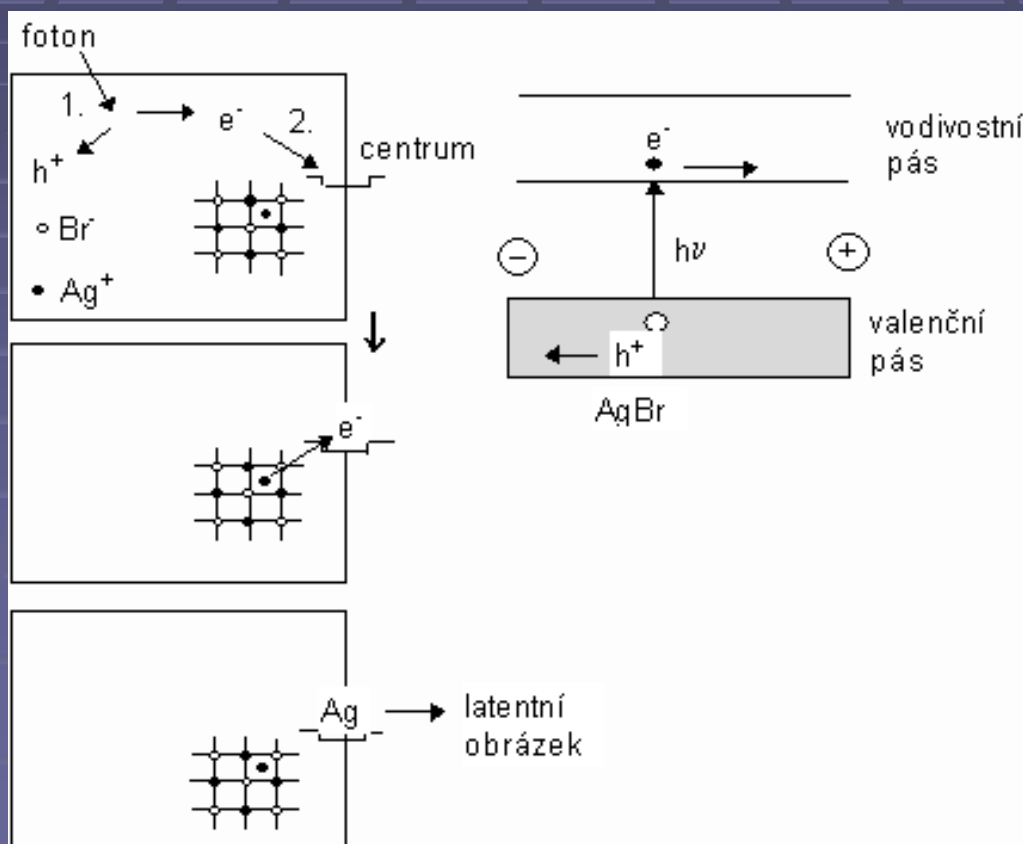


Černobílá fotografie 2

Princip fotochemické reakce AgBr v emulzi

Na černo-bílém filmu jsou emulze AgCl a AgBr. Tyto reagují na světlo, které pro AgCl má vlnovou délku menší než 400 nm a pro AgBr menší než 500 nm. Mechanismus fotografické citlivosti je ukázán na obrázku, kde h^+ značí kladnou díru.



Senzibilace

- Abychom získali černo-bílý obrázek našeho barevného světa (380 - 780 nm), musíme rozšířit citlivost až do 780 nm. To zajistí barvivo, které absorbuje energii (foton) a následně tuto energii předá AgX krystalu. Existují dva mechanismy tohoto přenosu energie.

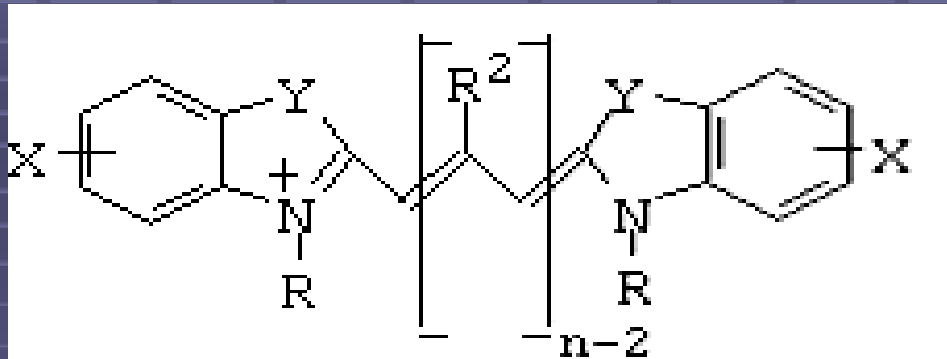
Senzibilace

- První mechanismus je, že dopadající (absorbovaný) foton excituje molekulu senzibilizátoru (barviva) a excitační energie je předána AgX za vzniku fotoelektronu ve vodivostním pásu halogenidu stříbra. Tento elektron redukuje Ag^+ na Ag^0 (vzniká tzv. latentní obraz). Tyto atomy stříbra, které jsou ve formě agregátů, jsou posléze katalyzátorem pro (vývojku) vyvinutí černo-bílé (také i barevné) fotografie.

Senzibilace

- Druhý mechanismus je takový, že elektron z excitovaného stavu barviva tunelovým efektem prochází skrz energetickou bariéru mezi iontem barviva a povrchem krystalu AgX. Oba mechanismy lze rozlišit, umístíme-li ionty senzibilizátoru do přesně definované vzdálenosti od povrchu AgX krystalu. Tato vzdálenost je přesně nastavena pomocí n-alkylového řetězce (R) v molekule senzibilizátoru. Jako senzibilizátory se používají převážně symetrické cyaniny, obecného vzorce (1) kde následující tabulka udává rozsahy senzibilace pro jednotlivé heterocykly:

Senzibilace



Heterocyklus	Y	n	Rozsah citlivosti (nm)
benzothiazol	S	2	400-500
benzoxazol	O	3	500-600
benzimidazol	N-R	3	500-600
benzthiazol	S	3	600-700
benzselenazol	Se	3	600-700
benzthiazol	S	4-6	700-1300

Struktura fotografického materiálu

Podložka-nosič citlivé vrstvy nebo záznamu obrazu anorganické materiály:

- kov
- sklo (nejčastěji sodno-vápenaté) od roku 1847
- porcelán, kámen

organické materiály:

- celuloid (dinitrát celulózy plastifikovaný kafrem) se používal od roku 1889 až do roku 1950
- acetylcelulóza (triacetát celulózy) se používala od roku 1948
- polyestery (nejčastěji polyethylenglykoltereftalát) od roku 1955
- papír od roku 1837 (barytové papíry od roku 1885, resin coat tzv. RC od roku 1970)

Struktura fotografického materiálu

Citlivá vrstva

- Vrstva, v které se tvoří obraz. Světlocitlivé látky - halogenidy stříbra – jsou rozptýlené ve vrstvě nosiče. Mezi nejstarší nosiče patří:
 - kolodium – roztok dinitrátu celulózy ve směsi alkohol-eter, používal se od roku 1851
 - albumin – vaječný bílek
 - arabská guma – polysacharid, používaná především v létech 1900 - 1910
 - želatina – bílkovina, jejíž hlavní složkou je glutin. Používá se od nejstarších dob fotografie až po současnost

Struktura fotografického materiálu

- **Obrazová vrstva** je vytvořená obrazotvornou látkou, kterou je nejčastěji stříbro. Dále pak mohou být přítomny další látky - amalgám stříbra, železo, platina, paládium; soli kovů, uhlík, pigmenty a barviva

Struktura fotografického papíru

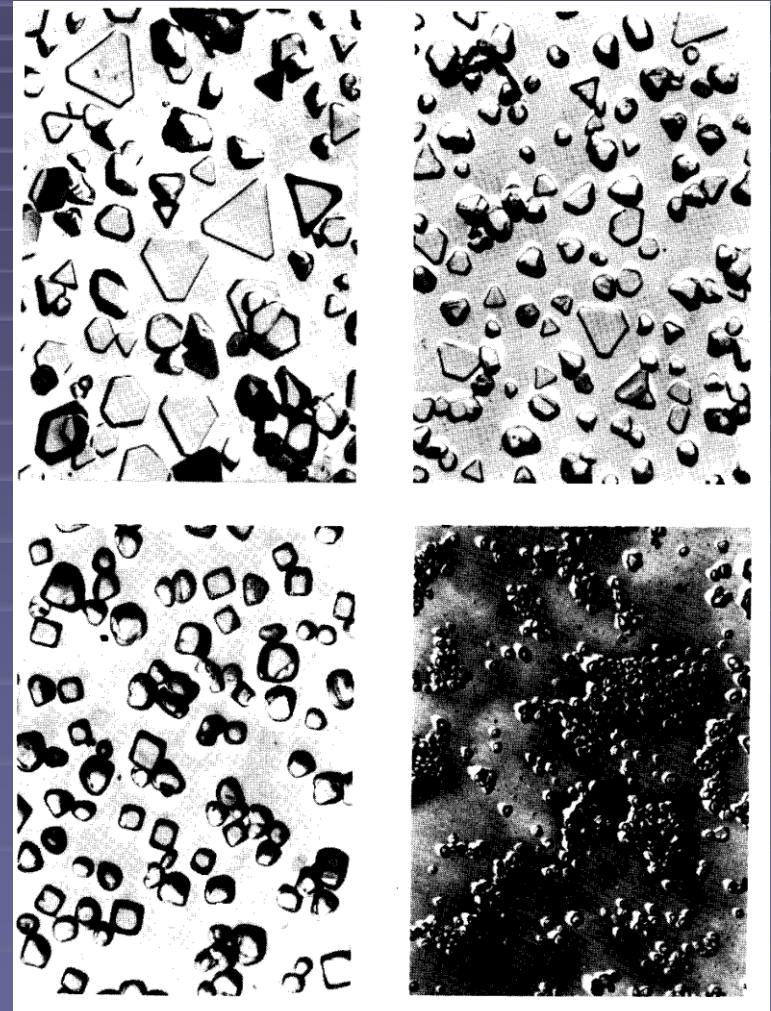
- **Substrátová vrstva** váže citlivou vrstvu k podložce. Ve fotografických papírech je substrátová vrstva tvořená barytem (síran barnatý) nebo u moderních fotografických papírů polyethylenem, který je pigmentovaný oxidem titaničitým. Oxid titaničitý nahrazuje barytovou vrstvu a chrání papírovou podložku před účinkem vody a roztoků chemikálií při zpracovávání (RC – resin coat).

Fotografické vlastnosti světlocitlivých vrstev

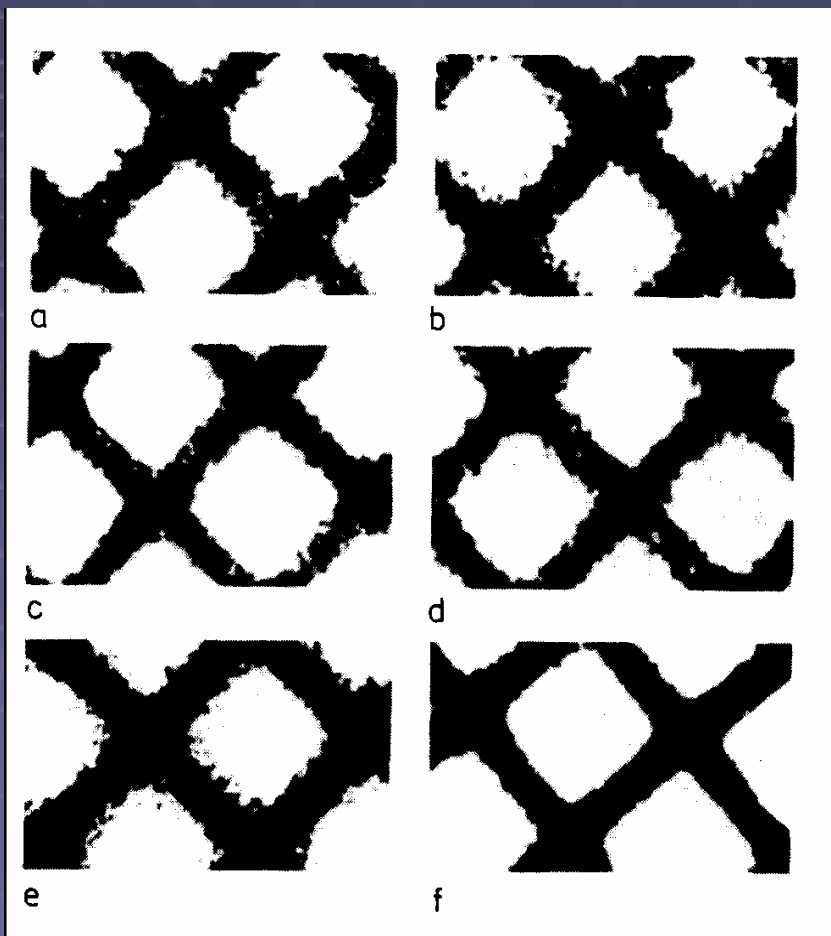
- Zrnitost
- Zčernání a senzimetrická charakteristika
- Strmost
- Závoj a minimální hustota
- Citlivost
- Citlivost k barvám
- Ochrana před halací
- Rozlišovací schopnost a hranová ostrost
- Funkce přenosu modulace
- Trvanlivost

Zrnitost

- Velikost zrn je značně rozdílná podle způsobu výroby a účelu použití. Velikost zrna určuje do značné míry vlastnosti citlivé vrstvy protože každý krystal se vyvolává v celém objemu a pravděpodobnost dostatečné expozice také roste s velikostí krystalu. Vylučují se tedy snahy o jemnozrné materiály s vysokou citlivostí. Zrnitost závisí i na způsobu vyvolání. Kvantitativní vyhodnocení se provádí mikroskopickým měřením.



Vliv vývojky na zrnitost



- a. 4-aminofenol
- b. 4-aminofenol+NaOH
- c. 4-aminofenol + KI
- d. Orwo 71 2,5 min. (metol -hydrochinon)
- e. Orwo 71 5 min.
- f. 1,4-diaminofenol + AgNO_3 (fyzikální vyvolávání)

Zčernání a senzitivometrická charakteristika

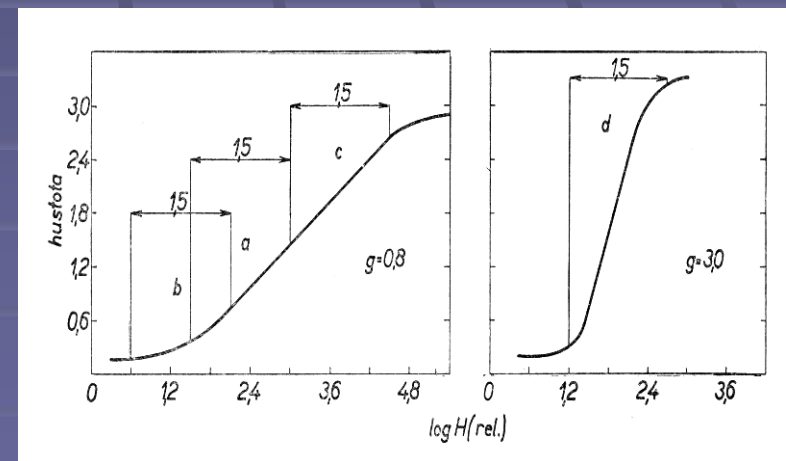
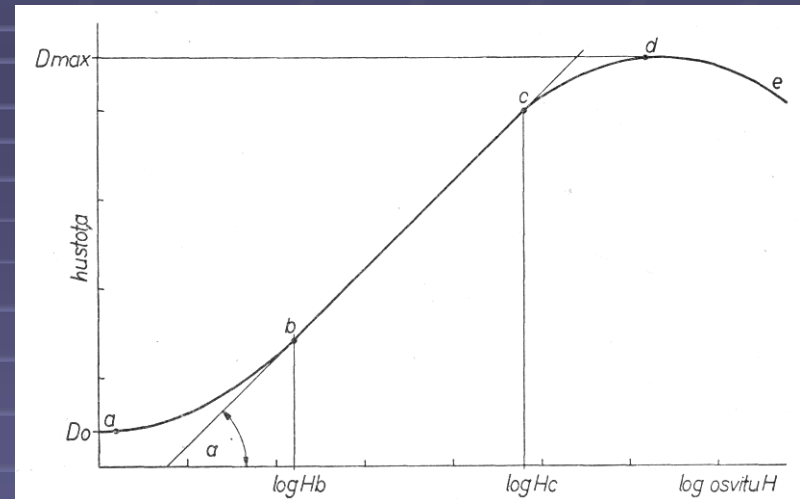
Zčernání $D = \log I_0/I$

Osvit (expoze) $H = I \cdot t$

Charakteristická křivka:

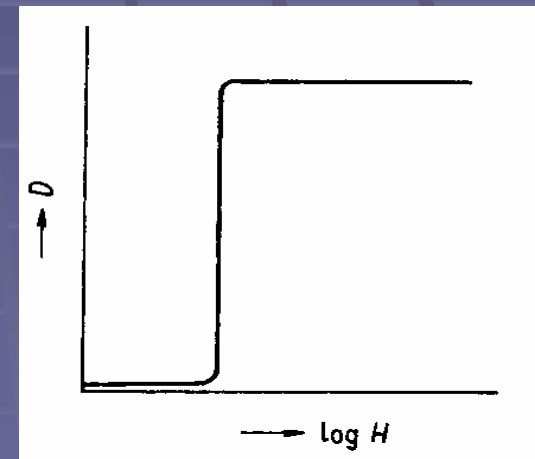
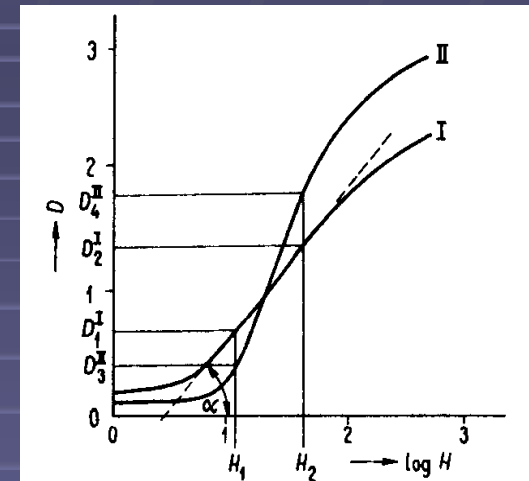
- Oblast malého osvitu (podexpoze) a-b
- Oblast normálního osvitu b-c
- Oblast přeexpoze c-d
- Oblast solarizace d-e

Strmost $\gamma = \operatorname{tg} \alpha$



Strmost

- Strmost definujeme jako tangentu úhlu, který svírá prodloužená přímková část senzimetrické charakteristiky s osou x . Při dodržení konstantní podmínky expozice a vyvolávání, je strmost konstantou pro daný materiál.
- Má-li materiál citlivou vrstvu složenou s krystalů AgX stejné velikosti a citlivosti, dostaneme senzimetrickou charakteristiku pravoúhlého tvaru. Tyto velmi strmé materiály se používají pro reprodukci čárových předloh a fotolitografii (ofsetové desky, výroba IO,...)



Závoj a minimální hustota

V každé fotografické vrstvě je část krystalů AgX vyvolatelných bez expozice světlem (**závojová zrna**)

- Vysoký závoj – vysoce citlivé vrstvy, energetické vyvolávání, starší materiál
- Malý závoj – pozitivní nízkocitlivé materiály, čerstvé výrobky

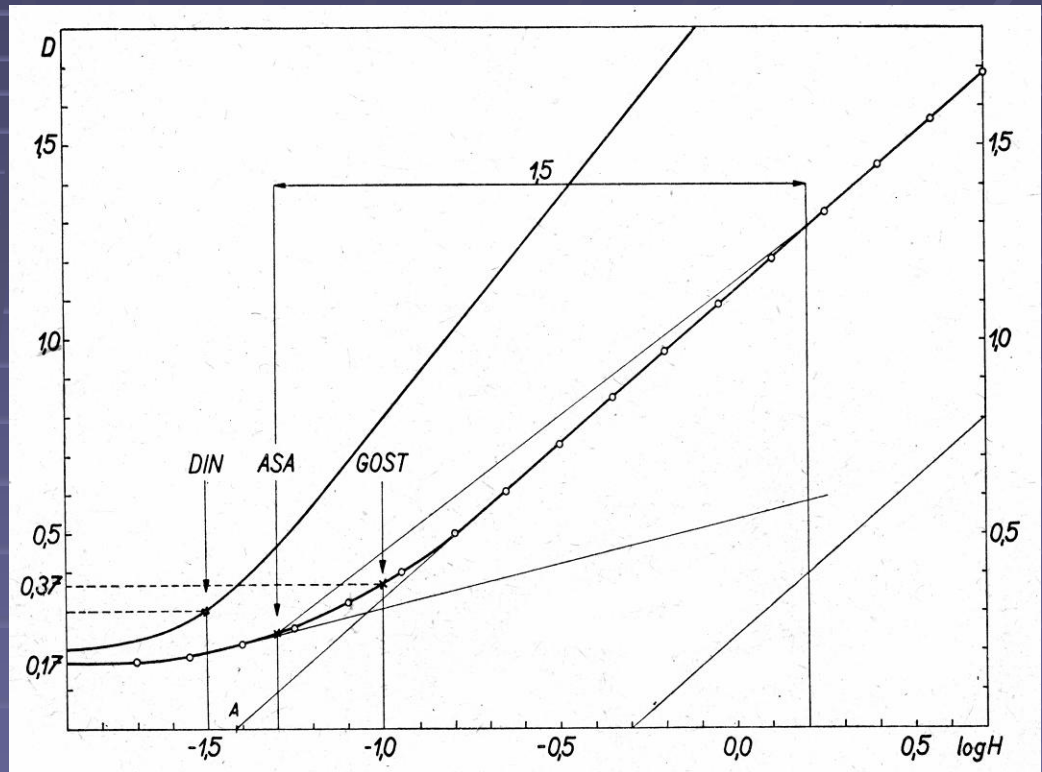
Závoj vyvolané vrstvy + závoj podložky (např. pro potlačení halace) a pojiva = **minimální hustota**

Citlivost

DIN, ČSN logaritmická stupnice,
rozhodující bod je hustota 0,1
nad závojem

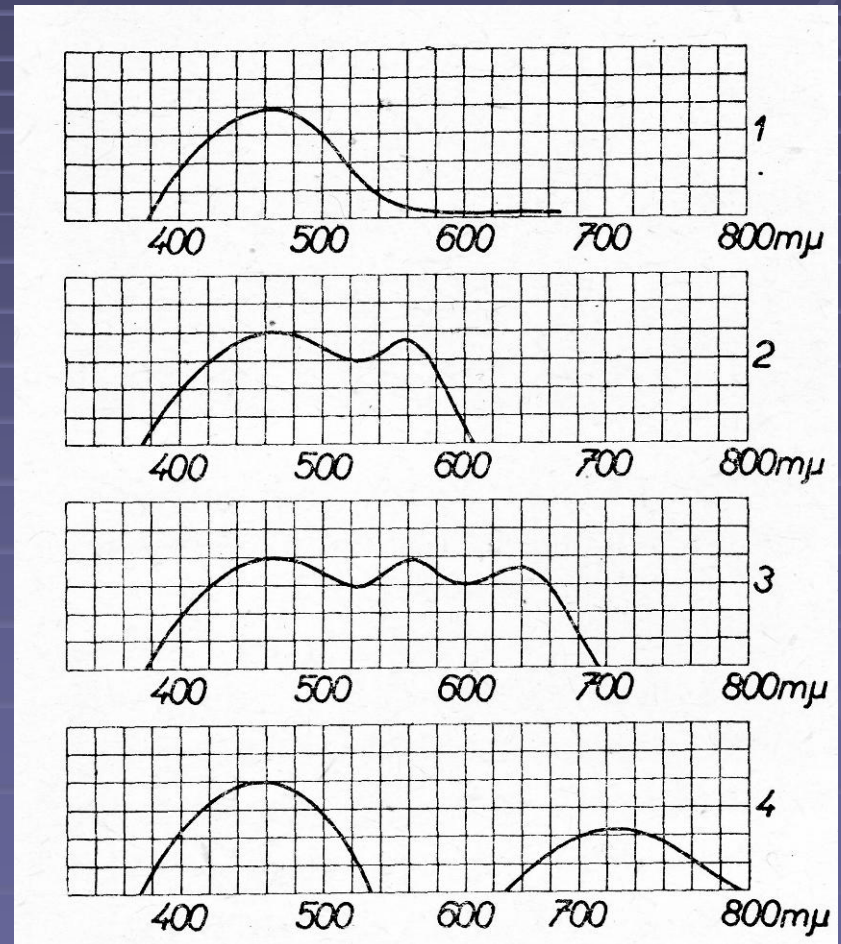
GOST lineární stupnice,
rozhodující bod je hustota 0,2
nad závojem

ASA lineární stupnice,
kritický bod je určen tak, že
tečna jím procházející musí
mít sklon právě rovný 0,3
sklonu spojnice tohoto bodu
s jiným bodem na
charakteristické křivce,
vzdáleným o 1,5
logaritmických jednotek osvitu



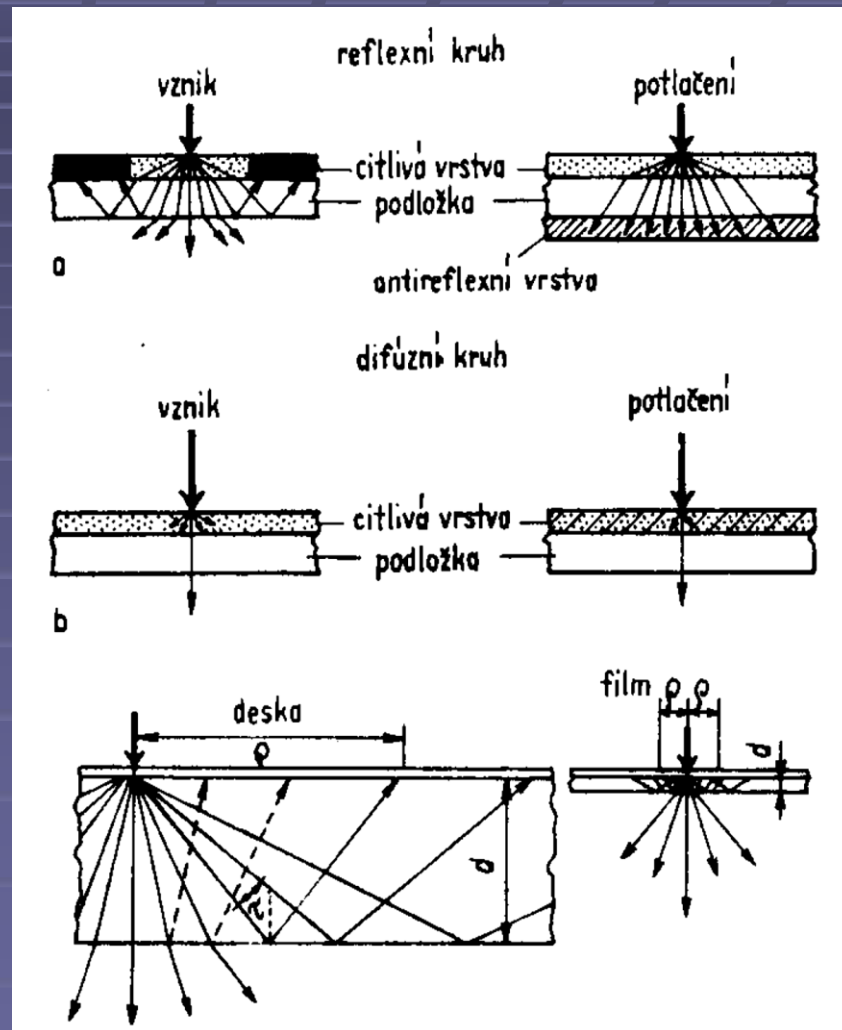
Citlivost k barvám

1. Nesenzibilovaná vrstva AgBr
2. Ortochromaticky senzibilovaná AgBr vrstva
3. Panchromaticky senzibilovaná AgBr vrstva
4. Infrsenzibilovaná AgBr vrstva



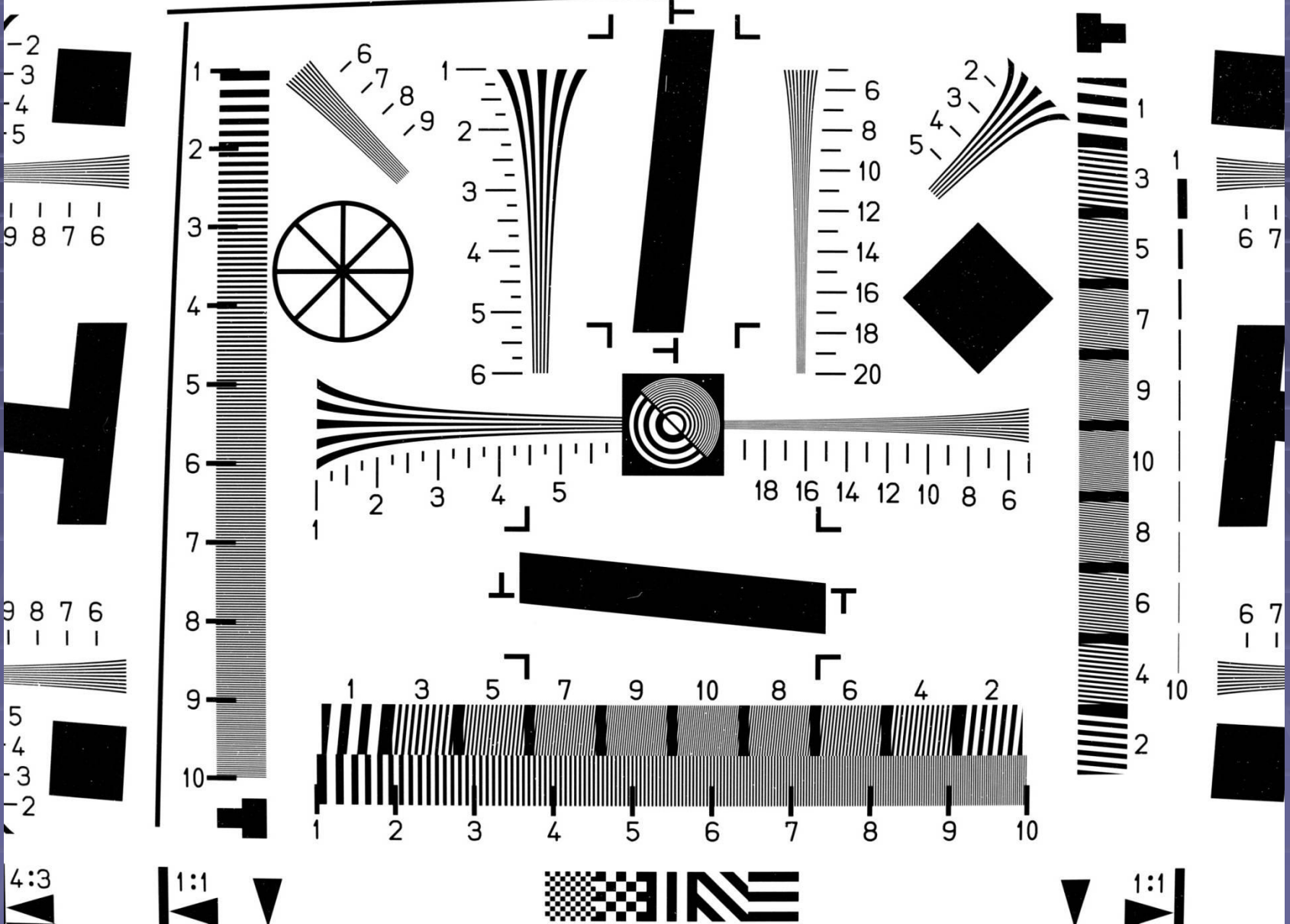
Ochrana před halací

- **Reflexní kruh** je možné účinně potlačit barevnou vrstvou na zadní straně desky nebo filmu, která se při zpracování odbarví, případně stříbrnou vrstvou pod citlivou vrstvou u inverzního procesu barevné fotografie, kde se Ag vybělí.
- **Difúzní kruh** se může pouze omezit, a to zbarvením emulze (to znamená snížení citlivosti), tenkou světlocitlivou vrstvou, což vyžaduje vysokou koncentraci AgX (používá se u materiálů s vysokým rozlišením), případně kombinací obou.



Rozlišovací schopnost a hranová ostrost

- Předpokladem pro vysokou **rozlišovací schopnost** je jemné zrno a rovnoměrné rozptýlení krystalů AgX. Na mikratovou desku 9x12 cm je možné nasnímat až 50000 stran textu A4. Měřítkem rozlišovací schopnosti je obvykle zobrazitelný počet čar na mm. Rozlišovací schopnost spolu se zrnitostí charakterizují subjektivní dojem jen nedokonale.
- Dobře použitelná číselná hodnota je **hranová ostrost** spočívá v měření poklesu optické hustoty na ostré hraně zobrazené na zkoušeném materiálu. Kritériem hranové ostrosti je pak vzdálenost mezi zobrazenou hranou a místem, kde optická hustota poklesne na 1/10 původní hodnoty.



Funkce přenosu modulace

Stanovení fce přenosu modulace **MTF** (Modulation Transfer Function) spočívá v proměřování optických hustot čárového rastru s transmitancí čar $\tau_{\min}=0$ a transmitancí mezer $\tau_{\max}=1$, jehož prostorová frekvence ν (počet čar na mm) vzrůstá. Jeho obrazem je funkce s modulací $M=1$:

$$M = (\tau_{\max} - \tau_{\min}) / (\tau_{\max} + \tau_{\min})$$

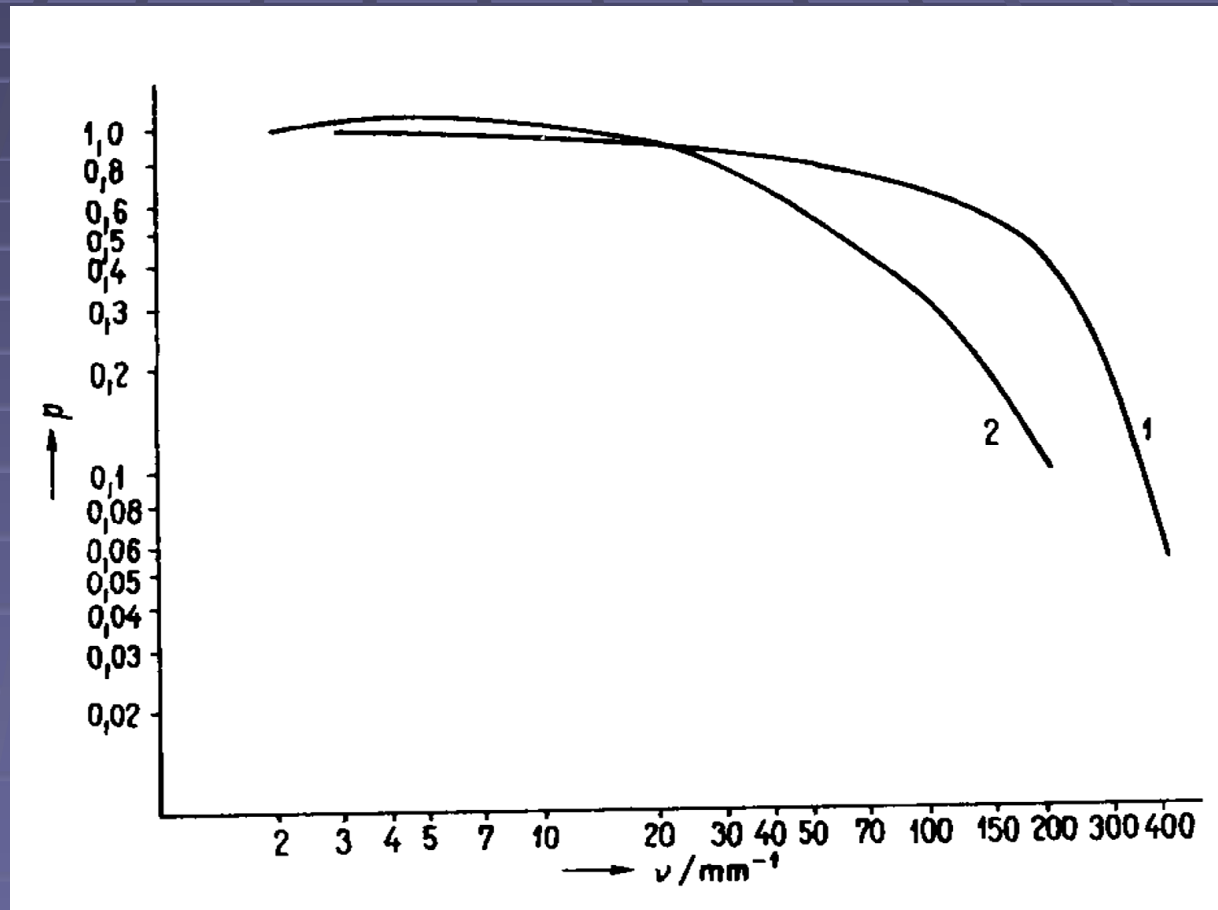
Obraz tohoto rastru na vyvolané fotografické vrstvě má zmenšující se rozdíly mezi τ_{\max} a τ_{\min} , což je vyjádřeno modulačním stupněm $M' < 1$. Poměr $\rho = M'/M$ je závislý na prostorové frekvenci rastru a nazývá se **činitel přenosu modulace**. Vynesením ρ proti ν se získá funkce přenosu modulace: $\rho = f(\nu)$

Rozlišovací schopnost materiálu se pak vyjadřuje jako hodnota pro malé hodnoty $\rho = (0,05 \text{ až } 0,6)$:

- Kinematografický film 40 až 80 mm⁻¹
- Mikrofilm 100 až 200 mm⁻¹
- Mikratové citlivé vrstvy nad 500 mm⁻¹

Funkce přenosu modulace

1. Mikrofilm
2. Vysoce citlivý kinematografický film



Trvanlivost

- Do **záručního data** ručí výrobce za vlastnosti materiálu, může se ale obvykle při správném skladování používat i několik let po záruční době.
- S **časem** se snižuje citlivost a strmost, roste závoj.
- Teplota skladování do 18°C, případně v chladniče (zejména infra a barevné materiály) – před použitím nutná temperace. Možné i v mrazničce. Některé materiály mají předepsanou nižší skladovací teplotu (8 – 13 °C)
- **Vlhkost** do 70% rel. V originálním obalu, jinak v obalu se silikagelem (tropy).
- Je nutné chránit citlivé vrstvy i před stopovými obsahy **fotochemicky aktivních látek** sulfanu, amoniaku, peroxidu vodíku, formaldehydu, terpentýnového oleje v ovzduší (např. neskladovat v novém nábytku – pryskyřice, terpentýn, formaldehydová lepidla)

Poškození fotografických materiálů

Vady fotografických podložek

- **Mechanické poškození**

usazování nečistot a zaprášení, častá neopatrná manipulace

- **Fyzikální poškození**

kroucení až borcení podložky je způsobeno změnami teploty a vlhkosti prostředí; zejména vysokou teplotou a nízkou vlhkostí.

- **Chemické poškození**

„octový“ syndrom (hydrolytický rozklad acetátové podložky)
hydrolýza nitrátu celulosy za uvolnění kyseliny dusičné
koroze poměrně vysoce trvanlivých skleněných podložek
bývá zapříčiněna vysokou vlhkostí a alkalickým prostředím $\text{pH} > 9$

Poškození fotografických materiálů

Vady emulzní vrstvy

Odchlípnutí želatinové emulzní vrstvy

- změny teploty a vlhkosti okolního prostředí (v případě vysoké teploty nebo nízké vlhkosti se - polymerní emulze smršťuje, v obráceném případě se rozpíná až botná)
- fyzikální poškození fotografické podložky
- nesprávné zpracování fotografie (nevhodná teplota zpracovatelských lázní).
- Želatinová emulze může chemicky degradovat působením atmosférických polutantů (oxidů síry a dusíku)

Praskání emulze nebo její úplný rozpad (u albuminových emulzí)

Poškození fotografických materiálů

- **Oxidace kovového stříbra**
- Působení vzdušného kyslíku, ozónu nebo peroxidů uvolňovaných z okolním materiálů
- zbytkové sloučeniny síry z nedokonalého vyprání (komplexní stříbrné soli, siřičitany) způsobují vznik **žlutých až hnědých skvrn nebo závoje** na povrchu emulzní vrstvy
- Působení kyslíku a vzdušné vlhkosti na kovové stříbro v přítomnosti sloučenin síry vede ke změně černého kovového stříbra na **hnědý sulfid stříbrný Ag_2S**
- Posledním stádiem chemické přeměny kovového stříbra ve sloučeniny stříbra je formování kovově lesklých ploch, tzv. **zrcadel** na povrchu emulze

Poškození fotografických materiálů

Vznik skvrn a povlaků

Bílé až nažloutlé skvrny jsou jemné částičky síry vzniklé rozkladem síranů (vysoká kyselost ustalovače a nízká koncentrace siřičitanu sodného ve vyvolávací lázni).

Bílý práškovitý povlak na povrchu emulze (tvořený sirnatem sodným Na_2SO_2 nebo siřičitanem hlinitým $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$) vzniká v případě utvrzování emulze pomocí kameňce draselného v málo kyselé ustalovací lázni.

Modrozelené skvrny vznikají při vytvrzování želatiny síranem chromitodraselným (skvrny jsou tvořeny hydroxidem chromitým $\text{Cr}(\text{OH})_3$).

Dichroický povlak vzniká někdy po znečištění vývojky ustalovačem a naopak. Na povrchu fotozáznamu se tvoří povlak, projevující se v odraženém světle kovovým barevným leskem

Mikrobiologická destrukce - v emulzi vznikají důlky a jamky vlivem rozkladu fotografické želatiny mikroorganismy (plísně, bakterie)

Konzervování a restaurování

Mechanické čištění

- antistatické štětce
 - organická rozpouštědla (např. trichloretan, isopropylalkohol) - odstranění mastné špíny
 - voda s přídavkem detergentu a důkladné vyprání
- Pozn.: Čištění fotomateriálů mokrou cestou vyžaduje vždy jejich šetrné vysušení.

Eliminace rýh v emulzní vrstvě a odstranění vmáčklých prachových částic

- botnáním emulze ve vodě (pH kolem 10)
 - dokonalé proprání v proudící vodě o teplotě kolem 20 °C
- sušení

Pozn.: Tato mokrá cesta čištění je však vyloučena v případě fotomateriálů, které nemají vytvrzenou želatinu (např. fotografie z 19. století)

Konzervování a restaurování

Odstraňování skvrn a povlaků

- 5% roztokem uhličitanu sodného Na_2CO_3 nebo roztokem kyseliny octové (v případě ve vodě **nerozpustného bílého práškovitého povlaku** na povrchu emulzní vrstvy)
- lázni thiomocoviny s přídavkem kyseliny octové (v případě **žlutého až hnědého závoje** na povrchu emulzní vrstvy)
- 2 - 3% roztokem hydroxidu sodného NaOH (v případě **modrozelených skvrn** na povrchu emulzní vrstvy)
- namočením fotomateriálu (10 - 20 min), jeho ustálením (10 min), následným praním (30 - 45 min), vložení do roztoku Na_2CO_3 (1 min), opětovným praním (20 min) a konečným utvrzením ve formaldehydu (v případě **žlutých až hnědých skvrn** způsobených nedokonalým ustálením fotografií)

Po aplikaci chemických čistících roztoků je nutné fotomateriál důkladně vyprat.

Konzervování a restaurování

Stříbrná zrcadla

- Odstranění lihem nebo alkoholickým roztokem jódu (1 g jódu na 1000 ml ethanolu), příp. gumou.

Vybledlý fotografický obraz - zesilování chemické

- tzv. bělení (pomocí roztoku Hg_2Cl_2 se kovové stříbro převede na AgCl) a opětovně se vyvolá pomocí roztoku amoniaku, Na_2SO_3 a nebo běžné vývojky).

Pozn.: jde v podstatě o proces rehalogenace a je možné použít i jiné chemické sloučeniny (např. komerční zesilovače)

Konzervování a restaurování

Mechanická poškození fotografií (pomačkání nebo doplnění chybějící části podložek)

- opravy drobných prasklin - japonským papírem
- doplnění chybějících částí fotografickým papírem (100% bavlněné vlákno, neutrální pH) tzv. Photostore Photographic Paper
- Použitá lepidla: ethery celulosy, škrob

Lepení emulzní vrstvy k podložce

- odchlíplá emulze je nejprve zvlhčena
- poté se na podložku nanese lepidlo a po odpaření rozpouštědla se emulze přitiskne k podložce
- Použitá lepidla: fotografická želatina nebo ethery celulosy

Doporučovaná kvalita vzduchu

Polutant	Koncentrace [μgm^{-3}]
■ SO_2	≤ 1
■ Jemné částice	≤ 75
■ O_3	≤ 25
■ CO_2	≤ 4.5
■ NO_x	≤ 5
■ HCl	kontrola
■ CH_3COOH	kontrola
■ HCHO	kontrola

Materiál vhodný pro archivaci

Atlantis Silversafe Photostore Programme

Požadavky na složení papírového obalu pro dlouhodobé uložení:

- složení: 100% bavlna s dlouhými vlákny
- splnění testu ztráty lesku stříbra
- splnění testu fotografické aktivity dle ISO 18916
- klížení: alkyketendimery
- obsah redukovatelné síry: menší než 2 ppm (parts per million)
- nepřítomnost chloridových aniontů
- splnění Gurleyova testu porosity
- pH studeného výluhu: 6,0
- obsah popele: při plošné hmotnosti 40 gm⁻²0,025 %
- při plošné hmotnosti 120 gm⁻²0,019 %
- bez alkalické rezervy
- hlazený povrch
- dostupné tři plošné hmotnosti
- barva: bílá bez optických zjasňovačů

Pozn.: z katalogu Britské firmy ATLANTIS®

Materiál vhodný pro archivaci

- **FOTOARCHIV firmy EMBA Paseky**
- složení: 50 % bavlny a 50 % chemické buničiny
- splnění testu fotografické aktivity dle ISO 18916
- klížení: alkyldiketendimery
- obsah redukovatelné síry: menší než 1 ppm
- pH studeného výluhu: 7,5
- obsah plnidel: nízký obsah popele
- barva: bílá bez optických zjasňovačů
- hlazený povrch
- plošná hmotnost 80 - 90 gm⁻²