

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 288 255 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) G 03 C 7/31

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) DD G 03 C / 333 216 5

(22) 02. 10. 89

(44) 21. 03. 91

---

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Puschkinplatz, O - 4440 Wolfen 1, DE

(72) Löwe, Holger, Dr. Dipl.-Chem.; Schmidt, Helge, Dipl.-Ing.; Otlewski, Helmut, Dipl.-Chem.; Knechtel, Arno, Dipl.-Ing.; Butenhoff, Gustav; Mittag, Karin; Kriebitzsch, Gerd, Dipl.-Ing.; Andrä, Karsten, Dipl.-Ing., DE

(73) VEB Filmfabrik Wolfen, O - 4440 Wolfen; Technische Hochschule Ilmenau, Sektion ET, O - 6327 Ilmenau, DE

---

(54) **Verfahren zum Ermitteln der Konzentrationswerte von Entwicklersubstanzen fotografischer Entwicklerbäder für die Regenerierung**

---

(55) Entwicklerbad, fotografisch; Entwicklersubstanz; Konzentrationsermittlung, elektrochemisch

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Ermitteln der Konzentrationswerte von Entwicklersubstanzen fotografischer Entwicklerbäder auf elektrochemischem Wege für die Regenerierung der Bäder. Erfindungsgemäß wird in einer Probe des Entwicklerbades mit einem an sich bekannten Elektrodensystem, bestehend aus Meß- und Gegenelektrode, die Meßelektrode mittels spannungsgeregelter Stromquelle, ausgehend von einem Potential von  $\pm 2000$  mV, mit einem in kathodischer/anodischer Richtung zeitlich veränderlichen Potential bis zum Erreichen des Grenzstromes der Wasserstoff-/Sauerstoffabscheidung belastet und der an der Meßelektrode resultierende Strom in Konzentrationswerte der entsprechenden Entwicklersubstanzen umgewandelt. Damit wird eine schnelle exakte Regenerierung möglich.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Ermitteln der Konzentrationswerte von Entwicklersubstanzen fotografischer Entwicklerbäder auf elektrochemischen Wege für die Regenerierung der Bäder, **gekennzeichnet dadurch**, daß man in einer thermostatierten und auf einen Soll-pH-Wert eingestellten Probe eines Entwicklerbades mit einem an sich bekannten Elektrodensystem, bestehend aus Meß- und Gegenelektrode, die Meßelektrode mittels spannungsgeregelter Stromquelle / ausgehend von einem Potential von  $\pm 2000$  mV, mit einem in kathodischer, anodischer Richtung zeitlich veränderlichen Potential bis zum Erreichen des Grenzstromes der Wasserstoff-/ Sauerstoffabscheidung belastet und den an der Meßelektrode resultierenden Strom in Konzentrationswerte der entsprechenden Entwicklersubstanzen umwandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man in Schwarzweißentwicklerproben die Meßelektrode, ausgehend von einem Potential von  $+2000$  mV, mit einem in kathodischer Richtung veränderlichen Potential mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 5 mV/s bis 100 mV/s bis zum Erreichen des Grenzstromes der Wasserstoffabscheidung belastet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Geschwindigkeit im Bereich von 30 mV/s bis 70 mV/s liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man in Farbentwicklerproben die Meßelektrode, ausgehend von einem Potential von  $-2000$  mV, mit einem in anodischer Richtung veränderliche Potential mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 100 mV/s bis 200 mV/s bis zum Erreichen des Grenzstromes der Sauerstoffabscheidung belastet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Geschwindigkeit im Bereich von 120 mV/s bis 150 mV/s liegt.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ermittlung des Gehaltes an Entwicklersubstanz in fotografischen Schwarzweiß- oder Farbentwicklerbädern für eine schnelle Regenerierung.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die Bestimmung der Entwicklersubstanzkonzentration in fotografischen Entwicklerbädern sind verschiedene Methoden praxiswirksam geworden. Häufig angewandt wird die Extraktion der Entwicklersubstanz mit einem geeigneten, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel und anschließender cerimetrischer Titration. Weiterhin bekannt sind fotometrische Verfahren, denen die Bildung gefärbter Verbindungen zwischen Entwicklersubstanz und Reagenz zugrunde liegen. Diese Verfahren sind hinsichtlich der Probenvorbereitung sehr arbeits- und zeitaufwendig. Es muß mit Lösungsmitteln gearbeitet werden. Die Analysenwerte weisen z. B. bei p-Phenylendiaminen eine große Streubreite auf. Eine Übersicht der Verfahren ist z. B. in Bild und Ton 28/1975) S. 155-157 zu finden.

Polarographische Methoden zur quantitativen Bestimmung von Entwicklersubstanzen und Entwicklerzusätzen sind von Garochovskij und Y naux prikl. Fotogr. 8 (1963) 2, S. 149-151, in Usp. naučFotogr. 13/1963) S. 132-136, in LTrudy NIKFI (1965) 52, S. 23-35, von Senikov in Z nauc prikl. Fotogr. 8 (1963) 2 S. 144-146 und von Vicek in Sbornik praci VUZORT 1 (1965) S. 201-203 und S. 205-206 und von Carterford im Phot.Sci.Eng. 21 (1977) 4, S. 215-220 beschrieben.

Diese Methoden erlauben zwar eine relativ schnelle Wertermittlung. Nachteilig erweist sich jedoch die Probenvorbereitung durch Verdünnung mit geeigneten Leitelektrolyten, welche eine direkte Messung im Entwicklerbad ausschließt. Außerdem ist die Verwendung von Quecksilber generell wegen der physiologischen Wirkung dieses Mediums nicht unbedenklich.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die schnelle exakte Regenerierung und damit entwickelte Fotomaterialien vor, hoher Qualität.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur schnellen exakten Ermittlung von Konzentrationswerten zu schaffen, das ohne aufwendige Probenvorbereitung der Entwicklerbäder möglich ist.

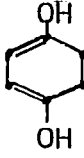
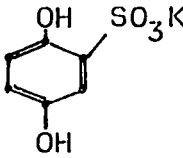
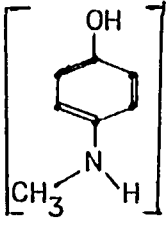
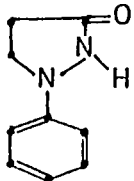
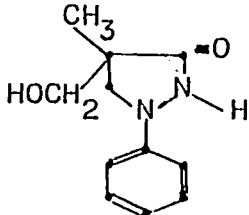
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man in einer thermostatierten und auf den Soll-pH-Wert eingestellten Probe eines Entwicklerbades mit einem an sich bekannten Elektrodensystem, bestehend aus Meß- und Gegenelektrode, die Meßelektrode mittels spannungsgeregelter Gleichstromquelle, ausgehend von einem Potential von  $\pm 2000$  mV, mit einem in kathodischer/anodischer Richtung zeitlich veränderlichen Potential bis zum Erreichen des Grenzstromes der Wasserstoff-/ Sauerstoffabscheidung belastet und den an der Meßelektrode resultierenden Strom in Konzentrationswerte der entsprechenden Entwicklersubstanzen umwandelt. Bei Schwarzweißentwicklerproben wird die Meßelektrode, ausgehend von einem Potential

von +2000mV, mit einem in kathodischer richtungsveränderlichen Potential mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 5mV/s bis 100mV/s bis zum Erreichen des Grenzstromes der Wasserstoffabscheidung belastet. Vorzugsweise liegt die Geschwindigkeit im Bereich von 30mV/s bis 70mV/s.

Bei Farbentwicklerproben wird die Meßelektrode, ausgehend von einem Potential von -2000mV/s mit einem in anodischer Richtung veränderlichen Potential mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 100mV/s bis 200mV/s bis zum Erreichen des Grenzstromes der Sauerstoffabscheidung belastet. Die Geschwindigkeit liegt vorzugsweise im Bereich von 120mV/s bis 150mV/s.

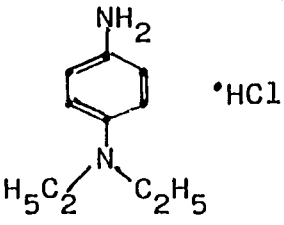
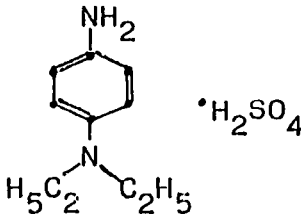
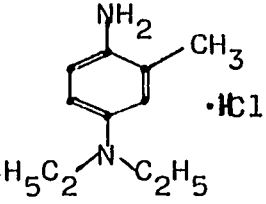
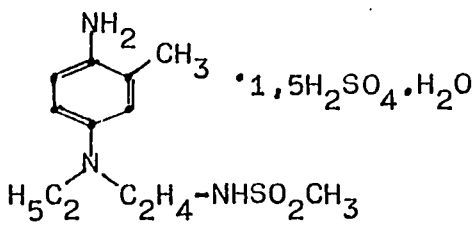
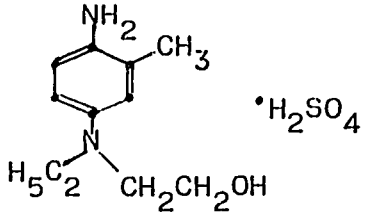
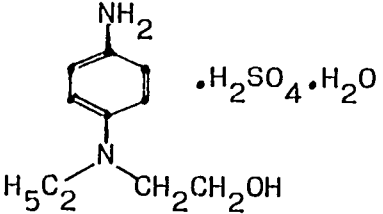
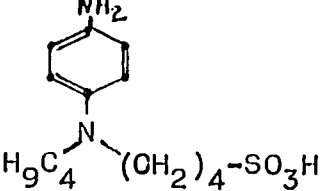
Schwarzweißentwicklungsbad enthalten gewöhnlich als Entwicklungssubstanzen Dihydroxybenzole, z.B. Hydrochinon, Aminophenole und Pyrazolidinone, die allein oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. Einige wichtige Verbindungen sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1**  
Schwarzweißentwicklersubstanzen

Nr.	Bezeichnung	Formel
1	Hydrochinon	
2	Hydrochinonmonosulfonsäure Kaliumsalz	
3	[4-(Methylamino)-phenolsulfat	 $\cdot H_2SO_4$ 2
4	1-Phenyl-3-pyrazolidin-3-on (Phenidon)	
5	4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidinon	

Die Farbentwicklungsbäder für die chromogene Entwicklung enthalten als Farbentwicklungssubstanzen - Phenylendiaminderivate. Die gebräuchlichsten Verbindungen sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt:

**Tabelle 2**  
Farbentwicklersubstanzen der p-Phenylendiaminreihe

Nr.	Bezeichnung	Formel
1a	N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -Diethyl-1,4-phenylen-diamin (Hydrochlorid)	
1b	N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -Diethyl-1,4-phenylendiamin (Sulfat)	
2	N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -Diethyl-2-methyl-1,4-phenylendiamin (Hydrochlorid)	
3	N <sup>4</sup> -Ethyl-N <sup>4</sup> -(2-methansulfonamidoethyl)-2-methyl-1,4-phenylen-diamin (Sesquisulfat, Monohydrat)	
4	N <sup>4</sup> -Ethyl-N <sup>4</sup> -(2-hydroxyethyl)-2-methyl-1,4-phenylendiamin(sulfat)	
5	N <sup>4</sup> -Ethyl-N <sup>4</sup> -(2-hydroxyethyl)-1,4-phenylendiamin (Sulfat, Monohydrat)	
6	N <sup>4</sup> -Butyl-N <sup>4</sup> -(4-sulfobutyl)-1,4-phenylendiamin	

Die Elektroden bestehen vorzugsweise aus den Edelmetallen Pt, Pd, Au, Ag, Ir oder deren Legierungen. Der Strom an der Meßelektrode, der aus der Oxidation der Entwicklersubstanz resultiert und die Konzentration an Entwicklersubstanz repräsentiert, wird einem schnell arbeitendem xy-Schreiber zugeführt, registriert und gegen eine Eichkurve ausgemessen.

Die Konzentrationen für die Erstellung der Eichkurven werden so gewählt, daß die mögliche Arbeitskonzentration im mittleren Bereich der jeweiligen Eichkurve liegt.

Besondere Vorteile bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise sind:

- Messung direkt in der Lösung
- keine irreversible Veränderung der Lösung
- Vermeidung des Einsatzes von Quecksilber
- die Elektrodenoberfläche reinigt sich von selbst
- schnelle Reaktion auf Konzentrationsschwankungen

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

Quantitative Bestimmung des Gehaltes an Entwicklersubstanz eines Erstentwicklers für die Verarbeitung von Colorumkehrfilmen.

Der Erstentwickler hat folgende Zusammensetzung pro Liter wäßriger Lösung

Ethylendiamintetraessigsäure-Di-Na-Salz	3 g
Kaliumsulfid	30 g
Natriumbromid	2,2 g
Natriumthiocyanat	1,0 g
Kaliumjodid	4,5 mg
Kaliumhydroxid	2,8 g
4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidinon	1,4 g
Kaliumkarbonat	14,0 g
Natriumhydrogenkarbonat	12,0 g
Kaliumhydrochinonmonosulfonat	22,0 g
pH auf $9,60 \pm 0,05$ einstellen	

Zur Anfertigung der Eichkurven für die beiden Schwarzweißentwicklersubstanzen werden Entwicklerlösungen mit einem Gehalt von zugleich 0 g 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidinon und 0 g Kaliumhydrochinonmonosulfonat bis 2,8 g 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidinon und 44 g Kaliumhydrochinonmonosulfonat pro Liter hergestellt, bei 27°C auf  $pH = 9,60 \pm 0,05$  eingeregelt und nach einer Stehzeit von 6 Stunden vermessen, indem sie nacheinander auf 27°C temperiert in eine Meßküvette gefüllt wurden, in die ein Elektrodensystem, bestehend aus einer Meß- und einer Gegenelektrode, eintaucht. Als Meßelektrode wird eine Platinelektrode mit einer Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  eingesetzt. Die Gegenelektrode besteht ebenfalls aus Platin und weist eine Fläche von  $10 \text{ cm}^2$  auf.

An die Meßelektrode wird ein Ausgangspotential von +2000 mV angelegt, in kathodischer Richtung bis zur Wasserstoffabscheidung verändert und der resultierende Strom an der Meßelektrode, der die jeweilige Konzentration der Entwicklersubstanzen im entsprechenden Potentialbereich repräsentiert, mit einem x-y-Schreiber aufgezeichnet. Das Potential mit dem die Meßelektrode belastet wird, wird mit einer Geschwindigkeit von 50 mV/s geändert. Die Bestimmungen werden dreifach wiederholt und aus den Mittelwerten die Eichkurven aufgezeichnet.

Nach dieser Methode wird eine Erstentwicklerprobe aus der laufenden Verarbeitung von Colorumkehrmaterialien, wobei die Werte nach 30 s zur Verfügung stehen, analysiert.

Eine durchgeführte Parallelanalyse nach Trennung der beiden Entwicklersubstanzen durch Ausschütteln des 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidinon mit Essigester und cerimetrischer Titration liefert die Ergebnisse nach 20 Minuten. Nach der Erfindung kann also unmittelbar Einfluß auf die Regenerierung genommen werden, während nach der herkömmlichen Methode bis zum Vorliegen der Analyseergebnisse die Entwicklungseinrichtung blind weitergefahren werden muß.

Zwischen beiden Verfahren zeigt sich sehr gute Übereinstimmung. Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt gegenüber der Standardmethodik eine Abweichung von +0,02 g für 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidinon und 0,15 g für Kaliumhydrochinonmonosulfonat.

##### Beispiel 2

Quantitative Bestimmung des Gehaltes an Farmentwicklersubstanz eines Farmentwicklers für die Verarbeitung von Colorumkehrfilmen. Der Farmentwickler hat folgende Zusammensetzung pro Liter wäßriger Lösung

Ethylendiamintetraessigsäure-Di-Na-Salz	3,0 g
1-Hydroxyethyliden-1,1-di-phosphonsäure	2,0 g
Phosphorsäure (85 %)	8,7 ml
Natriumbromid	0,65 g
Kaliumjodid	30,0 mg
Kaliumhydroxid	17,0 g
Natriumsulfid	4,5 g
Citrazinsäure (2,6-Dihydroxypyridin-4-carbonsäure)	1,25 g
N <sup>4</sup> -Ethyl-N <sup>4</sup> -(2-methan-sulfonamidoethyl)-2-methyl-1,4-phenylendiamin(Sesquisulfat, Monohydrat) [CD3]	11,0 g
1,8-Dihydroxy-3,6-dithiaoctan	1,0 g
pH auf $11,70 \pm 0,05$ einstellen	

Zur Anfertigung der Eichkurve für die Farbwirkstoffsubstanz CD3 werden Entwicklerlösungen mit einem Gehalt von 0 bis 22 g CD3 pro Liter hergestellt und analog nach der im Beispiel 1 geschilderten Verfahrensweise vermessen. Im Unterschied wird verfahrensmäßig an die Meßelektrode ein Ausgangspotential von  $-2000\text{ mV}$  angelegt und in anodischer Richtung bis zum Erreichen des Grenzstromes der Sauerstoffabscheidung verändert. Das Potential, mit dem die Meßelektrode belastet wird, wird mit  $135\text{ mV}$  pro Sekunde geändert. Nach dieser Methode wird eine Farbwirkstoffprobe aus der laufenden Verarbeitung von Colorumkehrmaterialien analysiert und innerhalb 1 min ein Gehalt von  $8,9\text{ g CD3/1}$  ermittelt. Die Differenz von  $1,1\text{ g}$  pro Liter Farbwirkstoff zum Sollwert wird unmittelbar dem Farbwirkstoffbad zugeführt.

### Beispiel 3

Absichtlich wird der Regenerator mit einer niedrigeren Konzentration an CD3, als festgelegt, zugeführt. Es wird ein Gehalt von  $8,9\text{ g CD3/1}$  nach einer Meßdauer von 60 s ermittelt.

Die Differenz zum Farbwirkstoff Sollwert wird also unmittelbar nach der Messung ausgeglichen. Nach der üblichen Methode erhält man die Werte erst nach ca. 1 Stunde. In dieser Zeit liegt der Farbwirkstoff außerhalb der Sollwertgrenze. Die sensitometrischen Eigenschaften der entwickelten Materialien sind irreversibel verändert.