

EDYTA KUSIAK^{1),*)}, MARIAN ZABORSKI¹⁾, MARIA ANNA STANISZEWSKA²⁾,
HENRYK BEM³⁾, PIOTR SZAJERSKI³⁾, WŁODZIMIERZ BARYŃ¹⁾

Osłony elastomerowe redukujące dawki promieniowania X w technikach tomografii komputerowej^{**)}

Streszczenie — Opracowano bezołowiowe osłony redukujące dawki promieniowania w diagnostyce technikami tomografii komputerowej. Podstawę stanowiła matryca z kauczuku naturalnego napełnionego tlenkami: bizmutu, wolframu lub gadolinu. Ze względu na generowanie przez bizmut wtórnego promieniowania fluorescencyjnego rozszerzono pierwotne składy kompozytów. Stwierdzono, że otrzymane kompozyty kauczuku naturalnego zawierające kombinacje tlenków metali charakteryzowały się dużymi wartościami masowych współczynników pochłaniania, wpływały na redukcję natężenia promieniowania padającego o energii: $E_\gamma = 60$ keV o ok. 50 % a o energii $E_\gamma = 122$ keV o ok. 20 %. Jednocześnie prawie wszystkie próbki wulkanizatów wykazywały korzystne właściwości wytrzymałościowe.

Słowa kluczowe: kauczuk naturalny, tlenek bizmutu, tlenek wolframu, tlenek gadolinu, tlenek antymonu, promieniowanie X.

ELASTOMER SHIELDS REDUCING X-RADIATION DOSES IN COMPUTED TOMOGRAPHY TECHNIQUES

Summary — We have developed lead-free shields reducing the radiation doses in the diagnostic computed tomography techniques. They are based on natural rubber matrix with oxides of bismuth, tungsten and gadolinium as fillers. Due to the generation of secondary fluorescence radiation by bismuth, the study was extended to other compositions. The obtained natural rubber composites containing the combinations of metal oxides were characterized by high values of the mass absorption coefficient, which effected in the reduction in the intensity of incident radiation with an energy $E_\gamma = 60$ keV by about 50 % and for $E_\gamma = 122$ keV by about 20 %. It should be noted that virtually all vulcanizates showed good strength properties.

Keywords: natural rubber, bismuth oxide, tungsten oxide, gadolinium oxide, antimony oxide, X-rays.

WSTĘP

Metoda tomografii komputerowej (*Computer Tomography*, CT) jest ważną i klinicznie efektywną techniką obrazowania [1]. Promieniowanie wykorzystywane w technice CT stanowi ok. 10 % całego promieniowania jonizującego stosowanego w technikach obrazowych, ale dostarcza przeszło 50 % całkowitej dawki zbiorowej w diagnostyce obrazowej [2]. Dawki promieniowania X, jakie-

mu poddaje się pacjenta w trakcie wykonywania badań zależą od wielu czynników, np. od rodzaju tkanki. Typowa dawka promieniowania w przypadku badań jamy brzusznej lub miednicy u dorosłego pacjenta wynosi 6–10 mSv [3]. Zakres efektywnej dawki, wyrażającej stopień narażenia całego ciała na promieniowanie, nawet przy napromienianiu tylko wybranych partii ciała [4], dla CT głowy wynosi 0,77–1,21 mSv, dla klatki piersiowej 3,96–6,2 mSv natomiast dla jamy brzusznej 7,56–11,7 mSv [5]. Dawka efektywna stanowi sumę dawek równoważnych od napromienienia zewnętrznego i wewnętrznego we wszystkich tkankach i narządach z uwzględnieniem odpowiednich współczynników wagowych [4]. Współczynniki wagowe uwzględniają promieniowrażliwość poszczególnych tkanek związaną z wywoływaniem określonych skutków stochastycznych. Wysokie dawki promieniowania mogą, jak wiadomo, zwiększać ryzyko zachorowania na raka [6], stosowanie natomiast niższych dawek prowadzi do otrzymania obrazu z artefaktami; istotne zatem jest zachowanie równo-

¹⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

²⁾ Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Zakład Medycznych Technik Obrazowania, ul. Jaracza 63, 90-251 Łódź.

³⁾ Politechnika Łódzka, Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, ul. Wróblewskiego 15, 90-924 Łódź.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: edyta.kusiak@pl.lodz.pl

^{**)} Artykuł stanowi część wystąpienia wygłoszonego w ramach VII Kongresu Technologii Chemicznej TECHEM, 8–12 lipca 2012 r., Kraków.

wagi pomiędzy dążeniem do uzyskania jakościowo dobrych zdjęć tomograficznych a ochroną pacjenta. Jedną z metod umożliwiających znalezienie kompromisu jest wykorzystanie nowoczesnych rozwiązań konstrukcyjnych w tomografach komputerowych [7–10].

Do otrzymywania materiałów pochłaniających promieniowanie jonizujące, oprócz klasycznych związków ołowiu stosuje się, m.in. związki bizmutu [11, 12]. Najpowszechniejsze w użyciu są osłony z ołowiu o grubości ok. 0,7 mm, osłony o grubości większej niż 0,7 mm nie są zalecane, korzyści w zakresie redukcji dawki są bowiem niewielkie, a zwiększa się dyskomfort pacjenta [13]. Osłony zawierające związki bizmutu mogą być wykorzystywane do ochrony organów szczególnie wrażliwych, takich jak: oczy, tarczyca i gonady [14]. Osłony bizmutowe mogą jednak również ograniczać „ilość” promieniowania docierającego do detektora, co w konsekwencji może prowadzić do wzrostu szumów i artefaktów. Następuje wówczas rzeczywisty wzrost dawki promieniowania

Co KG, tlenek gadolinu 99,9 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH oraz tlenek antymonu 99 %, ACROS Ogranics. Ośrodkiem elastomerowym był kauczuk naturalny NR RSS gatunek I (kraj pochodzenia Malezja, dostawca firma Torimex-Chemicals Ltd. Sp. z o.o.). Do sieciowania użyto siarki S₈ prod. Z.P.S. Siarkopol, tlenku cynku ZnO, prod. Huta Będzin, 2-merkaptobenzotiazolu MBT, prod. Pneumax MBT.

Przygotowanie próbek do badań

Do 100 cz. mas. kauczuku naturalnego dodawano po 2 cz. mas. siarki i MBT, 5 cz. mas. ZnO, 1 cz. mas. kwasu stearynowego oraz po 50 cz. mas. napelniaczy. Składy mieszanek podano w tabeli 1.

Mieszanki gumowe sporządzano za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców $L = 400$ mm i $D = 200$ mm. Szybkość obrotowa przedniego walca wynosiła $V_p = 20$ obr./min, a współczynnik frykcji $f = 1,1$.

Tabela 1. Składy mieszanek elastomerowych

T a b l e 1. Compositions of elastomer mixtures

Składnik	Symbol próbki					
	NR/Bi	NR/W	NR/Gd	NR/Bi + W	NR/Bi + W + Gd	NR/Bi + W + Gd + Sb
RSS	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5
Siarka	2	2	2	2	2	2
MBT	2	2	2	2	2	2
Stearyna	1	1	1	1	1	1
Bi ₂ O ₃	50	—	—	50	50	50
WO ₃	—	50	—	50	50	50
Gd ₂ O ₃	—	—	50	—	50	50
Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	50

wpływający na wewnętrzne techniki jej modulacji w skanerach [15]. Przeprowadzone badania dotyczyły zastosowania kombinacji tlenku bizmutu, tlenku wolframu, tlenku gadolinu oraz tlenku antymonu jako zamienników związków ołowiu w obecnie używanych osłonach zabezpieczających przed promieniowaniem X w diagnostyce CT. W Polsce nie produkuje się tego rodzaju osłon. Dodatkową zaletą charakteryzującą zaproponowane kompozyty z kauczuku naturalnego napełnianego tlenkami metali ciężkich, była znacznie mniejsza ich toksyczność oraz wartości masowych współczynników pochłaniania porównywalne z wykazywanymi przez PbO.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Zastosowano następujące substancje absorbujące promieniowanie rentgenowskie: tlenek bizmutu techn., firmy Aktyn, tlenek wolframu 99,8 %, Alfa Aesar GmbH &

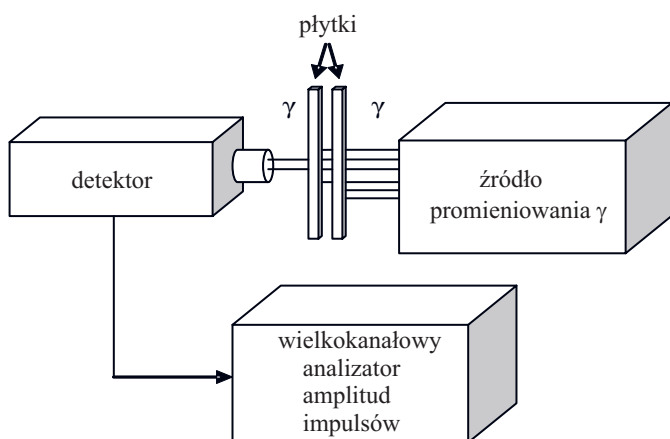
Proces wulkanizacji prowadzono w prasie hydraulicznej pod ciśnieniem ok. 15 MPa, w temp. 150 °C w ciągu 15 min. Otrzymano próbki wulkanizatów o wymiarach 8 × 12 cm i grubości 1 mm.

Metody badań

Absorpcję promieniowania X oceniano stosując spektrometr firmy Canberra. Detektorem promieniowania był licznik scyntylicyjny NaI(Ta) o średnicy 3 cali, podłączony do wielokanałowego analizatora amplitudy impulsów. Schemat zestawu do absorpcji promieniowania przedstawia rys. 1.

Zastosowano dwa rodzaje źródła promieniowania: ²⁴¹Am (60 keV) o aktywności 40 kBq oraz ⁵⁷Co (122 keV) wykazujący aktywność 115 kBq. Absorpcję oznaczano na podstawie pomiaru aktywności danego piksu w funkcji liczby próbek materiału pochłaniającego promieniowanie.

Redukcję dawki w kompozycie obliczano ze wzoru:



Rys. 1. Schemat zestawu pomiarowego absorpcji promieniowania γ

Fig. 1. Scheme of the measurement system of γ radiation absorption

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)d} \quad (1)$$

gdzie: I – natężenie promieniowania po przejściu przez kompozyt elastomerowy, I_0 – natężenie promieniowania padającego, μ/ρ – masowy współczynnik absorpcji promieniowania, d – grubość absorbera.

Wzrost dawki spowodowany wzbudzonym promieniowaniem X dodatków metalicznych oceniano na podstawie wzoru [14]:

$$I_{rMe} = \frac{k \cdot I_0 \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)d}\right)}{\frac{\mu}{\rho} d} \quad (2)$$

gdzie: I_{rMe} – wzrost natężenia wzbudzonego promieniowania X, k – krotkość osłabienia wiązki promieniowania.

Wyniki doświadczeń porównano z wartościami teoretycznymi.

Obliczanie masowego współczynnika osłabienia

Wartości μ/ρ odpowiadające atomom węgla i bizmutu (główne składowe w próbce) pochodzą z danych literaturowych. Dla wartości energii promieniowania padającego $E_\gamma = 60$ keV, $\mu/\rho_{Bi} = 5,16$ cm²/g, $\mu/\rho_C = 0,2$ cm²/g.

$$\frac{\mu}{\rho_{kompozyt}} = \text{zaw. mas. Bi} \cdot \frac{\mu}{\rho_{Bi}} + \text{zaw. mas. C} \cdot \frac{\mu}{\rho_C} \quad (3)$$

Na podstawie pomiarów absorpcyjnych określono równoważnik ołowiu (Pn_{eq} , mm), charakteryzujący grubość warstwy ołowiu osłabiającą promieniowanie rentgenowskie o danej energii w takim samym stopniu, jak dany materiał ochronny o określonej grubości. Równoważnik ołowiu obliczano z zależności:

$$Pn_{eq} = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{kompozyt} \cdot \rho_{kompozyt}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Pb} \cdot \rho_{Pb} \cdot 0,1} \quad (4)$$

gdzie: $(\mu/\rho)_{kompozyt}$ – masowy współczynnik pochłaniania w kompozycie, $\rho_{kompozyt}$ – gęstość powierzchniowa jednej płytki

kompozytu, $(\mu/\rho)_{Pb}$ – masowy współczynnik pochłaniania w ołowiu, ρ_{Pb} – gęstość ołowiu (11,3 g/cm³)

dla $E_\gamma = 60$ keV $(\mu/\rho)_{Pb} = 4,47$ cm²/g,

dla $E_\gamma = 122$ keV $(\mu/\rho)_{Pb} = 3,44$ cm²/g.

Z użytkowego punktu widzenia istotna, choć nie najważniejsza jest ocena właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów elastomerowych.

Wytrzymałość na rozciąganie określano zgodnie z PN-ISO 37:1998, stosując próbki wiasełkowe typu w-3. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick 1435, połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem. Prędkość rozciągania wynosiła 500 mm/min.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyznaczone doświadczalnie wartości masowych współczynników pochłaniania promieniowania X (μ/ρ) ($E_\gamma = 60$ keV lub $E_\gamma = 122$ keV) wytworzonych kompozytów zestawiono z wartościami μ/ρ opracowanymi teoretycznie dla promieniowania X (tabela 2).

T a b e l a 2. Teoretyczne i wyznaczone doświadczalnie wartości masowych współczynników pochłaniania promieniowania X ($E_\gamma = 60$ keV i $E_\gamma = 122$ keV) wytworzonych kompozytów elastomerowych z udziałem różnych rodzajów substancji absorbujących
T a b l e 2. Comparison of theoretical and experimental values of the mass absorption coefficients of X-rays ($E_\gamma = 60$ keV and $E_\gamma = 122$ keV) for the elastomer composites containing various types of absorbing substances

Symbol próbki	Masowy współczynnik absorpcji, cm ² /g			
	teoretyczny	doświadczalny	teoretyczny	doświadczalny
	$E_\gamma = 60$ keV		$E_\gamma = 122$ keV	
NR/Bi	1,4	1,2	1,0	0,7
NR/W	0,9	0,7	0,6	0,4
NR/Gd	3,2	2,1	0,9	0,7
NR/Bi + W	3,5	3,3	1,6	1,3
NR/Bi + W + Gd	3,6	3,5	1,7	1,3
NR/Bi + W + Gd + Sb	3,8	3,6	1,5	0,9

Większość z badanych kompozytów charakteryzuje się wartościami μ/ρ zbliżonymi do wyznaczonych teoretycznie, co oznacza, że skład kompozytów opracowano poprawnie. Elastomery zawierające Bi₂O₃, WO₃ lub Gd₂O₃ wykazują stosunkowo niewielkie masowe współczynniki pochłaniania, a obliczony na ich podstawie równoważnik ołowiu (tabela 3) wynosi 0,022–0,720 mm dla $E_\gamma = 60$ keV oraz 0,017–0,033 mm dla $E_\gamma = 122$ keV.

Kompozyt NR/Gd charakteryzuje się największą wartością Pn_{eq} , uwzględniając jednak aspekty ekonomiczne, jako „bazową” substancję czynną wybrano tlenek bizmutu.

T a b e l a 3. Wpływ dodatku do kauczuku naturalnego tlenku bizmutu, tlenku wolframu lub tlenku gadolinu na wartości równoważnika ołowiu, energia promieniowania $E_\gamma = 60$ keV (źródło ^{241}Am) lub $E_\gamma = 122$ keV (źródło ^{57}Co)

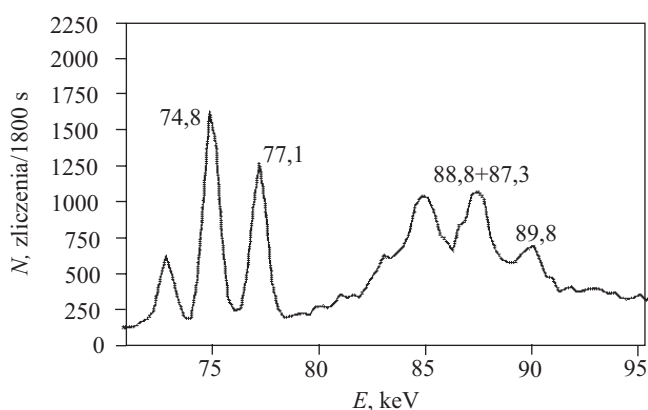
T a b l e 3. Effect of bismuth oxide, tungsten oxide and gadolinium oxide additives to natural rubber on the values of lead equivalent for energy $E_\gamma = 60$ keV (radiation source ^{241}Am) and $E_\gamma = 122$ keV (radiation source ^{57}Co)

Symbol próbki	Gęstość powierzchniowa, g/cm ²	Równoważnik ołowiu, mm	
		^{241}Am	^{57}Co
NR/Bi	0,149	0,035	0,025
NR/W	0,143	0,022	0,017
NR/Gd	0,176	0,072	0,033

Zastosowanie materiału osłonowego umożliwia obserwację dwóch zjawisk:

- pochłaniania wyjściowego promieniowania X,
- emisji wtórnego, wzbudzonego w kompozycie, promieniowania X.

Rysunek 2 przedstawia widmo emisyjne z kauczuku naturalnego napełnionego tlenkiem bizmutu. Po absorpcji części promieniowania X o energii 122 keV obserwuje się pojawienie pików odpowiadających wzbudzonemu charakterystycznemu promieniowaniu X bizmutu, o wartościach energii: $E_\gamma = 74,8$ keV, 77,1 keV, 88,8 keV, 87,3 keV i 89,8 keV.



Rys. 2. Widmo emisyjne promieniowania X z kompozytu kauczuku naturalnego zawierającego tlenek bizmutu, źródło wzbudzenia Co-57 ($E_\gamma = 122$ keV)

Fig. 2. X-ray emission spectrum of the natural rubber composite containing bismuth oxide, excitation source Co-57 ($E_\gamma = 122$ keV)

To wzbudzone w próbce promieniowanie X jest źródłem dodatkowej dawki dla napromienianego organu i częściowo niweluje efekt pochłaniania promieni X przez kompozyt elastomerowy.

W celu zminimalizowania natężenia wzbudzonego promieniowania, w składzie kompozytu elastomerowego uwzględniono dodatki metaliczne częściowo absor-

bujące ten rodzaj promieniowania. Z dotychczasowych badań wynika, że tlenek wolframu powoduje promieniowanie wtórne, ale o niższej energii. Zaobserwowano, że dodany tlenek gadolinu niweluje ten efekt, ale jednocześnie powstaje promieniowanie fluorescencyjne, wygaszane z kolei przez tlenek antymonu.

Wprowadzona do mieszanki elastomerowej kombinacja tlenków metali wpłynęła oczywiście na wzrost wartości μ/ρ (tabela 2). Przekłada się to na poprawę zdolności materiału do pochłaniania promieniowania X, czyli wzrost równoważnika ołowiu (tabela 4).

T a b e l a 4. Wpływ obecności domieszek metali w kompozycie kauczuku naturalnego na wartości równoważnika ołowiu, energia promieniowania $E_\gamma = 60$ keV (źródło ^{241}Am) lub $E_\gamma = 122$ keV (źródło ^{57}Co)

T a b l e 4. Effect of the presence of metal oxide additives in the natural rubber composite on the values of lead equivalent for energy $E_\gamma = 60$ keV (radiation source ^{241}Am) and $E_\gamma = 122$ keV (radiation source ^{57}Co)

Symbol próbki	Gęstość powierzchniowa, g/cm ²	Równoważnik ołowiu, mm	
		^{241}Am	^{57}Co
NR/Bi + W	0,193	0,126	0,064
NR/Bi + W + Gd	0,225	0,156	0,075
NR/Bi + W + Gd + Sb	0,223	0,163	0,051

Z pomiaru absorpcji wynika, że w przypadku wulkanizatu NR/Bi/W/Gd osłabienie promieniowania X, wyrażone stosunkiem natężenia padającego (I_0) do natężenia po „przejściu” przez próbkę (I), następuje o ok. 50 % ($E_\gamma = 60$ keV) dla energii o wartości $E_\gamma = 122$ keV o ok. 20 % (tabela 5).

T a b e l a 5. Osłabienie promieniowania X po przejściu przez osłonę z wytworzonego kompozytu elastomerowego napełnianego tlenkami metali

T a b l e 5. X-ray attenuation upon passing through the shield made from elastomer composite filled with metal oxides

Kompozyt	Osłabienie promieniowania o energii 60 keV	Osłabienie promieniowania o energii 122 keV
NR/Bi + W	0,57	0,80
NR/Bi + Gd	0,50	0,77
NR/Bi + W + Gd + Sb	0,49	0,84

Wpływ tlenków metali na właściwości mechaniczne wulkanizatów przy rozciąganiu zamieszczono w tabeli 6. Dodatek tlenków metali nie wpłynął w istotny sposób na wytrzymałość na rozciąganie, jej wartość pozostaje na poziomie 12–19 MPa, wydłużenie przy zerwaniu też nie ulega większym zmianom. Właściwości te w przypadku

T a b e l a 6. Wpływ dodatku tlenków metali na właściwości mechaniczne wulkanizatów z kauczuku naturalnego

T a b l e 6. Effect of metal oxide additives on the mechanical properties of natural rubber vulcanizates

Symbol próbki	Napężenie przy wydłużeniu 100 % MPa	Napężenie przy wydłużeniu 200 % MPa	Napężenie przy wydłużeniu 300 % MPa	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %
NR	0,7	1,2	1,9	21	708
NR/Bi	0,7	1,3	2,0	16	679
NR/W	0,8	1,3	2,0	12	530
NR/Gd	0,9	1,7	2,9	19	582
NR/Bi + W	1,2	2,0	3,4	17	548
NR/Bi + W + Gd	1,3	2,1	3,5	15	561
NR/Bi + W + Gd + Sb	1,7	2,8	4,6	15	497

kompozytów kauczuku naturalnego z udziałem tlenków metali są jednak gorsze niż właściwości nienapełnionego kauczuku NR.

WNIOSKI

Wulkanizat z kauczuku naturalnego zawierający tlenek gadolinu charakteryzował się największą wartością masowego współczynnika pochłaniania promieniowania X. Ze względu jednak na jego bardzo wysoką cenę, jako „podstawową” substancję aktywną wybrano tlenek bizmutu, o podobnej wartości współczynnika pochłaniania μ/ρ .

Badania absorpcji promieniowania jonizującego wykazały jednak, że bizmut jest emiterym promieniowania fluorescencyjnego. W celu redukcji tego zjawiska do mieszanki wprowadzono tlenek wolframu a następnie tlenek gadolinu oraz tlenek antymonu. Zastosowanie tego ostatniego nie wpłynęło w istotnym stopniu na zmniejszenie wartości równoważnika ołowiu.

Właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów kauczuku naturalnego z udziałem domieszek metali były gorsze niż czystego kauczuku, jednak nadal korzystne.

Stwierdzono, że optymalny skład kompozytu, przeznaczonego na osłony redukujące dawki promieniowania X podczas badań metodą tomografii komputerowej, uwzględnia udział tlenku bizmutu, tlenku wolframu i tlenku gadolinu.

Badania finansowane z projektu NR05-0087-10/2010.

LITERATURA

- Dougeni E., Faulkner K., Panayiotakis G.: *Eur. J. Radiol.* 2012, **81**, 665.
- Committee on the Effects of Atomic Radiation UNSCEAR 2008. Report to the General Assembly with Scientific Annexes. Sources and effects of ionizing radiation, [www.unscear.org/docs/reports/2008/09-86753 Report 2008 Annex A.pdf](http://www.unscear.org/docs/reports/2008/09-86753_Report_2008_Annex_A.pdf) [last accessed 27.07.11], *Eur. J. Radiol.* 2012, doi:10.1016/j.ejrad.2011.11.041.
- Tsapaki V., Rehani M., Saini S.: *Semin. Ultrasound. CT MRI* 2010, **31**, 29.
- Mitchell E. L., Furey P.: *J. Vasc. Surg.* 2011, **53**, 22.
- Huang Y. H., Wu T. H., Su C. T., Chen M. C. i inni.: *Radiat. Phys. Chem.* 2004, **71**, 985.
- Jafari M. E., Simmons L. D.: *J. Am. Coll. Radiol.* 2011, **8**, 588.
- Kalra M. K., Maher M. M., Toth T. L. i inni.: *Radiology* 2004, **230**, 619.
- Mahesh M.: „MDCT physics: the basics-technology, image quality and radiation dose”, Philadelphia, Pa, Lippincott Williams & Wilkins, 2009.
- McCullough C. H., Primak A. N., Braun N., Kofler J. i inni.: *Radiol. Clin. N. Am.* 2009, **47**, 27.
- Abul-Kasim K., Strömbeck A., Sahlstrand-Johnson P.: *Am. J. Otolaryng.* 2011, **32**, 47.
- Pat. PL* 210 496 (2009).
- Zgł. pat. pol.* P-396 978 (2011).
- Iball R. G., Brettle S. D.: *Radiography* 2011, **17**, 102.
- Raissaki M., Perisnakis K., Damilakis J. i inni.: *Pediatr. Radiol.* 2010, **40**, 1748.
- Rao P., Bekhit E., Ramanauskas F., Kumbla S.: *Eur. J. Radiol.* 2011, doi:10.1016/j.ejrad.2011.11.038.

Otrzymano 9 XI 2012 r.