

При образовании аксиальных аддуктов энергия состояния A_1 повышается и тем существеннее, чем больше донорная сила лиганда [3]. При соединении второй молекулы лиганда еще больше повышает энергию состояния A_1 , поэтому для биаддуктов $CoЭП$ с Py или Prp g_{\perp} меньше, чем в случае моноаддуктов.

Меньшее значение константы СТС от азота аксиального лиганда для биаддуктов по сравнению с моноаддуктами (см. данные таблицы для Py и Prp) легко объяснить с привлечением рентгеноструктурных данных по длинам связи $Co-N$ в случае аддуктов кобальтпорфиринов с азотистыми гетероциклами. Согласно результатам исследований [11—13], длины этих связей для моно- и биаддуктов 0,2157 и 0,2436 нм соответственно. Удлинение связи $Co-N$ при переходе к билигандному аддукту ухудшает условия для перекрывания d_{z^2} орбитали кобальта с орбиталью неподеленной пары электронов азота Py или Prp и приводит к наблюдаемому в эксперименте уменьшению константы СТС от азота.

Согласно теории [1], g_{\parallel} для комплексов кобальта рассматриваемого типа должно быть равно двум. Отклонения от этой величины для изученных спектров ЭПР (см. таблицу) обусловлены, по-видимому, небольшой примесью $d_{x^2-y^2}$ орбитали к орбитали неспаренного электрона d_{z^2} [14]. Это предположение подтверждается большим значением g_{\parallel} для спектров биаддуктов по сравнению с моноаддуктами, поскольку при повышении энергии d_{z^2} орбитали величина примеси $d_{x^2-y^2}$ орбитали (из-за уменьшения разности энергий состояний A_1 и B_1) увеличивается.

Явная зависимость сверхтонких констант A_{\parallel}^{Co} , A_{\perp}^{Co} от донорных свойств лиганда не просматривается. По-видимому, это связано с зависимостью сверхтонких взаимодействий в аддуктах как от σ -, так и от π -донорно-акцепторных свойств лигандов.

Список литературы

1. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М., 1970. С. 117.
2. Wayland B. B., Abd-Elmageed // Journ. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 15. P. 4809.
3. Walker F. Ibid. 1970. V. 92. № 14. P. 4235.
4. Wayland B. B., Minkiewicz J. V. Ibid. 1974. V. 96. № 9. P. 2795.
5. Wayland B. B., Monajev D. // Journ. Chem. Soc. (D). 1972. № 9. P. 776.
6. Hush N. S., Woosley I. S. Ibid. 1974. № 1. P. 24.
7. Mac-Graff A., Storm C. B., Koski W. S. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 7. P. 1470.
8. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964.
9. Болтон Дж., Вертц Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.
10. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, 1968.
11. Sheidt R. W. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 96. № 1. P. 84.
12. Sheidt R. W. Ibid. 1973. V. 96. № 1. P. 90.
13. Dwyer P. N., Madura P., Sheidt R., W. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 97. № 15. P. 4815.
14. Nowlin T., Subramanian S., Cohn K. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 12. P. 2907.

УДК 771.531.37:778.33-741

Г. М. КОРЗУН, В. В. БЕЛЕНКОВ, С. К. РАХМАНОВ,
Р. С. БИКТИМИРОВ, Л. П. РОГАЧ, Ю. Д. СИДОРОВ

ВОЗМОЖНОСТИ УМЕНЬШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА В ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ РАДИОГРАФИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ЗА СЧЕТ УСИЛЕНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ ПО МЕТОДУ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА

Радиографические пленки технического и медицинского назначения — наиболее серебромкие галогенсеребряные регистрирующие материалы. Постоянно растущий объем выпуска этих пленок в условиях дефицитного

сти и высокой стоимости их основного компонента — галогенида серебра — определяет актуальность задачи создания малосеребряных аналогов таких пленок. В этой связи большой интерес представляет процесс усиливающей обработки серебряного изображения на галогенсеребряных материалах по методу диспергирования серебра (МДС) [1—6], который в отличие от указанных методов усиления изображения [7, 8] основан на повышении КС составляющего изображение серебра за счет увеличения степени дисперсности его частиц [3]. МДС, разработанный сравнительно недавно, благодаря технологичности, универсальности и высокой эффективности применим для усиления серебряного радиографического изображения на полносеребряных радиографических пленках технического и медицинского назначения [5, 6, 9]. В случае использования МДС оптическая плотность серебряного радиографического изображения может быть увеличена до десяти и более раз. Существенно также, что применение МДС в условиях умеренного (до пяти раз) повышения оптической плотности изображения не приводит к уменьшению информативности радиографических снимков [6, 9].

Принципиальная возможность применения малосеребряных радиографических пленок в варианте с усиливающей обработкой по МДС для контроля сварных соединений показана на примере пленки РТ-12 с уменьшенным в два раза содержанием серебра [6]. Цель данной работы заключается в поиске путей более радикального уменьшения содержания серебра в радиографических пленках технического и медицинского назначения с применением МДС при условии сохранения их основных сенситометрических характеристик.

Объектами исследования служили полносеребряные пленки РТ-12, РТ-14, РМ-В и их малосеребряные аналоги. Полив эмульсии осуществлялся на лавсановую или триацетатную основу на машине кюветного типа. При изготовлении малосеребряных пленок эмульсия разбавлялась раствором инертной желатины. Содержание серебра в пленках следующее ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2}$): РТ-12—24 (полносеребряная пленка); 12,3; 8,1; 6,3 (малосеребряные пленки); РТ-14—21 (полносеребряная пленка); 11,5; 7,3; 4,9 (малосеребряные пленки); РМ-В—8,5—9,2 (полносеребряная пленка); 5,4; 3,1; 2,7; 1,9 (малосеребряные пленки).

Образцы пленок экспонировались на рентгеносенситометре МНИРРИ таким образом, что максимальная доза облучения пленок составляла: РМ-В (с люминесцентным экраном) — $0,13 \cdot 10^{-4}$ Кл $^{-1}$ ·кг; РТ-12 — $2,06 \cdot 10^{-4}$ Кл $^{-1}$ ·кг; РТ-14 — $6,13 \cdot 10^{-4}$ Кл $^{-1}$ ·кг.

Экспонированные пленки подвергались стандартной химико-фотографической обработке, включающей проявление (Рентген-2) и фиксирование (БКФ-2). Процедура усиливающей обработки изображения по МДС состояла из операций: 1) отбеливания в растворе с феррицианидом калия и хлоридом натрия и 2) восстановления в растворе соли олова (II), содержащем сульфит натрия (усилитель 1) или роданид калия (усилитель 2).

Обработка полученных сенситограмм была традиционной [5] и включала измерение оптической плотности изображения на денситометре ДП-1, построение характеристических кривых и определение из них основных сенситометрических характеристик (СХ) пленок: чувствительности к действию излучения $S_{0,85+D_0}$ (Кл $^{-1}$ ·кг), оптической плотности вуали D_0 и коэффициента контрастности γ .

Как и следовало ожидать, по мере уменьшения содержания в пленках серебра их СХ в условиях обычной химико-фотографической обработки закономерно ухудшаются (табл. 1—3). Наблюдаемое падение (наиболее резкое в случае пленок типа РТ-12) чувствительности пленок и контраста изображения исключает возможность практического применения рассматриваемых малосеребряных радиографических пленок в варианте с традиционной обработкой.

Проведение усиливающей обработки по МДС радикально меняет картину и обеспечивает достижение более высокой чувствительности

Таблица 1

Основные сенситометрические характеристики пленок РТ-12
с обычным и уменьшенным содержанием серебра
в условиях традиционной химико-фотографической обработки
и усиливающей обработки по МДС

Содержание серебра, г·м ⁻²	Тип усилителя	D_0	$S_{0,85+D_0} \cdot 10^4$, Кл ⁻¹ ·кг	γ
24,0	Традиционная обработка	0,11	5,8	4,0
	1	0,06	25,6	6,0
	2	0,26	38,8	4,0
12,3	Традиционная обработка	0,08	3,3	3,2
	1	0,03	14,0	6,0
	2	0,12	24,8	4,0
8,1	Традиционная обработка	0,06	1,4	3,2
	1	0,01	10,9	5,8
	2	0,06	12,4	4,1
6,3	Традиционная обработка	0,02	1,0	1,6
	1	0,01	4,7	5,4
	2	0,02	7,0	4,0

Таблица 2

Основные сенситометрические характеристики пленок РТ-14
с обычным и уменьшенным содержанием серебра
в условиях традиционной химико-фотографической обработки
и усиливающей обработки по МДС

Содержание серебра, г·м ⁻²	Тип усилителя	D_0	$S_{0,85+D_0} \cdot 10^4$, Кл ⁻¹ ·кг	γ
21	Традиционная обработка	0,08	1,0	4,4
	1	0,08	3,7	6,8
	2	0,20	5,0	4,0
11,5	Традиционная обработка	0,07	0,9	4,0
	1	0,06	2,3	6,6
	2	0,10	4,3	4,4
7,3	Традиционная обработка	0,05	0,5	3,6
	1	0,01	1,4	6,4
	2	0,06	2,3	4,4
4,9	Традиционная обработка	0,04	0,3	3,0
	1	0,00	1,2	6,2
	2	0,00	1,6	4,4

малосеребряных пленок по сравнению с их полносеребряными аналогами, обрабатывавшимися традиционно (см. табл. 1—3). Такая ситуация может сохраняться даже в том случае, когда содержание серебра в пленках снижено четырехкратно.

Весьма существенно, что в случае радиографических пленок технического и медицинского назначения усиление по МДС либо сохраняет постоянным контраст изображения, либо приводит к некоторому его уве-

Таблица 3

Основные сенситометрические характеристики пленок РМ-В
с обычным и пониженным содержанием серебра
в условиях традиционной химико-фотографической обработки
и усиливающей обработки по МДС *

Содержание серебра, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2}$	Тип усилителя	D_0	$S_{0,85+D_0} \cdot 10^4$, $\text{Кл}^{-1} \cdot \text{кг}$	γ
8,0	Традиционная обработка	0,03	330	3,6
	1	0,03	430	7,3
	2	0,03	600	6,4
5,4	Традиционная обработка	0,02	315	2,7
	1	0,02	390	7,2
	2	0,03	580	6,2
3,1	Традиционная обработка	0,02	205	1,3
	1	0,02	410	5,5
	2	0,02	465	6,1
2,7	Традиционная обработка	0,02	195	1,2
	1	0,02	360	5,4
	2	0,02	430	5,5
1,9	Традиционная обработка	0,02	125	0,8
	1	0,02	330	5,8
	2	0,03	390	4,5

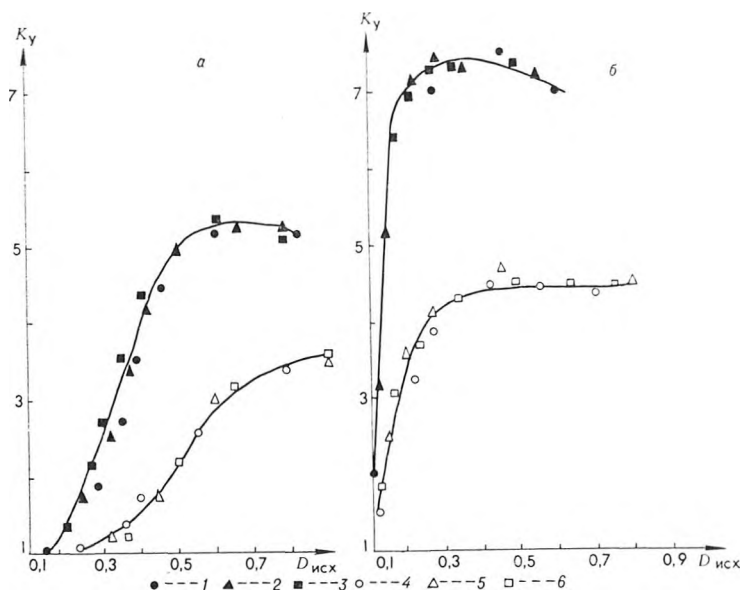
* Составы обрабатывающих растворов выбраны таким образом, чтобы исключить радикальное повышение коэффициента контрастности.

личению (см. табл. 1—3). Таким образом, процесс усиления позволяет радикально уменьшить содержание серебра в пленках без ухудшения их основных СХ.

Представленные в табл. 1—3 данные свидетельствуют о том, что СХ радиографических пленок с обычным и пониженным содержанием серебра существенно зависят от состава усиливающего раствора. Зависимость достигаемого сенситометрического эффекта от условий проведения усиливающей обработки по МДС в случае серебряного радиографического изображения подробно рассмотрена в работе [5]. Следует лишь отметить, что это влияние обусловлено составом обрабатывающих растворов, степенью усиления, характеризуемой коэффициентом усиления $K_y = D_y / D_{исх}$ (D_y и $D_{исх}$ — оптическая плотность усиленного и исходного изображения соответственно), которая достигается для изображения с различной $D_{исх}$.

Наши исследования однозначно свидетельствуют о том, что влияние содержания серебра в пленках РТ-12 и РТ-14 на степень усиления практически отсутствует и величина K_y определяется в основном типом радиографической пленки (см. рисунок).

Можно сделать заключение о том, что использование МДС для усиления изображения на радиографических пленках технического (РТ-12 и РТ-14) и медицинского (РМ-В) назначения позволяет снизить в них содержание серебра не менее чем в четыре раза при полном сохранении основных сенситометрических характеристик или при некотором повышении коэффициента контрастности. Последнее обусловлено ростом коэффициента усиления с увеличением оптической плотности исходного изображения и представляет интерес для обеспечения возможности луч-



Зависимость $K_y = f(D_{исх})$ для пленки РТ-12 с наносом серебра $24 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ (1); $12,3 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ (2); $6,3 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ (3) и пленки РТ-14 $21 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ (4); $11,5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ (5); $4,9 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ (6) при использовании усиливающего раствора № 1 (а) и № 2 (б)

шей дешифровки радиографических и медицинских снимков [6, 9]. Следует отметить также, что применение МДС в случае полносеребряных радиографических пленок обеспечивает возможность резкого повышения их чувствительности, т. е. получения изображения с требуемой оптической плотностью при уменьшенной в несколько раз дозе облучения. Это представляет большой интерес и в медицинской рентгенодиагностике (уменьшение лучевой нагрузки на пациента), и для целей дефектоскопического контроля (повышение производительности труда).

Список литературы

1. Капариха А. В. Конференц. по фотографическим процессам на основе галогенидов серебра: Черноголовка. 27—29 июня 1983 // Тез. докл. М., 1983. С. 290.
2. Кондратьев В. А. Там же.
3. Браницкий Г. А., Капариха А. В., Лалшина В. В. и др. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 6. С. 37.
4. Кондратьев В. А., Витт А. А., Антонова Л. Л. и др. // Полиграфия. 1984. № 6. С. 26.
5. Браницкий Г. А., Корзун Г. М., Рахманов С. К. и др. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 1. С. 102.
6. Биктимиров Р. С., Капустин В. И., Корзун Г. М. и др. // Дефектоскопия. 1987. № 8. С. 11.
7. Volse C., Grubba H. // Z. wiss. Photogr. 1968. В. 62. № 5—8. S. 124.
8. Патент США 4238563, 1981.
9. Беленков В. В., Маркварде М. М., Кушнеров А. А. и др. // Здравоохранение Белоруссии. 1987. № 3. С. 27.