

1003-7713/2005/02-257-6

## TAI 对鱼明胶介质中 AgBr/I 超细颗粒的保护作用\*

徐 峰, 岳 军\*\*, 董永平, 李晓光  
(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

**摘 要:** TAI(4-羟基-6-甲基-1,3,3a,7-四氮茚)可以显著影响鱼明胶介质中 AgBr/I 超细颗粒的生长. 红外光谱测量显示,其特征 NH 伸缩振动带消失,表明通过形成 N-Ag 络合物,TAI 吸附到 AgBr/I 超细颗粒表面上. 紫外吸收光谱数据分析指出,TAI 分子在 AgBr/I 超细颗粒上吸附状态与乳剂颗粒成熟过程有关,单位面积最大吸附量及最高覆盖率均出现在物理成熟初期的 5 min 时,可以认为,此时 TAI 与 Ag 之间形成了最适合于吸附的空间网状结构,延长物理成熟时间,TAI 在 AgBr/I 超细颗粒上的吸附逐渐趋于平衡状态,其单位面积吸附量及覆盖率基本不变,分别在  $1.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  和 47% ~ 49% 水平. TEM 观察此时 AgBr/I 超细颗粒的平均粒径与粒径分布也基本不再变化,最大平均粒径也出现在物理成熟 5 min 时. TAI 存在下,乳剂颗粒的平均粒径及其生长速率均明显低于不含 TAI 的乳剂颗粒,表明 TAI 对在鱼明胶介质中生长的 AgBr/I 超细颗粒具有明显的保护作用.

**关键词:** AgBr/I; 鱼明胶; TAI; 透射电镜; 紫外吸收光谱; 红外吸收光谱

中图分类号: TQ575.23 文献标识码: A

## Protective Action of TAI on Ultra-fine AgBr/I Particles Formed in Aqueous Fish Gelatin Solution\*

Xu Feng, Yue Jun\*\*, Dong Yongping, Li Xiaoguang

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** TAI (4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazaindene) significantly influences ultra-fine AgBr/I particle growth in aqueous fish gelatin. IR spectrum shows that the NH stretching vibration band of TAI is absent in ultra-fine AgBr/I particle/fish gelatin emulsion, indicating the formation of N-Ag bond and the adsorption to AgBr/I particles. By the analysis of UV adsorption spectrum, it is shown that the amount and percentage coverage of TAI adsorbed to ultra-fine AgBr/I particle is related with the physical ripening process of emulsion. With ripening for 5min, the amount of TAI adsorbed per unit area of AgBr/I particle and percentage coverage of TAI on the particle surface reached maximum, which may be attributed to a suitable space structure of TAI-Ag compounds. As the ripening time was prolonged, the adsorption amount per unit area and percentage coverage of TAI adsorbed on the surface of ultra-fine AgBr/I particle showed a tendency to level off on the whole, i. e.  $1.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  and 47% ~ 49%, respectively. By TEM observation, the largest average diameter of ultra-fine AgBr/I particles appeared after physical ripening for 5 min. No significant change of the average diameter and size distribution of the particles was observed when the ripening time was prolonged continuously. In the case of TAI addition, the average diameter and growth rate of ultra-fine AgBr/I particles in aqueous fish gelatin solution was obviously smaller than that without TAI addition, indicating TAI protection for ultra-fine AgBr/I particles in emulsion. Under cooperative action of TAI and fish gelatin, the average diameter and size distribution of ultra-fine AgBr/I particles hold relative stability.

\* Project supported by the Norland Products Inc. USA.

\*\* Corresponding author, Email: yuej@ustc.edu.cn Received 30 December 2003; in final form 17 May 2004.

**Keywords** AgBr/I, Fish gelatin, TAI, UV absorption spectrum, FT-IR spectrum

## 1 引言

纳米尺度卤化银超细颗粒在形成特殊影像材料(如超高解像力影像材料)方面十分关键. 我们曾单纯利用明胶作为保护介质, 需要在高胶银比(大约11:1)条件下才可获得具有较好热稳定性和单分散性的卤化银超细颗粒<sup>[1]</sup>. 在随后的研究中, 我们采用一种低分子量( $3 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$  Da), 具有相对简单构象的鱼明胶(美国 Norland Prod. Inc. 提供)作为保护介质, 可以在很低的胶银比(4:1)制得相当稳定的单分散超细卤化银颗粒, 其平均粒径在15 nm左右<sup>[2]</sup>. 最近, TAI 对在明胶介质中超细卤化银颗粒生长的影响引起了我们的注意.

TAI (4-hydroxy-6-methyl-1, 3, 3a, 7-tetraazaindene, 4-羟基-6-甲基-1, 3, 3a, 7-四氮茛)是一种在卤化银影像材料中长期普遍使用的稳定剂. 它能降低卤化银光敏层在存储过程中产生可显影灰雾或发生其它不利的感光特性变化<sup>[3]</sup>. 在对 TAI 稳定作用深入研究中, 又发现 TAI 具有提高卤化银光敏层感光度的增感作用<sup>[3]</sup>, 它在卤化银乳剂颗粒上的吸附行为还影响颗粒的成核生长过程<sup>[4]</sup>. 这使得有可能利用 TAI 控制卤化银颗粒成核与生长来获得满意的超细粒子. 由于 TAI 分子与化学增感剂在卤化银颗粒表面的吸附并不相互影响<sup>[5]</sup>, 且 TAI 自身也有增感作用, 因此, 在 TAI 存在下制备的卤化银超细颗粒乳剂可望有利于进一步的化学增感. 本文报导了 TAI 在卤化银超细颗粒上的吸附行为以及它对卤化银超细颗粒生长的影响.

## 2 实验

### 2.1 主要试剂和仪器

本实验采用的鱼明胶是美国 Norland Prod. Inc. 公司提供, 其平均分子量为  $3 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$  Da. 所用化学试剂除硝酸银为照相纯以外, 其余均为分析纯, 胰酶为生化试剂, 去离子水电导率低于  $5 \mu\Omega^{-1}$ .

TEM 观测采用日本 HITACHI-800 型透射电镜, 放大倍率为  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ . 紫外吸收光谱测量采用 TU-1901 型可见-紫外吸收光谱仪. 红外光谱测量采用 Perkin-Elmer 200 型 FT-IR 光谱仪.

### 2.2 鱼明胶水溶液中 AgBr/I 超细颗粒的制备与电镜观察

分别配制 0.8 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 和 KBr/I 溶液(其中 KI 含量为 5% (摩尔分数)), 各取 15 mL, 在强力搅拌下, 同时匀速注入到 4.3% 鱼明胶水溶液中进行乳化, 反应液双注仪的双注流速误差为  $\pm 2.6\%$ , 乳化时间为 10 min, 乳化温度为 30°C. 乳化结束后加入 6 mL 1% 的 TAI 溶液, 再加入 0.2 mL 10% 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液调节乳剂的 pH 至 8.5.

加入 TAI 后的乳剂在上述温度下继续物理成熟, 分别于 1、5、20、60、100、120 min 取样涂片, 冷冻后吹干备用.

将乳剂膜用温水融化、适度稀释并离心分离后, 点样于 Cu 网上进行透射电镜观测拍片, 放大倍率为  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$  倍, TEM 观察显示 AgBr/I 超细颗粒呈类球形. 通过微机对 TEM 影像进行处理, 统计得出各样品 AgBr/I 颗粒的平均粒径和标准偏差.

### 2.3 AgBr/I 超细颗粒-鱼明胶乳剂中 TAI 的紫外和红外吸收光谱分析

分别称取上述经物理成熟的乳剂各 2 g, 以去离子水稀释至 38 g, 再加入 2 mL 6% 的胰酶, 以 10% 的 NaCO<sub>3</sub> 溶液将 pH 值调节至 8~8.5, 置于 30°C 水浴中恒温酶解 6 h, 取一定量试液离心分离 30 min, 将分离出的清液用于进行紫外吸收测试, 测量波长为 280 nm<sup>[5]</sup>. 将离心分离后留下的固体残渣以适量去离子水洗涤三次后, 置于保干器中干燥(暗室中), 干燥的固体试样压片后进行红外光谱测量. 未加入 TAI 的原始乳剂也经同样酶解-离心分离处理, 取清液进行紫外吸收测量, 干燥的固体残渣压片进行红外测量. 纯 TAI 的红外谱来自 TAI 粉末直接压片测量.

## 3 结果与讨论

### 3.1 TAI 在 AgBr/I 超细颗粒上的吸附

表 1 列出了红外光谱测量所获得的 TAI 在 AgBr/I 超细颗粒-鱼明胶乳剂中一些特征吸收峰的变化. 表 1 中表征 TAI 分子中 NH 伸缩振动带的 2893 和 2815.8 cm<sup>-1</sup> 特征峰在加入 TAI 的 AgBr/I 超细颗粒乳剂试样的红外谱图中消失. 已知 TAI 的 NH 伸缩振动带消失表明 TAI 分子中 N 原子结合的质子被银离子取代, 形成了 TAI-Ag 盐, 吸附在卤化银颗粒表面<sup>[6-9]</sup>:

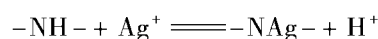


表1 TAI在AgBr/I超细颗粒-鱼明胶乳剂中特征红外吸收峰的变化  
Table 1 The change of IR absorption characteristics of TAI in ultra-fine AgBr/I particles/fish gelatin emulsion

| Characteristic peak /cm <sup>-1</sup> | Pure TAI | Emulsion with TAI | Emulsion without TAI |
|---------------------------------------|----------|-------------------|----------------------|
| 2893                                  | With     | Without           | Without              |
| 2815.8                                | With     | Without           | Without              |
| 1191                                  | With     | With              | Without              |
| 1637                                  | Without  | Intensely         | Weak                 |

因此,在乳剂中加入的TAI,通过它的N与AgBr/I超细颗粒的Ag<sup>+</sup>结合而吸附于颗粒表面.同时还注意到,在纯TAI红外谱中,位于1191.6 cm<sup>-1</sup>处有一窄而锐峰,在加入TAI乳剂的红外谱中1191 cm<sup>-1</sup>处相应也有一吸收峰,但在未加入TAI乳剂的图谱中未出现此峰;而表征羰基的1637 cm<sup>-1</sup>特征峰在

乳剂中加入TAI后其吸收强度显著增加,有理由认为它也包含有TAI分子羰基的贡献.这些结果进一步支持上述结论,即加入到AgBr/I超细颗粒-鱼明胶乳剂中的TAI吸附于AgBr/I超细颗粒表面,这种吸附作用最可能是通过TAI分子的1、7位的N原子与AgBr/I超细颗粒表面Ag离子间的共价结合而实现<sup>[7]</sup>.

### 3.2 TAI在AgBr/I超细颗粒上吸附状态的分析

利用紫外吸收光谱测量,可以进一步得到关于鱼明胶介质中AgBr/I超细颗粒上的TAI吸附状态的信息.表2列出了加入TAI的乳剂经酶解-离心分离后测得的紫外吸收数据.根据表2中的测量数据,我们可以算出吸附于AgBr/I超细颗粒表面的TAI分子的数量,并由此可以对其覆盖状态做出推论.其结果列于表3(具体算法见本文附录).

表2 加入TAI乳剂经酶解-离心分离后紫外吸收光谱测量结果

Table 2 UV absorbance of ultra-fine AgBr/I particle emulsion with TAI after enzymolysis processing

| Emulsion No.                                | A     | B     | C     | D     | E     |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ripening time of the emulsions with TAI/min | 1     | 5     | 20    | 60    | 90    |
| UV-absorbance of solution                   | 1.029 | 1.005 | 1.038 | 1.034 | 0.992 |

表3 TAI在AgBr/I超细颗粒表面的吸附状态

Table 3 The adsorption characteristics of TAI on ultra-fine AgBr/I particle surface

| Emulsion No.  | A   | B   | C   | D   | E   |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| The total amount of TAI adsorbed to AgBr/I particle / $\mu\text{mol}$                       | 197 | 201 | 195 | 196 | 203 |
| The amount of TAI adsorbed per unit area of AgBr/I particle /( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) | 1.1 | 2.0 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| Coverage rate of TAI molecules on AgBr/I particle surface/%                                 | 41  | 74  | 49  | 47  | 49  |

表3数据表明,TAI在AgBr/I超细颗粒表面上单位面积吸附量( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )随颗粒物理成熟时间(可以认为是TAI吸附时间)而改变,呈现先升后降并在20 min后达到一相对稳定的水平,这意味着在本实验条件下TAI达到了一种吸附平衡状态.根据单位面积TAI吸附摩尔数可以计算出每个TAI分子可以占据的平均表面积.计算结果从乳剂A到E,该数值依次为1.51、0.83、1.26、1.33、1.27 nm<sup>2</sup>. TAI分子在颗粒表面的排列取向通常为水平取向、侧立取向、直立取向三种.在每种取向排列的情况下,每个TAI分子所占的面积分别为0.62、0.31和0.23 nm<sup>2</sup>(误差为 $\pm 10\%$ )<sup>[5]</sup>.显然,在本实验中TAI

分子只覆盖了AgBr/I超细颗粒部分表面.通常TAI饱和覆盖时多为水平取向单层吸附态<sup>[5]</sup>,依此种排列取向(每个TAI分子平均占据面积为0.62 nm<sup>2</sup>)可以计算出本实验中TAI分子在AgBr/I超细颗粒表面覆盖率,如表3中所列,当吸附时间达到20 min时,TAI在颗粒表面的覆盖率也基本达到一相对稳定水平.在TAI单位面积吸附量及覆盖率随乳剂成熟时间变化中,成熟5 min的乳剂B,其TAI分子单位面积吸附量及覆盖率均最高,分别达到2.0  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 和74%.继续延长成熟时间,TAI的单位面积吸附量与覆盖率均又降低,这一现象可能与TAI-Ag<sup>+</sup>形成络合物的空间结构有关,TAI以其

1、7 位 N 原子与  $\text{Ag}^+$  共价结合形成近似共面且中心对称的二聚体,具有八元环结构,该二聚体中的 Ag 又可以和另一二聚体中的 N 和 O 原子发生作用(但相对较弱)最终形成一种空间网状结构<sup>[7]</sup>. 当 TAI 刚开始在超细颗粒表面吸附时,空间位阻效应不明显,TAI 可以通过形成的二聚体之间的作用达到有利于吸附的空间网状结构,使吸附量明显增加(如本工作中成熟 5 min 时的状况). TAI-Ag 络合物以最适宜的空间结构吸附于 AgBr/I 超细颗粒上,单位面积 TAI 吸附量会达到一高值. 继续延长乳剂成熟时间,可能是空间位阻效应,使两个二聚体间的 Ag-N-C 键相邻分子排斥,造成空间网状结构破裂,一部分 TAI 被解吸,从而导致单位面积的吸附量与覆盖率降低.

### 3.3 TAI 对 AgBr/I 超细颗粒生长的影响

鱼胶介质中生长的 AgBr/I 超细颗粒呈类球形,其典型 TEM 影像示于图 1. 通过微机对各组 TEM 影像进行颗粒平均尺寸和标准偏差统计计算,结果列于表 4. 根据表中数据,绘出 TAI 存在下鱼明胶介质中 AgBr/I 超细颗粒粒径增长随物理成熟时间的变化(图 2),同时绘出原始乳剂(即未添加 TAI 的乳剂)在相同实验条件下得出的这一变化曲线(图 3).

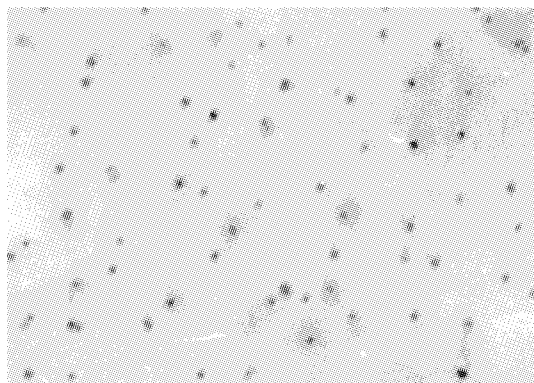


图 1 鱼明胶介质中生长的 AgBr/I 超细颗粒的 TEM 影像 ( $\times 50,000$ )

Fig. 1 Typical TEM image of ultra-fine AgBr/I particles formed in a fish gelatin medium ( $\times 50,000$ )

比较加入 TAI 和未加 TAI 的乳剂颗粒平均粒径及其随物理成熟时间的变化趋势可见,TAI 存在下所制得的乳剂颗粒尺寸明显小于未加入 TAI 的乳剂颗粒. 随着乳剂成熟时间的延长,未加入 TAI 的乳剂颗粒的平均粒径明显增大,成熟 20 min 即从初始的 21.3 nm 增长到 31.9 nm,颗粒的平均粒径增长了 45%,且有持续生长的趋势. 而加入 TAI 的乳剂物理

表 4 含 TAI 的 AgBr/I 超细颗粒-鱼明胶乳剂中颗粒平均粒径与粒径分布

Table 4 Particle average diameter and size distribution in ultra-fine AgBr/I particles/fish gelatin emulsion containing TAI

| Ripening time/min           | 1    | 5    | 20   | 60   | 120  |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| Average size of particle/nm | 11.6 | 20.6 | 14.0 | 13.4 | 13.7 |
| Standard deviation/nm       | 3.6  | 4.4  | 3.9  | 3.7  | 4.0  |
| Size distribution/%         | 30.9 | 21.8 | 27.8 | 28.5 | 29.2 |

The size distribution is defined as the ratio of standard deviation (absolute value) to the average diameter.

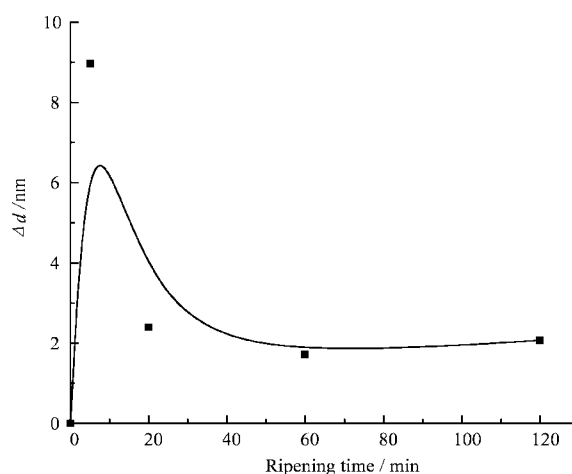


图 2 加入 TAI 后 AgBr/I 乳剂颗粒的生长

Fig. 2 Dependence of average size increase of ultra-fine AgBr/I particle in emulsion with TAI on the ripening time

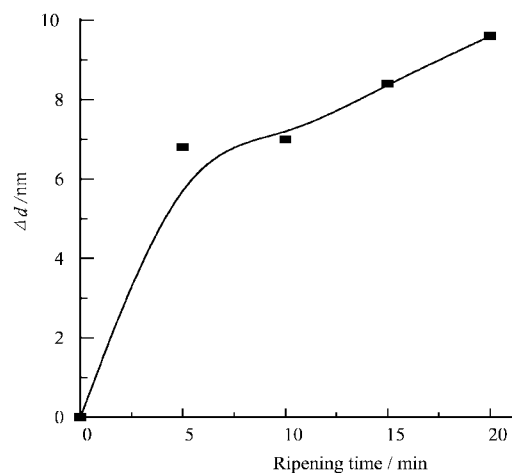


图 3 未加 TAI AgBr/I 乳剂颗粒的生长

Fig. 3 Dependence of average size increase of ultra-fine AgBr/I particle in emulsion without TAI on the ripening time

成熟至 20 min 后,颗粒的平均粒径仅为 14 nm 左右,较初始颗粒的平均粒径增长 21%,颗粒生长速率明显低于未加入 TAI 的乳剂,此后颗粒长大趋势

不明显.在上述两种情况下,粒径分布值均轻微降低.由此认为在鱼明胶介质中 AgBr/I 超细颗粒的生长过程明显受到了 TAI 的抑制.

前已述及,加入乳剂中的 TAI 分子可吸附在 AgBr/I 超细颗粒表面. TAI 分子 1、7 位 N 原子分别与颗粒表面银离子成键,形成一种银的化合物,而 O 原子和 3 位的 N 原子也和  $\text{Ag}^+$  之间成较弱的键合,形成一种二维网状的结构<sup>[7]</sup>,覆盖在表面阻碍颗粒的物理成熟过程.这种阻碍作用可以来自两方面.一方面通过形成的 TAI- $\text{Ag}^+$  络合物覆盖在表面降低颗粒表面能,抑制小颗粒溶解、大颗粒长大的奥氏成熟过程;另一方面,吸附在表面的 TAI 部分覆盖了包裹颗粒的明胶保护层的自由体积空穴,而存在于鱼明胶大分子中的自由体积空穴是环境溶液中的构晶离子扩散通过明胶层参与颗粒生长的最可能的通道<sup>[10]</sup>.由于 TAI 的覆盖会减小明胶层中自由体积空穴的体积和数量,从而不利于环境溶液中的构晶离子通过颗粒表面的保护介质层,沉积在颗粒表面,使颗粒生长过程减慢.

在乳剂物理成熟的初始阶段,主要是由鱼明胶大分子对颗粒起保护作用,当乳剂物理成熟 5 min 时,AgBr/I 超细颗粒平均粒径达到最大(20.6 nm),但是颗粒的粒径分布未增大,很可能此时颗粒之间发生了非接触的,松散的凝聚使颗粒表观尺寸增大,如图 4 中 TEM 影像所示.胶体颗粒之间的聚结态受范德华引力(一种远程作用力)和颗粒表面的扩散双电层引起的排斥力共同作用所支配<sup>[11]</sup>,双电层排斥势能与范德华引力势能叠加曲线呈现一个极大值和两个极小值,当两个粒子接近到尚未穿透曲线中两个极小值间的势垒而结合成一体前,在第二极小值处(即较浅势阱)处于平衡<sup>[12]</sup>,此时颗粒间的吸引力与排斥力相等,颗粒保持相对独立,但可形成上述那种非接触的松散凝聚,这一过程是可逆的,这种可逆过程对颗粒大小分布影响不大<sup>[13,14]</sup>.随着成熟时间的延长,颗粒的布朗运动加剧,会打破颗粒的吸引力与排斥力的平衡,尽管布朗运动会使颗粒相碰,但当颗粒靠近到双电层重叠时,随即发生排斥作用,又使之离开,导致原来非接触的松散的凝聚消失.此时 TAI 分子在卤化银颗粒表面上逐渐趋于吸附平衡,鱼明胶大分子和 TAI 共同吸附在颗粒表面,二者的协同作用使其对介质的亲和力增加,起到防止聚结的保护作用,从而有效抑制颗粒的生长过程,使得颗粒的尺寸减小并基本保持不变.

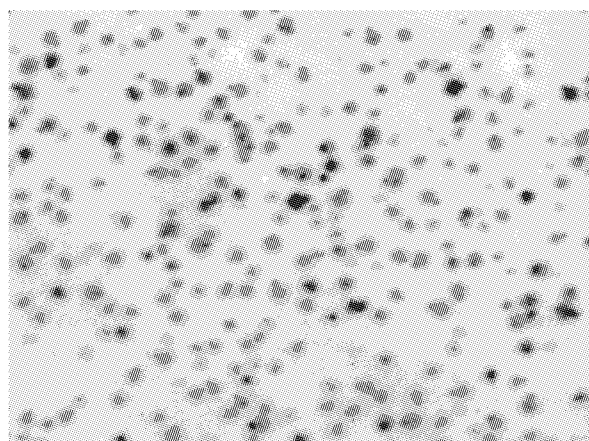


图4 加入 TAI 的乳剂物理成熟 5 min 后的 AgBr/I 超细颗粒的 TEM 影像( $\times 25,000$ )

Fig. 4 TEM image of ultra-fine AgBr/I particles in TAI-containing emulsion after physical ripening for 5 min( $\times 25,000$ )

## 4 结 论

以鱼明胶为分散介质制备 AgBr/I 超细颗粒时,加入 TAI 可以有效抑制颗粒生长.红外光谱测量表明,加入到 AgBr/I 超细粒子-鱼明胶乳剂中的 TAI 分子的特征 NH 伸缩振动带消失,说明 TAI 中的解离质子为银离子取代,在颗粒表面上形成 TAI-Ag 盐.分析紫外吸收光谱数据,显示 TAI 在超细颗粒表面的单位面积吸附量和覆盖率与乳剂物理成熟过程(即 TAI 在颗粒表面吸附过程)有关.成熟 5 min 时出现高值,此时 TAI-Ag 盐可能形成最适宜的空间网状结构,有利于其在颗粒上的吸附.延长物理成熟时间至 20 min 以后,TAI 在 AgBr/I 超细颗粒上的吸附逐渐趋于平衡,其在颗粒表面单位面积上的吸附量以及覆盖率分别保持在  $1.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  和 47% ~ 49% (TAI 分子以水平取向吸附于颗粒表面).TEM 观察发现,乳剂中加入 TAI 后,经同样物理成熟过程,AgBr/I 超细颗粒平均粒径明显小于未加入 TAI 的乳剂颗粒,且颗粒生长速率也显著减小,粒径逐渐趋于基本不变,显示 TAI 对 AgBr/I 超细颗粒良好的保护作用.在物理成熟初期(5 min)可能出现颗粒间的吸附力与排斥力相平衡,使颗粒处于一种非接触的,扩散的凝聚状态而使颗粒表观尺寸显著增加.这是一可逆过程,随着物理成熟过程继续而消失,此时 TAI 与鱼明胶协同作用有效控制超细颗粒生长,最终使所生成的超细颗粒维持在一个相对稳定的尺度及粒径分布水平上.

## 参 考 文 献

- [1] Cui X P (崔兴品), Yue J (岳军). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1999, **15**: 675
- [2] Huang B X (黄碧霞), Song L (宋磊), Yue J (岳军), Zheng Z X (郑志侠). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 479
- [3] Tani T. *Photographic Sensitivity*, Oxford University Press, 1995, Section 5, part 6
- [4] Sugimoto T, Yamaguchi G. *J. Crystal Growth*, 1976, **34**: 253
- [5] Shiao D F, Nieh M T, Herz A H. *J. Photogr. Sci.*, 1982, **30**: 208
- [6] Tamura M, Hada H, Noguchi J, Hayashi S. *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**: 559

- [7] Smith D L, Luss H R. *Photogr. Sci. Eng.*, 1976, **20**: 184
- [8] Tani T. *Photogr. Sci. Eng.*, 1977, **21**: 317
- [9] Tani T. *Photogr. Sci. Eng.*, 1981, **25**: 230
- [10] Yue Jun, Huang Bixia, Zhou Tao, Wang Yue, Liu Suwen, Zhang Yiheng. *Proceedings for Intern. Congr. Imag. Sci.*, ICIS02, Tokyo, 2002, 164
- [11] Hiemenz P C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Macel Dekker. USA, 1977. 613
- [12] Wang C H (王广厚). *Progress in Physics* (物理学进展), 1994, **14**: 121
- [13] Antoniadis M G, Wey J S. *J. Imag. Sci. Tech.*, 1992, **36**: 517
- [14] Antoniadis M G, Wey J S. *J. Imag. Sci. Tech.*, 1993, **37**: 272

## 附 录

TAI 在 AgBr/I 超细颗粒上吸附估算:

1. 依据物料平衡原则计算乳剂中 AgBr/I 颗粒数及总表面积, 由于乳剂中碘摩尔分数为 5%, 远小于溴的含量, 故将 AgBr/I 粒子近似作 AgBr 粒子处理. 粒子 TEM 影像显示为类球形, 故可近似作为球形粒子处理. 按照物料平衡原则, 注入的反应物物料量为  $0.8 \text{ mol/L} \times 15 \text{ mL} = 12 \text{ mmol}$ , 生成物的量为  $4\pi r^3 \rho N/3$ , 式中  $r$  为粒子半径,  $\rho$  为 AgBr 密度为  $6.47 \text{ g/cm}^3$ ,  $N$  为粒子数目. 将  $\rho$  值换算成  $\text{mol/nm}^3$ :  $\rho = (6.47/187.77) \times 10^{-21} = 3.45 \times 10^{-23} \text{ mol/nm}^3$ . 由此, 乳剂中颗粒数为:

$$N = 6 \times 12 \times 10^{-3} / \pi d^3 \rho = 6.65 \times 10^{20} / d^3,$$

颗粒总表面积为:

$$S = \pi d^2 \times 6.65 \times 10^{20} / d^3 = 20.9 \times 10^{20} / d \text{ (nm}^2\text{)}$$

2. 根据紫外吸收谱测量数据计算 TAI 吸附量. 依据朗伯-比尔定律, 测量溶液中 TAI 浓度为:

$$[\text{TAI}]_t = A_t / (\varepsilon b)$$

式中  $\varepsilon = 1.19 \times 10^4 \text{ mol/Lcm}$ ;  $b = 1 \text{ cm}$ ;  $A_t$  为对不同成熟时间乳剂测得的吸光度值. 所以

$$[\text{TAI}]_t = 0.84 \times 10^{-4} A_t \text{ (mol/L)}$$

由于是从加入 TAI 的乳剂(总量为 106 g)中取样 2 g 稀释至 40 g(体积为 40 mL)后进行上述测量, 故原溶液中 TAI 摩尔数为:

$$[\text{TAI}]_t \times 40 \times 10^{-3} = 3.36 \times 10^{-6} A_t \text{ (mol/L)}$$

依照加入乳剂中的 TAI 总量可算出 2 g 乳剂中所含 TAI 摩尔数:

$$(6 \times 10^{-3} \times 10 \times 2) / 1000 \times 158 \times 106 = 7.17 \mu\text{mol}$$

则在 2 g 乳剂中吸附于 AgBr/I 颗粒上的 TAI 量为:

$$7.17 \times 10^{-6} - 3.36 \times 10^{-6} A_t \text{ (mol)}$$

由此在整个乳剂中(100 g 乳剂 + 6 mL, 1% TAI)吸附于 AgBr/I 颗粒上的 TAI 总量为:

$$(7.17 \times 10^{-6} - 3.36 \times 10^{-6} A_t) \times 106/2 \\ = 53 \times (7.17 \times 10^{-6} - 3.36 \times 10^{-6} A_t) \text{ (mol)}$$

吸附 TAI 总分子数为:

$$6.023 \times 10^{23} \times 53 \times (7.17 \times 10^{-6} - 3.36 \times 10^{-6} A_t) \\ = 3.20 \times 10^{19} (7.17 - 3.36 A_t)$$

3. 由此可估算 AgBr/I 颗粒单位面积吸附的 TAI 量, 每个 TAI 分子在颗粒表面可以占有的面积, TAI 分子在 AgBr/I 颗粒表面上的覆盖率, 文中该覆盖率计算值为 TAI 取水平排列取向为依据.