

とは感光剤が溶液のままであっても、感光紙に塗布された状態であっても同じように適応される。

3. 感光液の調製および感光紙のつくり方

(1) 感光剤の調製と保管

下記A、Bから2種を組み合わせて感光液をつくる。白線法はBとして赤血塩を用いる。

- A シュウ酸第二鉄アンモン $(\text{NH}_3)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、クエン酸第二鉄アンモン (緑色塩3種、褐色塩2種)、塩化第二鉄 FeCl_3 (還元作用のあるものと共用)
- B 赤血塩 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、黄血塩 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- ア、準備するもの： 感光剤A・B、ビーカー2個、褐色びん2個、上ざら天びん、メスシリンダー
- イ、調整の一例： クエン酸第二鉄アンモン (15g) + 水 (60ml) : ビーカー-A → 褐色びん-A
赤血塩 (8g) + 水 (40ml) : ビーカー-B → 褐色びん-B
- 使用するとき、等量に混ぜて数時間暗室に放置し、ろ過してから使用する。

ウ、注意事項

- i 感光剤A・Bを混合してから水を入れても、とけないことがある (シュウ酸第二鉄アンモン)
- ii 別々の褐色びんに入れて保管するほうが長く用いられる。
- iii 光をうけると別々にしておいても感光するから暗い場所に保管する。

(2) 塗布法

わずかの液量のちがいで青化濃度に、むらができるから、茶電球下で、いちように塗布する工夫が必要である。

- ア、準備するもの： 感光液、筆、脱脂綿、上質ケント紙

イ、塗布の例

- i 新聞紙の上に感光紙を並らべ、筆に液を多めにつけ、感光紙にむらなく全面を軽くこするように塗布し、数秒後に脱脂綿で残液をぬきとって風乾する。
- ii 大きな感光紙をつくるには、いちどに全面の塗りが等量になるほどの多量の脱脂綿を使って、液がぼたつかないように、やさしぼって、手ばやく、いちようにぬる。
- iii 液をつけた筆で軽くこするように全面を塗り、その後、続いて感光紙を液の中へ、全体をつけたらすぐにあげ、空中で横に長くなるようにして風乾する。下端にたまる液は吸いとる。

ウ、塗布上の注意

- i 風乾のとき、ぬれたところが物体に触れていると、むらの原因となる。
- ii 液を塗ったあとから塗り直しをすると、むらとなる。
- iii 赤血塩の量が多いと比較的、いちように塗布でき、安定する。
- iv 第二鉄塩が多いとむらができやすい。

(3) 感光紙の保管

乾燥のおわった感光紙は黒い袋に入れるが、乾燥剤のシリカゲルを入れると、かなりの長期間の使用ができるが、しかし、保存期間の短いものであるから、はやめに使用することがのぞましい。前日くらいのもものがしっかりしている。感光剤の種類や調合比によっては、一週間で特性がだいぶ変わり、主として、かぶりが大きくなり、全体に鮮やかさがなくなる。

- ※³⁾ 緑色塩 $(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3]$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3]$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}_3[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3]$
褐色塩 $[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7(\text{FeO})(\text{NH}_4)_2\}_2\text{O}(\text{OH}_2)_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 、
 $[\text{Fe}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{FeOH})\}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7(\text{FeO})(\text{NH}_4)_2\}(\text{OH}_2)_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

4. 感光剤の特性

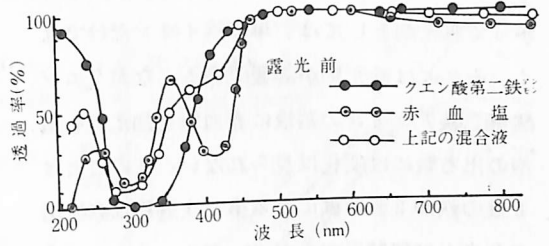
(1) 光の吸収と還元過程

青写真の第一次過程は、第二次過程と互いに独立したものであるから、感光剤が単独でも、光化学的

に変化する。そこで、感光剤が単独のものや、混合 (A・B) されたものに光を照射し、その様子をみることにする。第一次過程においては、どの波長の光が吸収されて反応がすすんでいるものであるか、また、光を照射することにより、感光液および感光紙の色がどのように変るかについて、感光液については分光透過率、感光紙は分光反射率を測定した。

ア、感光液の分光透過率

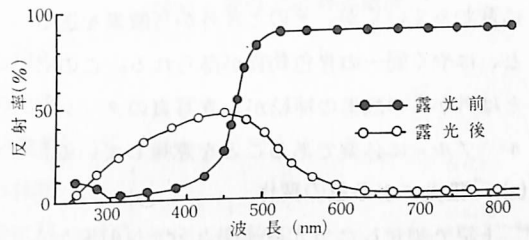
うすい濃度 (1/2,000 モル) のクエン酸第二鉄アンモン、赤血塩、およびそれらの混合液の3種類について、光の照射前と照射後の分光透過率を、それぞれについて測定した。3液とも光を照射する以前の吸光域 (図1) は、450 nm以下である。そして450 nmが長波長側の境界域で、300 nm前後の光を最も吸収している。照射後のグラフは省略した。



(図1) 感光液の露光前の分光透過率

イ、感光紙の分光反射率

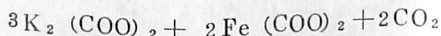
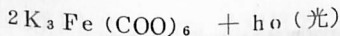
上記と同じ3種類の液を、感光紙をつくるときと同じ濃度にして感光紙に塗布し、その感光紙について光の照射前と照射後の分光反射率を測定した。結果は液の場合と同じ傾向をもっていた。グラフの一部は省略したが、(図2)は、クエン酸第二鉄アンモンと赤血塩の混合液を塗布した感光紙の照射前と照射後の分光反射率で、色の変化がよく現われている。(下表も参)



(図2) 感光紙の露光前後の分光反射率

ウ、電子の捕獲過程

菊地は、J. Allemand・W. Webb がシュウ酸第二鉄カリウムに光を照射すると二酸化炭素が発



生することを認めていることを根拠に、シュウ酸第二鉄アンモンも光の照射で、二酸化炭素を発生しているが、筆者がクエン酸第二鉄アンモンに光を照射しても気泡がでるのが認められた。これを水酸化バリウムの溶液にみちびくと、白色沈殿も見られるのでこの気泡は二酸化炭素であると考えられるのである。したがってクエン酸第二鉄アンモンは、光の照射により、マイナスイオンの電子が放出されて、二酸化炭素ができ、同時に三価の鉄が電子をう

(表1) 感光液の色

| | 照射前 | 照射後 |
|--------------|------------------------------|-------------------------------|
| クエン酸第二鉄アンモン① | (0.32, 0.33) yellow green | (0.28, 0.27) bluish purple |
| 赤血塩② | (0.33, 0.36) yellow green | (0.24, 0.25) blue |
| 混合①+② | (0.26, 0.27) blue | (0.16, 0.17) blue |

(表2) 感光液の色

| | 照射前 | 照射後 |
|--------------|------------------------------|----------------------|
| クエン酸第二鉄アンモン① | (0.23, 0.25) blue | (0.18, 0.19) blue |
| 赤血塩② | (0.37, 0.43) yellow green | (0.20, 0.22) blue |
| 混合①+② | (0.34, 0.39) yellow green | (0.11, 0.12) blue |

けとり、2価の鉄になるものと思われる。したがって感光剤としては、単に鉄イオンだけでなく、そこには還元剤が必要である。なおクエン酸第二鉄アンモンの溶液に赤血塩を加えても気泡の出る数には変化は見られない。このことは3価の鉄が2価の鉄になる第一次過程は赤血塩の存在とは無関係であるといえる。また、混合液に光を照射すると沈殿物には、青色物質のほかに白色の物質が見られ、ごくゆっくりと青色に変わっていくが、そのとき外から酸素を送ると、はやく同一の青色物質が得られる。このことは外からの酸素の補給が、青写真のターブル・ブルーに必要であることを意味している。

(2) 吸光による色の变化

上記で測定した分光透過率と分光反射率から露光前と露光後の色の变化をCIE(国際照明委員会)の方式で、C光源(平均昼光)に対する色度座標を求めたのが、それぞれ(表1)、(表2)である。また、それをKellyのISCC-NBS方式(図3)により、色の变化を確認すると、いずれも黄色っぽい色から、青色の方向へ変っている。図では、感光紙の色の变化を矢印で示してある(表1、2により他の点についても確認できる)。

(3) 青写真の青化濃度特性

ア、測定法

光源：三菱電気、超高压水銀燈、HIR-400-N、スーパーランプ

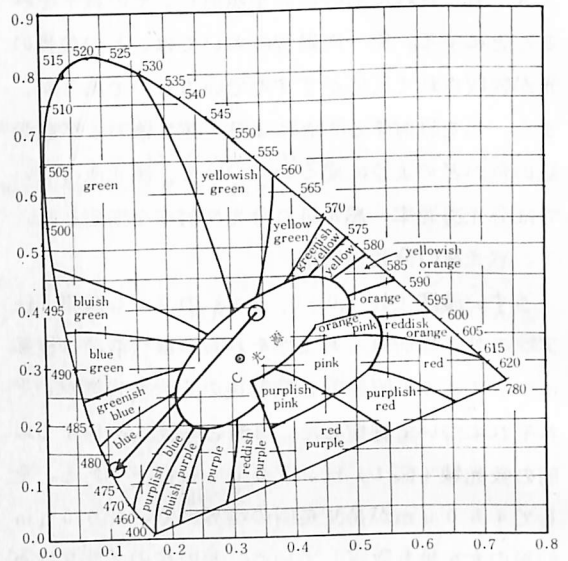
照度計：東京芝浦電気、5号形東芝照度計、これは検出器がセレン電池で、分光感度が比視感度に似ており青写真に関係のない波長を主として測定しているので問題があるが便宜的に使うことにした。

露光板：白ボールで自作(図5)。感光紙をP部に入れ、時間になると、シャ光板Qを引き出してP部の照射量を変える。

青化濃度の測定：島津・光電分光光度計反射測定装置(図4)で、青色の補色である570nmの光の反射率で測定した。

イ、測定結果

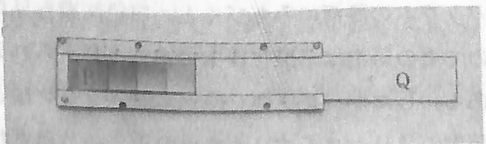
横軸の光量E(照度 lux と露光時間 sec の積)



(図3) 色度座標⁴⁾



(図4) 反射率測定装置

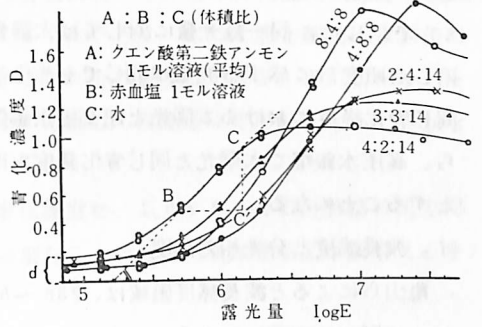


(図5) 青写真感光板

と、たて軸の青化濃度E (反射率の逆数) の関係を対数
で示したものが (図6)、(図7) である。

(図6) の直線部BCは適性露光部で、BC' (ラチ
チュード) が適性露光量域である。また、BCの延長線が
横軸と交わる点i (イナ-シャ) は、青写真の感度を表
わす指標となる。すなわちiが小さい (直線部が座標の
左の位置) は感度が高いことを示す。

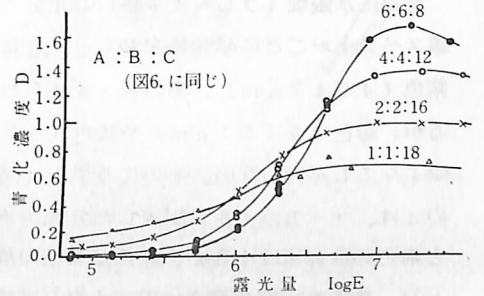
直線部の傾き ($\gamma = \tan \alpha$) は写真の調子 (コントラ
スト) を表わす。その足の曲線部分は、露光不足部分で
あり、逆の肩の部分は、露光過度の部分であって、青化
濃度が減少することに留意する必要がある。dは露光前
からの青化分であって、かぶりという。



(図6) 調整比と青化濃度

(4) 感光剤の割合と青化濃度特性

図6は第二鉄塩 (クエン酸第二鉄アンモン) と赤血塩の
調整比を変えた場合の青化濃度特性曲線を示したものであ
る。A : B : C (A、Bは、それぞれ1モルのクエン酸第
二鉄アンモン溶液と赤血塩溶液の体積比で、Cは水の体積
比) で、第二鉄塩Aの割合を多くすると、直線部が左に移
動し感度を増すことを示している。また赤血塩Bを増すと
感度はおちるが、青化濃度が大きくなる。

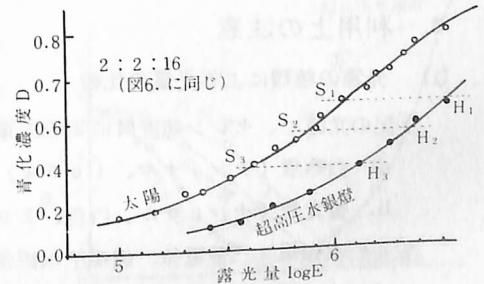


(図7) 感光剤の濃度と青化特性

青化濃度特性は、第二鉄塩、赤血塩、水の3種類の割合
が入りくんだ形で比較されているが、本質的には、次のよ
うにもいえる。第二鉄塩を増すと感度と青化濃度を増し、
赤血塩を増すと感度は小さくなるが、青化濃度が特に増大
するといえる。

(5) 感光剤の濃度と青化濃度特性

第二鉄塩 (クエン酸第二鉄アンモン) と赤血塩の調整比を等比にし、溶液濃度を変えた場合の特性曲
線を (図7) で示した。この測定では溶液濃度が高いものほど感度は低くなるが、青化濃度、ラチチュ
ード、及びコントラストがともに増大し、かぶりも小さく
なっている。(クエン酸第二鉄アンモンの量が多過ぎると
風乾しても乾かないことがある)。



(図8) 太陽光と超高压水銀燈

(6) 分光相対感度

ア、太陽光と超高压水銀燈の比較

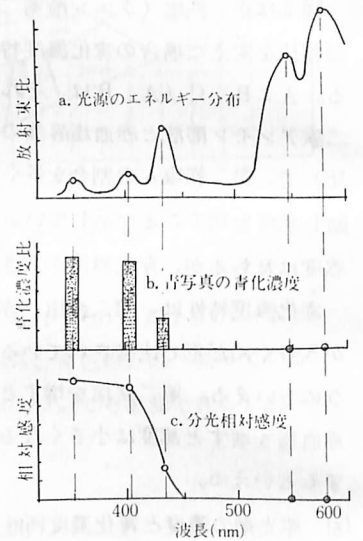
青化濃度特性の測定の際には、露光量をセレン照度計の
指示値をもって相対的にあらわしたものであった。そして
セレン照度計の分光感度は、全波長域をカバーしていない
ため種類の異なる光源に対しては、その指示値をもって比
較することは意味がない。たとえば、太陽光と超高压水銀

燈の2種類の光源に対して、その照度をセレン照度計の指示値でそろえ青化濃度を比較した場合を(図8)で示した。同一露光量に対しては太陽光による青化濃度が大きいことを示している。このことは使用した照度計に感ずる光量は同じでも光化学反応に寄与する有効な光量が違うからである。図において、同じ青化濃度における太陽光と超高圧水銀燈の光量比 S_i/H_i は、ほぼ $1/3$ である。このことから、高圧水銀燈で太陽光と同じ青化濃度を得るには、セレン照度計の指示値で、太陽光量の3倍を必要とすることになる。

イ、波長感度と分光相対感度

亀山らによると波長感度領域は、238 ~ 550 nm¹⁾ である。しかし筆者の測定した感光液の分光透過率は、(図1)に示したように、500 nm 附近の吸光は見られない。したがって Grotthus - Draper の法則によると、500 nm 以上の波長には青写真の感度はないと考えられる。波長感度領域は、かたくみて 480 nm 以下である。

超高圧水銀燈(うしお光学製)の光をプリズムで分光し、各種線スペクトルごとに感光紙をおくと、近紫外(365.0 nm)、紫色(404.7 nm)、あい色(435.8 nm)の光には感光するが、緑色(546.1 nm)や黄色(578.0 nm)は、かなりつよくても感光しない。そのようすを(図9)に示した。この図の a は、サーモパイルで測定した分光エネルギー分布で、近紫外と紫色の放射束は小さく、緑色と黄色の放射束はとくに大きい。b は、約30分間の露光に対する青写真感光紙の青化濃度であり近紫外と紫色の放射束は小さいが、感度は逆に大きい。そして緑色と黄色の放射束は大きいのに感度はみとめることができない。c のグラフは、光源の放射束 a と青化濃度 b の比で求めた分光相対感度である。近紫外と紫色の放射束は小さいが、その感度は大きく、緑色や黄色の放射束は10倍以上のエネルギーでありながら、感光は全くないのである。



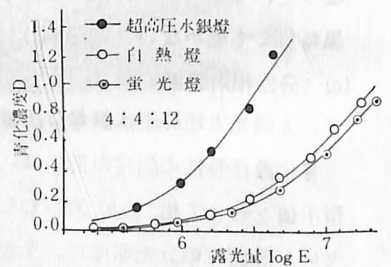
(図9) 分光特性

5. 利用上の注意

(1) 光源の種類による光量の比較

下記の光源で、セレン照度計による光量に対する青化濃度を比

- a. 白熱燈 (ナショナル、100 w)
- b. 蛍光燈 (ナショナル、白色、20 w)
- c. 水銀燈 (三菱電気、超高圧水銀燈、HIR-400-N)
- d. 太陽 ('73. 10. 30、A.M. 9:00、153000 lux)
- e. 殺菌燈 (東芝、殺菌ランプ、GL-15)



(図10) 光源と青化濃度

較したのが(図8)、(図10)である。光源a・b・cの青化濃度0.9に対する光量(対応する横軸の対数値の真数値の比)を比較すると、それぞれ、6.6:7.4:1であり、また太陽と超高圧水銀燈の比は、前述(図8)で、1:3であった。また、青化濃度が0.1になる時の光源a・b・c・d・eの横軸の対数値は、それぞれ、6.2、6.2、5.5、4.7、3.7である。殺菌燈は青写真にとって有効な分光放射束の分布比率が極めて大きい。

もし50000luxの太陽の光で、30秒の照射で得る青化濃度を、2000luxの白熱燈の光で得ようとするなら(相反則不軌の考えを無視して)4時間も必要なことになる。また超高圧水銀燈(三菱)の光では、8分を要することになる。

(2) 3種類の第二鉄塩の青化特性

緑色と褐色のクエン酸第二鉄アンモンとシュウ酸第二鉄アンモンの3種類について青化濃度特性を下の(図11)で比較した。ここで使用した溶液は、第二鉄塩2gを水8gにとかし、同じように赤血塩2gを別の8gの水にとかしてから、二液を混合したものである。

シュウ酸第二鉄アンモンは他の二つと違って、感度が高く調子は弱いがラチチュードが広く、青化濃度も大きい。感度が高いために処理がむずかしく、かぶりが大きく保存がむずかしいのが欠点である。しかしうまく利用するなら、直線部が長く青化濃度の大きいシュウ酸第二鉄アンモンが理想的で経済的にも安価である。

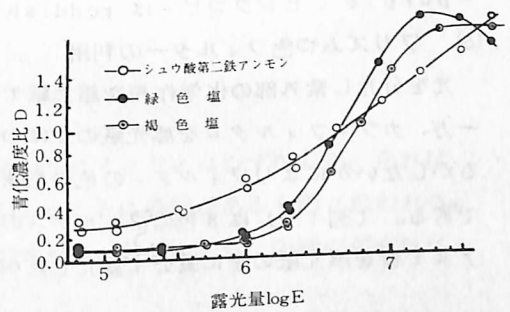
クエン酸第二鉄アンモンの褐色塩は、特性曲線全体が緑色塩に似ているが、感度、青化濃度がともに小さく、しかも、液の保存は、他の2種類より不安定で、沈殿物ができやすい欠点をもっている。

(3) セロハン感光紙

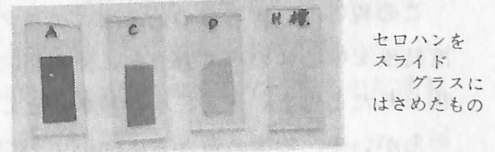
青写真のセロハン感光紙は、OHPに利用できる。自作するにはセロハンをやや濃い感光液に約1時間つける。このときの液の濃度や、つけておく時間により感光特性(図13)もちがってくる。長くつけたものは、風乾する前に軽く水洗いすることもできる。セロハンは、しわができないようにする工夫(図12)も必要であるが、セロテープをガラスに張り、それを感光液につけて作ることも手軽な方法である。

(4) 市販感光紙の特性

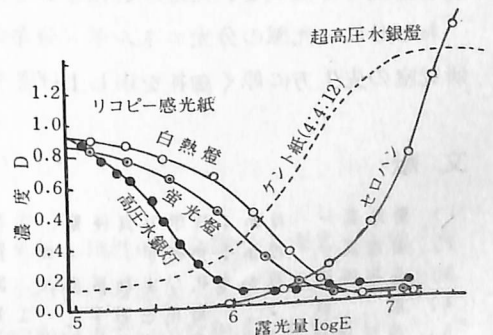
リコピー、ヒシラコピーの感光紙の特性を(図13)に示した。いずれも光をうけると白くなる陽面である。青写真と比べ、わずかの光量で退色(白色)してしまうから、短時間



(図11) 青化特性の比較



(図12) セロハンの利用



(図13) 各種感光紙の利用

に仕上げねばならない。特にヒシラ-用感光紙は、白熱燈で、 $30,000 \text{ lux}$ 秒で退色してしまうからよほど注意する必要がある。しかし逆に弱い光にも利用できる利点もある。リコピー用感光紙は、白熱燈で、光量 $5.02 \times 10^6 \text{ lux}$ 秒前後の範囲であるから、かなり広く利用できるであろう。

また、分光感度を示すデモンストレーションには、リコピーとか、ヒシラコピー用の感光紙が感度が高いので便利である。青写真とリコピー用の感光紙は、紫色の方に感度があり、ヒシラコピー用の感光紙は、紫から赤色の方(橙色まで)にも感度がある。

なお、市販されている青写真感光紙の分光反射率(図14)は自作のものと同じ形の曲線でblue、リコピーはbluish-purple、ヒシラコピーはreddish-purpleである。

(5) プリズムや色フィルターの利用

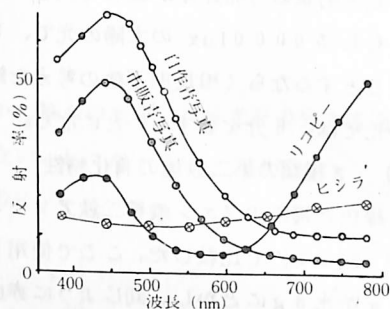
光を分光し紫外部の化学作用を感光紙で確認できるが、また一方、カラーフィルターを感光紙の上にのせて照射し、感光するかしないかによりフィルターの色の意味について実験で確認できる。(図15)は3色のフィルターのほか、ガラスや、アルミ板を感光紙の上に置いて露光した例である。

6. おわりに

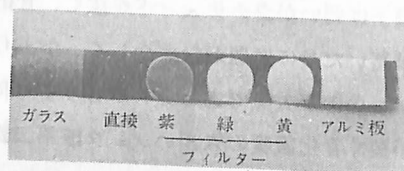
この報告は、青写真の白線法によるクエン酸第二鉄アンモンの調整比と青化濃度特性及び分光相対感度特性を中心にのべてきたが、使用目的にあった感光紙を自作する際のめやすとしての基礎的な資料は得られたと思う。一方、小学校教材としての青写真にとどまらず、中学校の光の波長による、はたらきのちがいや、物体の色などについての学習にも利用できる教材にもなった。

今後は、さらにつっこんで、この光化学反応のメカニズムを追究するとともに、ここで得られた資料をもとに、これを具体的に学習場面に、どのように組み込んでいくかの検討を進めたいと考えている。読者諸氏のご批判をいただければ幸いである。

おわりに、光源の分光エネルギー分布の測定に際し、御指導を賜った新潟大学理学部・教養部の夜光研究室の先生方に厚く御礼を申し上げます。



(図14) 感光紙の分光反射率



(図15) フィルターの利用

文献

- 1) 菊地真一 ほか：科学写真便覧、中巻、丸善、(1959)、P.323、329、
- 2) 菊地真一 ほか：光化学、コロナ社、(1973)、P.2、
- 3) 赤堀二郎 ほか：化学実験事典、講談社、(1968)、P.374、
- 4) 東 堯：応用色彩学、工業物理学講座、H・光化学編-3、P.付4、
- 5) 西川泰治：ケイ光・紫外吸収分析、基礎分析化学講座、(1972)
- 6) 久保田広：光学技術ハンドブック、朝倉書店(1968)