

9. Pron A., Grenoud F., Menardo C., Nechtschein M.// Synth. Metals. 1988. Vol. 243. № 3. P. 193.

Поступила в редакцию 15.06.05.

Лариса Ивановна Степанова - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИФХП БГУ.

Тамара Ивановна Бодрых - кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИФХП БГУ.

Сергей Викторович Кохонов - студент 5-го курса химического факультета.

УДК 17.023.415.3+ 778.33

В.А. ЖУРАВКОВ, О.В. СЕРГЕЕВА, С.К. РАХМАНОВ

ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИВУАЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ БРОМИДА КАЛИЯ В СОСТАВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОЯВЛЯЮЩИХ РАСТВОРОВ РЕНТГЕНОМЕДИЦИНСКИХ ФОТОПЛЕНОК, СКЛОННЫХ К ПОВЫШЕННОМУ ВУАЛИРОВАНИЮ

Inverse effect of potassium bromide on discrimination of development and fogging centers of medical X-ray films in the process of modified chemical development is shown; its possible reasons and method to decrease it are discussed.

Ранее установлено [1-4], что модифицирование проявляющего раствора, в состав которого входят гидрохинон и метилфенидон (проявляющие вещества), сульфит натрия (сохраняющее вещество) и карбонат калия (ускоряющее вещество), комплексом активирующих добавок на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ), аминов (моноэтаноламин, метиламин, триэтаноламин) и карбамида приводит к значительному (в 5-8 раз) увеличению фотографической чувствительности рентгеновских фотопленок по сравнению с обработкой тех же фотоматериалов в стандартных проявляющих растворах. Это достигается за счет вовлечения в процесс формирования видимого изображения малоатомных центров скрытого изображения. При этом для обеспечения при проявлении необходимого уровня дискриминации экспонированных и неэкспонированных участков фотографического слоя (подавления фотографической вуали) в состав проявляющего раствора вводится комплекс антивуалирующих добавок органической и неорганической природы (бензотриазол, бромид калия) [5]. Интегральное действие активирующих и антивуалирующих добавок сводится к существенному подавлению активности центров вуали при сохранении достаточно высокого уровня активности центров изображения [4, 5]. В случае рентгеномедицинских фотоматериалов этим обеспечивается возможность уменьшения экспозиционной дозы, т. е. снижение лучевой нагрузки на пациентов. Именно поэтому в отечественной практике рентгеномедицинской диагностики модифицированные проявляющие растворы с успехом используются уже многие годы [1, 2].

В то же время накопившийся опыт применения модифицированных проявляющих растворов медицинскими рентгеновскими лабораториями свидетельствует о том, что при использовании рентгеномедицинских пленок с повышенным уровнем вуалирования (пленки с истекшим сроком годности и хранившиеся в неблагоприятных условиях - при повышенной температуре и влажности) не достигается подавления фотографической вуали. Увеличение содержания в модифицированном проявляющем растворе бромида калия, который считается наиболее распространенным антивуалирующим реагентом [6], также не дает ожидаемого результата.

Специфика рентгеномедицинских пленок состоит в достаточно большой толщине эмульсионного слоя, что свидетельствует о важной роли процессов диффузии в эмульсионный слой компонентов раствора при формировании фотографического изображения [7, 8]. С учетом практической значимости использования модифицированных химических проявителей при проведении медицинской рентгенодиагностики сказанное предопределяет целесообразность данного исследования, цель которого - определение роли бромида калия в рас-

смагриваемом процессе на таких специфических объектах, каковыми являются рентгеновские медицинские пленки.

Методика эксперимента

Исследование антивуалирующего действия бромида калия в составе модифицированного проявляющего раствора проводилось на наиболее широко применяемой в практике рентгенодиагностики медицинской рентгеновской пленке RETINA XBM (Германия). Использовались два типа образцов рентгенопленки: 1) с низкой ($D_0 \leq 0,1$) и 2) с повышенной ($D_0 \geq 0,2$) вуалирующей способностью. Модифицированный проявляющий раствор, состав которого приведен в [1], был взят как без бромида калия (вариант 1), так и с различным его количеством (вариант 2).

Экспонирование и фотографическая обработка проводились по методике, описанной в [2]. Скорость проявления как изображения, так и вуали согласно [9] определялась как отношение величины изменения оптической плотности к величине интервала времени, за которое происходило указанное изменение. Избирательность проявления вычислялась по формуле Шеберстова [10]:

$$U = K(t_{0,3}/t_{1,5})$$

где U - избирательность проявления; $t_{0,3}$ - время, необходимое для достижения величины плотности вуали 0,3; $t_{1,5}$ - время, необходимое для достижения величины плотности изображения 1,5; K - коэффициент пропорциональности, который принимается КН 00.

Экспериментальная часть

При обработке образцов № 1 (рентгенопленки с низкой вуалирующей способностью) в варианте № 1 (рис. 1 а, кривая 1) скорость вуалеобразования незначительна при небольшом времени проявления (менее 6 мин), при увеличении времени проявления (свыше 10 мин) скорость вуалеобразования монотонно возрастает. Обработка образцов в варианте № 2 (см. рис. 1 а, кривые 2-4) показывает, что бромид калия значительно замедляет скорость вуалеобразования, так что при содержании бромида калия $C_{\text{квг}} \geq 0,2$ моль/л процесс вуалеобразования практически полностью тормозится. Таким образом, для образцов № 1 (рентгенопленка с низкой вуалирующей способностью) бромид калия выступает как эффективный ингибитор процесса вуалеобразования. Наблюдаемая картина хорошо согласуется с данными литературы [8, 10-12].

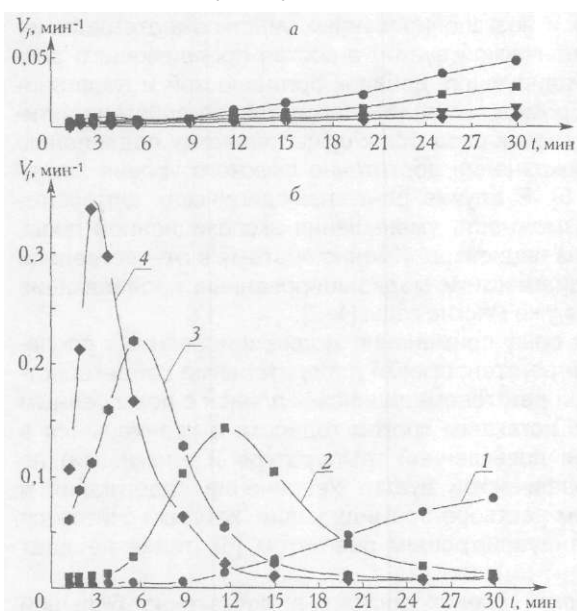


Рис. 1. Зависимость скорости проявления вуали (V_f) рентгеномедицинской пленки RETINA XBM от времени проявления при различных концентрациях бромида калия для образцов № 1 с низкой ($D_0 \leq 0,1$) вуалеобразующей способностью (а) и для образцов № 2 с повышенной ($D_0 \geq 0,2$) вуалеобразующей способностью (б). C , моль/л: 1 - 0; 2 - 0,017; 3 - 0,068; 4 - 0,2

При обработке образцов № 1 в варианте № 1 (рис. 2, кривые 1-4) скорость проявления изображения при небольшом времени обработки увеличивается, достигая максимума примерно при 4-6 мин проявления. При увеличении продолжительности обработки скорость проявления уменьшается. В варианте № 2 с увеличением концентрации бромида калия скорость проявления изображения несколько уменьшается. При больших концентрациях бромида калия ($C_{\text{квг}} \geq 0,2$ моль/л) на ранних стадиях проявления ($t_{\text{пр}} \leq 2$ мин) наблюдается индукционный период, когда скорость проявления изображения возрастает незначи-

тельно (см. рис. 2, кривая 4). Наблюдаемая картина хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными, в соответствии с которыми бромид калия наряду с высоким антиуалирующим действием обладает способностью тормозить процесс проявления изображения [8, 10-12].

При обработке образцов № 2 (рентгенопленка с повышенной вуалирующей способностью) в варианте № 1 (см. рис. 1 б, кривая 1) выявлена более высокая скорость вуалеобразования (по сравнению с образцами № 1). В целом, однако, качественного отличия от вышеописанного случая образцов с низкой вуалирующей способностью (см. рис. 1 а, кривые 1-4) не установлено. В случае обработки пленки в варианте № 2 даже небольшое количество бромида калия (менее 0,02 моль/л) заметно усложняет наблюдаемую картину (см. рис. 1 б, кривые 2-4). При небольшом времени проявления - менее 3 мин (см. рис. 1 б, кривая 2) отчетливо заметен индукционный период, когда скорость вуалеобразования ничтожно мала. С увеличением длительности проявления - более 3 мин (см. рис. 1 б, кривая 2) скорость вуалеобразования быстро возрастает, достигает максимума и также быстро уменьшается. Увеличение количества бромида калия в модифицированном проявляющем растворе (более 0,02 моль/л) приводит к тому, что длительность индукционного периода вуалеобразования уменьшается, максимальная скорость вуалеобразования возрастает (см. рис. 1 б, кривые 3-4). Таким образом, установлено: бромид калия не тормозит, а, наоборот, активирует процесс вуалеобразования, что отличается от данных литературы [8, 10-12].

При обработке образцов № 2 в варианте № 1 (см. рис. 2, кривые 6-8) скорость проявления изображения быстро возрастает, проходя через максимум при небольшом времени проявления (2,0-2,5 мин), затем быстро уменьшается до незначительной величины (6-7 мин проявления) и в дальнейшем практически не меняется. При обработке в варианте № 2 с увеличением концентрации бромида калия скорость проявления несколько возрастает, а индукционный период заметно сокращается во всем диапазоне исследовавшихся концентраций. Таким образом, в случае обработки в модифицированных проявляющих растворах рентгенопленки с повышенной вуалирующей способностью бромид калия не только активирует процесс вуалеобразования, но и в некоторой степени увеличивает скорость восстановления изображения. Наблюдаемая картина заметно отличается от описанных ранее [8, 10-12].

Учитывая, что избирательность проявления U определяется как отношение величины скорости проявления изображения к величине скорости проявления вуали, нетрудно установить различия зависимости избирательности проявления от концентрации бромида калия для разных образцов рентгенопленки (рис. 3, кривые 1, 2). Для образца с низкой вуалирующей способностью (см. рис. 3, кривая 1) с увеличением содержания бромида калия в модифицированном проявляющем растворе величина избирательности возрастает, достигая максимума при $C_{\text{квг}}=0,05$ моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации бромида калия избирательность монотонно уменьшается, что вполне закономерно, так как с ростом его концентрации более заметно уменьшается скорость проявления изображения (см. рис. 2, кривые 1-4), тогда как скорость проявления вуали, начиная с определенной концентрации бромида калия, уменьшается незначительно (см. рис. 1 а, кривые 3, 4). Для образцов с высокой вуалирующей способностью

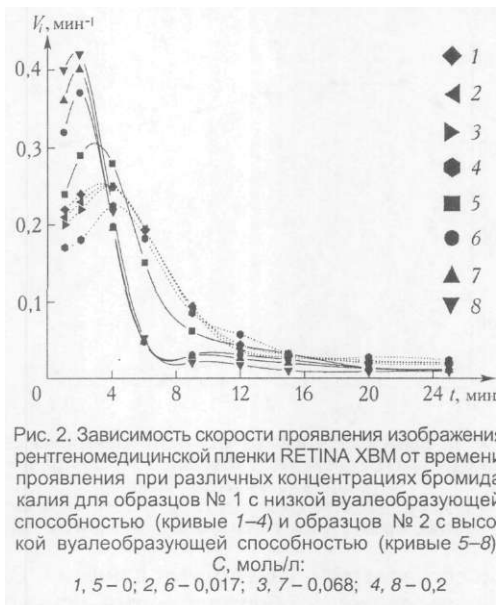


Рис. 2. Зависимость скорости проявления изображения: рентгеномедицинской пленки RETINA XBM от времени проявления при различных концентрациях бромида калия для образцов № 1 с низкой вуалеобразующей способностью (кривые 1-4) и образцов № 2 с высокой вуалеобразующей способностью (кривые 5-8) C , моль/л:
1, 5 - 0; 2, 6 - 0,017; 3, 7 - 0,068; 4, 8 - 0,2

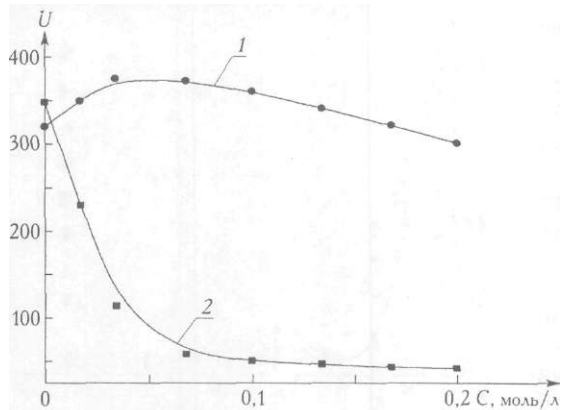


Рис. 3. Зависимость избирательности проявления рентгеномедицинской пленки RETINA XBM от концентрации бромид-ионов в проявителе:

1 – фотоматериал с низкой вуалеобразующей способностью, 2 – фотоматериал с повышенной вуалеобразующей способностью

шо согласуется с известными данными. В случае обработки в модифицированных проявителях образцов рентгенопленки с высокой вуалирующей способностью бромид калия не только не тормозит образование вуали, но, наоборот, выступает как эффективный активатор процесса вуалеобразования.

Результаты и их обсуждение

На первый взгляд наблюдаемая прямо пропорциональная зависимость увеличения оптической плотности вуали от концентрации бромид-ионов противоречит существующим данным [6, 12], в соответствии с которыми величина оптической плотности вуали находится в обратно пропорциональной зависимости от логарифма концентрации бромид-ионов. По-видимому, указанная в литературе закономерность справедлива, когда условия фотографического проявления не слишком отличаются от тех, которые принято считать стандартными [13]. В случае значительных отклонений от стандартных условий обработки можно ожидать изменения указанной зависимости. Так, в [14] отмечается, что при быстром проявлении ($t_{пр} < 1$ мин) и высокой щелочности проявляющего раствора ($pH > 12$) наблюдается кусочно-линейная зависимость величины оптической плотности вуали от логарифма концентрации бромид-ионов; этот феномен авторы объясняли преобладанием кинетических факторов в указанных условиях проявления.

Как уже отмечалось, рентгеновские фотоматериалы характеризуются достаточно большой толщиной эмульсионного слоя (6–8 мкм), а также высоким содержанием серебра ($S_{дд} > 4$ г/м²) [15]. Согласно [16] при толщине эмульсионного слоя свыше 5 мкм и высоком содержании серебра ($S_{ад} > 3$ г/м²) диффузионные факторы начинают заметно влиять на процесс химико-фотографической обработки галогенсеребряных фотоматериалов. Можно допустить, что присутствующие в проявляющем растворе бромид-ионы замедляют диффузию в эмульсионный слой сульфит-ионов (тормозящее действие бромид-ионов начинает сказываться при $S_{квг} > 0,01$ моль/л). Таким образом, с ростом концентрации бромид-ионов процесс проявления внутри эмульсионного слоя приближается по характеру к бессульфитному проявлению, когда отсутствует стадия образования сульфопроизводного при окислении гидрохинона. Химические реакции, протекающие в этих условиях [17], могут быть записаны следующим образом:



где Q^{\ominus} – дианион гидрохинона, Q – хинон, Q^{\ominus} – *п*-бензосемихинон.

Образующийся в ходе реакции *п*-бензосемихинон не только обладает более отрицательным редокс-потенциалом, чем гидрохинон, но и способен к неизбирательному восстановлению галогенида серебра [16], что приводит к повышенному вуалеобразованию. Существенное значение имеет и тот факт, что модифицированные проявляющие растворы обладают повышенным значением pH

(см. рис. 3, кривая 2) увеличение содержания бромид-ионов в модифицированном проявляющем растворе приводит к резкому падению величины избирательности, которая уже при $S_{квг} = 0,05$ моль/л имеет нежелательно низкое значение.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют, что в случае обработки в модифицированных проявителях образцов рентгенопленки с низкой вуалирующей способностью бромид калия выступает как эффективный ингибитор вуалеобразования, что хорошо

($pH \geq 11,5$) [2], при котором, как известно [16], замедляется диффузия в эмульсионный слой бромид-ионов. Можно предположить, что в условиях обработки рентгеновских фотоматериалов в модифицированных проявляющих растворах в присутствии бромида калия внутри эмульсионного слоя происходит образование л-бензосемихинона, который способен к неизбирательному восстановлению галогенида серебра, при этом диффузия в эмульсионный слой бромид-ионов замедляется, что выражается в увеличении оптической плотности вуали (см. рис. 1 б, кривые 1-4) и снижении избирательности проявления (см. рис. 3, кривая 2). Особенно это заметно в случае рентгеновских фотоматериалов с повышенной концентрацией центров вуалеобразования.

Таким образом, из полученных нами данных следует, что при обработке в модифицированных проявляющих растворах рентгеномедицинских фотоматериалов, склонных к повышенному вуалеобразованию ($D_0 > 0,2$), вводимый в проявитель бромид калия не только не выполняет функцию ингибитора процесса вуалеобразования, но, наоборот, выступает эффективным активатором указанного процесса. Исходя из особенностей строения рентгеномедицинских фотоматериалов (высокая концентрация галогенида серебра в эмульсионном слое, повышенная толщина эмульсионного слоя), можно предположить, что вероятной причиной обнаруженного необычного явления может служить возрастание роли диффузионных факторов в процессе формирования фотографического изображения на таких материалах. Ввиду того, что в изучении процесса фотографического проявления рентгеномедицинских материалов в модифицированных проявляющих растворах стадия диффузии исследовалась недостаточно широко, необходимы дополнительные исследования.

1. Беленков В.В., Рахманов С.К., Корзун Г.М. и др. Химический проявитель для обработки радиографических медицинских пленок // Пат. 2418 А РБ, МКИ G 03 C 5/30; заявл. 24.08.94; опубл. 16.09.96. 8 с.

2. Коктыш Д.С., Беленков В.В., Рахманов С.К., Мамедов А.А. // Весці АН РБ. Сер. хім. навук. 1995. № 2. С. 94.

3. Коктыш Д.С., Рогач А.Л., Беленков В.В. и др. // Весці АН РБ. Сер. хім. навук. 1995. № 4. С. 64.

4. Рахманов С.К., Сташонок В.Д. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1991. Т. 38. № 4. С. 282.

5. Коктыш Д.С., Беленков В.В., Рахманов С.К. и др. // Весці АН РБ. Сер. хім. навук. 1996. № 3. С. 108.

6. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. П., 1980.

7. Редько А.В. Специальные процессы обработки кинофотоматериалов. М., 1987.

8. Корзун Г.М., Рахманов С.К., Коктыш Д.С. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 3. С. 48.

9. Чибисов К.В. // Фотографическое проявление. М., 1989.

10. Шеберстов В.И. // Тр. Всесоюз. науч.-исслед. кинофотоинститута. 1961. Вып. 42. С. 66.

11. Шеберстов В.И. Химия проявителей и проявления. М., 1941.

12. Nietz A. N. The Theory of Development. Eastman Kodak. Rochester, 1922.

13. Зернов В.А. Фотографическая сенситометрия. М., 1980.

14. Вейденбах В.А., Левина П.И. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1977. Т. 22. № 5. С. 328.

15. Михайлов А.М. Средства и методы современной рентгенографии. Мн., 2000.

16. Red'ko A.V., Mitrofanov V.V. // J. Signalaufz-Mater. 1981. Bd. 9. H. 4. S. 255.

17. Миз К., Джеймс Т.Х. // Теория фотографического процесса. Л., 1973.

Поступила в редакцию 13.12.04.

Виктор Анатольевич Журавков - младший научный сотрудник лаборатории химии ультрадисперсных и наноструктурированных микрочастиц НИИФХП БГУ.

Ольга Валерьевна Сергеева - кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии.

Сергей Кимович Рахманов - доктор химических наук, первый проректор, заведующий кафедрой неорганической химии.