原 著

過酸化水素を用いた定着液中の銀定量法

近畿大学ライフサイエンス研究所

山 本 義 憲

近畿大学医学部 (教養部)

浅 香 征 洋

近畿大学医学部附属病院中央放射線部

美 甘 美嘉子

安田火災海上保険株式会社大阪診療所

津 山 泰 子

西宮市立中央病院放射線部

田 辺 康 治・諏訪田 智 敬・森 本 治 男

(論文受理 1985年7月3日)

(最終論文受理 1986年2月21日)

(Code No. 322, 336)

Key words: Hydrogen peroxide, Silver compound, Silver sulfide Silver bromide, Fixer

DETERMINATION METHOD FOR SILVER IN AN USED FIXER
WITH HYDROGEN PEROXIDE

YOSHINORI YAMAMOTO

Institute of Life Science, Kinki University

YUKIHIRO ASAKA

Kinki University School of Medicine

MIKAKO MIKAMO

Department of Radiology, Kinki University Hospital

YASUKO TSUYAMA

The Yasuda Fire and Marine Insurance Co., Ltd. Osaka Clinic

KOJI TANABE, TOMOYUKI SUWADA and HARUO MORIMOTO

Department of Radiology, Nishinomiya Municipal Hospital

(Article received; Jul., 3, 1985)

Summary

We devised a new conventional determination method for silver in an used fixer using 30% hydrogen peroxide (H_2O_2). This method is very practical, because it is treatable in a short time and can detect silver to the order of 1 g/l.

When H_2O_2 is added to the fixer, the exothermic reaction occurs, and the mixture of Ag_2S and $AgBr$ precipitates immediately. This reaction is a competitive one and the product ratio of $Ag_2S/AgBr$ depends on the addition speed of H_2O_2 . When H_2O_2 is rapidly added to the fixer, and if both quantities are same, the weight ratio of Ag_2S to $AgBr$ becomes almost constant at 1:9, where the fixer contains silver of over 3.5 g/l. Therefore, the silver content of the fixer can be determined as follows:

- 1) Add 10 ml of H_2O_2 rapidly to 10 ml of the fixer.
- 2) Measure the weight of reaction products which are filtered off, washed with distilled water and dried.
- 3) Determine silver by assuming 60% of the silver compound by weight to be silver.

The weight difference of silver was within $\pm 5\%$ using this method from the authentic sample. The silver content of the fixer can be obtained roughly by the combined use of a silver compound mass and commercialized silver testing paper.

1. 緒 言

一般に現像液は濃度管理のもとに交換時期が決定されるが、通常定着液の活性度は検討されず、現像液と同時期に交換されている。X線フィルム用定着液の使用限界は、Clearing timeの2倍¹⁾、あるいは3.5 g/l (銀半定量試験紙)²⁾とされている。しかし、管理値が7 g/lの報告³⁾もあり一定してない。他方、フィルム乳剤の薄層化と省銀設計⁴⁾、あるいはX線写真のマイクロ化やデジタル化にともなう保存年数の変更など、定着数の管理値は経済性からも検討する必要がある。

定着液の活性度を検討するために、定着液中の銀量を知らねばならない。既知の銀定量法⁵⁾⁶⁾は、1)重量法、2)容量法 (Gay-Lussac法, Volhard法, Thioacetamide法), 3)吸光光度法などがある。しかし、いずれの方法も、設備、試薬、作業時間などに制約があり、診療施設では採用が難しく、また簡便な比色判定法 (銀半定量試験紙)は、秒単位で色調が変化し判定に難がある。今回実用上の検出値、1 g/l当たりの定量を目標に、過酸化水素(30%水溶液)、を用いた短時間でできる簡便法を試み、好結果を得たので報告する。

2. 実験器具・材料および方法

酸化剤を用い定着液の銀錯体 $S-S$ と $S-Ag$ 結合を切断し、かつ過剰に存在するチオ硫酸イオンを硫酸イオンに変化させれば、生じた銀化合物は再び錯塩を生成しないと考えられる。簡単に入手でき、しかも銀定量上妨害を与えない酸化剤として、過酸化水素 (30%水溶液: 以後 H_2O_2 と記す)を用いた。このとき、チオ硫酸銀錯体と過酸化水素の反応により生成する銀化合物は、硫化銀 (Ag_2O) と臭化銀 ($AgBr$) および酸化銀 (Ag_2O) が予想される。

2.1 試料作成と銀量測定 (Volhard 法)

試料としてX線フィルム (乳剤番号55729・富士RX) を定着液 (富士F) で処理した試料溶液を用意した。その方法は、ホールピペットで定着液50 mlを三角フラスコに採液し、これをマグネチックスターラで攪拌しながら、規定枚数 (1, 2, 3, ~20, 25, 30, 35, 40枚) のフィルム片10 mm×250 mm (6切っサイズの1/20) を、さらに細かく裁断して投入処理し、銀濃度が異なる試料溶液を作成した。

最初これらの試料溶液に存在する銀含有量を決定する。

ため以下の方法を用いた。ホールピペットで試料溶液10 mlをビーカーに採液し、蒸留水50 mlを加える。次に10%水酸化ナトリウム(NaOH)溶液10 mlと10%硫化ナトリウム(Na_2S)溶液10 mlを加え、 Ag_2S を沈澱させ、15間分放置後、水流ポンプを用い濾別する(東洋濾紙 No. 5C)。

次にVolhard法に従い、蒸留水150 mlをコニカルビーカーに採り、これに濾別した沈澱物(Ag_2S)を濾紙ごと入れ、13N- HNO_3 50 mlを加えドラフト内で加熱処理をする(約2時間)。冷却後、第2鉄指示薬4 mlを加え、0.1Nチオシアン酸カリウム規定溶液で滴定して、銀量(Ag/フィルム枚数)を求めた。さらに試薬用のAgBr(和光製薬:表示純度90%以上・測定値96.4%)を用い、AgBrの濃度が異なった試験液を作成し(6切っサイズ1枚当たりの銀量:365 mgとして換算)、使用した銀量(Ag/AgBr)と測定銀量(Ag)の関係を調べた。これらの相関をFig. 1に示す。

Fig. 1 Relationship between the silver content of AgBr used, amount of film consumed and the measured value (Ag)
Purity of AgBr is 96.4%

2.2 過酸化水素法による銀量測定

前述の銀含有量が判った試料溶液と H_2O_2 の反応を試みた。過酸化水素添加法(H_2O_2 法)は、2.1と同様に作成した各試料溶液50 mlから、10 mlずつ遠沈管(50 ml用)に採液して試料とした。(同一銀濃度の試料数4/1回の実験、実験回数10~12)。次に H_2O_2 (8°C)を10 mlを各々に加え、24時間放置して沈澱生成物:AgZ(以後

AgZとする)を得た。

しかし、室温で H_2O_2 添加をすると加える速度によってAgZに変化が生じる。したがって H_2O_2 の添加方法に、緩速添加、断続添加、急速添加の3方法を試みた。添加時の温度を一定にするために、試料を入れた遠沈管は恒温槽(水温 $26 \pm 1^\circ\text{C}$ 、室温 27°C)に浸した。緩速添加法(B-3)は、ビューレットを用い1 ml/minの速度で添加し、他の2法はホールピペット(10 ml用)を用い、急激な反応が起こらないよう観察しながら任意に添加する方法(断続添加法:B-2)、ピペットに強い圧をかけ一気に添加する方法(急速添加法:B-1)である。

それぞれの方法で過酸化水素を添加した後(24時間放置)、試料溶液は遠心器を用いて遠沈を行い上澄み液を除去した。次にAgZを蒸留水で水洗処理(3回)して乾燥させた。乾燥後(140°C ・2時間)AgZの重量をマイクロ天秤で測定して、処理したフィルム枚数とAgZの関係を求めた(Fig. 2)。

Fig. 2 Relationship between the silver compound weight (AgZ) and the amount of film consumed.

- A: Heat the sample
- B: Change the addition speed of H_2O_2 .
- A1: Heat the sample before adding H_2O_2
- A2: Heat the sample before and after adding H_2O_2
- B1: Rapid addition
- B2: Intermittent addition
- B3: Slow addition

過酸化水素を用いた定着液中の銀定量法 (山本・浅香・美甘・津山・田辺・諏訪田・森本)

2.3 加熱法

一般に銀濃度の高い定着液は、室温で放置すれば徐々に分解して Ag_2S が生成沈殿し、加熱すれば急速に分解が起こることが知られている。 H_2O_2 添加は急激な発熱反応であり熱による反応がどうかを調べるために、試料溶液10 ml を加熱する方法 (約80°C~100°C, 5 min~10 min) (A-1) と、試料溶液を加熱後、 H_2O_2 を添加し再加熱する方法 (約100°C, 3 min~5 min) (A-2) を試み、生成した AgZ を同様に処理して重量を求めた (Fig. 2)。

2.4 生成した銀化合物 (AgZ) の成分と組成

生成した AgZ の成分と組成を知るため、硝酸銀

(AgNO_3) と硫化水素 (H_2S)・臭化ナリウム (KBr)・水酸化ナトリウム (NaOH) をそれぞれ反応させ、予想される銀化合物、 $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgBr} \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ を合成し、 AgZ との化学反応性を比較検討した (Table 1)。

生成した銀化合物は、 Ag_2S と AgBr および Ag_2O の混合物と考えられるため、組成は次の方法で調べた。 AgBr は希硝酸 (HNO_3) に不溶で熱濃硝酸では $\text{AgBr} \cdot \text{AgNO}_3$ が生成することが知られている。つまり、混合物を希 HNO_3 で加熱処理をすれば、 Ag_2O と Ag_2S は溶解するので Volhard 法を用い混合物中の Ag_2S あるいは Ag_2O の含有量を調べることができる。

Table 1 Solubility tests.

100 mg of the sample and 5 mg of the reagent are placed in a test tube. (1.5 cm×15 cm)

(A) Shake the mixture for 15 min. and let stand for 24 hrs.

(B) After 24 hrs., heat the mixture under reflux for 10 min.

The colors of the sample, precipitate and solution are indicated by the symbols (), * and ●, respectively. “++”, “+” and “-” denote the degree of solubility.

“⊖” denotes no change after heating.

Color refers to the Munsel Book of Colors (Glossy) and The Coloring Book (Kawada Shobo Shinsha).

COMPOUND REACTANT		Ag_2S (Black)	Ag_2O (Cocoa Brown)	AgBr (Naples Yellow)	AgZ_1 (Olive)	AgZ_2 (Olive)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		+	++	++	* Black	* Black
KCN		+	++	++	* Black	● Yellow Orange * Black
6N - HNO_3	A	+	++	-	* Khaki	* Khaki
	B	* Olive	⊖	⊖	⊖	⊖
Conc - HNO_3	A	+	+	-	* Khaki	* Khaki
	B	++	++	+	⊖	⊖
6N - NH_4OH	A	+	++	+	* Brown Olive	-
	B	⊖	⊖	* Khaki	⊖	⊖
Conc - NH_4OH	A	+	++	+	* Black	* Black
	B	⊖	⊖	* Khaki	⊖	⊖
6N - H_2SO_4	A	+	* Olive Bistre	-	* Olive	* Black
	B	+	++ White Crystal	⊖	⊖	⊖
Conc - H_2SO_4	A	-	+	+	* Black	* Olive
	B	⊖	++	⊖	⊖	⊖
6N - HCl	A	+	* Lavender Gray	-	* Olive	● Green * Olive
	B	* Dark Gray	⊖	⊖	⊖	⊖
3N - NaOH	A	+	* Cocoa Brown	* Brown Olive	* Black	● Yellow Orange * Black
	B	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖

他方、硝酸処理で溶解しない生成物は、濾別後水洗乾燥し、1) Beilstein's Test, 2) 強熱酸化処理, 3) 感光性, 4) 二硫化炭素で洗浄後の重量変化をそれぞれ調べれば、予想された AgBr の生成を確認できる。

これらを確認するために、遠沈管の壁に付着した沈澱物を脱脂綿で拭き取り、生成した沈澱物の全量をコニカルビーカに移した。次に 3N-HNO₃ 100 ml を加え、脱脂綿を含めて、ほとんど水分がなくなるまで約2時間ドラフト内で加熱、さらに蒸留水150 ml を加え同様に加熱し、可能な限り二酸化窒素 (NO₂) ガスを除いた。冷却後、蒸留水100 ml と第2鉄塩指示薬を 4 ml 加え、0.1 N チオシアン酸カリウムで滴定、次式で計算し銀量を求めた。

(KSCN 滴定 ml) (KSCN ファクタ: 1.996※)

= 銀 (g/l)

$$\text{※} \frac{(N\text{-KSCN})(\text{当量} \cdot \text{Ag})(1000)}{(\text{試料 ml})(1000)} = 1.996$$

3. 結 果

フィルムを処理した定着液に、同量の過酸化水素を添加すると、発熱をともなう急激な反応が起こり、24時間放置後、強酸性の透明な上澄み液と黒色・濃茶色～褐色の AgZ に分離する。

各添加法とも再現性は良く、AgZ の重量はフィルム処理枚数の増加とともに比例し増加する (Fig. 2)。急速添加法 (B-1) は 3～4 枚/l 以上で直線性を示し、断続添加法 (B-2) は 10枚/l、緩速添加法 (B-3) は 20枚/l を境にそれぞれ傾きが変化する。加熱法は、加熱後 H₂O₂ を添加すると (A-2) 10枚/l 以上で直線性を示すが、加熱のみ (A-1) は、フィルムの処理枚数が少ない液では白色沈澱を生じ、枚数の増加にともない沈澱物は白色→灰色→黒色へと変化する。これは銀化合物と同時に硫黄化合物の生成を示し、定量が困難になるため除外した。

AgZ と合成した銀化合物との化学反応性は Table 1 に結果を示す。AgZ を硝酸処理をすると、溶解しない黄色の残渣が生じる。この一部を採り前述の試験を行った。1) Beilstein's Test では、ハロゲンの存在を示す緑青色を呈し、2) 光を当てると、徐々に表面が黒化し感光性を示す。また、3) 二硫化炭素で洗浄後も重量変化は生じず二硫化炭素可溶の硫黄は存在しない。4) 強熱酸化すると金属銀が得られる。以上の結果から、この残渣は予想された AgBr と判断した。

試料溶液の銀量 (基準値) は、実験 (2.1) の結果明らかである (Fig. 1)。したがって、同一の試験液に H₂O₂ を

添加し生成させた AgZ 中の銀量は、滴定で求めた銀量 (Ag₂S 銀含有率 87.08%)、あるいは Ag₂O (銀含有率 93.42%) と AgBr の銀量 (銀含有率 57.45%) の和にならない。Ag₂S, Ag₂O, AgBr の値を基準値の銀量と比較すると、AgZ 中の銀量は Ag₂S と AgBr の銀量の和によく一致した。とりわけ急速添加法は基準値との測定誤差は ± 3 % 以内である (Fig. 3)。Table 1 の結果 (6N-H₂SO₄) および計算結果より反応生成物から Ag₂O は除外できる。したがって H₂O₂ の添加により生成する AgZ は、Ag₂S と AgBr の混合物と判断した。

Fig. 3 Comparison of the determined silver content with a change in the addition speed.

A2: Heat the sample

B1: Rapid addition

B2: Intermittent addition

B3: Slow addition

周囲温度を 26 ± 1 °C にして、過酸化水素 (8 °C) の添加速度を変え反応させるといずれの方法もフィルム枚数の増加とともに、AgZ は黒色・濃茶色系から黄褐色へと再現性の良い色調変化を示し、Ag₂S は Fig. 4 のように変化する。急速添加 (B-1) すると 1～2 枚/l で茶褐色、3 枚/l 以上で黄褐色の沈澱を生じる。このとき、Ag₂S は 1～4 枚/l で急激に変化し、10 枚/l 以上ではほぼ平衡状態になる。緩速添加 (B-3) では、緩やかに変化し、断続添加 (B-2) は両法の間値的な値を示すが、手技上その都度添加速度が微妙に異なるため、反応条件が一定にならず

過酸化水素を用いた定着液中の銀定量法 (山本・浅香・美甘・津山・田辺・諏訪田・森本)

Fig. 4 Change of the Ag_2S content ratio which depends on the addition speed.

B1: Rapid
B2: Intermittent
B3: Slow

Table 2 Variations of the silver compound weight by changes in the addition speed.

B1: Rapid addition
B2: Intermittent addition
B3: Slow addition

Film Sheets /l	B-1		B-2		B-3	
	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD
4	22.9	0.3	18.1	0.3	15.7	2.0
10	60.9	1.2	44.3	0.8	49.2	3.3
20	122.5	0.9	93.6	4.9	114.8	6.6
30	186.8	1.2	162.7	2.7	175.2	12.0

Table 3 Temporal change of the silver compound weight. Silver bromide and film are used to enrich the fixer.

Sample	hrs.	AgZ (mg/10 ml)	
		$\bar{X}$	SD
AgBr 7220 mg/l	0.5	79.1	0.6
	24	80.2	1.3
Film 20 sheets/l	0.5	1208.3	10.1
	24	1227.3	9.1

再現性が劣る (Table 2). AgZ 量および色調は、反応後の放置時間による差異はなく、30分後と24時間後の値は同様の結果を示した (Table 3). 以上の結果は試薬用の AgBr を用いた実験でも同様であった.

4. 考 察

H_2O_2 はハイポ駆除液 (Kodak・HE-1) に使用される. H_2O_2 と塗布された乳剤の AgBr に関する報告^{7,8)} はあるが、定着液中の銀錯塩と H_2O_2 の反応に関する報告はない. 定着液と AgBr の反応は、H. Baines⁹⁾ によればチオ硫酸塩は AgBr を溶解し

錯塩 (イオン) を作るとしている.

$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ は室温あるいは煮沸すれば分解し、

錯塩を構成している銀は Ag_2S となり沈澱を生じる.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ と H_2O_2 との反応は

となり、硫酸イオンが生成される.

H_2O_2 の添加により生成した沈澱物を濾別した後の残留液は、強酸性を示し、陰イオン定性分析により硫酸イオン (SO_4^{2-}) のみ検出した. また銀イオン確認試薬である、1) 塩酸、2) クロム酸カリウム、3) チオシアン酸カリウムと反応しない. これは銀イオンは液中に存在しないことを示し、銀イオンは総て AgZ となり沈澱する. Ag_2S と AgBr の生成比率は、試料溶液に過剰のチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) あるいは過剰の KBr を溶解し反応させると、それぞれ Ag_2S , AgBr が高くなる. つまり、色調の変化は AgZ に含まれる Ag_2S と AgBr の比率が異なるために生じ、定着液中の錯塩およびチオ硫酸イオンと臭素イオンの量、言い替えるとフィルム処理枚数と H_2O_2 の添加速度によって変化する. 実験結果をもとに定着液と H_2O_2 の反応式を検討すると次のようになる.

一連の反応は、 H_2O_2 による反応熱と液中の Br^- および $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が関係する競争反応で、実験値の $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgBr}$ から、(4)と(5)式を組み合わせればよい. 錯塩の最終的な形については諸説があり、種々の可溶性錯塩を生成すると

Table 4 Comparison of the silver weight determined by the H₂O₂ method and by the authentic method.

(g/l)

Film Sheets /l	Authentic Sample		B-1		B-2		B-3	
	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD
4	1.53	0.00	1.38	0.02	0.88	0.24	1.10	0.02
5	1.77	0.09	*	*	*	*	*	*
10	3.66	0.00	3.68	0.08	2.97	0.20	2.70	0.05
18	6.65	0.01	*	*	*	*	*	*
20	7.56	*	7.42	0.03	6.93	0.40	5.70	0.29
30	11.34	*	11.28	0.07	10.58	0.72	9.91	0.16

Weight ratio of AgZ: AgBr 90%, Ag₂S 10%

されている¹¹⁰⁾¹¹⁾。[Ag(S₂O₃)₂]³⁻を取り上げたが、一般に反応は次の式で表される¹¹⁰⁾。

したがって [Ag_m(S₂O₃)_n]^{m-2n}として前述の式を考えればよい。

この方法で銀定量を行うには、前述のように Volhard 法を用いなければならない。しかし、一般的な診療施設では設備、作業時間など採用上困難をとまう。そこで急速添加法が実際の使用範囲3.5 g/l以上で Ag₂S がほぼ一定値になる点に着目し、AgZの重量の約10%を Ag₂S、約90%を AgBr、つまり AgZの重量の約60%を銀の重量とすれば、定着液中の銀量は、Table 4のように基準値との測定誤差±5%以内で求められる。

重量測定には、マイクロ天秤が必要になる。これがない場合、フィルムあるいは試薬用の AgBr を用い、前述の手法で AgZ を生成させ基準量 (枚/l・g/l) とする。測定は内径1.5~2.0 mm、長さ500 mm のガラス管に基準にした AgZ と、測定を行う定着液から生成した AgZ を吸い上げ、一定時間放置後、そのカサの高低により相対的に 1 g/l 当たりの測定が可能である。

応用

この方法を用いて、実用上の銀定量を試みた。実際の適用を検討するため、定着液の補充方式を閉鎖循環方式に変更し、フィルム処理枚数と AgZ 重量との関係を調べた (Fig. 5)。処理枚数、約500枚 (3 g/l) までは、実験値と同様指数変化をし、それ以上では直線状に増加する。補充量をメーカ指示値の1/2に変更した場合、AgZ の変化は、新液作成後、フィルム処理面積 (枚数) と補充量に応じた一定の平衡値に達する (Fig. 6)。調査した施

Fig. 5 Temporal AgZ and pH change in the fixer.
(Recycled-type processor)

Fig. 6 Temporal AgZ change in the fixer.
(Normal-type processor)

過酸化水素を用いた定着液中の銀定量法 (山本・浅香・美甘・津山・田辺・諏訪田・森本)

Fig. 7 Silver compound weight in the 55 processors installed in 12 hospitals.

設の状況は, Fig. 7 のようになり, 同一施設でも差を生じている. また同時に廃液も測定したが両者に有意差はなかった.

自動現像機の管理上の数値は, 乳剤層厚や液温および水洗状況などによって変化するため一概には言えない. 調査した施設の状況は 1~12 g/l, また閉鎖循環式の液交換は 12 g/l で行ったが, 1.5 年経過後, 黄変など支障はなく, 硫化ナトリウムによる残留銀測定試験・硝酸銀残留ハイポ試験でも異常は認められない. これらの結果から一般的に 5~9 g/l 以下は使用範囲, 10~12 g/l が使用限界と考える.

5. 結 論

- 1) 過酸化水素 (30% 水溶液) を用いた定量法 (急速添加法) は, 実用上の検出値 1 g/l 当たりの測定が可能で, 短時間で手軽にできる化学的定量手段である. (※ 添加時急激な反応が起こるため注意する必要がある)
- 2) 実用上室温 (24~27°C) で急速添加法により生成した沈澱物 (AgZ) の重量を測定し, その 60% を銀量とすれば, 基準にした値との誤差 $\pm 5\%$ 以内で求められる.
- 3) 沈澱物のカサと銀半定量試験紙を併用すれば, 相対

的な目安値による管理が可能である.

- 4) 銀量は処理タンクの液と廃液は同値を示す. 水洗条件にもよるが, 管理値は 7~9 g/l と考え各施設の状況に応じた適正な補充量を検討する必要がある.

終わりに討論に加わって戴いた近畿大学教養部教授 川口信一先生, また協力を賜った群馬大学医学部付属病院, 名古屋大学医学部附属病院, 兵庫医科大学病院, 星ヶ丘厚生年金病院, 関西医科大学病院, 国立循環器病センター, 大阪結核予防会, 大阪府立母子保健総合医療センター, 三和銀行診療所, 大阪市立大学医学部附属病院, の皆様に厚く感謝する. (一部は第 41 回総会で発表した).

文 献

- 1) 友田宜忠: 写真科学, 日本放射線技術学会, 165-166, (1980).
- 2) シルバーチェック (東洋イオン試験紙) 取扱説明書, 東洋濾紙株式会社.
- 3) 入江一成: 自動現像装置と管理. 日放技学誌, 26(3), 227-230, (1970).
- 4) 堤 直葉: X線フィルム銀量と低濃度部の示限, 第 41 回日放技学総会予稿集, 733, (1985).
- 5) 日本化学会編: 新実験化学講座 (分析化学-1), 384-391, (1976).
- 6) Kolthoff IM, Elving PJ (ed): Treatise on Analytical Chemistry, Part 2, Vol. 4. 45-46, 60-61, (1966).
- 7) Eggert J, Yucelen Y: Über das Verhalten photographischer Schichten bei Einwirkung von Wasserstoffperoxyd-Dampf. Z. Elektrochem, 63, 18-29, (1959).
- 8) Halperin J, Taube H: The Transfer of Oxygen atoms in Oxidation - Reduction Reactions IV. J. Am. Chem. Soc., 74, 380-382, (1952).
- 9) Baines H: Fixation - The Chemistry of the Hypo Bath J. Phot. Sci., Vol. 3, 175-179, (1955).
- 10) 日本写真学会編: 写真工学の基礎, 銀塩写真編, コロナ社, 332-333, (1978).
- 11) 菊池真一: 写真化学, 共立全書, 131-133, (1985).