

عکاسی

هادی شافیه

pH

در لابراتوارهای مدرن عکاسی با محلول‌هایی که درجهٔ آسیدی و یا قلیایی آنها معلوم نیست کار نمیکنند و برای کنترل نتیجه عملیات، ارقام و درجات صریح و دقیق لازم دارند بدین سبب به pH معین محلولهای ظهور و ثبوت و حتی حمام توقف مراجعه میکنند.

pH چیست؟

pH علامتی است در شیمی که به کمک آن میتوان «قدرت» یک آسید و یا قلیایی، همچنین یک معرف یا محلول (مثلاً محلول ظهورعکس) را به شکل «عدد» نشان داد. این علامت نشان‌دهندهٔ درجهٔ آسیدی یا قلیایی یک محلول است بر حسب غلظت آن از لحاظ یون (ion) های هیدروژن آزاد. برای معلوم شدن سودمندی این علامت به مثال‌های زیر توجه کنید: یک قطعه مرمر را که از کربنات کلسیم متبلور تشکیل یافته به وسیلهٔ یک «آسید» حل و یا به عبارت دیگر تجزیه میکنیم در صورتیکه از یک آسید «قوی» مانند آسید کربنیک و یا آسید نیتریک استفاده کنیم به مقصود خود خواهیم رسید. اما یک آسید «ضعیف» مانند آسید استیک (جوهر سرکه) و یا آسید بربک نمیتواند مرمر را تجزیه و یا حل کند. علم انسانی منبع علوم انسانی
مثال دوم را از گروه مواد قلیایی میتوان انتخاب کرد: یک ترکیب قلیایی ضعیف را در نظر بگیریم (مثلاً صابون) میدانیم که بطور بی‌ضرر میتوان دست و رو را با آن شست. اما اگر بجای صابون ماده قلیایی قوی‌تری (مثلاً هیدرات سدیم که نام عامیانه آن سود سوزآور است) انتخاب کنیم وضع دیگرگونه خواهد شد. محلول این ماده باعث تخریب بافت‌های حیوانی اجسام آلی و غیره... میگردد. (به همین جهت از آن برای باز کردن لوله‌های دستشوئی و غیره که بوسیله قطعات گوشت و مواد چربی و تکه‌های پارچه و نظایر آن گرفته میشود استفاده میکنند).

از موادی که در عکاسی بکار میرود نیز میتوان مثالی آورد: با برآکس، که قلیایی ضعیفی است، فقط ساختن محلولهای ظهور کند و کم قدرت امکان‌پذیر است. در حالیکه

بوسیلهٔ هیدرات سدیم محلول‌های ظهور سریع، که فوق‌العاده مؤثر است و نکاتیف‌های خیلی کنتراست ایجاد میکند، ساخته می‌شود.

البته همه میدانند که آسید سولفوریک قوی‌تر از آسید بربک است و سود محرق قلیایی‌تر از برکس میباشد، اما بی‌کمک علامت و نشانهٔ خاصی نمیتوان به درستی اختلافی را که بین «قدرت» این مواد وجود دارد توجیه کرد.

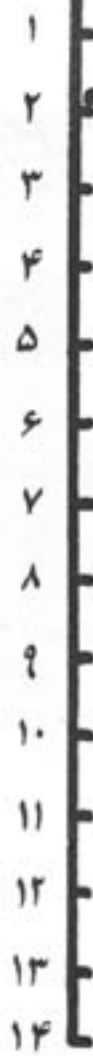
میدانیم که اندیکاتور یا معرف رنگی کلاسیک، یعنی کاغذ و قنطور تورنسل (گل آفتابگردان)، دارای خاصیت تغییر رنگ در مجاورت آسید و قلیایی است. اما رنگ سرخی که این ماده در مجاورت آسید کربنیک هیدریک به خود میگیرد با رنگ سرخ حاصل از آسید استیک اختلافی ندارد. همچنین برآکس، کربنات سدیم و هیدرات سدیم هر سه کاغذ تورنسل را مانند هم آبی میکنند. بنابراین، اندیکاتور مزبور در مورد «قدرت» محلول هیچگونه اطلاعی نمیتواند بدهد.

وضع شیمی تا چندین سال پیش بدین منوال بود. یک شیمیت دانمارکی L.P. Sørensen که در روی مخمرها به مطالعه میپرداخت میدانست که نتایج حاصل در مصرف عملی آنها بستگی نزدیکی با «قدرت» آسید موجود در محیط تخمیر دارد (غلظت یون‌های هیدروژن). اما، راهی مناسب برای اندازه‌گیری درست نداشت.

در آن موقع راه‌های متعدد برای تعیین قدرت شناخته شده بود ولی بکار بستن آنها چندان راحت نبود.

شیمیست مذکور سیستمی تأسیس و تدوین کرد که برای اندازه‌گیری، میدان عمل وسیعی داشت و قابل تطبیق در موارد بسیار زیادی بود. این گسترش به کمک موارد حقیقی که بسیار قاطعند به اثبات رسیده است. فی‌المثل یک محلول آسید کربنیک هیدریک ۱۶۰۰۰ بار مؤثرتر از محلول آسید بربکی است که دارای همان درجه غلظت ملکولی باشد. در مورد مواد قلیایی نیز وضع از همین قرار است. مثلاً محلول هیدرات سدیم ۶۰۰۰ بار مؤثرتر از محلول برآکس میباشد.

در لابراتوارهای صنعتی pH را با دستگاه pH-Mètre



مجهز به الکتروود شیشه - لیتیم اندازه گیری میکنند . این دستگاهها با دقت فوق العاده ای نتیجه را تعیین میکنند ، اما خیلی گران بوده و فقط توسط متخصصین قابل استفاده اند . استفاده از روش رنگی Colorimetric سهل تر است و فقط احتیاج به یک سری «شاهد» دارد .

تعریف pH

شیمیست نامبرده برای pH مقیاسی تدوین کرده که از صفر تا ۱۴ به چهارده بخش مساوی تقسیم شده است . درجه ۷ آن با مواد خنثی مطابقت دارد ، فاصله صفر تا ۷ به مواد آسید اختصاص داده شده و از ۷ تا ۱۴ به مواد قلیایی . رابطه میان دو بخش همجوار ۱۰ میباشد . به این معنی که اگر اختلاف یک بخش ۱۰ باشد ، اختلاف دو بخش ۱۰×۱۰ یعنی برابر ۱۰۰ خواهد بود و بدین ترتیب اختلاف ۵ بخش عبارت میگردد از ۱۰ به توان ۵ یعنی ۱۰۰۰۰۰ (۱۰^۵) . به اصطلاح دیگر : یک ماده با صفر = pH ده برابر فعال تر از ماده دیگر با یک = pH و یکمده هزار بار فعال تر از ماده ای با پنج = pH است . همین قاعده بطور تقریبی در جهت قلیایی هم وجود دارد : ماده ای با ۱۴ = pH ده برابر فعال تر از ۱۳ = pH و ۱۰۰۰۰۰ بار فعال تر از ۱۰ = pH می باشد .

چنانکه گفته شد اندازه گیری های pH بطور بسیار دقیق با وسایل الکتریکی انجام میگردد که بسیار پرخرج است ، ولی در سایه فعالیت های شیمیست دانمارکی و دانشمندان آمریکایی Lubbs و Cohen طریقه سهل و ارزانی ایجاد گردید . نتیجه تجسات آنها تهیه یک سری اندیکاتور (معرف) های رنگی جدید بود که با دقت کافی عملاً میتواند pH یک مایع را تعیین کند . گرچه طرز عمل آنها نیز شباهت به تورنسل دارد ولی هم دقیق تر است و هم میدان عملشان متغیر تر . تورنسل فقط میان ۵ = pH و ۸ = pH عمل میکند و گوی معرف های مزبور در میدان تنگتری نوسان دارند : مثلاً بلود و تیمول در میان ۱/۲ - ۲/۸ از سرخ به زرد تغییر رنگ میدهد و درین ۸ - ۹/۶ از زرد به آبی .

در تابلوی ۱ چند معرف با مشخصات آن مشاهده میشود . طرز اندازه گیری دقیق تر در سطر های بعد ذکر خواهد شد . در تابلوی ۲ pH چند محلول ظهور متداول و در تابلوی ۳ pH محلول ها بطور کلی نشان داده شده است .

Bleu de thymol	1.2 - 2.8	زرد - سرخ
Bleu de bromophénol	3 - 4.6	آبی - زرد
Rouge de méthyle	4.2 - 6.3	زرد - سرخ
Bleu de bromothymol	6 - 7.6	آبی - زرد
Rouge de crésol	7.2 - 8.8	سرخ - زرد
Bleu de thymol	8 - 9.6	زرد - آبی
Thymolphthaléine	9.3 - 10.5	آبی - بی رنگ
Jaune d'alizarine	10.1 - 12.1	سرخ - زرد

تابلوی ۲

Agfa Rodinal	12,30
Kodak D. 76	8,60
Kodak D. K. 20	8,15
Kodak D. 23	7,90
Kodak D. 25	7,20
Chlorhydrate de diamidophénol + Sulfite	7,00

تابلوی ۱

تغییر رنگ	حدود pH قابل استفاده	نام معرف
بنفش - زرد	0.1 - 1.5	Violet de méthyle



آغار کار



تکیان اردوگاه

تابلوی ۳

قبلاً گفتیم که فعالیت یک محلول ظهور بستگی دارد با «قدرت» قلیایی، و اینک میتوانیم برای اصطلاح کیفی «قدرت» جایشینی تعیین کنیم که عبارت است از علامت کمی pH. در آزمایش‌هایی که سال ۱۹۳۳ از طرف دانشمندان روس Schischkina و Faermann با متول انجام شد معلوم گردید که طبیعت ماده قلیایی به کاررفته در سرعت عمل ظهور تأثیر ندارد بلکه pH است که در این مورد تأثیر میکند. قلیایی‌های مورد استفاده هر چه باشد اگر pH آنها اختلافی نداشته باشد فعالیت محلول‌های ظهور مانند هم خواهد بود.

برای فعالیت مشابه، ارزش pH به طبیعت احیا کننده بستگی دارد. در حالیکه متول متعدد ظهور است با pH ۶-۷، هیدروکینون با pH = ۹ شروع به تأثیر و عمل میکند. دلیل اینکه مخلوط متول - هیدروکینون اینقدر مورد استفاده میباشد همین است. با هیدروکینون ظاهر شدن تصویر خیلی دیر آغاز میشود ولی همینکه شروع گردید با سرعت قدرت کسب کرده و سیاه میشود. برعکس، متول در عرض چند ثانیه موجب ظهور تصویر میگردد. بدین ترتیب متول در ابتدای ظهور تأثیر میکند و هنگامیکه دوره القا سپری شد هیدروکینون به سرعت کنتراست تصویر را بالا میبرد.

اندازه‌گیری pH

به محلول مورد آزمایش، از محلول معرف لازم (با غلظت نیم درصد) اضافه میکنند. رنگ اولیه تغییر می‌یابد و رنگ جدید را با ردیف «شاهد» ها مقایسه میکنند.

۱۳-۱۲	محلول‌های ظهور قوی
۱۱/۵-۱۱	محلول‌های ظهور کاغذ متول + هیدروکینون
۱۱-۱۰	محلول‌های ظهور اونیورسل متول + هیدروکینون
۹/۸-۹	محلول‌های نیمه ریزدانه
۸/۶-۸/۲	محلول‌های ریزدانه
۸-۷/۴	محلول‌های سوپر ریزدانه
۸/۸-۷/۵	محلول ثبوت خنثی
۶/۵-۴/۵	محلول ثبوت آسید
۴/۵-۳/۸	محلول ثبوت سفت کننده
	حمام توقف

یک محلول ظهور «ریزدانه» حتی‌تأ موجب کوچک شدن دانه‌های نقره نخواهد شد مگر اینکه pH آن پایین‌تر از ۸/۷ باشد.

در محلول‌های ظهور رنگی فعل و انفعالات بستگی تام و تمام با pH دارد و باید که با دقت تنظیم شده و ثابت نگه داشته شود.

وقتی گفته میشود که یک حمام ثبوت دارای pH = ۴/۵ و دیگری pH = ۵/۵ است بلافاصله فهمیده میشود که اولی به برابر آسیدتر از دومی است. همچنین محلول ظهوری با pH = ۱۱ ده برابر قلیایی‌تر از محلول ظهوری است که pH آن ۱۰ میباشد و الخ...

گاهی پیش می‌آید که رنگ حاصل با هیچ یک از رنگهای نمونه کاملاً مطابقت نمی‌کند. مثلاً ممکن است میان بنفش روشن = $pH = 9$ و بنفش تیره = $pH = 10$ باشد. در این صورت معلوم می‌شود که pH محلول مورد آزمایش تقریباً = $9/5$ است.

اندازه‌گیری دقیق‌تر با کاغذ به نام Lyphan امکان‌پذیر می‌گردد.

یک کاغذ اونیورسال وجود دارد که می‌توان با آن pH بین ۳ - ۱۲ را با اختلاف یک درجه اندازه‌گیری کرد. نوار را در محلول مورد نظر فرو کرده، در حرارت عادی، در محلول‌های سیال، کافی است یک ثانیه نگهداشت. اما در محلول‌های قلیایی غلیظ می‌توان تا پنج ثانیه غوطه‌ور کرد. سپس بیرون آورده باید نگهداشت تا قطرات آن بچکد و سپس رنگش را با نمونه‌ها مقایسه کرد. این مقایسه بهتر است هم با تابش نور و هم با عبور نور انجام گیرد. رنگ کاغذ مزبور از سرخ نارنجی - زرد - سبز - آبی تا بنفش تغییر می‌کند و چنانکه گفته شد دقت آن تقریباً یک واحد pH است.

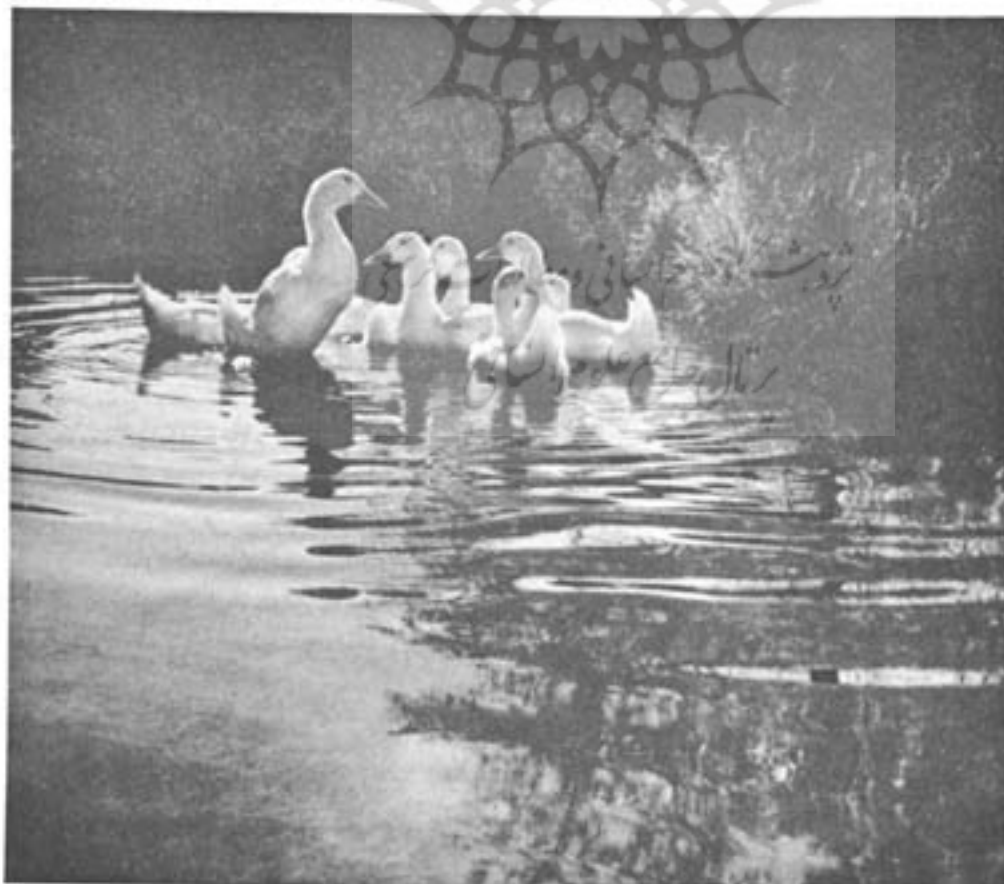
اگر دقت بیشتری مورد نظر باشد و بخواهند درجاتی در بین یک درجه pH پیدا کنند اندازه‌گیری دوم با کاغذ دیگری انجام می‌گیرد که می‌تواند فواصل تنگ‌تری را تعیین کند. مثلاً با کاغذ اونیورسال مشخص می‌شود که pH محلول در حدود ۶ است. با کاغذ شماره ۶۶۸ می‌توان اختلاف‌ها را در حدود

از	بسیار	پایین
Bleu de Thymol	2,8 — 1,2	} برای pH های
Bleu de Bromophénol	4,6 — 3	
Vert de Bromocrésol	5,6 — 4	
Rouge de Chlorophénol	6,8 — 5,2	
Rouge de Phénol	8,4 — 6,8	
Phénol-phtaléine	10,2 — 8,6	
Jaune d'Alizarine G. G.	11,8 — 10,2	

به کار می‌رود.

تحقیق pH محلول‌های ظهور عادی معمولاً به کمک فنل - فتالین انجام می‌گیرد. با «کاغذ معرف» اندازه‌گیری سریع امکان‌پذیر است. گرچه دقت این عمل نسبتاً کم است معهداً برای یک آماتور کفایت می‌کند.

مثلاً: کاغذی به نام Prolabo وجود دارد که به شکل نوار زرد رنگی است. این نوار را در محلولی که pH آن باید اندازه‌گیری شود فرو می‌کنند، اگر مایع آسید باشد رنگ کاغذ فوراً به سرخ متمایل می‌گردد و اگر قلیایی باشد رنگ بنفش بخود خواهد گرفت. $pH = 7$ (وضع خنثی) با رنگ سبز متوسط معلوم می‌گردد. رنگ حاصل با نمونه‌هایی که هر یک با pH معینی مطابقت داشته و روی جعبه کاغذ وجود دارد مقایسه می‌گردد.



بعد از ظهر آفتاب



پایان روز

۶/۳ - ۶/۶ - ۶/۹ را تعیین کرد. با کاغذ شماره ۶۶۶ فواصل کمتری را میتوان مشخص نمود. دقت! کاغذهای معرف حتماً باید در جای خشک نگهداری شود.

اگر لازم باشد که pH در حدود ۰/۲ واحد اندازه گیری گردد محلول مورد آزمایش را با لوله‌های محتوی مایعات رنگین که حاضر و آماده فروخته میشود، میتوان مقایسه کرد. مثلاً اندازه گیری بین ۶ - ۷ به کمک یک سری لوله‌های اضافی آبی برموتیمول میسر میگردد.

pH حمام‌های ثبوت

لازم به یاد آوری است که اهمیت تعیین pH تنها مربوط به محلولهای ظهور نبوده در محلولهای ثبوت نیز به همان درجه مهم است.

قدرت آسیدی محلول‌های ثبوت به تدریج در موقع آگار کردن کاسته میشود و لازم است آنرا به سهولت کنترل کرده و در مواقع لزوم دوباره بقدرت کافی رسانید.

کاغذهای معرفی به نام Ionoskrib در دفترچه‌های ده برگی وجود دارد که با گذاشتن یک قطره از محلول بر روی آن و حصول رنگهای مختلف میتوان به میزان pH پی برد. درجه آسید محلول ثبوت بر حسب جدول زیر معلوم میشود:

مقدار آسید محلول ثبوت رنگ بوجود آمده ارزش

خوب زرد ۴

خوب سبز ۵
آسید حمام باید تقویت شود آبی ۶

بالا بردن قدرت آسیدی حمام با افزودن کم کم محلول زیر انجام میگردد. تا اینکه برگ کاغذ به رنگ سبز - زرد درآید (pH = ۴/۲).
سولفیت سدیم آنهیدر ۵۰ گرم
آسید آستیک ۵۰ سانتیمتر مکعب
آب، مقدار کافی تا ۱۰۰۰ سانتیمتر مکعب
معمولاً حمام ثبوت تا فرسودگی کامل میتواند ۲ - ۳ بار تقویت آسیدی گردد.

تأثیر pH در حمام‌های ثبوت سفت کننده

این حمام‌ها در حدود pH = ۴/۲ بطور مناسب تأثیر میکنند. وقتی به ۴/۸ برسد نوعی رسوب املاح آلومینیوم ایجاد میشود، اضافه کردن آسیدریک ته نشین شدن سولفیت آلومینیوم را به تأخیر میاندازد.
pH بالاتر از ۴ هیپوسولفیت را تجزیه میکند.

بدین ترتیب اهمیت روز افزون pH در عکاسی، بالخاصه کار رنگی، معلوم میگردد. زیرا امکان میدهد تا در لابراتوارها بطور عملی تری به کاربرد آسید و همواره از قدرت و انرژی حمام‌ها اطلاع داشته باشند. آنچه در این جا بیان شد توضیح ساده‌ی بود درباره pH خوانندگان برای کسب اطلاعات بیشتر میتوانند به کتابهای شیمی مراجعه کنند.