

# 为原子核科学研究用的原子核乳膠 核-2, 核-3, 制备方法的研究\*

何澤慧 陸祖蔭 孫漢城

(中国科学院原子能研究所)

## 提 要

本文对于原子核乳膠核-2、核-3 制备方法中的几个主要問題进行了初步研究。通过这些研究,我們掌握了制备过程中各种主要因素的关系和它們对于乳膠性能的影响,从而制成了性能良好的原子核乳膠。

我們用控制乳化过程中溴离子浓度的方法解决了顆粒大小均匀問題;选择适当的成熟条件和用三乙醇胺增感解决了乳膠对質子的灵敏度問題;用加金鹽的方法解决了潜影衰退問題;用純化明膠的方法解决了霧点問題。

## 引 言

原子核科学研究中探测低能帶电粒子所应用的乳膠应该滿足下列几个基本要求:

- (1) 含銀量多,使得鹵化銀顆粒間距小,才能比較准确地測量帶电粒子在乳膠中經過的長度。一般原子核乳膠含銀鹽量約为 80—83 % (重量百分数)。
- (2) 鹵化銀顆粒大小均匀。
- (3) 鹵化銀顆粒比較小,以增加測量的准确性;一般原子核乳膠顆粒大小約为 0.08—0.3 $\mu$ 。
- (4) 有一定的灵敏度,例如英国依尔福 C<sub>3</sub> 对于能量为 50Mev 的質子灵敏。
- (5) 霧点少,以免和帶电粒子的徑迹混淆。
- (6) 能够保存一定时期而性能不变。
- (7) 潜影衰退現象不严重。
- (8) 鹵化銀顆粒聚結成大小塊的現象要少,以免妨碍測量。
- (9) 在真空或干燥的工作环境中,乳膠不易发生裂开或从玻璃底上脫下的現象。
- (10) 乳膠层有一定厚度,一般为 50, 100, 200 $\mu$ 。
- (11) 有可靠的重复性。不同时期制备的乳膠性能相同。

上述各品質問題之間有密切的相互联系,为解决某一問題所采取的措施,常常会对其他品質产生影响。因此,我們需要对于各种品質之間的相互关系,乳膠制备中各个过程以及各过程中的各种因素对于乳膠品質的影响进行系統研究,才能真正解决問題。

乳膠制备过程中牽涉的因子很多,它們之間的相互关系也很复杂,因此,在研究工作中充分利用理論和前人經驗,就显得更加重要。

\* 1958年10月28日收到。

原子核乳膠本来是从普通照相乳膠根据原子核科学工作的要求发展而成的,我們在工作中注意吸取了普通照相乳膠的制备經驗和理論。

本文报告我們对于几个重要問題的一部分研究結果。关于对电子灵敏乳膠的制备問題,將另文发表。

## 一. 顆粒均匀問題

鹵化銀顆粒大小的分布式样决定于乳化过程的条件。

乳化过程是鹵化銀微晶体的結晶过程。晶核形成和晶体生長的相对速度决定了晶体大小的均匀程度。当晶体的溶解度低时,晶核形成快而晶体生長慢,因此晶体大小就均匀了<sup>[1]</sup>。

在乳化过程中,如果晶核形成速度很快,在短時間內就形成大量晶核,此后陸續加入的溴化銀都沉积在这些晶核上而不再形成新的晶核,晶体大小就均匀。相反的,如果晶核形成速度很慢,在短時間內只形成了少量晶核;随后陸續加入的溴化銀有一部分沉积在已有的晶核和晶体上,另一部分形成新的晶核,这样就得到大小不匀的晶体。由于奥斯德华尔特成熟作用(小的晶体溶解而使大晶体長的更大),晶体差別就更显著。降低溴化銀的溶解度,就可以使晶核形成速度快而奥斯德华尔特成熟速度慢,顆粒大小就均匀。

溴化銀的溶解度与溶液中溴离子濃度有显著的关系。除了溴离子濃度极低的情况以外,溴离子濃度越高則溴化銀溶解度越高<sup>[2]</sup>。

因此,要获得大小均匀的顆粒就必須在整个乳化过程中保持較低的溴离子濃度。

我們利用了自动控制装置使溴化鉀和硝酸銀两个溶液的滴速保持均匀不变。在这个条件下,利用两个参数来控制整个乳化过程中溴离子濃度的大小和变化。这两个参数是:乳化开始前明膠溶液中預滴的溴离子量(另外也作了預滴銀离子的試驗)和滴比值<sup>[3]</sup>。

固定一个預滴溴离子量,作一系列不同滴比值的試驗,可以发现,滴比值必須大于一定的数值才能得到均匀的顆粒。这个数值我們叫做“滴比值下限”。試驗証明,預滴溴离子量越多,滴比值下限就越高。这就是說,溶液中預含的溴离子越多,就越需要迅速降低其滴速。

在我們常用的預滴 0.5 毫升 B 液的情况下,滴比值下限是 1.14。这时乳化过程中銀和溴量的变化見图 1。

除了溴离子濃度对于顆粒均匀度有显著影响以外,碘和鎘的含量也有重大影响。当滴比值为 1.14 时,不含碘也不含鎘的純溴化銀顆粒大小极不均匀,有的晶体为边長数十微米的六角形。在 100 克分子溴化鉀中加 1 克分子碘化鉀或溴化鎘即可避免这种不均匀生長。这些結果和普通照相乳膠的經驗也符合。在普通照相乳膠的制造中,鎘有抑制顆粒生長的作<sup>[4]</sup>,碘有使顆粒均匀的作用<sup>[5]</sup>。

## 二. 提高灵敏度的問題

溴化銀晶体是由溴离子( $\text{Br}^-$ )和銀离子( $\text{Ag}^+$ )構成的半导体。帶电粒子在乳膠中的作用过程和光的照相作用大体上类似<sup>[6]</sup>。过程分两个阶段<sup>[2]</sup>:

(一) 电子阶段 由于帶电粒子的电离作用,在溴化銀晶体滿帶上的一部分电子跃迁

到导电帶上,同时留下正洞(主要以溴原子形式存在),电子在晶体上自由运动,有兩类可能遭遇:(1)被晶体上的“灵敏中心”<sup>1)</sup>俘获,(2)与正洞重新結合,溴化銀晶体恢复帶电粒子作用以前的状态,自由电子浪费掉了。

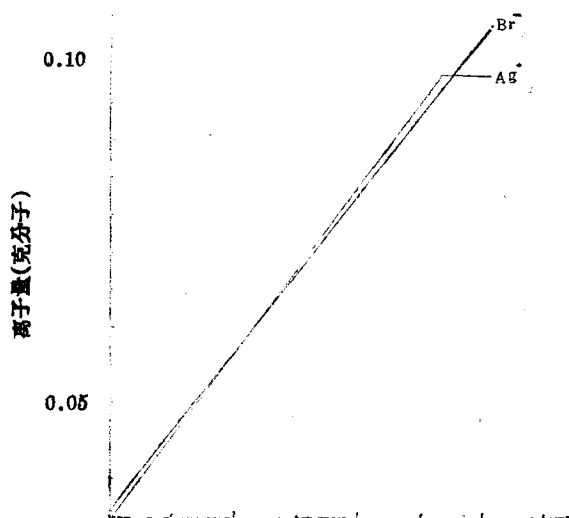


图 1 乳化过程中溴离子和銀离子总量的变化

圖

(二)离子阶段: 一个灵敏中心俘获一个电子后,平均約 $10^{-4}$ 秒以后,即有一个作热运动的間隙銀离子<sup>2)</sup>受其吸引而落到灵敏中心上与电子結合成銀原子。此时灵敏中心不帶电了,又可以再起电子陷阱的作用。如果晶体中还有自由电子就又可以反复上述过程。

电子阶段和离子阶段多次反复以后,灵敏中心上的銀原子越积越多,积累到一定程度就成“潛影中心”。一个卤化銀顆粒上只要有一个潛影中心,它就可以在显影时还原成銀粒。

在一般的化学显影条件下,只有卤化銀顆粒表面和次表面层的潛影中心才起作用;内部中心并不和显影剂接触,因此不起作用。

根据这样的理論指导,我們从下列三个方面进行提高乳膠灵敏度的試驗:方向之一是增大卤化銀顆粒大小,使得当有帶电粒子穿过时,每个卤化銀顆粒上所获得的能量較大,产生較多的自由电子。方向之二是增大表面层和次表面层的灵敏中心。方向之三是减少自由电子和正洞重新結合的几率。

本文只討論在制备核-2、核-3过程中提高灵敏度的問題。关于制备电子灵敏乳膠过程中提高灵敏度的問題將另文发表。

关于提高核-2、核-3的灵敏度問題,我們进行了下列試驗:

#### (一)成熟过程灵敏度的变化

我們发现在成熟过程开始阶段,卤化銀顆粒大小生長快,灵敏度随之升高,但当成熟

1) 灵敏中心即电子陷阱,是晶体中电子能級較低的区域,电子运动到这区域,就从溴化銀导电帶落入此陷阱。多数学者認為,灵敏中心是小的銀斑点。

2) 溴化銀晶体中常有結晶缺陷,晶格点陣間隙中常有些間隙銀离子。

超过一定程度后,顆粒就不再明显長大,灵敏度也不再上升,反而下降。

表 1 成熟过程中顆粒大小与灵敏度的变化

成 熟 时 間	1'	20'	45'	60'	80'
鹵化銀顆粒显影后的大小( $\mu$ )	0.34	0.41	0.51	0.50	0.51
灵敏度(質子徑迹尾部 40 $\mu$ 顆粒数目)	27	40	49	45	46

我們这样解釋:在一定的成熟条件下,一定時間以后,乳膠中的鹵化銀微晶体对于奧斯德华尔特成熟作用已达到了动态平衡状态,因此不再明显地長大,此时“再結晶作用”成为主导的現象。由于再結晶作用,鹵化銀微晶体的表面产生局部調整的現象,晶体表面变得比較完整。根据密歇尔(J. W. Mitchell)的潛影理論<sup>[7]</sup>,我們可以認為灵敏中心是生長在晶体的不完整部分。当再結晶現象起主要作用以后,晶体就越来越完整,灵敏中心就减弱,灵敏度下降。設法破坏这种动态平衡状态,就可以使鹵化銀微晶体繼續处于生長的状态。处于生長状态的晶体表面不容易获得完整的結構,也就有利于灵敏中心的产生,就有較高的灵敏度,例如表 2 所示降低攪速就是改变成熟条件的一种措施。

表 2 攪速的影响

成 熟 情 况	攪速160周/分 成熟45分	攪速160周/分 成熟60分	攪速160周/分成熟45分后 在攪速40周/分再成熟15分
顆粒大小( $\mu$ )	0.4	0.4	0.5
灵敏度(質子徑迹尾部 40 $\mu$ 顆粒数目)	56	55	58

## (二) 碘、鎘的影响

我們維持其他条件不变,只改变 B 溶液中<sup>[8]</sup>碘和鎘的含量,以比較乳膠的灵敏度。

表 3 碘、鎘对灵敏度的影响

成 熟 时 間	$\frac{AgI}{AgBr}$ (Mol%)	$\frac{Cd Br}{AgBr}$ (Mol%)	灵敏度(質子徑迹尾部 40 $\mu$ 顆粒数目)
30'	<0.005	1.23	56.8
	1.05		53.1
	3.16		43.9
60'	<0.005	<0.001	41.7
	1.05		35.2
	3.16		25.1
60'	10.5	<0.001	35.2
		1.23	51
		2.17	49.3

实验结果指出，减少碘或加适当量的镉可以显著提高乳胶灵敏度。

我们认为，减少碘或加适当量的镉都是使自由电子与正洞重新结合的几率减小，提高了自由电子的利用率，因此提高了灵敏度。

关于碘的作用——卤化银晶体中正洞的运动是这样的：溴离子把价电子传给作为正洞的溴原子，该溴离子成了溴原子，即正洞移了位置<sup>[8]</sup>。当卤化银中有3%碘化银时，正洞在运动过程中遇到碘离子的几率相当大，此时碘离子的价电子传给溴原子，本身变成碘原子。由于碘离子比溴离子容易失去电子，碘原子不可能再从溴离子那里获得电子，因此正洞即以碘原子的形式存在于晶体中。碘原子不易被明胶等接收，只能与自由电子重结合或使潜影重卤化，因此降低灵敏度。

关于镉的作用——镉是两价金属，它的进入卤化银晶体使晶体缺陷情况改变。根据戴尔托(Teltow)等的实验<sup>[9]</sup>，溴化银晶体中含镉时，晶体的离子导电性增加，即可增加间隙银离子与灵敏中心上的电子结合的几率而减少正洞与电子重新结合的几率，对灵敏度有利。但过多的镉又使卤化银颗粒长不大，灵敏度又下降了。

### (三)增感剂的作用

我们试验了几十种化学试剂的增感作用，其中以三乙醇胺的作用最显著。

这方面的实验结果我们将另文发表。

## 三. 潜影衰退问题

卤化银颗粒上形成潜影中心后，如果不立刻显影，潜影中心就会逐渐变小，小于一定大小后就不成其为潜影中心。这叫做潜影衰退。

潜影衰退是  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$  的过程。关于衰退的理论也还没有成熟，可能有两种原因：

### (1) 化学的原因：

潜影银受湿空气的氧化作用或受卤素原子的重卤化作用<sup>[10]</sup>。

### (2) 物理的原因：

潜影上的银原子受热作用而放出电子，电子被电子接收剂(水等)接收掉，留下的银离子作热运动离开潜影<sup>[11]</sup>。

根据以上这些原因分析，我们主要从两方面着手解决衰退问题。

表 4 衰退速率与成熟时间的关系

成熟时间	灵敏度(质子径迹尾部 40 $\mu$ 颗粒数目)	衰退剩余百分数(%)		
		衰退 1 天	2 天	3 天
5'	55.9	82	70	43
20'	57.4	87	75	62
30'	56.8	89	76	65
45'	54.5	86	77	56
60'	49.2	82	70	40

## (一) 提高乳膠灵敏度

灵敏度高則潛影大,就不容易衰退。用增大顆粒,調節碘、鎘量的方法都可以減慢衰退。例見表 4 及表 5。

表 5 衰退速率与碘、鎘量的关系

成熟時間	$\frac{\text{AgI}}{\text{AgBr}}$ (Mol%)	$\frac{\text{CdBr}}{\text{AgBr}}$ (Mol%)	灵 敏 度	衰退剩余百分数(%)		
				衰退 1 天	2 天	3 天
30'	<0.005	1.23	56.8	89	76	65
	1.05		53.1	83	45	21
	3.16		43.9	78	44	0
60'	1.05	<0.001	35.2	0	0	0
		1.23	51	76	34	0
		2.17	49.3	54	21	0

加增感剂提高灵敏度不一定能減慢衰退,有的增感剂反而有加速衰退的作用。例如三乙醇胺在湿热环境中大大加速衰退。

表 6 三乙醇胺对衰退的影响

	衰退剩余百分数(%)	
	1 天	3 天
不加三乙醇胺	83	39
加三乙醇胺	5	0

我們認為这与三乙醇胺有較强的吸水性和对鹵化銀的溶解作用有关。

## (二) 潛影中心表面包一层防氧化剂

如果在乳膠中加一些金鹽,則当鹵化銀顆粒表面生成潛影以后,由于金和銀的氧化-还原电位的显著差别,銀原子

自动地把价电子傳給金离子<sup>[12]</sup>。  $\text{Au}^+ + \text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Au}$ 。

这样潛影中心表面就包了一层金原子。金的化学稳定性比銀高,而金和銀的热电子功函数沒有显著差别。因此,这样的潛影就应当比較稳定。

控制适当的 pH、P<sub>Ag</sub> 条件可以使金鹽的增感作用不明显而有显著的防止衰退效果。金鹽对潛影有稳定作用这一事实也表明,引起潛影衰退的原因主要是化学的作用。

表 7 金鹽对潛影的稳定作用

每 100 毫升乳膠溶液中氯 金量(毫克)	原始顆粒密度	衰退剩余百分数(%)		
		1 天	2 天	3 天
0.2	51.4	94	89	84
1	51.2	99	96	94
0	50.1	61	0	0

## 四. 去霧問題

正如照相乳膠一样,在提高乳膠灵敏度的同时,必須防止霧的生長。原子核乳膠的霧是指用显微鏡观察到的霧点,而普通照相乳膠的霧是指用光度計測量得的本底黑度。显

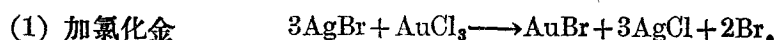
然, 原子核乳膠对于减少霧点的要求, 比普通照相乳膠的要求高。

霧的来源之一是原料中的杂质使溴化銀还原。明膠杂质最多, 对于制造普通照相乳膠适用的明膠, 对于制造原子核乳膠就不一定适用, 需要經蒸餾水洗滌或其他方法純化。

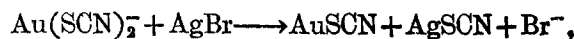
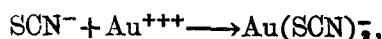
表 8 明膠中杂质对霧的影响

明 膠	未經蒸餾水处理	經蒸餾水洗滌
明膠中灰分(%)	2	0.3
每100 $\mu^3$ 乳膠中霧点数目	6	0.5

在乳膠中加金鹽也有起霧作用。根据施塔格曼 (A. Steigmann)<sup>[13]</sup>, 金鹽在乳膠中会起下列反应:



AuBr 不稳定, 会逐渐还原生成金原子, 积累相当数量的金原子就成“霧中心”, 显影时有霧中心的溴化銀顆粒就成霧点。



AuSCN 也不稳定, 会分解成金。但当  $\text{SCN}^-$  大量过剩时,  $\text{AuSCN} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{SCN}^-$ , 这反应式大大向左推移, 抑制了霧的生長。

我們試驗証明, 如果只加氯化金, 則乳膠在貯存期間很快起霧。加多量硫氰酸鉀就可以大大减弱貯存期間的起霧現象。

表 9 硫氰酸鉀对金鹽的稳定作用

每 100 c.c. 乳膠中氯化金量 (毫克)		0.2	1	5
		每 100 $\mu^3$ 乳膠中霧点数目		
剛 制 成 时		0.5	0.6	0.6
在溫度为 25°C 相 对湿度为 100% 条 件下貯存 4 天以后	不加 KSCN	0.6	1.5	极多
	加 KSCN	0.5	0.6	1.3

最后根据本研究工作而制出的乳膠的特性的簡要报告, 已在科学通报上发表<sup>[14]</sup>。

### 参 考 文 献

- [1] 培斯可夫, 膠体化学教程, 第四章。
- [2] Mees C. E. K., The Theory of The Photographic Process, rev. ed. (1954), 7, 101.
- [3] 陆祖蔭、孙汉城、刘惠長、何澤慧, 本期第 139 頁。
- [4] Eder, J. M., Handbuch der Photographie, II. 1 (1927), 52.
- [5] Lüppo-Cramer Zeit wiss. Phot. 27 (1930), 9.
- [6] Каргужанский, А. Л., Усп. фнз. Нап. 52 (1954), 342.
- [7] Mitchell, J. W., J. phot. sci. B1 (1953), 10.

- [8] Teltow, J., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity* (1951), 33.  
[9] Ebert, I., Teltow, J., *Ann der physik* 15 (1955), 268.  
[10] Albouy, G., Faraggi, H., *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*(1951), 290.  
[11] Demers, P., *Canad. J. phys.* 81 (1953), 295.  
[12] Eder, J. M., *Handbuch der Photographie*, IV 1 (1928), 42.  
[13] Steigmann, A., *Sci. Ind. Phot.* (2), 26 (1955), 289.  
[14] 何澤慧、陆祖蔭、孙汉城, *科学通报* (1957), 43.

## ON THE PROCESS OF THE PREPARATION OF NUCLEAR EMULSIONS N-2 and N-3

HO ZAH-WEI LOU TSU-YING SUN HAN-TOHENG

(*Institute of Atomic Energy Research, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

This paper deals with some important problems on the process of preparing proton sensitive nuclear emulsion.

By controlling the concentration of bromide ions during emulsification, the size of the silver halide grains is made quite uniform. In order to raise the sensitivity of emulsion, we select the optimum condition at the ripening stage and add the sensitizer "triethanolamine" before coating. Latent image fading is restricted by adding gold salts into the finished emulsion and the fog is minimized by purifying the photographic gelatin.

After systematical investigation on the process of preparation, it is now possible to produce proton sensitive nuclear emulsions with the same characteristics. They are about the same as those of "Ilford C2" emulsion for nuclear research.