристаллов галогенида серебра, имеющих внутренние центры скрытого изображения. Это приводит к более полному восстановлению галогенидов серебра в первом черно-белом проявителе и образованию в позитиве малой минимальной оптической плотности 0,06-0,08. При отсутствии тиоцианата калия в проявителе минимальная оптическая плотность может оказаться выше допустимой величины за счет того, что часть микрокристаллов не восстановится при первом проявлении, и после засветки и второго проявления плотность в позитиве будет 0,2—0,3.

Вопрос 45. *Чем объяснить значительное сокращение продолжительности окончательной промывки фотоматериала после монованной обработки по сравнению с обработкой по обычной схеме (с раздельным проявлением и фиксированием)?*

Ответ. Быстрое удаление тиосульфата натрия из фотографического слоя (а именно это и происходит при окончательной промывке фотоматериала) становится возможным за счет применения для обработки щелочной проявляюще-фиксирующей ванны (pH выше изоэлектрической точки). Желатин в таком растворе имеет отрицательный заряд, и удаление из фотографического сдоя отрицательно заряженных иона тиосульфата и иона гидрохинона облегчается электростатическим отталкиванием, причем чем больше заряд, тем быстрее происходит их диффузия из слоя. Необходимо отметить, что продолжительность промывки рекомендована с учетом норм на допустимую остаточную концентрацию тиосульфата натрия.

Вопрос 46. *Какова причина возникновения грязно-серой вуали при монованной обработке черно-белых фотобумаг?*

Ответ. Минимальное время химико-фотографической обработки черно-белых фотобумаг в проявляюще-фиксирующих растворах определяется продолжительностью фиксирования (осветления) неэкспонированных участков фотоматериала. Если фотоотпечаток удаляется из обрабатывающего раствора для рассматривания раньше времени, т. е. когда процесс фиксирования еще не окончен, то часть неотфикеированных микрокристаллов галогенида серебра может быть экспонирована рассеянным светом и восстановлена проявляющим веществом, находящимся в набухшем эмульсионном слое, что и вызовет появление незначительной плотности.

Вопрос 47. *Как долго может находиться фотоматериал в проявляюще-фиксирующем растворе после завершения процесса обработки?*

Ответ. Объединение проявления и фиксирования в одну операцию исключает возможность перепроявления фотоматериала, так как фиксирование автоматически обрывает процесс проявления, и продолжительность пребывания фотопленки в монованном растворе может быть

значительно больше (в 5-10 раз) времени фиксирования (осветления).

***Вопрос** 48. Какие требования предъявляются к черно-белому фотоотпечатку?*

Ответ. К черно-белому фотоотпечатку предъявляются следующие требования:

света объекта фотографической съемки должны быть абсолютно белыми, а не серыми;

вуаль не допустима;

глубокие тени объекта съемки должны быть не серыми, а близкими к максимальной плотности почернения на фотобумаге;

детали объекта съемки должны быть хорошо проработаны как в светах, так и в тенях.

***Вопрос 49.** Какие требования предъявляются к источнику света (лампе накаливания), применяемому в малоформатном фотоувеличителе?*

Ответ. Мощность лампы накаливания не должна превышать 75 Вт. Баллон лампы желательно иметь из матового или молочного стекла, а нить накаливания должна быть как можно компактней. Использование очень мощных ламп накаливания (200-500 Вт) нежелательно, так как это приводит к чрезмерному нагреву фонаря фотоувеличителя и, кроме того, может вызвать коробление негатива.

***Вопрос 50.** Почему при оптической (проекционной) печати с малоконтрастного черно-белого негатива объектив фотоувеличителя диафрагмируют, т. е. уменьшают диаметр входного зрачка?*

Ответ. Опытные фотографы этим действием увеличивают контраст оптического изображения за счет уменьшения апертурного угла светового пучка, воспринимаемого фотобумагой и равного апертурному углу объектива фотоувеличителя. После диафрагмирования эффективная оптическая плотность негатива с уменьшением апертурного угла будет возрастать и стремиться к регулярной оптической плотности, которая по значению гораздо больше, чем диффузная (т. е. $D > D_{tt}$). Это приведет к тому, что контраст возрастет.

***Вопрос 51.** Можно ли наблюдать за процессом проявления черно-белого изопанхроматического фотоматериала при актиничном освещении?*

Ответ. Применяя специальные органические вещества — *десенсибилизаторы,* можно существенно понизить общую и спектральную светочувствительность изопаихроматических фотоматериалов в 2000-3000 раз и наблюдать за процессом их проявления при актиничном освещении. В фотографической практике широкое распространение получили два десенсибилизатора: пинакриптол желтый и пинакриптол зеленый. Экспонированную фотопленку сначала погружают в раствор пинакриптола желтого на 2-3 мин, а затем переносят в проявитель и контролируют процесс проявления при ярко-зеленом освещении. Вводить пинакриптол желтый в проявляющий раствор нельзя, так как сульфит натрия способствует его разложению. Наоборот, пинакриптол зеленый в концентрации 0,001 г/л вводят непосредственно в проявляющий раствор, это исключает предварительную ванну, как в случае пинакриптола желтого.

Вопрос 52. Что понимают под буферной емкостью проявителя?

Ответ. Под буферной емкостью проявителя понимают его способность поддерживать на постоянном уровне щелочность раствора (pH) и скорость процесса проявления независимо от количества обработанного фотоматериала. В процессе восстановления экспонированных микрокристаллов галогенида серебра выделяется бромистоводородная кислота, которая диффундирует из эмульсионного слоя в проявляющий раствор и титрует щелочь, что вызывает понижение pH и замедление проявления. Именно поэтому проявители на едкой щелочи (KOH, NaOH), которая в растворе полностью диссоциирована, обладают малой буферной емкостью.

Проявляющие растворы на Na_2CO_a, K_2CO_a и Na_gP0_4, $Na_2B_40_7$ (солях, образованных сильным основанием и слабой кислотой) вследствие гидролиза (частичного разложения под действием воды) обладают гораздо большей буферной емкостью, так как оттитрованная кислотой щелочь в проявителе пополняется новой порцией щелочи, образующейся в результате гидролиза этих солей. Такие проявители обладают более постоянной скоростью проявления и позволяют получать в течение длительного времени на фотопленке одинаковые сенситометрические характеристики вне зависимости от количества проявленной фотопленки.

Вопрос 53. Что такое дихроическая вуаль?

Ответ. При попадании в проявляющий раствор (занос фиксажа в проявитель) таких комплексообразователей, как $Na_2S_20_3$, KNCS, или объединении проявления и фиксирования в одну ванну (проявляюще-фиксирующий раствор) в процессе химико-фотографической обработки негативного фотоматериала может возникать дихроическая (двухцветная) вуаль: розовая на просвет и зелено-красная на отражение. Возникает она в процессе восстановления серебряных комплексов, которые образуются при растворении микрокристаллов галогенида серебра в проявителе и представляют собой высокодисперсное металлическое серебро, осаждаемое как на поверхности, так и внутри фотографического слоя.

Для удаления дихроической вуали можно рекомендовать отбеливающий раствор на основе сернокислой меди, г:

Сернокислая медь	20
Калий бромистый	20
Лимонная кислота	20
Вода, л, до	1

После полного отбеливания серебра на негативе следуют промежуточная промывка в проточной воде, полное проявление на свету, интенсивная окончательная промывка и сушка.

Вопрос 54. Что такое эффект Костинского?

Ответ. При фотосъемке двойных звезд астроном С. Костинский в 1906 г. обнаружил, что расстояние между звездами в изображении на негативе увеличивается по сравнению с расстоянием между ними в оптическом изображении, т. е. на фотоснимке происходит как бы удаление звезд друг от друга. Этот эффект наблюдается, когда расстояние между изображениями точек или линий на фотоматериале меньше чем 0,04 мм, и обусловливается истощением проявляющего раствора в участках эмульсионного слоя между точками. Это приводит к тому, что восстановление микрокристаллов галогенида серебра в этих участках слоя происходит гораздо медленнее, чем на внешней стороне изображения точек.

Вопрос 55. Чем обусловлен эффект черной молнии?

Ответ. Иногда при фотосъемке молнии ее изображение на негативе оказывается гораздо светлее неба, а на позитиве

молния выглядит черной. Это явление называют эффектом Клайдена или эффектом черной молнии и объясняют тем, что при очень кратковременной экспозиции и высокой интенсивности света на микрокристаллах галогенида серебра образуются внутренние центры скрытого изображения. При дальнейшем экспонировании фотоматериала в процессе съемки светом гораздо меньшей интенсивности на микрокристаллах галогенида серебра, экспонированных очень коротким импульсом молнии, уже не могут образовываться поверхностные центры скрытого изображения.

При химико-фотографической обработке такого негативного фотоматериала обычным, как правило, поверхностным проявителем легко восстанавливаются микрокристаллы, имеющие поверхностные центры скрытого изображения. Участки слоя, имеющие внутренние центры скрытого изображения, в таком проявляющем растворе проявляются очень медленно, да и плотность их гораздо меньше.

Для устранения эффекта черной молнии проявление нужно вести так называемыми глубинными проявителями, содержащими растворители галогенида серебра (KNCS, $Na_2S_20_3$) и сульфит натрия в высокой концентрации, которые способны за счет растворяющего действия обнажать внутренние центры скрытого изображения и делать микрокристалл проявляемым.

Вопрос 56. Что такое гиперфокальное расстояние фотообъектива?

Ответ. При проведении фотосъемки важно знать глубину резко изображаемого пространства. Ее определяют по упрощенной формуле, в которую и входит гиперфокальное расстояние. Оно представляет собой расстояние от объектива фотокамеры, установленного на бесконечность, до передней границы резко изображаемого пространства.

$$\Gamma_п = \frac{HL_н}{H + L_н}; \quad \Gamma_з = \frac{HL_н}{H - L_н}; \quad H = \frac{f^2}{Z\delta};$$

где

$\Gamma_п$ и $\Gamma_з$ — передняя и задняя граница резкости;
H — гиперфокальное расстояние при заданной диафрагме;
$L_н$ — расстояние плоскости наводки на резкость;
f — главное фокусное расстояние;
z — знаменатель относительного отверстия;
δ — диаметр кружка нерезкости (0,03 мм).

ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ

Вопрос 57. *Что такое индекс экспозиции?*

Ответ. Изготовители цветных кинофотоматериалов взяли за правило присваивать негативным и обращаемым фотопленкам индекс экспозиции, чтобы можно было при фотосъемке использовать фотоэлектрические экспонометры, градуированные в единицах ASA. Индекс экспозиции представляет собой число, которое не следует принимать за абсолютное значение светочувствительности. Значение индекса определяется на основе практики и зависит от светочувствительности и фотографической широты фотоматериала, спектральных характеристик источника света, освещающего объект съемки, и процесса проявления.

Вопрос *58. Какой метод экспонометрического контроля является более точным и принципиально правильным при фотосъемке на цветную фотопленку: по средней яркости снимаемой сцены или по освещенности объекта?*

Ответ. Распространенный метод определения экспозиции с помощью экспонометра, измеряющего среднюю (интегральную) яркость снимаемой сцены, вполне приемлем для черно-белой фотографии, но для цветной этот метод не применим из-за значительно меньшей фотографической широты цветной негативной фотопленки и неодинакового фотографического эффекта, возникающего в каждом зональном эмульсионном слое в зависимости от цвета снимаемого объекта.

Принципиально правильным и практически целесообразным при цветной съемке будет очень простой метод

определения правильной экспозиции, основанный на измерении освещенности объекта съемки. Угол поля зрения фотоэлемента экспонометра в этом случае должен быть к 180°. Экспонометр размещается около объекта с направлением фотоэлемента на источник света, освещающий объект. Измерив освещенность, при известных коэффициентах отражения поверхностей цветного объекта с достаточной точностью можно оценить яркость основных элементов объекта снимаемой сцены. Условия экспонирования следует выбрать так, чтобы правильно были экспонированы самые важные детали сюжета. При данной освещенности соотношение выдержки и диафрагмы должно быть таково, чтобы середина ограниченного интервала яркостей цветного объекта соответствовала середине прямолинейного участка характеристической кривой цветной негативной фотопленки. Это и обеспечит воспроизведение объекта с наименьшими цветовыми искажениями.

Вопрос 59. Какое время дня является наилучшим для съемки на цветные фотоматериалы?

Ответ. При фотосъемке на цветные фотоматериалы, сбалансированные к дневному свету (Т. = 5500 К), необходимо принимать во внимание, что цветовая температура в течение дня изменяется. В ранние утренние и вечерние часы свет проходит через довольно толстые слои атмосферы. Это обусловливает значительное поглощение синих лучей и приводит к понижению цветовой температуры. Поэтому наиболее благоприятно для съемки летнее время с 9 до 16 ч.

Вопрос 60. В каких случаях при фотосъемке на цветные негативные кинопленки применяют оранжево-красный или синеватый конверсионный светофильтр?

Ответ. Цветные негативные кинопленки большинства фотографических фирм универсальны, т. е. пригодны для съемки как при искусственном, так и при дневном освещении. Когда съемка на цветную негативную или обращаемую пленку, сбалансированную для искусственного освещения (T_c = 3200 К), идет при дневном освещении, применяют янтарный (оранжево-красный) конверсионный светофильтр «Кодак 85 В», который задерживает избыток голубых лучей, присущих дневному свету. Без светофильтра получится изображение с большим преобладанием об-

щего синего тона. Когда же съемку проводят на пленку, сбалансированную для дневного света (T_c = 5500 K), при освещении объекта лампами накаливания, у позитива наблюдается оранжево-красный преобладающий тон. Для правильной цветопередачи в этом случае на съемочный объектив надевают синеватый конверсионный светофильтр «Кодак 80 А», который поглощает избыток красных лучей искусственного источника света.

Вопрос 61. Чем отличаются маскированные негативные фотоматериалы от немаскированных (пленок первого поколения)?

Ответ. Практически все современные цветные негативные фотопленки — маскированные, т. е. в их ортохроматическом и панхроматическом зональных слоях содержатся не бесцветные цветообразующие компоненты, а окрашенные соответственно в желтый и красно-оранжевый цвет (так называемые маскирующие компоненты). В процессе проявления они образуют пурпурный и голубой красители, а оставшаяся в слое непрореагированной компонента образует окрашенное позитивное изображение (маску). Этот прием называется методом внутреннего маскирования, он позволяет существенно улучшить цветовоспроизведение по сравнению с пленками первого поколения (подробнее см. 12.3).

Вопрос 62. Каким образом осуществляется цветоделение при съемке на цветную негативную фотопленку, не имеющую желтого фильтрового слоя?

Ответ. В начале 90-х гг. на фотографическом рынке появилась цветная негативная пленка, не содержащая традиционного желтого фильтрового слоя. Это стало возможным за счет того, что в процессе спектральной сенсибилизации ортохроматической и панхроматической эмульсий, состоящих из плоских Т-кристаллов, чувствительность к зеленой и красной областям спектра выросла в несколько раз по сравнению с пониженной собственной чувствительностью галогенида серебра к сине-фиолетовой части спектра. Для полного поглощения синих лучей, в процессе экспонирования прошедших через верхний синечувствительный зональный слой, применяют расположенную под ним желатиновую прослойку, содержащую несветочувствительные химически

несенсибилизированные мелкодисперсные микрокристаллы галогенида серебра, которые практически полностью отражают синие лучи вверх, дополнительно экспонируя синечувствительный слой. Такие прослойки располагают между высокочувствительным и низкочувствительным полуслоями верхнего синечувствительного зонального слоя, что и исключает нанесение желтого фильтрового слоя из коллоидного серебра.

Вопрос 63. Какие достижения фотографической технологии позволили изготовителям цветных негативных фотоматериалов повысить их светочувствительность до 3200 ASA при высоких структурно-резкостных характеристиках и хорошем цветовоспроизведении?

Ответ. В конце 80-х гг. ведущие фотографические фирмы начали производство цветных негативных фотопленок четвертого поколения с очень высокой светочувствительностью (индекс экспозиции 1000-3200 ASA) и улучшенным качеством изображения.

Это было достигнуто за счет принципиально новой эмульсионной технологии:

а) применения микрокристаллов галогенида серебра, позволяющих увеличить абсорбцию экспонирующего света и повысить эффективность формирования скрытого фотографического изображения;

б) использования DIR-, DAR-, DIAR-, Super DIR- и L-КОМпонент, обеспечивающих не только повышение резкости изображения, но и высокое качество цветовоспроизведения;

в) изготовления зональных эмульсионных слоев из двух или трех полуслоев высокой, средней и низкой светочувствительности, что позволило существенно увеличить светочувствительность и уменьшить гранулярность;

г) внедрения новых быстрых систем дубления желатина эмульсионных слоев, обеспечивающих окончание процесса дубления в течение 30 мин после нанесения эмульсии на подложку.

Вопрос 64. Что такое штриховое кодирование (DX-КОдирование)? Какие результаты дает его внедрение в практику цветной фотографии?

Ответ. В 1983 г. на фотокассетах фирмы «Кодак» появился штриховой код, подобный тому, который имеется на

упаковке многих товаров. Электронная запись данных позволила существенно автоматизировать процессы в цветной фотографии. С помощью DX-кода можно получить сведения о светочувствительности фотопленки, об интервале
! экспозиций и о количестве оставшейся пленки. Кроме того, DX-код помогает производить сортировку цветных фотопленок по типу процесса проявления и уровню светочувствительности. Код считывается лабораторным компьютером, который управляет процессом проявления цветных фотопленок, информируя, сколько метров пленки прошло через обрабатывающие растворы в проявочной машине и когда следует пополнять цветной проявитель свежим раствором.

У края перфорации цветной негативной фотопленки после обработки виден штриховой код управления, считываемый компьютером цветного принтера, оснащенного программами экспонирования фотобумаги и цветовой коррекции. Компьютер-принтер соответственно этой информации выбирает программу цветовой коррекции. С помощью изменения экспозиции и светофильтров можно провести коррекцию цветных негативов различных фирм-изготовителей и получить при этом высокое качество цветного изображения на фотоотпечатке.

Вопрос 65. Как проводить второе экспонирование (общую засветку) при обработке цветных обращаемых фотоматериалов?

Ответ. При химико-фотографической обработке цветных обращаемых фотоматериалов после черно-белого проявления, стоп-ванны и промывки в проточной воде следует равномерная засветка (второе экспонирование) мощными лампами накаливания (~ 500 Вт). Засветку проводят со стороны эмульсионного слоя и со стороны основы в течение 2 мин на расстоянии от фотопленки 50-70 см. Спектральный состав излучения при этом не влияет на качество цве-
iTonepefla4H, важно, чтобы полностью был экспонирован галогенид серебра, не восстановленный в фотографическом слое в процессе черно-белого проявления.

Вопрос 66. Можно ли исключить второе экспонирование при обработке цветных обращаемых фотопленок по процессу Kodak E-6?

Ответ. Да. Для этого предлагается в цветной проявляющий раствор вводить вещества, обладающие вуалирующим действием. Фирма «Кодак» в качестве такого соединения рекомендует этилендиамин (1,2-диаминоэтан), который, хорошо адсорбируясь на микрокристалле галогенида серебра, способствует его растворению. Освобожденные при этом ионы серебра, взаимодействуя с проявляющим веществом, образуют серебряные центры, которые инициируют прямое восстановление (вуалирование) неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра в фотографическом слое. На 1 л цветного проявителя добавляют 15-20 мл 50%-го раствора этилендиамина.

Вопрос 67. Возможна ли замена новых цветных проявляющих веществ, предназначенных для обработки современных цветных фотопленок и фотобумаг, на другие, например CD-3 или CD-4 на TSS или Т-32?

Ответ. Замена CD-3 или CD-4 на TSS или Т-32 в рецептуре для обработки современных фотоматериалов не допустима, так как это приводит к значительному искажению цветовоспроизведения, существенному увеличению гранулярности, ухудшению резкости изображения и функции передачи модуляции (ФПМ).

Вопрос 68. Какую роль играет бензиловый спирт в цветном проявляющем растворе при химико-фотографической обработке современных цветных фотобумаг?

Ответ. Бензиловый спирт — составная часть проявляющего раствора для химико-фотографической обработки цветных фотобумаг с гидрофобными цветообразующими компонентами. Он способствует набуханию вокруг цветной компоненты синтетической оболочки из полимера, затрудняющей ее миграцию в соседние зональные слои, и обеспечивает хорошую проницаемость этой оболочки для цветного проявляющего вещества и других компонентов проявителя. Бензиловый спирт вводится в цветной проявляющий раствор в концентрации 5-25 мл/л. Обычно применяют 35% -й раствор, для приготовления 100 мл которого необходимо взять 35 мл бензилового спирта, 45 мл диэтиленгликоля и 20 мл воды.

Вопрос 69. Для чего в цветной проявляющий раствор, предназначенный для химико-фотографической обработ-

ки цветных обращаемых фотоматериалов, вводят цитразиновую кислоту?

Ответ. Цитразиновая, или 2,6-дигидрооксиизоникотиновая, кислота предотвращает сильный рост максимальных плотностей и уменьшает контраст цветного изображения за счет связывания избытка окисленной формы цветного проявляющего вещества и образования бесцветного растворимого соединения, удаляемого из фотографического слоя в процессе промывки фотопленки.

Вопрос 70. *Что такое калгон? Какую роль он играет в проявляющем растворе?*

Ответ. Калгон представляет собой гомогенную механическую смесь гексаметафосфата $(NaPO_3)_6$ и пирофосфата натрия $(Na_4P_2O_7)$ в соотношении 1:1. Фирма «Кодак» рекомендует вводить калгон в цветной проявляющий раствор в концентрации 2 г/л для уменьшения жесткости воды и предотвращения кальциевой сетки за счет образования с ионом кальция легкорастворимых, но недиссоциирующих соединений.

Вопрос 71. *Можно ли составить из трилона Б и хлорида железа отбеливающе-фиксирующий раствор на основе железной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты [Fe(III) EDTA]?*

Ответ. При отсутствии мононатриевой железной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ее можно приготовить самостоятельно из двух веществ: трилона Б и хлорида или сульфата железа (III). Для составления отбеливающе-фиксирующего раствора на основе Fe(III) EDTA в 1 л воды растворяют 25 г хлорида железа или 18,5 г сульфата железа и 55 г трилона Б.

В качестве примера можно рекомендовать отбеливающе-фиксирующий раствор фирмы «Орво», г:

Калий углекислый	30
Трилон Б	55
Хлорид железа (III) крист.	15
Тиосульфат натрия	125
Калий бромистый	20
Вода, л, до	1

pH = 7,2 ± 0,2

Вопрос 72. *Какую роль в цветном проявляющем растворе играет гидроксиламин?*

Ответ. В цветных проявляющих растворах концентрация сульфита натрия очень мала (2–4 г/л), так как увеличение

ее приведет к резкому понижению выхода красителя в фотографическом слое. Это обстоятельство заставило ученых найти вещества, которые *бы при малом* содержании сульфита натрия существенно повысили стабильность цветных проявляющих растворов. Одним из таких ингибиторов окисления оказался гидроксиламин, которому до сих пор отдается предпочтение. При добавлении гидроксиламина в щелочной раствор цветных проявляющих веществ (производных парафенилендиамина) наблюдается заметное замедление реакции их окисления кислородом воздуха. Окисление цветного проявляющего вещества начинается только после полного окисления гидроксиламина. Казалось бы, надо увеличивать содержание гидроксиламина в цветном проявителе. Но при этом необходимо учитывать *следующее:* гидроксиламин может восстановить до 15% экспонированного галогенида серебра, а его окисленная форма не образует краситель с цветообразующей компонентой, что может понизить выход красителя в слое. Поэтому концентрация гидроксиламина в цветном проявляющем растворе должна быть не более 1,2 г/л.

Вопрос 73. *Почему из состава цветных проявляющих растворов исключен трилон Б?*

Ответ. Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), введенная в цветной проявитель, не только уменьшает жесткость воды, образуя с ионом кальция легкорастворимые, недиссоциирующие соли, но и связывает ион двухвалентной меди, являющейся катализатором процесса окисления сульфита и проявляющего вещества. Однако в начале 50-х гг. немецкий ученый Курт Майер обнаружил, что трилон Б оказывает вредное воздействие на гидроксиламин, который разлагается в ее присутствии с образованием N_2 и NH_3. *При* этом гидроксиламин теряет роль вещества, защищающего цветные проявляющие вещества от окисления кислородом, что в конечном счете приводит к нестабильной работе проявляющего раствора, особенно при обработке фотоматериала в проявочных машинах. Вместо трилона Б в качестве вещества, ингибирующего солеотложение в процессе обработки кинофотоматериалов, применяют оксиэтилендифосфоновую кислоту, *которая выполняет роль* консерванта и предотвращает разложение гидроксиламина.

Вопрос 74. Почему ведущие фотографические фирмы отказались от применения отбеливающих растворов на основе феррицианида калия (красной кровяной соли)?

Ответ. Не только кинофотолаборатории, но и кинопредприятия (студии, копировальные фабрики) многих стран практически отказались от применения красной кровяной соли в качестве окислителя металлического серебра при обработке цветных кинофотоматериалов. Несмотря на то что стоки перед сливом в канализацию подвергаются химическому окислению, красная кровяная соль все же очень стабильное химическое соединение и попадает со стоком фотопредприятия после отбеливания в открытые водоемы (озера, болота и т. д.). При солнечном освещении (под действием ультрафиолетовых лучей) феррицианид калия разлагается, образуя ионы циана, которые губительно влияют на живые организмы водоемов. Поэтому в настоящее время более употребительны отбеливающие растворы на основе персульфата или комплексной соли Fe(III) EDTA, позволяющие полностью исключить сброс ионов циана в водные бассейны.

Вопрос 75. Какова роль сульфита натрия в отбеливающе-фиксирующих растворах на основе комплексной соли Fe(IH) EDTA?

Ответ. Величина pH отбеливающе-фиксирующего раствора на *основе комплексной соли* Fe(III) EDTA в значительной степени определяет стабильность данной системы. С понижением pH раствора повышается окислительно-восстановительный потенциал и скорость процесса отбеливания, но стабильность раствора становится меньше за счет возможного разложения в кислой среде тиосульфата натрия с образованием серы (сульфуризация). Сульфит натрия, добавляемый в отбеливающе-фиксирующий раствор, стабилизирует его, предотвращая с понижением pH раствора образование серы.

Вопрос 76. Что произойдет, если в *процессе обработки увеличится pH отбеливающе-фиксирующего раствора на основе Fe(III) EDTA?*

Ответ. Увеличение pH отбеливающе-фиксирующего раствора (более 7) понижает скорость отбеливания и приводит к возникновению цветной вуали на фотоотпечатке.

Вуаль образуется за счет окисления (при высоком pH) цветных проявляющих веществ, которые заносятся в отбеливающе-фиксирующий раствор после цветного проявления.

Вопрос 77. Почему при отбеливании цветных многослойных фотоматериалов не применяют дихромат калия?

Ответ. В цветной фотографии бихромат калия или аммония не применяют в связи с тем, что в кислой среде (при pH < 4) наблюдается обесцвечивание субтрактивных красителей в фотографическом слое цветного фотоматериала. Отказ от бихромата калия в технологии обработки вызван и экологическими соображениями (из-за сброса в канализационные стоки шестивалентного хрома). Эта причина на сегодня, пожалуй, более важна, чем первая, так как появилось новое поколение цветообразующих компонент, способных образовывать красители, обладающие очень высокой стабильностью даже в кислой среде.

Вопрос 78. Какую роль в отбеливающем растворе играют однозамещенный фосфат калия и двухзамещенный фосфат натрия?

Ответ. Они играют роль буферной системы для поддержания pH на постоянном уровне и повышения стабильности отбеливающего раствора.

Вопрос 79. Какие существуют методы извлечения серебра из отбеливающе-фиксирующихрастворов на основе Fe(III) EDTA?

Ответ. Самый эффективный метод регенерации серебра — электролитический. Его проводят при интенсивном перемешивании раствора и сверхвысокой плотности тока на катоде (6,5-9,7 А/дм^2), при низкой плотности тока скорость восстановления металлического серебра на катоде будет гораздо меньше скорости отбеливания (окисления) этого серебра в процессе электролиза. Серебро с катода электролизера при этом снова переходит в отбеливающе-фиксирующий раствор.

Наиболее простой способ извлечения серебра из отбеливающе-фиксирующих растворов — метод металлообмена. Серебро извлекается с помощью специальных обменных патронов со стальной ватой. Извлечение серебра происходит только в том случае, если в отбеливающе-фиксирующем растворе феррикомплекс предварительно восстановлен до феррокомплекса, иначе при металлообмене сразу же

будет происходит окисление металлического серебра. После извлечения серебра в раствор добавляют EDTA для связывания ионов Fe^{2+} в комплексные соединения. Затем проводят аэрацию раствора воздухом в течение 2–3 ч.

Большой практический интерес вызывает метод ионного обмена, предусматривающий использование сильно- и слабоосновных анионообменных смол. Отбеливающе-фиксирующий раствор и промывную воду, содержащие серебряно-тиосульфатные комплексы, пропускают через ионообменную колонку со смолой, которая при этом насыщается серебром. Удаление серебра из смолы (регенерация смолы) производится раствором тиосульфата аммония или хлористого аммония при пропускании его через колонку со смолой. Затем обычным электролизом из данного раствора извлекают серебро. Смолу из ионообменной колонки готовят к следующему циклу извлечения серебра путем ее протонирования кислотой.

Вопрос 80. *Какую роль в отбеливающе-фиксирующем растворе на основе Fe(III) EDTA играет йодистый или бромистый калий?*

Ответ. Скорость процесса отбеливания металлического серебра определяется разностью потенциалов $\Delta E = E_{Ox/Red} - E_{Ag^+/Ag}$, причем окислительно-восстановительный потенциал $E_{Ox/Red}$ доложен быть более положительным, чем $E_{Ag^+/Ag}$, последний становится более отрицательным с понижением концентрации ионов серебра в отбеливающем растворе. Поэтому для ускорения процесса окисления металлического серебра в отбеливающий раствор вводят вещества (KI, KBr и др.), которые связывают ионы серебра в труднодиссоциируемые соединения. Это приводит к резкому понижению концентрации свободных ионов серебра в реакционном объеме и смещению потенциала серебра в сторону отрицательных значений, а значит, и к увеличению DE и скорости отбеливания. Необходимо отметить, что высокая концентрация бромистого калия в отбеливающе-фиксирующем растворе уменьшает эффективность извлечения серебра ионообменным методом.

Вопрос 81. *Какие последствия вызовет сокращение промежуточной водной промывки цветного фотоматериала после цветного проявления?*

Ответ. Известно, что цветные проявляющие вещества (производные парафенилендиамина) значительно адсорбируются желатином и медленно диффундируют из фотографического слоя вследствие плохой растворимости, поэтому после цветного проявления необходимо длительное промывание (15-20 мин) при сильном разрушении пограничного слоя (т. е. душевое). При сокращении времени промежуточной водной промывки в фотослое остается проявляющее вещество, которое даже в незначительной концентрации окисляется в отбеливающем растворе и образует цветную вуаль (особенно в феррицианидной отбеливающей ванне) пурпурной и розовой окраски.

Удаление производных парафенилендиамина можно ускорить, если перед промывкой применить кислую стоп-ванну, в которой основание проявляющего вещества переводится в легкорастворимую и быстроудаляемую из фотослоя кислую соль.

Вопрос 82. Какую роль играет тиосемикарбозид и тиомочевина (тиокарбамид) в отбеливающе-фиксирующем растворе на основе Fe(III) EDTA?

Ответ. До недавнего времени тиосемикарбозид и тиокарбамид входили составной частью (как активаторы отбеливания) в отбеливающе-фиксирующие растворы на основе Fe(III) EDTA, применяемые для обработки цветных фотобумаг. Они образуют с серебром устойчивые комплексные соединения, и за счет резкого снижения концентрации ионов серебра в реакционном объеме наблюдается ускорение процесса отбеливания. Однако в современных отбеливающе-фиксирующих растворах на основе Fe(III) EDTA тиосемикарбозид и тиокарбамид практически не применяются, так как согласно данным автора книги они замедляют процесс извлечения серебра из раствора и при электролитическом, и при ионообменном методах.

Вопрос 83. При обработке отечественных цветных негативных фотопленок второго поколения предусмотрен кислый допроявляющий раствор. Чем он отличается от стоп-ванны и можно ли допроявление заменить продолжительной промежуточной промывкой?

Ответ. Изготовители отечественных негативных фотоматериалов (начиная с появления цветной негативной

пленки ДС-2) предусмотрели применение после цветного проявления допроявляющего раствора (pH = 4-5), который содержит метабисульфит калия в концентрации 2 г/л, а иногда и цветное проявляющее вещество (0,1-0,2 г/л). В допроявляющем растворе происходит повышение светочувствительности нижнего красночувствительного эмульсионного слоя, так как при цветном проявлении этот слой не допроявляется из-за того, что находится в неблагоприятных условиях. Светочувствительность нижнего слоя приближается к светочувствительности двух верхних эмульсионных слоев фотопленки, и следовательно, повышается общая светочувствительность фотоматериала, а также плотность цветного негатива (практически без заметного увеличения контраста). Исключение допроявляющего раствора и замена допроявления длительной промывкой негативного фотоматериала нежелательны, так как это может привести к безбромидной вуали проявления, особенно в верхних слоях фотопленки. Необходимо отметить, что ведущими фотографическими фирмами при обработке цветных негативных фотопленок допроявление уже давно не применяется.

Вопрос 84. Что называют балансными светофильтрами?

Ответ. Понятно, что изготовить цветную фотобумагу, зональные слои которой имеют одинаковую светочувствительность, практически невозможно. Поэтому на фотобумаге появляется какой-нибудь преобладающий цветовой тон. Значения корректирующих светофильтров, которые на данной цветной фотобумаге обеспечивают получение хорошего нейтрально-серого изображения эталонной серой шкалы (сбалансированный негатив), выраженные в процентах плотности желтого, пурпурного и голубого фильтров, называются балансными светофильтрами. Комбинации балансных светофильтров указываются на упаковке цветной фотобумаги.

Вопрос 85. Как рассчитать новую комбинацию корректирующих светофильтров, если в процессе печати цветных фотоотпечатков пришлось перейти на новую партию цветной фотобумаги с другими балансными светофильтрами?

Ответ. Необходимо от значений корректирующих светофильтров, обеспечивающих правильную цветопередачу

на старой (прежней) фотобумаге, вычесть балансные светофильтры этой фотобумаги и прибавить балансные светофильтры новой цветной фотобумаги.

Вопрос 86. Каковы причины возникновения вуали проявления и вуали безбромидного допроявления?

Ответ. Вуаль проявления возникает обычно в верхнем эмульсионном слое цветного фотоматериала вследствие окисления кислородом, растворенным в воде, плохорастворимого основания цветного проявляющего вещества, медленно диффундирующего из *фотослоя. Окисленная* форма проявляющего вещества взаимодействует с цветообразующей компонентой и образует краситель, чаще всего желтый при традиционном расположении эмульсионных слоев.

Вуаль безбромидного проявления образуется в нижнем эмульсионном слое цветного фотоматериала, так как в процессе длительного промывания после цветного проявления ионы брома диффундируют из фотослоя гораздо быстрее, чем цветное проявляющее вещество. Чтобы уменьшить вуаль безбромидного проявления, которая имеет голубой цвет, сокращают продолжительность промывания и применяют кислую стоп-ванну.

Вопрос 87. Каковы причины возникновения голубой вуали на цветном фотоотпечатке, в том числе на его краях?

Ответ. Голубая вуаль возникает, если в цветной проявляющий раствор или промывную воду после цветного проявления занесены компоненты отбеливающе-фиксирующего или фиксирующего раствора. Вуаль появляется также, если цветной проявитель занесен в отбеливающе-фиксирующий раствор и в останавливающе-фиксирующую ванну.

Вопрос 88. Чем объясняется появление желтой, вуали на краях цветного фотоотпечатка и по всему изображению на светлых участках?

Ответ. Желтая вуаль появляется, если цветная фотобумага хранилась в теплом и влажном месте или в фотослое остались после непродолжительной окончательной водной промывки компоненты отбеливающе-фиксирующего раствора.

Вопрос 89. Каковы причины появления на цветном фотоотпечатке красной и серой вуали?

Ответ. Красная вуаль на цветном фотоотпечатке возникает, когда в промывной воде содержится железо, а се-

рая — когда применяется истощенный отбеливающе-фиксирующий раствор или недостаточна продолжительность окончательного промывания.

Вопрос 90. *Почему возникают полосы на равномерном светлом фоне около перфорационных перемычек при обработке цветных негативных фотопленок?*

Ответ, Это получается, если спираль фотобачка, некоторую намотана фотопленка, в цветном проявляющем растворе не вращалась или вращалась не очень интенсивно.

Вопрос 91. *Каковы причины возникновения на цветном диапозитиве светлых нерегулярных полос?*

Ответ. Они образуются в том случае, если цветная обращаемая фотопленка была засвечена в кассете или упаковке.

Вопрос 92. *Почему диапозитив на цветной обращаемой фотопленке получился слишком светлым с преобладающим голубым или синим цветом?*

Ответ. В процессе химико-фотографической обработки первое черно-белое проявление могло быть интенсивным: продолжительность проявления слишком большой; температура проявителя высокой; перемешивание интенсивным; промывание длительным; обработка без стоп-ванны.

Вопрос 93. *Почему диапозитив на цветной обращаемой фотопленке после химико-фотографической обработки получился слишком темным с преобладанием пурпурно-красного цвета?*

Ответ. Этот дефект можно объяснить недостаточной активностью черно-белого проявителя: истощением и низкой температурой проявителя, недостаточным его перемешиванием и очень короткой продолжительностью процесса проявления.

Вопрос 94. *Почему цветной диапозитив при нормальном уровне оптической плотности имеет сильный сине-голубой оттенок?*

Ответ. Фотосъемка велась при дневном свете на фотопленку для искусственного освещения.

Вопрос *95. Какова причина возникновения на цветном диапозитиве сильного желто-красного оттенка при нормальном уровне оптической плотности?*

Ответ. При фотосъемке с лампами накаливания использовалась фотопленка для дневного освещения.

Вопрос 96.' Что такое фотографическая система AP S?

Ответ. Система APS —*Advansed Photo System* (Усовершенствованная фотосистема) была представлена на мировом фоторынке фирмами «Kodak», «Fuji», «Nikon», «Canon», «Minolta» в 1996 г. как результат совместной разработки фотографического стандарта пленок и фотокамер принципиально нового типа.

Цветная негативная APS-пленка представляет собой очень тонкую полиэтиленнафтолатную (PEN) основу шириной 24 мм, на которую нанесены слои мелкозернистой галогенсеребряной фотоэмульсии. Фотопленка имеет специальную магнитную полосу, на которую автоматически записывается информация об условиях съемки, выбранном формате кадра и другие данные, необходимые для качественной фотопечати на автоматических принтерах. Предусмотрена возможность введения даты съемки и сопроводительного текста, которые могут быть напечатаны на обратной стороне фотоотпечатка, кроме того, при съемке можно сразу задать необходимое количество фотоотпечатков с каждого негатива.

Система APS предоставляет фотографу новые возможности при съемке. Самое основное — это возможность выбора формата кадра, которых в новой системе три: формат «Н» (16,7 х 30,2 мм) с соотношением сторон 9:16, как в телевидении HDTV; классический формат «С» (16,7 х 23,4 мм) имеет соотношение сторон 2:3; и формат «Р» (9,5 х 30,2 мм) — панорамный с соотношением сторон 1:3. Информация о формате кадра считывается при печати с магнитной полосы пленки и автоматика фотолаборатории сама кадрирует фотоснимок. Стандартные фотолаборатории APS печатают фотографии размером 10 х 15 см («С»), 10 х 18 см («Н») и 10х25,4см(«Р»).

Особенностью APS является то, что фотопленка всегда находится в узкой и компактной кассете, на которой имеются оптический и магнитный идентификаторы, а также четыре указателя состояния фотопленки в кассете: неэкспонирована, экспонирована полностью или частично или уже проявлена. Фотопленка извлекается из кассеты толь-

Вопросы 96-100 подготовил к. т. н. Басов С. В.

ко на стадии ее химико-фотографической обработки и печати фотографий, что позволяет избежать повреждений при неправильном хранении. В визуальной оценке полученных негативов нет необходимости, так как при химико-фотографической обработке пленки фотограф получает контрольный фотоотпечаток (Index Print) всех кадров.

Вся система обмена информацией между фотопленкой, фотокамерой и автоматикой лаборатории получила название *Информационный обмен* (Information Exchange — IX) и направлена как на улучшение качества фотоотпечатка, так и на возможность обрабатывать фотографии современными средствами мультимедиа.

Вопрос 97. В современных фотокамерах предусмотрены различные режимы автоматической фокусировки изображения. Чем они отличаются?

Ответ. Практически во всех фотокамерах с автоматической фокусировкой изображения режим автофокусировки (АФ) включается при нажатии на спусковую кнопку до половины, после чего, в зависимости от заданной программы, автоматически осуществляется наводка на резкость.

Как правило, при фотографировании неподвижных объектов или при необходимости сфокусировать камеру по объекту, расположенному вне фокусировочной зоны (участка изображения, соответствующего расположению сенсоров автофокусировочной системы) применяется покадровая автофокусировка [One/Single — Shot AF]. При этом наводка на резкость запоминается или блокируется (функция focus lock — фиксация автоматически выполненной наводки на резкость) до окончания съемки.

При съемке движущихся объектов используется режим непрерывной автофокусировки [Continuous AF], при котором наводка на резкость не прекращается до окончания съемки (полного отпускания кнопки). Для этих же целей применяется функция предиктивности (упреждения) [Predictive AF], которая обеспечивает точную наводку на резкость по движущемуся объекту на момент срабатывания фотозатвора камеры, что происходит спустя определенное время после нажатия на спусковую кнопку.

Следует отметить, что некоторые модели фотокамер, например Canon EOS 50E, снабжены системой автофокусировки,

управляемой глазом. Независимо от того, где находится фотографируемый объект — слева, справа или по центру кадра — достаточно направить на него взгляд, и фотограф может быть уверен, что получится качественный снимок. Фотокамера сфокусируется даже на движущемся объекте, который на отпечатке получится резким.

В современных фотокамерах с автоматической фокусировкой изображения системы экспозиционной автоматики и фокусировки непосредственно связаны друг с другом и поэтому основной объект фотосъемки всегда получается не только резким, но и правильно экспонированным.

Вопрос 98. Из каких систем состоят и как работают современные мини-фотолаборатории?

Ответ. Несмотря на то что в настоящее время в центрах обслуживания фотолюбителей эксплуатируется оборудование различных фирм-изготовителей («Noritsu», «Fuji», «Konica», «Agfa», «KIS», «Gretag» и др.), технологические принципы работы оборудования практически стандартизированы и отличаются в мини-лабораториях одного класса лишь техническими деталями.

Как правило, современная мини-фотолаборатория состоит из двух основных систем: фильм-процессора, необходимого для обработки фотопленок, и принтера, в котором интегрированы система экспонирования и автоматической обработки фотобумаги. Существуют модели мини-лабораторий (например французской фирмы KIS), в которых вся система обработки фотопленок и печати фотографий размещена в одном корпусе. Такие машины, как правило, имеют невысокую производительность и менее удобны в работе, и основное их достоинство — это существенно меньшие, по сравнению с двухкорпусными машинами, размеры.

Работа современного фильм-процессора полностью автоматизирована. На всех стадиях химико-фотографической обработки пленки, например цветной негативной по процессу С-41 (проявление, отбеливание, фиксирование[1] и стабилизация), автоматика машины строго выдерживает продолжительность обработки фотопленки, температуру и химический

Стадии отбеливания и фиксирования обычно совмещены и проводятся в одном баке с отбеливающе-фиксирующим раствором.

состав обрабатывающих растворов, а также необходимые гидродинамические режимы. Чтобы исключить даже малейшее загрязнение, в машинах устанавливаются специальные системы циркуляции растворов через фильтры очистки. Поддержание неизменным химического состава обрабатывающих растворов в проявочной машине обеспечивается благодаря устройствам автоматического пополнения, а автономные для каждого бака системы термостатирования обеспечивают поддержание необходимой температуры растворов.

Таким образом, в обязанности оператора входит лишь прикрепление фотопленки к специальному ракорду и размещение их в приемном отсеке фильм-процессора, после чего следует нажать на кнопку и ожидать выхода обработанной фотопленки. Необходимо при этом следить за сообщением проявочной машины о необходимости пополнить баки свежими обрабатывающими растворами или убрать емкости с отработанными растворами.

Стадия печати на автоматическом принтере является самой ответственной, так как во многом определяет качество конечного фотоотпечатка, которое зависит также и от квалификации и опыта оператора.

Независимо от марки, конструкции, метода синтеза цвета и прочих условий, все автоматические принтеры действуют по одному и тому же алгоритму. Для каждого типа фотопленки в электронной памяти принтера выделены свои собственные разделы, так называемые каналы. В каждом канале заложена информация о необходимых уровнях экспозиции за зональными (красным, зеленым и синим) светофильтрами для разных по плотности цветных негативов. Измеряя оптическую плотность и цветовые характеристики негатива, автоматика принтера сравнивает полученные результаты с опорными значениями, записанными в канале, а затем производит расчет необходимых экспозиционных параметров и передает команды исполнительным устройствам.

Настройка нового канала состоит в том, что оператор последовательно ставит в негативную рамку нормальный, недоэкспонированный и переэкспонированный на две экспозиционные ступени негативы. При этом принтеру сообщается не только тип фотопленки, но и информация о том, какой из трех негативов установлен. Далее печатаются

пробные фотоотпечатки с различными значениями выдержки и цветокоррекции до тех пор, пока не будут достигнуты оптимальные плотность и цветопередача. В результате в память принтера заносится информация о зависимости продолжительности экспонирования за каждым из зональных светофильтров от плотности негатива для данного типа пленки. Естественно, в памяти принтера хранятся данные, необходимые для качественной автоматической печати: рисунки расположенного по краю пленки штрихового кода разных фотопленок, служащие для автоматического выбора принтером *соответствующего пленочного канала,* а также варианты установки цветокоррекции для разного типа (глянцевая или матовая) и размера фотобумаги; матрицы типовых сюжетов для дополнительной автоматической коррекции в соответствии с сюжетом фотоснимка и т. д.

Вопрос 99. Как устроены сканеры для сканирования фотоизображений?

Ответ. В настоящее время для ввода в компьютерные системы различной графической информации используют устройства, получившие название *сканеры* (от англ. *scannei*— развертыватель, развертывающее устройство). Наряду *ручными, планшетными* и *барабанными* сканерами, позволяющими вводить в компьютеры изображения фотографий, текстов, рисунков и т. п., на рынке присутствуют аппараты, предназначенные исключительно для сканирования негативов и слайдов.

Для ввода в цифровую систему отснятых на фотопленке изображений используют так называемые пленочные сканеры. В большинстве таких сканеров система линз фокусирует проходящий сквозь фотопленку свет на ПЗС-матрице, которая преобразует аналоговую яркость в цифровой сигнал. Первый пленочный сканер с разработанной фирмой «Kodak» 8К ПЗС-матрицей появился в 1989 г. в результате совместных усилий разработчиков фирм «Industrial Light & Magic» (ILM) и «Kodak». Эта разработка привела к созданию фирмой «Kodak» сканера Lighting и повсеместному использованию в пленочных сканерах ПЗС-матриц с разрешением, соответствующим фотопленке.

Современный сканер ILM третьего поколения обладает рядом интересных особенностей, включая поддержку всех

форматов, вплоть до пленок 65 мм и IMAX. Он спроектирован в виде модульной системы, что обеспечивает удобство технического обслуживания и высокую надежность. Транспортный механизм можно сменить с 35-мм на 65-мм формат примерно за 2 часа.

Сканеры для фотопленок сегодня поставляются фирмами «Kodak», «Imagica», «Oxberry», «Cintel», «Philips», «Polaroid» и др.

Стандарты разрешения Kodak Cineon

	Разрешение, пиксел		
	Полное	Половинное	Четвертичное
35 мм Full Aperture	4096 × 3112	2048 × 1556	1024 × 778
35 мм Academy	3665 × 2664	1828 × 1332	914 × 666
35 мм Cinemascope	3665 × 3112	1828 × 1556	1024 × 778
35 мм VistaVision	6144 × 4096	3072 × 2048	1536 × 1024

Сканер *Epson Film Scan 2000* рассчитан на работу с фотопленкой в отрезках по 6 кадров или отдельными кадрами в рамках. Дополнительно поставляется модуль, позволяющий работать с фотопленкой APS, не извлекая ее из кассеты. Сканер подключается к компьютеру через SCSI-порт или двунаправленный параллельный порт. Обращение с программами осуществляется через драйвер TWAIN. Оптическое разрешение сканера 1200 dpi. Это позволяет сканировать кадр 35-мм фотопленки с разрешением 1128 × 1700 пикселей или получить изображение 752 × 1332 с фотопленки APS (с удовлетворительным качеством цветопередачи).

В аппарате реализован метод сканирования при помощи монохромной ПЗС-линейки с переключением цвета источника.

Реальное разрешение сканера для диапозитивов почти вдвое хуже оптического, т. к. при сканировании диапозитивов в рамках возникает ряд проблем. Аппарат имеет очень маленькую глубину резкости и рассчитан на рамки толщиной до 2 мм.

Фотосканер *Olympus ES10* — позволяет вводить в компьютер изображения с APS и 35-мм цветных фотопленок, как

негативных, так и обращаемых, наиболее простым способом. Разрешение при этом составляет 1600 x 2400 пикселей.

Кроме специализированных пленочных сканеров, для многих моделей планшетных сканеров выпускаются дополнительные слайд-приставки. Так, например профессиональный планшетный сканер *HP ScanJet 6100 C* снабжен специальным слайд-адаптером, предназначенным для сканирования 35-мм фотопленок. Оптическое разрешение аппарата 600 dpi, расширенное 2400 dpi.

Вопрос 100. Что представляет собой цифровая обработка изображения?

Ответ. Для цифровой обработки изображений разработано множество различных графических редакторов и программных пакетов. Наиболее известный из них *Adobe Photoshop.* С помощью стандартных и «художественных» фильтров этой программы можно регулировать яркость, контраст, цветовую насыщенность изображения, изменять масштаб, инвертировать, ретушировать и дорисовывать отдельные его участки, отделять объект фотосъемки от фона и многое-многое другое. Набор инструментов Solarize (соляризация), Posterize (изогелия), Grain (зерно), Reticulation (ретикуляция) и др. позволяет реализовать любые творческие замыслы.

Другой мощный и популярный дизайнерский программный пакет *Corel Draw* фирмы «Corel» предоставляет пользователям инструментальные средства для решения самых разнообразных задач (от обработки текстов и изображений до создания многостраничных публикаций и анимации). Хорошо развитый интерфейс, высокое качество получаемых изображений, широкие возможности цветоделения позволяют использовать этот пакет в различных областях дизайна и издательской деятельности. Интересно, что один из компонентов этой системы — *Corel Mosaic* поддерживает технологию *Kodak Photo CD* фирмы «Kodak», с помощью которой 35-мм негативы или диапозитивы (слайды) преобразуются в дискретный формат («оцифровываются») и записываются на компакт-диске CD. При помощи определенных команд можно преобразовывать CD-изображения в другие графические форматы (TIF, PCX, BMP, TGA, GIF, JPG) и использовать их в своих прикладных программах.

Полученное изображение можно вывести на лазерный или струйный принтеры, печатающие на обычной бумаге. При растровой печати на таких принтерах цветовой оттенок формируется благодаря особенностям человеческого глаза, который с некоторого расстояния воспринимает группу точек разного размера и цвета как единый элемент изображения.

Для получения «твердой копии» высокого качества (часто близкого к фотографическому) используют сублимационные принтеры. Сублимационная печать осуществляется путем контактного переноса красителя на бумагу при его нагреве пропорционально величине плотности элемента изображения. Краситель находится на специальной пленке, расположенной между нагревательным инструментом и бумагой. При этом цвет элемента изображения формируется за счет смешивания либо трех красителей — желтого, пурпурного и голубого, либо четырех — желтого, пурпурного, голубого и черного красителей. В результате заполнения тысяч точек различным количеством цветов обеспечивается мягкая передача тональных оттенков.

Производителями сублимационных принтеров являются фирмы «DuPont», «Kodak», «Tektronix» и др.

Вопрос 101. В продаже можно встретить цветные негативные фотопленки различных фотографических фирм (Kodak, Agfa, Fuji, Konica и др.). Какую же фотопленку необходимо выбрать из этого многообразия для фотосъемки и какие параметры будут определять качество конечного цветного изображения?

Ответ. Одной из важнейших характеристик цветной негативной фотопленки является, конечно, светочувствительность. Однако известно, что чем выше светочувствительность, тем хуже качество фотографического изображения. Обычно качество цветного позитивного изображения на фотоотпечатке оценивается цветопередачей, зернистостью и резкостью, которое в свою очередь для различных фотопленок не одинаково и определяется уровнем эмульсионной технологии негативной фотопленки, применяемой фирмой изготовителем.

Недавно группой опытных экспертов, состоящей из профессиональных фотографов, было проведено обстоятельное изучение цветных фотоснимков, полученных с различных негативов, и оценено качество более 25 цветных негативных

фотопленок, изготовленных ведущими фотографическими фирмами. Результаты тестирования представлены в таблице и фотограф, в зависимости от задачи, стоящей перед ним, на основании этих данных может теперь сам выбрать ту или иную цветную негативную фотопленку.

Рейтинг современных цветных негативных фотопленок ведущих фотографических фирм по состоянию на 1.06.1999 г.

Тип фотопленки	Эксплуатационные характеристики				
	Резкость	Зернистость	Цветопередача	Фотографическая широта	Итоговая оценка *)
Kodak Ektar 25 (Англия/США)	отл.	отл.	удовл.	удовл.	7
Kodak Ektar 100 (Англия/США)	хор.	хор.	удовл.	хор.	7
Kodak VR 100 (Англия)	хор.	хор.	удовл.	хор.	6
Kodak Gold 100	хор.	хор.	хор.	отл.	8
Kodak Gold 200	хор.	удовл.	хор.	отл.	8
Kodak Gold 400	хор.	удовл.	удовл.	отл.	7
Kodak Ektar 1000	удовл.	удовл.	хор.	отл.	6
Agfa Ultra 50	хор.	хор.	удовл.	хор.	6
Agfa HDS 100	хор.	хор.	удовл.	хор.	7
Agfa HDS 200	хор.	удовл.	удовл.	отл.	7
Agfa Optima 400	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	6
Agfa HDS 400	хор.	удовл.	удовл.	отл.	7
Agfa XRS 1000	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	5
Konica Impresa 50	отл.	хор.	удовл.	удовл.	6
Konica SXG 100	хор.	хор.	удовл.	удовл.	7
Konica SXG 200	хор.	удовл.	удовл.	отл.	7
Konica SXG 400	хор.	удовл.	удовл.	удовл.	6
Fujicolor Reala	отл.	хор.	отл.	хор.	8
Fujicolor Super G Plus 100	хор.	отл.	хор.	хор.	8
Fujicolor Super G Plus 200	хор.	хор.	хор.	отл.	8
Fujicolor Super G Plus 400	хор.	удовл.	удовл.	хор.	7
Boots 100	хор.	удовл.	удовл.	хор.	7
Boots 200	хор.	удовл.	удовл.	удовл.	6
Boots 400	удовл.	удовл.	удовл	удовл.	5
ORWO QRS 100	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	5

*) Итоговая субъективная оценка проводилась по десятибалльной шкале группой специалистов с учетом всех тестов, причем наибольший вес придавался цветопередаче (45%), фотографической широте (25%), зернистости (15%) и резкости (15%).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Основные химические соединения, применяемые в фотографии

Алюминия сульфат, или сернокислый алюминий

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ М. м. 666,3

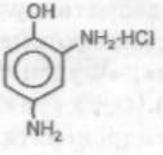
Белый порошок, легкорастворимый в воде. Является составной частью дубящих растворов и по своему действию подобен алюмокалиевым квасцам. Уменьшает гидролитическое разложение красителей в фотографическом слое цветных кинофотоматериалов.

Алюминия хлорид

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ М. м. 241,4

Белый порошок, растворимый в воде. Применяется как составная часть дубящих фиксирующих растворов.

Амидол, или 2,4-диамино-фенолхлоридгидрат; 1-гидрокси-2,4-диаминобензолгидрохлорид

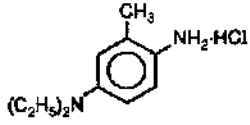


М. м. 197,0

Бесцветные (при длительном хранении коричневые) игольчатые кристаллы, легкорастворимые в воде (25 г в 100 мл). Применяется в качестве очень активного проявляющего вещества в черно-белой фотографии. Начинает проявлять в кислой среде при pH ≈ 4. При проявлении фотобумаг амидоловый проявитель обеспечивает получение изображения сине-черных оттенков. Сохраняемость амидоловых проявителей на открытом воздухе очень мала. Для

увеличения срока службы добавляют метабисульфит калия в концентрации 5–7 г/л.

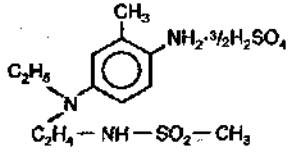
2-Амино-5-диэтиламинотолуолгидрохлорид, или 4-амино-N, N-диэтил-*м*-толуидин; N, N-диэтил-3-метил-*п*-фенилендиамин; CD-2 («Кодак»); 4-амино-N, N-диэтил-3-метиланилин



М. м. 214,7

Светло-серые кристаллы, растворимые в воде. Применяется в качестве проявляющего вещества при обработке современных цветных позитивных материалов (процесс ECP-2).

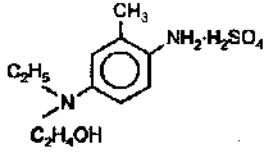
2-Амино-5-[N-этил-N-(β-метансульфонамидоэтил)]-аминотолуолсульфатмоногидрат, или N-этил-3-метил-N-(β-метилсульфонамидоэтил)-*п*-фенилендиамин; 4-амино-N-этил-3-метил-N-(β-метилсульфонамидоэтил)-анилин; 4-амино-N-этил-N-(β-метилсульфонамидоэтил)-*м*-толуидин; CD-3 («Кодак»)



М. м. 436,5

Светло-серые кристаллы, растворимые в воде. Применяется в качестве проявляющего вещества при обработке цветных негативных, обращаемых кинофотоматериалов и цветных фотобумаг фирм «Кодак», «Фудзи», «Агфа-Геверт» (процессы ECN-2; Ektaprint-2).

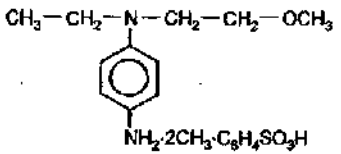
2-Амино-5-[N-этил-N-(β-гидроксиэтил)-амино]-толуолсульфат, или 4-амино-3-метил-N-этил-N-(β-гидроксиэтил)-анилин; 2-[(4-амино-*м*-толил)-этиламино]-этанол; CD-4 («Кодак»)



М. м. 292,3

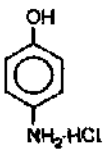
Применяется в качестве нового, более активного проявляющего вещества при высокотемпературной обработке цветных негативных кинофотопленок фирм «Кодак», «Фудзи», «Агфа-Геверт» (процесс С-41).

4-Амино-N-этил-N-(β-метоксиэтил)-*м*-толуидин-ди-*п*-толуолсульфонат, или CD-6 («Кодак»)



Новое цветное проявляющее вещество фирмы «Кодак»

1,4-Аминофенолгидрохлорид, или парааминофенол



М. м. 145,5

Светло-коричневые кристаллы, хорошо растворимые в воде (~ 33 г в 100 мл). Применяется в качестве проявляющего вещества при проявлении черно-белых кинофотоматериалов. Являлся составной частью высококонцентрированного щелочного проявителя «Родинал».

Аммоний хлористый, или хлорид аммония

NH_4Cl М. м. 53,5

Белые кристаллы, хорошо растворимые в воде (37,5 г в 100 мл). Применяется как составная часть быстрых фиксирующих растворов на основе тиосульфата натрия.

Аммония бихромат

$(NH_4)_2Cr_2O_7$ М. м. 252,1

Желто-красные кристаллы, легкорастворимые в воде (~ 35 г в 100 мл). Применяется при отбеливании, ослаблении, усилении и сенсибилизации слоев в случае копировальных процессов. Ядовит!

Аммония персульфат

$(NH_4)_2S_2O_8$ М. м. 228,2

Бесцветные кристаллы, легкорастворимые в воде (~ 60 г в 100 мл). Применяется при ослаблении черно-белых негативов.

В последнее время рекомендован рядом фирм в качестве окислителя металлического серебра при отбеливании цветных позитивных кинопленок.

Аммония тиосульфат

$(NH_4)_2S_2O_3$ М. м. 148,2

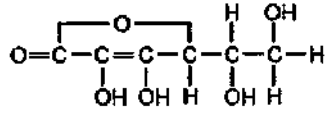
Бесцветные, легкорастворимые в воде кристаллы (~ 85 г в 100 мл). Применяется в качестве комплексообразователя в быстрых фиксирующих растворах в концентрации 100–150 г/л. Чаще всего находит применение в фотографической практике 58%-й раствор тиосульфата аммония (150–200 мл/л). 1 мл 58%-го раствора соответствует 0,78 г безводной соли.

Аммония тиоцианат

NH_4NCS М. м 76,1

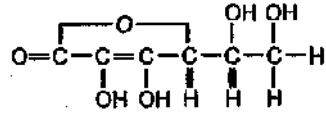
Бесцветные, легкорастворимые в воде кристаллы (170 г в 100 мл). Применяется как энергичный комплексообразователь при быстрой химико-фотографической обработке для фиксирования и стабилизации высокозадубленных эмульсионных слоев в концентрации 5–8 моль/л.

Аскорбиновая кислота, или витамин С



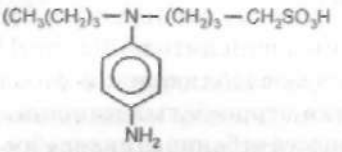
М. м. 176,12

Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Применяется в качестве проявляющего вещества при химико-фотографической обработке черно-белых фотоматериалов. Высокой скоростью восстановления галогенида серебра обладает изоаскорбиновая кислота:



Продукты окисления аскорбиновой кислоты не реагируют с сульфитом натрия и не тормозят процесс проявления. Чаще всего она используется в комбинации с пирогаллолом, гидрохиноном и метолом.

Ас-60 («Агфа»), или N-*н*-бутил-N-(4-сульфо-*н*-бутил)-парафенилендиамин; 4-(N-β-сульфо-*м*-бутил-N-*н*-бутиламино)-анилин



М. м. 300,42

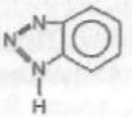
Применялся в качестве проявляющего вещества при обработке цветных фотобумаг фирмы «Агфа-Геверт». Обеспечивает хорошую насыщенность цветного отпечатка.

Бензиловый спирт

$C_6H_5CH_2OH$ М. м. 108,0

Почти бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом. Применяется при цветном проявлении цветных фотобумаг, обращаемых многослойных кинофотоматериалов фирм «Кодак», «Фудзи» с защищенными цветообразующими компонентами. Обеспечивает не только набухание синтетической оболочки из смолы, окружающей цветной компонент, но и хорошую ее проницаемость для проявляющего вещества и других компонентов проявителя в процессе обработки. Вводится в цветной проявляющий раствор в концентрации 5–25 мл/л. В фотографической практике обычно применяют 35%-й раствор бензилового спирта, для приготовления 100 мл которого берут 35 мл бензилового спирта, 45 мл диэтиленгликоля и 20 мл воды.

Бензотриазол



М. м. 119,1

Белые или светло-желтые кристаллы, труднорастворимые в воде и легкорастворимые в метаноле или растворах щелочей. Применяется в качестве антивуалирующего вещества в концентрации 0,05–2 г/л в основном при быстрой высокотемпературной химико-фотографической обработке или проявлении фотоматериалов, срок использования которых давно истек. Повышает контраст изображения.

Бихромат калия, или дихромат калия; двухромовокислый калий

$K_2Cr_2O_7$ М. м. 294,2

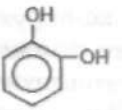
Ярко-красные кристаллы, легкорастворимые в воде (~ 12 г в 100 мл). Сильный окислитель. Ядовит! Применяется как составная часть ослабляющих и отбеливающих растворов при обработке черно-белых кинопленок по методу обращения. В процессе отбеливания серебра дубит желатин. Используется для изготовления хромированных желатиновых слоев.

Борная кислота, или ортоборная кислота

H_3BO_3 М. м. 61,8

Бесцветный порошок без запаха, растворимый в воде (4,8 г в 100 мл). Применяется в проявляющих и фиксирующих растворах для увеличения их кислотно-основной буферности.

Бренцкатехин, или пирокатехин; *о*-дигидроксибензол; 1,2-диоксибензол



М. м. 110,1

Белые кристаллы, легкорастворимые в воде (45 г в 100 мл). Применяется в качестве проявляющего вещества при высококонтрастном проявлении черно-белых фотоматериалов.

Гексаметафосфат натрия, или М-19

$(NaPO_3)_6$

Белое кристаллическое вещество. Применяется в черно-белых и цветных проявляющих растворах для уменьшения жесткости воды в концентрации 2–4 г/л. Хорошо связывает ионы кальция, меди, железа, магния и образует при этом стабильные, растворимые комплексы.

Гидразинсульфат, или диамид

$H_2N{-}NH_2 \cdot H_2SO_4$ М. м. 130,1

Белые кристаллы, растворимые в воде. Энергичный восстановитель. Применяется в черно-белой фотографии как добавка в проявитель, обеспечивающая высокую ско-

рость процесса проявления. При черно-белом процессе обращения использование гидразина позволяет исключить стадию второго экспонирования (засветки). Ядовит!

Гидроксид калия, или гидроокись калия; едкое кали

KOH М. м. 56,1

Легко растворяется в холодной воде (112 г в 100 мл) с большим выделением тепла. Применяется в качестве щелочи в проявителях, как правило, быстрых и скоростных. На открытом воздухе жадно поглощает влагу. Хранить в стеклянных банках с резиновой пробкой. Работать с защитными очками. Водный раствор имеет сильнощелочную реакцию. Ядовит!

Гидроксид натрия, или гидроокись натрия; едкий натр

$NaOH$ М. м. 40,0

Белые пластинки или кусочки, легкорастворимые в воде (80 г в 100 мл) с выделением большого количества тепла. Применяется в качестве щелочи в проявляющем растворе при быстрой обработке в концентрации 5–40 г/л. Растворять только в холодной воде. При работе надевать защитные очки. Это очень гигроскопичное вещество следует хранить в банках с герметичной упаковкой. Водный раствор имеет сильнощелочную реакцию. Ядовит!

Гидросульфит натрия, или натрия дитионат; натрий гидросернистокислый

$Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ М. м. 174,1

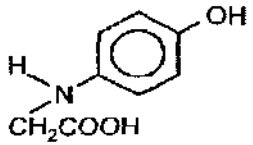
Белый, легкорастворимый в воде порошок (25,4 г в 100 мл). Энергичный восстановитель. Применяется для чернения изображения в процессе обработки кинопленок по методу черно-белого обращения вместо второго проявителя.

Гидроксиламинсульфат, или гидроксиламин; С-55

$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ М. м. 164,1

Белые кристаллы, легкорастворимые в воде. Применяется как добавка в цветной проявитель. В малой концентрации (~ 1,2 г/л) совместно с сульфитом натрия обеспечивает высокую сохраняемость проявляющего вещества от окисления. В высокой концентрации гидроксиламин используется в черно-белой фотографии как энергичное проявляющее вещество.

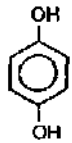
***n*-Гидроксифенилглицин**, или *n*-оксифениламиноуксусная кислота; N-(4-гидроксифенил)-глицин; глицин



М. м. 167,0

Белый кристаллический порошок, труднорастворимый в воде и легкорастворимый в растворах щелочей. Глициновые проявители хорошо сохраняются, работают практически без вуали и обеспечивают хорошую проработку деталей в тенях и светах негатива. Глицин применяется в качестве проявляющего вещества при физическом проявлении после фиксирования. Чувствителен к накоплению ионов брома в проявителе.

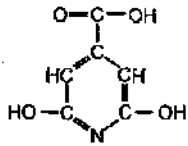
Гидрохинон, или *n*-диоксибензол; 1,4-диоксибензол; 1,4-дигидроксибензол; H_2Q (США)



М. м. 110,1

Белые блестящие игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде (6,5 г в 100 мл). Применяется как контрастно работающее проявляющее вещество в черно-белой фотографии в основном в комбинации с метолом или фенидоном. Чувствителен к накоплению бромидов в проявителе. Пороговое значение pH ≈ 9,5.

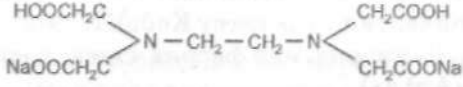
2,6-Дигидроксипиридин-4-карбоновая кислота, или цитразиновая кислота; 2,6-дигидросизонникотиновая кислота



Является составной частью цветных проявляющих растворов при обработке обращаемых фотоматериалов. Предотвращает сильный рост максимальных плотностей, поэтому предназначается для уменьшения контрастности изображения. Связывает избыток окисленной формы цветного про-

являющего вещества и образует растворимый краситель, который удаляется из фотослоя в процессе промывки.

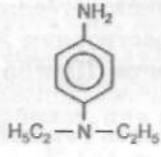
Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, или трилон Б, М-23



Белое кристаллическое вещество, легкорастворимое в воде (~ 9 г в 100 мл). Применяется для уменьшения жесткости воды, добавляется в черно-белый проявитель в концентрации 1–2 г/л. В присутствии гидроксиламина существенно снижает сохраняемость цветного проявителя, поэтому вместо нее в цветном проявителе используют гексаметафосфат натрия. Является составной частью отбеливающе-фиксирующих растворов при отбеливании цветных фотобумаг солями Fe(III). EDTA 2Na образует с солями кальция, меди, железа, магния и другими стойкие и хорошо растворимые комплексные соединения.

Ряд зарубежных фирм использует для аналогичных целей тетранатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA 4Na) или этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA).

N,N-Диэтилпарафенилендиамин, или диэтилпарафенилендиамин; *п*-диэтиламиноанилин; *п*-аминодиэтиланилин; 4-амино-N,N-диэтиланилин; *п*-амино-N,N-диэтиланилин; ЦПВ-1; CD-1 («Кодак»); TSS («Агфа»); Т-22 («Орво»)



М. м. 164,25

Кристаллы светло-желтого или розового цвета, растворимые в воде. Применялся в качестве проявляющего вещества при цветном проявлении многослойных кинофотоматериалов первого и второго поколений чаще всего в виде сернокислой (Т-22, TSS, ЦПВ-1), а иногда и солянокислой (CD-1) соли. Требует осторожного обращения в процессе приготовления проявителя и работы с ним, вызывает сильное раздражение кожи и экзему.

3,5-Динитробензойная кислота

$(NO_2)_2C_6H_3COOH$ М. м. 212

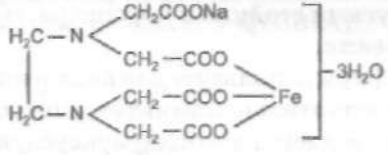
Антивуалирующее вещество фирмы «Кодак» № 9. Применяется как антивуалент при цветном проявлении негативных кинопленок по процессу Kodak ECN-2.

Железа (III) хлорид, или феррихлорид; хлорное железо; АС-107 («Агфа»)

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ М. м. 270,3

Светло-коричневые кристаллы, на открытом воздухе жадно поглощающие влагу (92 г в 100 мл). Применяется в качестве окислителя металлического серебра в отбеливающе-фиксирующих растворах при обработке цветных фотобумаг.

Железная соль трилона Б, или мононатриевая железная соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, Fe(III) EDTA



М. м. 403,07

Коричневый или желто-зеленый порошок, легкорастворимый в воде. Применяется для окисления металлического серебра в отбеливающе-фиксирующих растворах с тиосульфатом натрия при обработке цветных фотобумаг. Fe(III) EDTA можно приготовить из трилона Б и хлорида или сульфата железа (III). Для составления отбеливающе-фиксирующего раствора в 1 л воды растворяют 25 г хлорида железа (III) или 18,5 г сульфата железа (III) и 55 г трилона Б.

Калгон

Гомогенная механическая смесь гексаметафосфата $(NaPO_3)_6$ и пирофосфата натрия $Na_4P_2O_7$ в соотношении 1:1. Рекомендуется фирмой «Кодак» в концентрации ~ 2 г/л как составная часть цветных проявляющих растворов для уменьшения жесткости воды.

Калий бромистый, или бромид калия

KBr М. м. 119,0

Белые, хорошо растворимые в воде кристаллы (65,8 г в 100 мл). Применяется в качестве антивуалирующего веще-

ства при проявлении кинофотоматериалов. Является составной частью отбеливающих растворов, обеспечивает перевод металлического серебра в бромистое серебро.

Калий йодистый, или йодид калия

KI М. м. 166,0

Белые кристаллы, хорошо растворимые в воде (144 г в 100 мл). Применяется в качестве антивуалирующего вещества в концентрации в 10 раз меньшей, чем бромид калия. Хорошо уменьшает вуаль на поверхности фотографического слоя. Часто используется при проявлении фотоматериалов, срок хранения которых давно истек.

Калия дигидрогенфосфат, или калий фосфорнокислый однозамещенный

KH_2PO_4 М. м. 136,0

Белые кристаллы или порошок, легкорастворимый в воде (25 г в 100 мл). Применяется в отбеливающих растворах при обработке цветных многослойных фотоматериалов для поддержания постоянного значения pH в процессе работы.

Калия гидроксид см. Гидроксид калия.

Калий фосфорнокислый однозамещенный см. Калия дигидрогенфосфат

Калий фосфорнокислый трехосновный, или трикалийфосфат, калия трифосфат

K_3PO_4 М. м. 212,3

Белые кристаллы, легкорастворимые в воде (100 г в 100 мл). Применяется для создания щелочной среды в черно-белых и цветных проявляющих растворах.

Калия карбонат, или калий углекислый; поташ

K_2CO_3 М. м. 138,2

Белый порошок, легкорастворимый в воде (111,7 г в 100 мл). Применяется в проявляющих растворах в качестве щелочи. Хранить в хорошо закрытой стеклянной банке с резиновой пробкой.

Калия метабисульфит, или пиросульфит калия; дисульфит калия; пиросернистокислый калий

$K_2S_2O_5$ М. м. 222,3

Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде (44,5 г в 100 мл). Применяется в кислых фиксирующих и останавливающих проявление растворах, иногда в концентрированных пирогаллоловых проявителях как антиоксидант.

Калия персульфат, или пероксидсульфат калия

$K_2S_2O_8$ М. м. 270,3

Бесцветные, очень трудно растворимые в воде кристаллы (0,5 г в 100 мл). Применяется при тонировании и ослаблении, а также регенерации (окислении) калия цианоферрата (II) в калия цианоферрат (III).

Калия тиоцианат, или сульфоцианат калия

KNCS М. м. 97,2

Бесцветные, легкорастворимые в воде кристаллы (217 г в 100 мл). Применяется в качестве комплексообразователя при скоростном фиксировании высокозадубленных тонкослойных материалов в концентрации 2–5 моль/л. Является составной частью первого черно-белого проявляющего раствора при обработке фотоматериалов по методу черно-белого и цветного обращения (2,5–6 г/л).

Калия цианид, или цианистый калий

KCN М. м. 65,1

Белая соль, хорошо растворимая в воде (70 г в 100 мл). Очень сильный яд! На воздухе разлагается. Применяется только в специальных целях для фиксирования труднорастворимого в тиосульфате йодистого серебра или в репродукционной технике для фиксирования коллодионных слоев.

Калия цианоферрат (II), или калия ферроцианид; желтая кровяная соль

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ М. м. 422,3

Желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде (25 г в 100 мл). Ядовит! Применяется как индикатор на соединения трехвалентного железа.

Калия цианоферрат (III), или калия феррицианид; феррициан калия, калий железосинеродистый; красная кровяная соль

$K_3[Fe(CN)_6]$ М. м. 329,2

Красно-рубиновые кристаллы, легкорастворимые в воде (44 г в 100 мл). Применяется в качестве окислителя металлического серебра при отбеливании, тонировании, усилении и ослаблении. Ядовит!

Карбоксиметилцеллюлоза, или КМЦ; целлин S («Орво»)

$$O(C_6H_{10-n}O_5)_n \cdot (CH_2COONa)_m$$

Применяется как загуститель вязких проявляющих и фиксирующих растворов, а также при глянцевании фотоотпечатков (0,5%-й раствор). Легко набухает в холодной воде, при повышении температуры до 30–35°С хорошо растворяется. Чаще всего используется натриевая соль КМЦ (NaКМЦ):

$$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x} \cdot (OCH_2COONa)_x]_n \qquad \text{М. м. } 40000–250000$$

В водных растворах хорошо гидролизуется и применяется как поверхностно-активное вещество

Квасцы алюмокалиевые

$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \qquad \text{М. м. } 474{,}3$$

Бесцветные кристаллы или белый порошок, растворимый в воде (11,4 г в 100 мл). Применяется для дубления фотографических желатиновых слоев в процессе фиксирования (pH = 3,5–4).

Квасцы хромовокалиевые

$$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \qquad \text{М. м. } 499{,}3$$

Темно-фиолетовые кристаллы, легкорастворимые в воде (9 г в 100 мл). Применяется в качестве дубителя при предварительном дублении фотографических фотобумаг, фотопленок и непосредственно в процессе фиксирования.

Магний сернокислый

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O \qquad \text{М. м. } 246{,}4$$

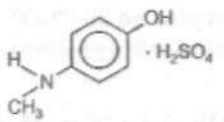
Белые кристаллы, хорошо растворимые в воде (35 г в 100 мл). Применяется 2%-й раствор при обработке цветных обращаемых фотопленок для уменьшения набухания эмульсионного слоя в случае промывания мягкой водой. Ванна с сернокислым магнием должна следовать сразу же после проявления. Ополаскивание водой или короткая промежуточная промывка при этом исключается.

Медь сернокислая, или сульфат меди; медный купорос

$CuSO_4$ М. м. 249,6

Темно-голубые кристаллы, хорошо растворимые в воде (42 г в 100 мл). Применяется в процессах тонирования, усиления, отбеливания.

Монометилпараминофенолсульфат, или 4-монометиламинофенол; 4-метиламинфенол; метол; М-143 («Орво»), Elon («Кодак»), Monol («Фудзи»).



М. м. 344,0

Бесцветные частицы, растворимые в воде (8 г в 100 мл). В растворах сульфита натрия метол очень мало растворим (~ 2 г в 100 мл). Применяется в качестве проявляющего вещества при проявлении черно-белых фотоматериалов как один, так и вместе с гидрохиноном. Начинает проявлять при pH ≈ 7,2. Малочувствителен к накоплению ионов брома в проявляющем растворе. Метоловые проявители хорошо сохраняются. Максимальная скорость проявления в метолгидрохиноновом проявителе обеспечивается, если концентрация метола составляет 28% от содержания гидрохинона в растворе.

Натр едкий см. Гидроксид натрия

Натрий двууглекислый, или бикарбонат натрия; гидрокарбонат натрия

$NaHCO_3$ М. м. 84,0

Белый порошок, растворимый в воде (~ 10 г в 100 мл). Применяется как составная часть проявителей, способствует повышению их кислотно-основной буферности.

Натрий укусуснокислый, или ацетат натрия

CH_3COONa М. м. 82,0

Бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде (50 г в 100 мл). Совместно с уксусной кислотой выполняет роль буфера для поддержания на постоянном уровне pH стабилизирующих и дубящих фиксирующих растворов.

Натрий фосфорнокислый двухзамещенный

Na_2HPO_4 М. м. 358,1

Бесцветные кристаллы, растворимые в воде (8 г в 100 мл). Легко разлагается на воздухе. Совместно с фосфорнокислым однозамещенным калием выполняет роль буферной системы для поддержания на постоянном уровне pH отбеливающих растворов при обработке цветных кинофотоматериалов.

Натрий фосфорнокислый трехосновный, или тринатрийфосфат

$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ М. м. 380,1

Белые, растворимые в воде кристаллы (25,8 г в 100 мл). Применяется в проявляющих растворах в качестве сильной щелочи. Обеспечивает значение pH в проявителе выше, чем карбонат калия или натрия (pH ≈ 12), за счет того, что в результате гидролиза соли образуется едкая щелочь:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightarrow Na_2HPO_4 + NaOH.$$

Хранить в плотно закрытой посуде, так как вещество изменяется на воздухе.

Натрий хлористый, или хлорид натрия; поваренная соль

$NaCl$ М. м. 58,5

Бесцветные кристаллы, легкорастворимые в воде (36 г в 100 мл). Применяется как составная часть отбеливающих растворов, усилителей, ослабителей.

Натрия бисульфит, или гидросульфит натрия

$NaHSO_3$ М. м. 104,1

Белый порошок, легкорастворимый в воде (39 г в 100 мл), с сильным запахом сернистого газа. Применяется как составная часть кислых фиксирующих растворов, препятствует разложению тиосульфата натрия при низких значениях pH. Можно получить из сульфита натрия и серной кислоты, причем первый берется в избытке.

Натрия карбонат, или натрий углекислый; кальцинированная сода

Na_2CO_3 М. м. 106,0

Белый порошок, легкорастворимый в воде (21,5 г в 100 мл). Применяется в качестве щелочи в проявителях. Проявители с карбонатом натрия обладают высокой кислотно-основной буферностью.

Натрия метаборат

$$Na_2B_2O_4 \cdot 4H_2O \qquad \text{М. м. } 204{,}0$$

Белые, легкорастворимые в воде кристаллы (7 г в 100 мл). Применяется в качестве щелочи в проявляющих растворах. Получается при сплавлении эквивалентного количества гидроксида натрия и тетрабората натрия:

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH \xrightarrow{T} 2NaB_2O_4 + H_2O.$$

***Натрия сульфат**, или сернокислый натрий; глауберова соль*

$$Na_2SO_4 \qquad \text{М. м. } 142{,}0$$

Бесцветные кристаллы, легкорастворимые в воде (19,4 г в 100 мл). Существенно уменьшает набухание эмульсионного слоя при химико-фотографической обработке. Является составной частью проявляющих растворов, применяемых при высокой температуре окружающего воздуха (тропическое проявление).

Натрия сульфид, или сернистый натрий

$$Na_2S \cdot 9H_2O \qquad \text{М. м. } 240{,}2$$

Бесцветные кристаллы, легкорастворимые в воде (20 г в 100 мл). Применяется при тонировании и для чернения изображения в процессе черно-белого обращения (второе экспонирование при этом исключается). Химический процесс протекает по следующему уравнению:

$$2AgBr + Na_2S \rightarrow Ag_2S + 2NaBr.$$

Хранить в темной стеклянной посуде с резиновой пробкой. Имеет резкий запах сероводорода.

Натрия сульфит, или сернистокислый натрий

$$Na_2SO_3 \qquad \text{М. м. } 126{,}0$$

Белый порошок, легкорастворимый в воде (26,9 г в 100 мл). Добавляется в проявитель в качестве антиоксиданта проявляющих веществ. Ускоряет процесс проявления при наличии метола, парааминофенола, окисленная форма которых тормозит восстановление галогенида серебра. Входит в состав осветляющей ванны при обработке фотоматериалов по методу черно-белого обращения и предназначен для удаления желтой окраски желатина, которая возникает в отбеливающей ванне с бихроматом калия.

Натрия тетраборат, или натрий тетраборнокислый; бура

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ М. м. 381,3

Белый кристаллический порошок, растворимый в воде (5 г в 100 мл). Применяется в качестве слабой щелочи в выравнивающих проявителях и как составная часть дубящих фиксирующих растворов.

Натрия тиосульфат, или серноватистокислый натрий; гипосульфит

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ М. м. 248,2

Бесцветные, прозрачные кристаллы солоновато-горького вкуса, хорошо растворимые в воде (79,4 г в 100 мл) с поглощением тепла. Применяется как прекрасный комплексообразователь в процессе фиксирования кинофотоматериалов. Является составной частью тонирующих ванн и фармеровского ослабителя. При низком значении pH тиосульфат натрия разрушается с образованием серы. Кислые фиксирующие растворы часто приготовляют с использованием такой кислой соли, как бисульфит натрия или калия.

Натрия цитрат

$Na_3(C_6H_5O_7) \cdot 5\frac{1}{2}H_2O$ М. м. 357,1

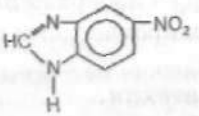
Белый порошок, хорошо растворимый в воде. Применяется в проявляющих растворах как составная часть буферной системы.

Нитрат серебра, или азотнокислое серебро

$AgNO_3$ М. м. 169,9

Бесцветные, хорошо растворимые в воде кристаллы (218 г в 100 мл). Применяется при усилении, физическом проявлении и изготовлении фотографических эмульсий. Ядовит! Хранить в хорошо закрытой посуде из темного стекла.

6-Нитробензимидазол, или Kodak Antifog № 2 (AF-71)



М. м. 163,1

Вещество желтого цвета, труднорастворимое в воде. Применяется в качестве антивуалирующего вещества в цветной и черно-белой фотографии вместо йодистого и бромистого калия (0,2%-й раствор, от 20–60 мл/л).

Парааминофенол см. 1,4-Аминофенолгидрохлорид.

Парафенилендиамин, или 1,4-фенилендиамин; 1,4-диаминобензол

М. м. 181,07

Белый порошок, растворимый в воде. Применяется в черно-белой фотографии в качестве проявляющего вещества при мелкозернистом проявлении, чаще всего вместе с глицином. Пороговое значение pH = 6,25. Ядовит!

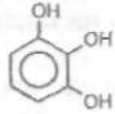
Параформальдегид, или параформ

$$(HCHO)_n$$

Бесцветные кристаллы с запахом формальдегида, плохо растворяемые в холодной воде. При увеличении температуры растворимость повышается. Получают упариванием водных растворов формальдегида в вакууме. Представляет собой смесь полиоксиметиленов $(CH_2O)_n$ с $n = 8–10$.

Применение см. формальдегид.

Пирогаллол, или 1,2,3-тригидроксибензол



М. м. 127,0

Легкорастворимые в воде игольчатые кристаллы (55 г в 100 мл). Применяется в качестве проявляющего вещества в черно-белой фотографии. Окисленная форма пирогаллола обладает дубящим действием на желатин эмульсионного слоя. Пирогаллоловые проявители в основном используют для получения рельефного изображения на матричных пленках при гидротипном производстве кинофильмов. Ядовит!

Пирокатехин см. Бренцкатехин.

Пиросульфит калия см. Калия метабисульфит.

Полиэтиленоксид, или полиэтиленгликоль; полиокс; ПЭО; PEO (США)

$$HO(CH_2CH_2O)_nH$$ М. м. 600–6000

Белое твердое вещество, растворимое в растворах щелочи. Применяется для активизации процессов проявления, фиксирования и отбеливания. Наибольшим ускоряющим действием обладает полиэтиленоксид м. м. 1550 (полиокс-100) при концентрации 5–10 г/л.

CD-1 («Кодак») см. N,N-Диэтилпарафенилендиамин

CD-2 («Кодак») см. 2-Амино-5-диэтиламинотолуолгидрохлорид

CD-3 («Кодак») см. 2-Амино-5-[N-этил-N-(β-метансульфонамидоэтил)]-аминотолуолсульфатмоногидрат

CD-4 («Кодак») см. 2-Амино-5-[N-этил-N-(β-гидроксиэтил)-амино]-толуолсульфат

CD-6 («Кодак») см. 4-Амино-N-этил-N-(β-метоксиэтил)-*м*-толуидин-ди-*п*-толуолсульфонат

Серная кислота

H_2SO_4 М. м. 98,1

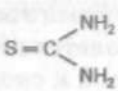
Бесцветная маслянистая жидкость плотностью 1,84 (96%-я H_2SO_4), гигроскопична, смешивается с водой в любых соотношениях с выделением тепла в связи с образованием гидратов. Кислоту приливают в воду (а не наоборот) маленькими порциями, при этом постоянно перемешивая раствор. Применяется как составная часть кислых фиксирующих растворов, для приготовления бисульфита, а также в отбеливающих и ослабляющих растворах с бихроматом калия, сернокислой медью и марганцово-кислым калием. При работе надевать защитные очки. Хранить в стеклянной посуде. Ядовита!

Соляная кислота, или хлористоводородная кислота

HCl М. м. 36,5

Бесцветная жидкость, дымит на воздухе, смешивается с водой в любых соотношениях. Применяется как составная часть усиливающих растворов. Растворяет большинство металлов. Ядовита!

Тиокарбамид, или тиомочевина



Белые горькие кристаллы, растворимые в воде (11 г в 100 мл). Применяется для активизации отбеливания как

составная часть тонирующих, ослабляющих, а также отбеливающе-фиксирующих растворов при обработке цветных фотоматериалов. Используется для стабилизации при скоростной обработке фотоматериалов; образует с серебром при низком значении pH светоустойчивые комплексы. Фотоматериал после стабилизации тиомочевиной не требует окончательной промывки водой, при этом изображение имеет ограниченный срок хранения.

Тиосемикарбазид, или аминотиомочевина; амид гидразинтионкарбоновой кислоты

$H_2NNHC(S)NH_2$ М. м. 91,14

Является составной частью отбеливающе-фиксирующих растворов на основе железной соли трилона Б при обработке цветных фотобумаг. Образует с серебром устойчивые комплексы и ускоряет процесс отбеливания за счет понижения концентрации ионов серебра в реакционном объеме. Предельная концентрация 1 г/л, дальнейшее увеличение приводит к выпадению осадка.

Т-32 (ЦПВ-2) см. Этилоксиэтилпарафенилендиамин

Трилон Б см. Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты

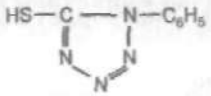
TSS (ЦПВ-1) см. N,N-Диэтилпарафенилендиамин

Уксусная кислота

CH_3COOH М. м. 60,0

Светлая жидкость с характерным запахом. Смешивается с водой в любых соотношениях. Ядовита! Совместно с уксуснокислым натрием выполняет роль буфера для поддержания на постоянном уровне величины pH отбеливающей и фиксирующей ванн при обработке как черно-белых, так и цветных фотоматериалов.

1-Фенил-5-меркаптотетразол (ФМТ)

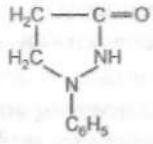


М. м. 162,19

Белый порошок, трудно растворимый в воде, но растворимый в растворах щелочи. Применяется в качестве антивуалирующего вещества при быстрой и скоростной обработке фотоматериалов (температура 50–60°С) в концентрации 0,05–1 г/л. Очень сильно повышает контрастность

изображения. В малых концентрациях ($1{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) ФМТ добавляется в физический проявитель, содержащий азотнокислое серебро и восстановитель, для повышения стабильности и увеличения срока жизни рабочего раствора.

1-Фенил-3-пиразолидон, или фенидон



М. м. 178,0

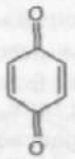
Белый или светло-желтый порошок, трудно растворимый в холодной воде, но хорошо растворимый в горячей воде (температура 50–60°С) или растворах щелочи. Применяется в качестве проявляющего вещества, чаще всего совместно с гидрохиноном. Является активатором процесса проявления, способствует значительному увеличению скорости процесса (эффект супераддитивности). Пороговое значение pH ≈ 6. Проявление одним фенидоном идет очень медленно, причем изображение проявляется до оптической плотности не более 1,0 в связи с тем, что окисленная форма фенидона почти не связывается сульфитом натрия и тормозит процесс восстановления галогенида серебра. При высокотемпературной обработке целесообразно применять 1-фенил-4-метил-3-пиразолидон (метилфенидон), который обеспечивает хорошую стабильность и сохраняемость проявителей при высокой температуре. Он практически не чувствителен к накоплению ионов брома в проявляющем растворе, что объясняет его широкое применение при машинной обработке кинофотоматериалов. Повышает светочувствительность фотоматериалов. Фенидонгидрохиноновые проявители работают быстрее, чем метолгидрохиноновые при концентрации фенидона около 7% от содержания гидрохинона в растворе. Фенидон в 18 раз активнее, чем метол.

Формальдегид, или формалин (30–40%-й раствор формальдегида); параформальдегид (продукт полимеризации формальдегида)

М. м. 30,0

Применяется как составная часть дубящих растворов для фотобумаг, фотопластинок и фотопленок. Эффективно дубит в щелочной среде. В проявляющем растворе связывает сульфит натрия и обеспечивает получение на фотоматериалах очень высокого контраста ($\gamma > 10$) за счет бессульфитного проявления семихиноном (лит-проявление).

Хинон, или *n*-бензохинон; бензохинон



М. м. 108,1

Желтые кристаллы, плохо растворимые в воде. Применяется в процессе ослабления или как активатор отбеливания цветных позитивных кинопленок с помощью персульфата аммония.

Цитразиновая кислота см. 2,6-Дигидроксипиридин-4-карбоновая кислота.

Этиленгликоль, или этандиол

$HO–CH_2–CH_2OH$ М. м. 62,07

Бесцветная жидкость без запаха, сладковатого вкуса. С водой смешивается в любых соотношениях. Применяется как растворитель при приготовлении жидких высококонцентрированных проявляющих растворов, которые хорошо сохраняются длительное время.

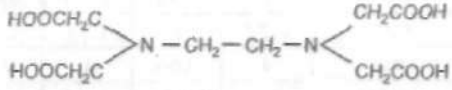
Этилендиамин, или 1,2-диаминоэтан

$H_2NCH_2CH_2NH_2$ М. м. 60,1

Бесцветная жидкость с запахом аммиака. Смешивается с водой в любых соотношениях. Токсичен, предельная концентрация паров в воздухе 0,001 мг/л. Применяется при обработке цветных обращаемых фотоматериалов как химический активатор цветного проявления. Хорошо адсорбируясь на микрокристалле галогенида серебра, повышает скорость его растворения. Освобожденные при этом ионы серебра, взаимодействуя с проявляющим веществом, образуют серебряные центры, инициирующие прямое восстановление неэкспонированного микрокристалла галогенида серебра. На 1 л цветного проявителя добавляют обычно 15-20 мл 50%-го раствора этилендиамина. Вторичное

экспонирование (засветка) при обработке цветных обращаемых фотоматериалов в этом случае исключается.

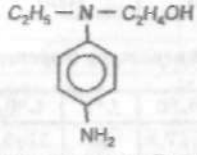
Этилендиаминтетрауксусная кислота, или ЭДТУ; EDTA; комплексон II



Белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде, но хорошо растворимый в растворах щелочей.

Применение см. динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Этилоксиэтилпарафенилендиамин, или 2-(параамино-N-этиламино)-этанол; 4-амино-N-этил-N-(β-гидроксиэтил)-анилин; гидроксиэтилпарафенилендиамин; *п*-гидроксиэтилэтиламиноанилин; N-этил-N-гидроксиэтилпарафенилендиамин; пара-амино-N-этил-N-2-гидроксиэтиланилин; ЦПВ-2, Т-32



М. м. 180,25

Мелкий, светло-серый порошок, легкорастворимый в воде. Применяется в качестве проявляющего вещества при проявлении цветных фотобумаг первого поколения, а также некоторых цветных обращаемых фотоматериалов. Оказывает вредное воздействие на кожу человека, как и диэтилпарафенилендиамин, хотя менее токсичен.

Градусы жесткости воды

Название	Обозначение	Размерность	Соответствует мг CaO/л	Соответствует мг $CaCO_3$/л
Миллиграмм-эквивалент	мг · экв./л	20,04 мг Ca^{++}/л	28,04	50,05
Русский градус	°H	1 мг Ca^{++}/л	1,399	2,447
Немецкий градус	°dH	10 мг CaO/л	10	17,85
Французский градус	°fH	10 мг $CaCO_3$/л	5,603	10
Английский градус	°lH	1 гран $CaCO_3$/галон	7,98	14,25
Американский градус	°ppm	1 мг $CaCO_3$/л	0,56	1

Коэффициенты пересчета градусов жесткости

Обозначение	мг · экв./л	°Н	°dH	°fH	°lH	°ppm
мг · экв./л	1	20	2,8	5	3,51	50
°Н	0,36	1	0,14	0,25	0,18	2,5
°dH	0,05	7,14	1	1,79	1,25	17,9
°fH	0,2	4	0,56	1	0,7	10
°lH	0,29	5,7	0,8	1,43	1	14,3
°ppm	0,02	0,4	0,056	0,1	0,07	1

Соотношение единиц объема жидкости

Галлон США [gal (US)]	Кварта США [qt (US)]	Унция США [fl · oz (US)]	Миллилитр (мл)	Литр (л)
1	4	128	3785	3,785
0,25	1	32	946,3	0,9463
0,0078	0,0323	1	29,57	0,0296
0,02626	1,057	33,81	1000	1

Перевод температуры Цельсия в температуру Фаренгейта и обратно

t, °C	f, °F	t, °C	f, °F	f, °F	t, °C	f, °F	t, °C	f, °F	t, °C
0	32	24	75,2	0	– 17,8	66	18,9	83	28,3
5	41	25	77	32	0	67	19,4	84	28,9
10	50	26	78,8	50	10	68	20	85	29,4
11	51,8	27	80,6	51	10,6	69	20,8	86	30
12	53,6	28	82,4	52	11,1	70	21,1	87	30,6
13	55,4	29	84,2	53	11,7	71	21,7	88	31,2
14	57,2	30	86	54	12,2	72	22,2	89	31,7
15	59	31	87,8	55	12,8	73	22,8	90	32,2
16	60,8	32	89,6	56	13,3	74	23,3	91	32,8
17	62,6	33	91,4	57	13,9	75	23,9	92	33,3
18	64,4	34	93,2	58	14,4	76	24,4	93	33,9
19	66,2	35	95	59	15	77	25	94	34,4
20	68	40	104	60	15,6	78	25,6	95	35
21	69,8	45	113	61	16,1	79	26,1	104	40
22	71,6	50	122	62	16,7	80	26,7	113	45
23	73,4	100	212	64	17,8	81	27,2	122	50
				65	18,2	82	27,8	212	100

$f = 9t/5 + 32 = 1{,}8t + 32$
$t = 5(f-32)/9 = 0{,}556f - 17{,}78$

Единицы жесткости воды

Степень жесткости воды	°dH	мг · экв.
Очень мягкая	0...4	0...1,43
Мягкая	4...8	1,43...2,86
Средней жесткости	8...12	2,86...4,29
Довольно жесткая	12...18	4,29...6,43
Жесткая	18...30	6,43...10,71
Очень жесткая	>30	>10,71

Основные, дополнительные и производные единицы СИ

Название величины	Единица измерения	Обозначение	
		Международное	Русское
1. Длина	Метр	m	м
2. Масса	Килограмм	Kg	кг
3. Время	Секунда	s	с
4. Термодинамическая температура	Кельвин	K	К
5. Количество вещества	Моль	Mol	Моль
6. Сила электрического тока	Ампер	A	А
7. Сила света	Кандела	cd	кд
8. Плоский угол	Радиан	rad	Рад
9. Телесный угол	Стерадиан	sr	ср
10. Площадь	Квадратный метр	m^2	$м^2$
11. Объем, вместимость	Кубический метр	m^3	$м^3$
12. Скорость	Метр в секунду	m/s	М/с
13. Частота периодического процесса	Герц	Hz	Гц
14. Частота вращения	Секунда в минус первой степени	s^{-1}	$с^{-1}$
15. Поверхностное натяжение	Ньютон на метр	N/m	Н/м
16. Мощность	Ватт	W	Вт
17. Динамическая вязкость	Паскаль-секунда	Pa · s	Па · с
18. Кинематическая вязкость	Квадратный метр на секунду	m^2/s	$М^2/с$
19. Количество теплоты	Джоуль	J	Дж
20. Коэффициент диффузии	Квадратный метр на секунду	m^2/s	$М^2/с$

Основные, дополнительные и производные единицы СИ (продолжение)

Название величины	Единица измерения	Обозначение	
		Международное	Русское
21. Температурный коэффициент	Кельвин в минус первой степени	K^{-1}	$К^{-1}$
22. Электрическое напряжение	Вольт	V	В
23. Электрическая емкость	Фарада	F	Ф
24. Электрическое сопротивление	Ом	Ω	Ом
25. Активная мощность	Ватт	W	Вт
26. Реактивная мощность	Вар	Var	Вар
27. Полная мощность	Вольт-ампер	V · A	В · А
28. Световой поток	Люмен	Lm	лм
29. Освещенность	Люкс	Lx	лк
30. Яркость	Кандела на метр квадратный	cd/m^2	$Кд/м^2$
31. Оптическая сила линзы	Метр в минус первой степени	M^{-1}	$м^{-1}$
32. Световая энергия	Люмен-секунда	Lm · s	Лм · с
33. Лучистая энергия (энергия излучения)	Джоуль	J	Дж
34. Лучистый поток (поток излучения)	Ватт	W	Вт

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Редько А. В. Теория и практика черно-белой и цветной фотографии. СПб., 1997.
Редько А. В. Специальные процессы обработки кинофотоматериалов. М.: Искусство, 1987.
Редько А. В. Основы черно-белых и цветных фотопроцессов. М.: Искусство, 1990.
Редько А. В. Фотография. М.: Легпромбытиздат, 1995.
Василевский Ю.А. Практическая энциклопедия по технике аудио- и видеозаписи. М., 1996.
Василевский Ю.А. Цифровая фотография. М., 1998.
Goetz Pollakowski. Filmbearbeitung und Filmarchivierung. 3R-Verlag, Berlin, 1990.
Red'ko A. V., Schulz H. Die f orcierte f otograf isch-chemische Verarbeitung von Farbf ilmmaterialien. DEFA, Berlin, 1986, Heft 12.
Чибисов К. В. Очерки по истории фотографии. М., 1987.
Шашлов Б. А., Шеберстов В. И. Теория фотографических процессов. М., 1993.

СОДЕРЖАНИЕ

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ 3
КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ИСТОРИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ ФОТОГРАФИИ 5
Дагерротипия 6
Тальботипия 11
Мокрый коллодионный процесс 14
Сухие бромосеребряные желатиновые слои 15
История фотографии в России 17
Особенности фотографического процесса, обусловливающие его широкое применение в науке и технике 39
Цифровая фотография. Принципы и особенности. Области применения 43

I. ЧЕРНО-БЕЛАЯ ФОТОГРАФИЯ

1. ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ 60
1.1. Основные стадии и операции фотографического процесса 60
1.2. Строение и изготовление фотоматериалов 62
1.3. Природа светочувствительности галогенида серебра. Образование скрытого и видимого фотографического изображения 70
2. ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ СЕНСИТОМЕТРИЯ 74
2.1. Понятие о характеристической кривой фотоматериала 74
2.2. Определение сенситометрических параметров фотоматериала 77
2.3. Спектральная чувствительность фотоматериалов. Механизм спектральной сенсибилизации 81

3. ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ СЪЕМКА 86
3.1. Основные факторы, определяющие правильный выбор экспозиции 86
3.2. Фотографические камеры и их основные элементы . . . 99
3.3. Способы определения экспозиции. Фотоэкспонометры 105
3.4. Съемочные светофильтры 111
4. ХИМИКО ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НЕГАТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ 123
4.1. Процесс проявления. Основные компоненты проявляющих растворов 123
4.2. Виды проявляющих растворов и их составы 136
4.3. Супераддитивный эффект 144
4.4. Физическое проявление **145**
4.5. Процесс фиксирования и фиксирующие растворы . . . 148
4.6. Процесс промывания 157
4.7. Процессы усиления и ослабления. Вирирование фотографических отпечатков 161
5. ПОЗИТИВНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ФОТОМАТЕРИАЛЫ 167
5.1. Черно-белые фотобумаги, их классификация и подбор к негативу **167**
5.2. Техника контактной и проекционной фотопечати . . . 173
5.3. Явление соляризации. Эффект Гершеля **177**
5.4. Процесс черно-белого обращения и обращаемые фотоматериалы 180

II. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

6. БЫСТРАЯ ОБРАБОТКА ФОТОМАТЕРИАЛОВ 186
6.1. Общие принципы ускорения процессов химико-фотографической обработки 186
6.2. Растворы для быстрой обработки любительских фотопленок и фототехнических материалов 189
7. ПРОЦЕСС ОДНОВРЕМЕННОГО ПРОЯВЛЕНИЯ И ФИКСИРОВАНИЯ **192**
7.1. Общие сведения **192**
7.2. Теоретические и технологические аспекты процессов высокотемпературной обработки кинофотоматериалов 200
7.2.1. Проникновение компонентов обрабатывающего раствора в желатиновые и эмульсионные слои 202
7.2.2. Кинетические закономерности высокотемпературной химико-фотографической обработки кинофотоматериалов 209

7.2.3. Структурометрические характеристики изображения при быстрой обработке кинофотоматериалов 216
7.2.4. Технологические особенности высокотемпературной обработки фотографических материалов 221

8. ЧЕРНО БЕЛЫЙ ОДНОСТУПЕННЫЙ ПРОЦЕСС С ДИФФУЗИОННЫМ ПЕРЕНОСОМ 228

8.1. Принцип получения позитивного изображения. Кинетика процесса 228
8.2. Одноступенный процесс типа «Момент» 234
8.3. Контактно-диффузионная обработка фотоматериалов 236

9. ЛИТ-ПРОЯВЛЕНИЕ **240**

10. МИКРОФИЛЬМИРОВАНИЕ 247

10.1. Системы микрофильмирования. Типы микроформ на галогенсеребряных фотоматериалах 247
10.2. Способы съемки при микрофильмировании. Методы кодирования для поиска информации на микрофильме 250
10.3. Быстрая обработка фотоматериалов для микрофильмирования и проявочные устройства 256
10.4. Читально-копировальные приборы 264

III. ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ

11. ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ЦВЕТНОЙ ФОТОГРАФИИ 266

11.1. Свет и цвет. Теория цветового зрения 266
11.2. Методы цветной фотографии 269
11.3. Цветоделение и синтез цвета 275

12. МНОГОСЛОЙНЫЕ ЦВЕТНЫЕ ФОТОМАТЕРИАЛЫ 279

12.1. Цветообразующие компоненты. Маскирующие цветообразующие компоненты, DIR-компоненты, FR-, DAR-, DIAR-компоненты, латексные (L) компоненты 280
12.2. Строение современных цветных фотоматериалов 297
12.3. Причины цветовых искажений. Принцип внутреннего маскирования 307
12.4. Цветовая температура. Сенситометрия цветных негативных фотоматериалов 311

13. ХИМИКО ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ НЕГАТИВНЫХ И ОБРАЩАЕМЫХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ 322

13.1. Цветное проявление. Основные компоненты проявляющих растворов. Явление взаимного влияния слоев при цветном проявлении 322

13.2. Отбеливание 328
13.3. Рецептура растворов и режим обработки современных цветных фотоматериалов 342

14. ПОЗИТИВНЫЕ ЦВЕТОФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ 352

14.1. Цветные фотобумаги: строение, химико-фотографическая обработка и сенситометрия 352
14.2. Техника цветной фотопечати. Способы коррекции избыточного цветового тона на фотоотпечатке. Фотоувеличители и принтеры 357
14.3. Процесс с диффузионным переносом красителей. Растровые методы цветной фотографии 368
14.4. Цветофотографические процессы обращения «Кодахром» и «Цибахром» 383

15. БЫСТРАЯ ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ 386

15.1. Быстрая химико-фотографическая обработка цветных пленок для кинематографии 386
15.2. Цветовоспроизведение при использовании для обработки цветных кинопленок экологически безвредных отбеливающих растворов 404
15.3. Структурно-резкостные характеристики цветного изображения 408
15.4. Сохраняемость цветных фильмовых материалов 421

IV. 101 ВОПРОС И ОТВЕТ

ЧЕРНО-БЕЛАЯ ФОТОГРАФИЯ 428
ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ 457

ПРИЛОЖЕНИЕ 481
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 507

Анатолий Владимирович Редысо

ОСНОВЫ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
Теория и практика

Генеральный директор Л. *Л. Кноп*
Директор издательства *О. В. Смирнова*
Художественный редактор *С. Л. Шапиро*
Главный редактор *Ю. А. Сандулов*
Подготовка макета *А. Б. Иванов*
Корректоры *У. А. Елькина, Н. В. Солнцева*
Выпускающие *Н. К. Белякова, А. В. Яковлев*

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.07.952.Т.11668.01.99
от 19.01.99, выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

193012, Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, 277,
издательство: тел.: (812)262-2495, 262-1178;
склад № 1: факс: (812)267-2792, 267-1368.

193029, пр. Елизарова, 1,
склад № 2: (812)265-0088, 567-5493, 567-1445.

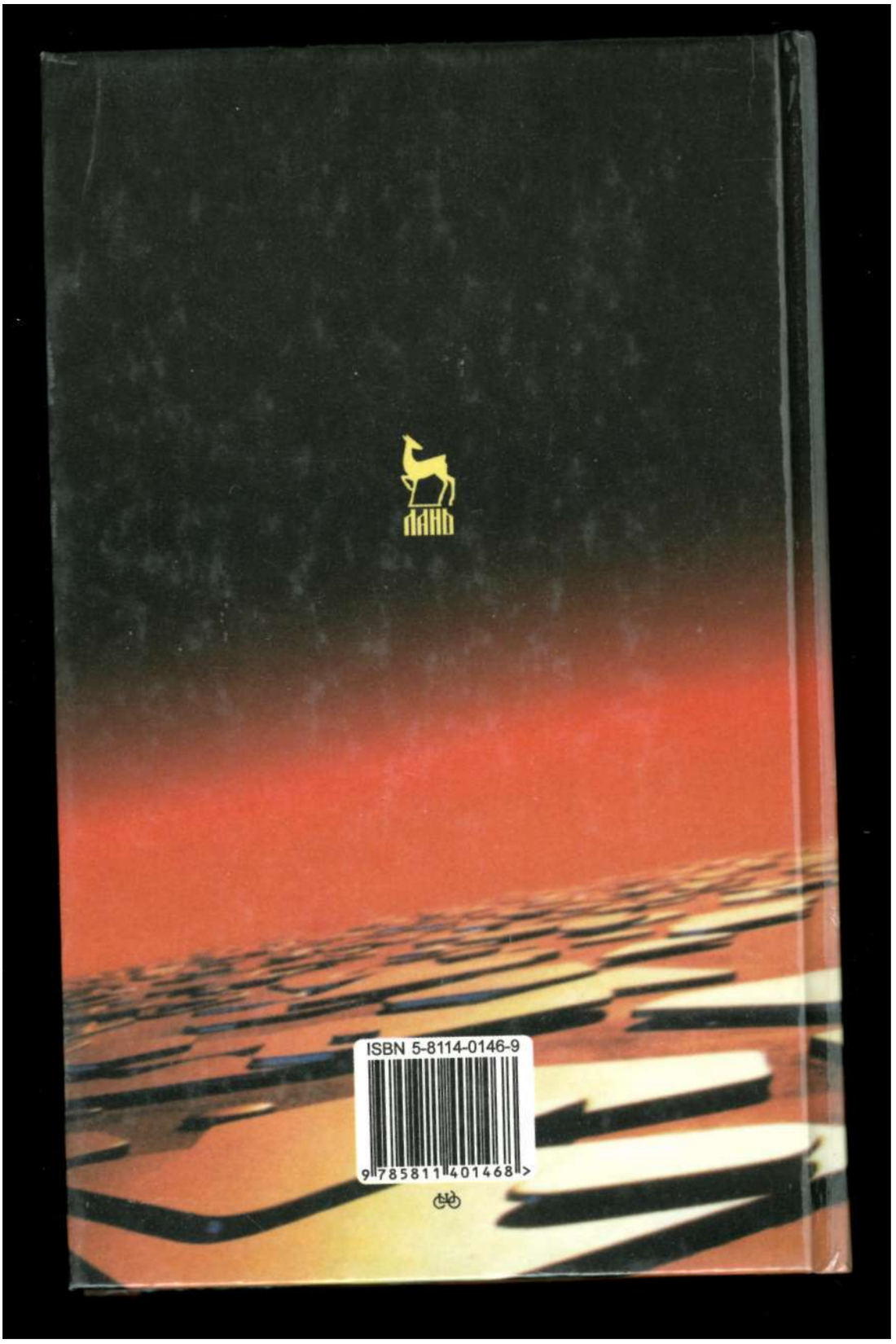
Филиал в Москве:
Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 5, тел.: (095) 919-96-00.

Филиал в Краснодаре:
350072, Краснодар, ул. Зиповская, д. 7, тел.: (8612)57-97-81.

e-mail: lan@lpbl.spb.ru, root@lanpbl.8pb.ru,
pbl@lpbl.spb.ru (издательский отдел),
trade@lpbl.spb.ru (торговый отдел),
post@lpbl.spb.ru (книга почтой),
www.lanpbl.spb.ru

Сдано в набор 26.01.99. Подписано в печать 23.09.99.
Бумага офсетная. Формат 84ХЮ8 Vest- Печать высокая.
Печ. л. 16. Уч.-изд. л. 26,88.
Тираж 3000 экз. Заказ № 1965.

Отпечатано с готовых диапозитивов в ГПП «Печатный Двор»
Министерства Российской Федерации по делам печати,
телерадиовещания и средств массовых коммуникаций.
197110, Санкт-Петербург, Чкаловский пр., 15.


ПАНЪ
ISBN 5-8114-0146-9
9 785811 401468 >