

# 古典印画法に関する研究 (1)

## サイアノタイプについて

渡 辺 晋

Study on Classical Photographic Process (1)  
Cyanotype

Shin WATANABE

Abstract

Cyanotype process, discovered by Sir John Herschel in 1842, is one of the most simplest, least expensive and most permanent of all recently rediscovered photographic processes.

Author studied the Cyanotype process using ferric ammonium citrate, potassium ferricyanide as sensitizer. Dependence of sensitizer concentration and potassium dichromate concentration on image densities, contrast and sensitivity was investigated.

Increase of ferric ammonium citrate concentration chiefly increased sensitivity and image contrast and increase of potassium ferricyanide decreased sensitivity and increased maximum image density.

Addition of potassium dichromate decreased sensitivity but did not change image contrast.

### 1. 緒言

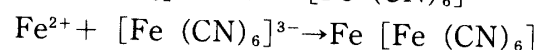
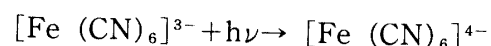
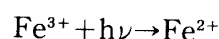
“ダークブルー”を意味するギリシャ語 (CYANOS) から“ブループリント”の意味であるサイアノタイプは、近年、再発見された写真プロセスの中で、最もシンプルで、安価かつ耐久性のある古典印画法の一つである。これは1842年に英国の天文学者である Sir John Herschel によって複雑な計算やメモをコピーする方法を研究しているときに発明された。

Mrs. Anna Atokin は1843年から1853年にかけて英国の海草の写真集：Cyanotype Impressions を出版した。この411枚の写真のセットは英国の海草を感光紙の上にコンタクトプリントしたものであった。

その後、サイアノタイププロセスはほとんど用

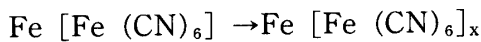
いられなかったが、1881年に Marion & Company によって Ferroprussiate プロセスとして再導入され、建築家や造船家が迅速な安い複写を作るために、乳剤をあらかじめ塗布した紙を販売した。

サイアノタイププロセスでは紙にクエン酸鉄 (III) アンモニウムとフェリシアン化カリウムの混合溶液をコーティングする。光に当たると第二鉄イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ) は第一鉄イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ) に、フェリシアン化イオン  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  はフェロシアン化イオン  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  に還元され、フェロシアン化第一鉄 ( $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) からなる淡いブルーの画像が得られる (ターンブル・ブルー)。



露光のあと水洗で水溶性の未還元性の塩を流し去り、あとに不溶性のフェロシアン化第一鉄を残す。

乾燥によってフェロシアン化第一鉄はゆっくりと酸化して、おそらくフェロシアン化第二鉄とフェリシアン化第二鉄の錯化合物の混合物からなる深いブルーのトーンになる。その色や濃度は露光時間、光のタイプ、露光が太陽光による場合は一年の時期により変化する。



## 2. プロセス

サイアノタイプの基本ステップは

- ①感光液の調製
- ②コーティングおよび乾燥
- ③露光（焼付け）
- ④水洗

からなる。この後、必要に応じて補力 (Intensifying), 減力 (Reduction), 調色 (Toning) などを行う。

(1) 感光液 (Sensitizing solution) を調製する。

感光液の処方例は幾つか発表されている。以下に代表的な例を示す。

処方例 1.<sup>1)</sup>

溶液 A

水.....100 ml  
 クエン酸鉄アンモニウム（緑色）  
 .....20 grams

溶液 B

水.....100 mg  
 フェリシアン化カリウム.....8 grams

処方例 2.<sup>2)</sup>

溶液 A

水.....100 ml  
 クエン酸鉄アンモニウム（緑色）  
 .....25 grams

溶液 B

水.....100 ml  
 フェリシアン化カリウム.....12.5 grams

溶液 A と溶液 B は別々に調合し密封した褐色瓶

に入れ、冷所に保存する。混合するまではそれらは長期間の保存に耐える。

感光液を調製するには溶液 A と溶液 B を 1 : 1 の割合で混合する。お互いに混ざると溶液は徐々に疲労してその能力を失う。したがって一度に必要な量だけ混合し出来るだけ早く使用するのが望ましい。これらの溶液は皮膚を汚染するので取扱に注意する(ゴム手袋などを使用する)。コーティングした感光紙は緑掛った黄色をしているが時間がたつにしたがって徐々に青みを帯びてくる。はじめから青い色を呈している場合は疲労した試薬により還元された塩の存在を示している。

クエン酸鉄アンモニウムには緑色塩と褐色塩があるが緑色のほうが感度が高いといわれている。

クエン酸鉄アンモニウムは処方の中では主な感光成分である。フェリシアン化カリウムは色を形成する。いわゆる厳密に必要な量を越えたフェリシアン化カリウムはプリント感度を低下させる傾向がある。恐らくフェリシアン化物のオレンジ色がクエン酸鉄塩が最も感じやすい波長の光を遮ってしまうためであろうといわれている。

(2) 塗布 Coating

暗室で紙に感光液を塗布し、乾燥させる。如何なる紙でもアルカリ性に緩衝化されてなければ使用できる。(ターンブル・ブルーはアルカリ性には弱いため)。

セーフライトのもとで紙の上に感光液を刷毛で塗るか、容器にいれた感光液上に紙を浮かべるか液中に浸すかしてコーティングする。刷毛を用いるときは単に感光液に漬けて、紙の縦横に広げればよい。

コーティングが済んだら平らなところに置か、吊して乾燥させる。

(3) 露光（焼付け）Exposure

感光紙にネガを重ねて露光する。

a. ネガの準備

サイアノタイプの印画紙は一般に軟調であるので、それ相当の長い濃度域のネガを用いなければフラットなプリントになってしまう。紙の白地から最も深い実際のブルーまでの全ての調子を得る

には、ネガはおよそ1.60かそれ以上の濃度域に現像しなければならないとされている。このことはサイアノタイプのプリントはコダックのグレード0の印画紙に相当することになる。

#### b. 光源

サイアノタイプの感光波長域は238~550 nm (極大390 nm 付近)<sup>3)</sup>であるので、光源としては太陽光、あるいは水銀灯などが有効である。

太陽は最も有効な光源である。カーボンアーク灯、水銀蒸気ランプなどの人工光源も有効だが、一般に高価で身近とは言えず、また画像を露光するのに長時間を要する場合が多い。

夏の平均的な焼付け時間は感光液の処方にもよるが大体5~15分位である。しかし太陽光では季節、時刻により、必要な焼付け時間も、得られる画像の色調も大きく変化する。夏ではわずかに数分ですむネガが冬では1時間から2時間もかかり、画像の青さも同じようにはならない。

#### c. 露光のチェック

これには焼き枠を取り出し、ネガと感光紙がずれないようにしてネガの端を紙からはがして焼き出された画像を調べればよい。

ネガの横にステップタブレットをおいて置くとより実際的である。この後の水洗で幾段かの濃度が失われるので過剰気味の露光が必要である。

#### (4) 水洗 Washing

露光が済んだら、水洗を行う。ハイライト部が抜けて白くなるまで行う。水洗が不十分だと後で青く変色してくる。水洗が済んだら吊り下げるなどして乾燥する。

### 3. 実験方法

サイアノタイププリントを作製する上で、プリント(感光紙)の感度、最終画像の光学濃度、コントラスト等に影響を及ぼす因子を探るために実験を行った。

支持体としては画材店で求めた一般的なケント紙を使用し、感光液の基準処方として前述の処方例-1を採用、光源としては、主に太陽光を、補助的にクセノンランプ(東芝標準白色光スタンド

SW1-150)を使用した。

ケント紙を約5 cm×18 cmに切り、感光液に5~30分間浸液し、吊して自然乾燥する。

ステップタブレット(Kodak Photographic Step Tablet No. 2)を重ねて露光、約10分間水洗して乾燥後、反射濃度計(Macbeth RD 914)で光学濃度(CYAN濃度)を測定し、特性曲線をプロットした。

### 4. 結果と考察

#### (1) 支持体について

支持体として、

①ケント紙

②脱銀したポリエチレンコート印画紙

③脱銀したリスフィルム

を選んだ。ケント紙はごく一般的に入手出来、溶液処理にも充分耐える強度を持っていること、また、脱銀した印画紙は杉浦等<sup>4)</sup>がサイアノタイプの支持体として適していると報告していること、脱銀したリスフィルムは透過度による測定に都合が良いことなどを考慮して選んだ。

支持体を感光液中に浸液してコーティングし、吊り下げて自然乾燥した。ケント紙はコーティングむらもなく良好な結果を示したが、脱銀した印画紙、リスフィルムとも感光液が垂れた跡が見苦しく残り、とても実用にはならないことが分かった。

次に浸液したあと支持体表面に残る液を、フィルムスポンジで拭いた後乾燥してみたが、やはり結果は良くなかった。これは表面にゼラチンの薄層があるとはいえ、ベースが吸水性でないのが原因であろう。今回の実験では行わなかったがパライタ印画紙ではよい結果が得られるのかも知れない。

なおケント紙ではスポンジで拭うことにより、最高濃度のかなりの低下を招いた(Fig. 1)。

#### (2) コーティング条件 (Coating condition)

感光液を紙にコーティングするのに刷毛塗りが良いのか、液中に浸漬する方法が良いのかを見るために、ケント紙に

Fig. 1 Coating condition-1

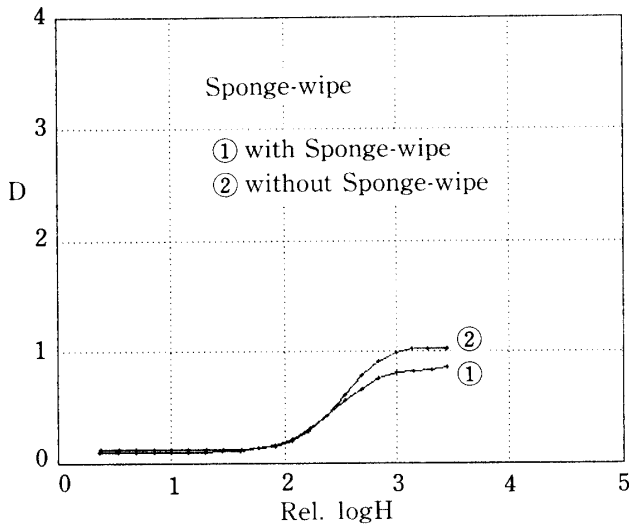
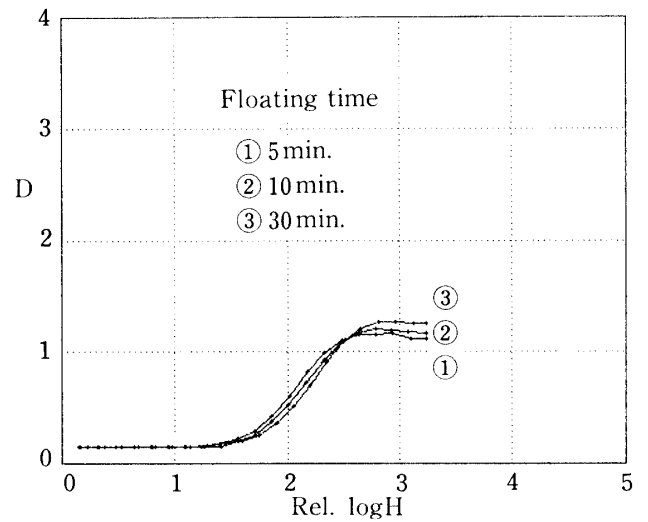


Fig. 2 Coating condition-2



①刷毛で少量の感光液を縦横に数回塗る

②感光液中に3分間浸しておく

方法で比較してみた結果、浸液法の方が濃度も上がり、またコーティングむらも少ないことが分かった。

次に、浸液時間による画像濃度の違いを見るために時間を、①5分、②10分、③30分と変えてみた (Fig. 2)。

この時間範囲では浸液時間とともに光学濃度が一様に上がっているのが分かる。奇妙なことに特性曲線は交差し、浸液時間が長いほど感度が低くなっている。他の機会に浸液時間を変えて同様の実験を行ったが、同じ傾向の結果が得られた。

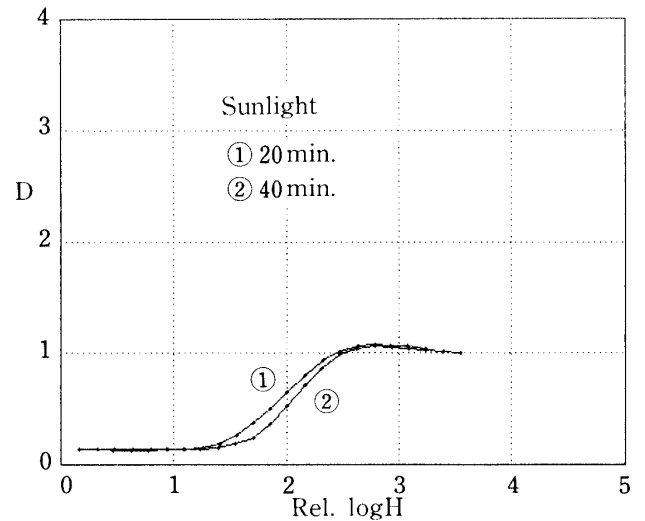
(3) 露光時間 (Exposure time)

露光時間による再現画像の変化を見るために、露光時間を、①20分、②40分と変えて特性曲線を描いた (Fig. 3)。露光は太陽光で行っているので露光強度が厳密に同じとは言えないが、明らかに露光時間が長くなると感度が低下して、相反則不軌が起こっていることが分かる。なおクセノンランプを用いて10分から320分まで露光時間を変えたところ同様の感度低下が起こった。

(4) 処方例 (Formula) の比較

Fig. 4 に処方例—1, 2による特性曲線を示す。

Fig. 3 Exposure time



2つとも代表的な処方であるが、かなり感度、最大濃度に相違があることが分かる。サイアノタイプにはどちらの処方が適しているかといえば、この際、露光時間の長いことは大した問題ではないから、感度よりも最大濃度を考慮して処方例—2ということになるだろう。しかし、含まれる試薬の濃度が高いのは欠点となる。

これらの特性曲線の違いがクエン酸鉄アンモニウムの量の相違によるものか、あるいはフェリシアン化カリウムの量の相違によるものかは判断で

Fig. 4 Formula

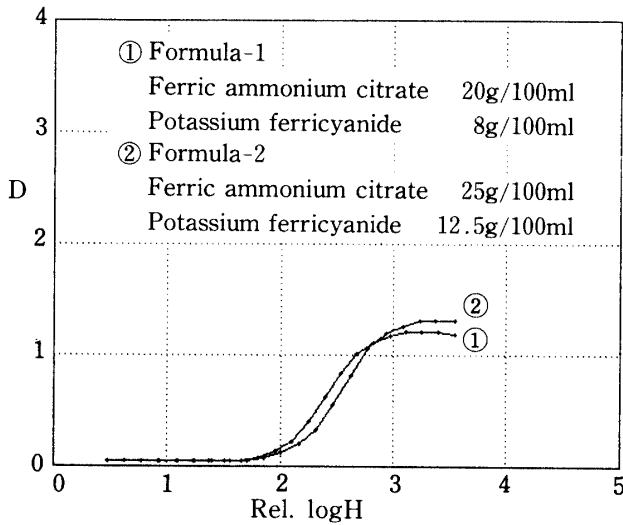
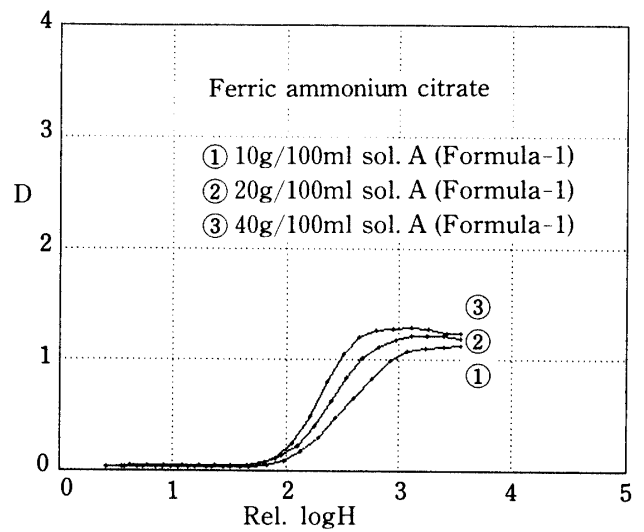


Fig. 5 Ferric ammonium citrate concentration



きない。そこでこれらの試薬量を単独に変化させてみた。

(5) クエン酸鉄アンモニウム (Ferric ammonium citrate) の濃度

処方例-1の溶液Aのクエン酸鉄アンモニウムを

- ①10 g    ②20 g    ③40 g/100 ml

と変化させて特性曲線を比較した (Fig. 5)。

図に見られるようにクエン酸鉄アンモニウムは画像濃度も増加させているが、それよりもコントラストの増加により大きく寄与していることが分かる。

(6) フェリシアン化カリウム (Potassium ferricyanide) の濃度

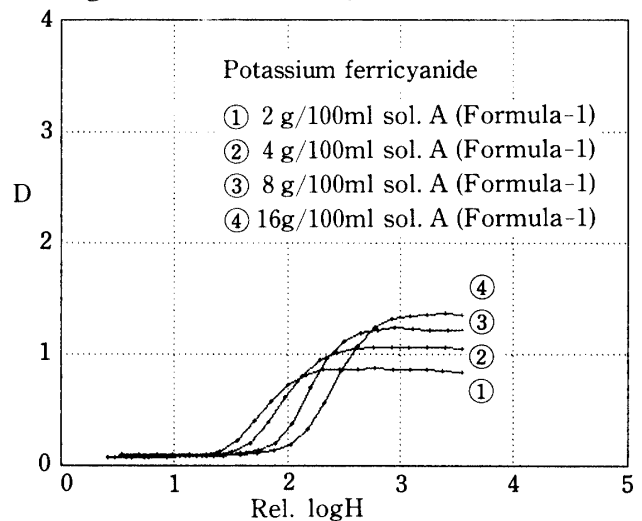
処方例-1の溶液Aのフェリシアン化カリウムを

- ①2 g    ②4 g    ③8 g    ④16 g/100 ml

と変えてみた (Fig. 6)。フェリシアン化カリウムの増加とともに顕著に感度が低下し、最大濃度が増加しているのが分かる。しかしコントラストのはっきりした変化は認められない。

友田<sup>5)</sup>はシュウ酸鉄アンモニウムを用いてフェリシアン化カリウムの濃度依存性を調べ、フェリシアン化カリウムが少ない程、感度が大、ガンマが大と報告している。コントラストに関しては筆

Fig. 6 Potassium ferricyanide concentration



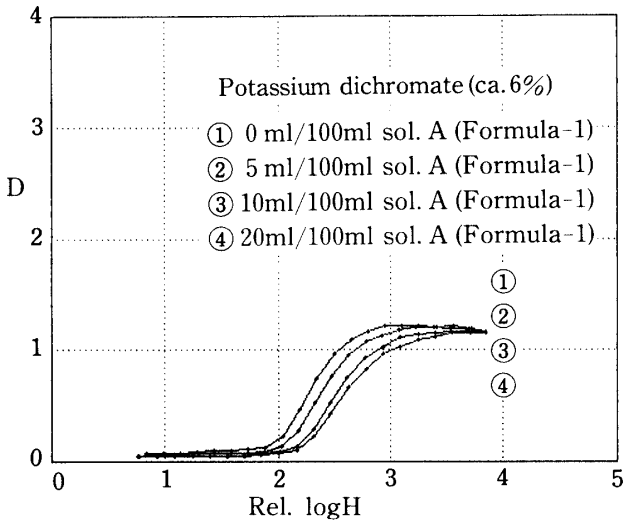
者の実験結果と異なったが、溶液中に存在するイオンの相違 (クエン酸イオンとシュウ酸イオン) が原因かもしれない。

(7) 重クロム酸カリウム (Potassium dichromate) の添加

サイアノタイププリントのコントラストをコントロールするために、感光液に重クロム酸カリウムを添加すればよいとされている。

たとえば、「感光液2 ml 当りに1%重クロム酸カリウム溶液を6滴添加すればコダックのステップタブレット No. 2のおよそ2段 (濃度で約0.3, 露

Fig. 7 Pottasiam dichromate concentration



光量で2倍) のロスに相当してコントラストが上昇する]⁹)とある。

そこで処方例-1の溶液Aに0.2 molの重クロム酸カリウム溶液(約6%)を

①0 ml ②5 ml ③10 ml ④20 ml/100 mlと添加して特性曲線を描いた(Fig. 7)。

図に見られるとおり感度の低下が起こるのみでコントラストの増加は全く見られなかった。この原因は今回の実験からは分からない。

### 5. まとめ

1842年に英国の Sir John Herschel が発明した

とされるサイアノタイプについて概説し、クエン酸鉄アンモニウム(緑色塩)とフェリシアン化カリウムを感光剤とするサイアノタイプの、主に感度、コントラスト、画像濃度に影響を及ぼす因子について調べた。その結果

- ①クエン酸鉄アンモニウム量の増加は画像濃度よりも感度とコントラスト増加に大きく寄与する。
- ②フェリシアン化カリウム量の増加は著しい感度低下と最大濃度の増加を引き起こす。コントラストの変化はほとんどない。
- ③重クロム酸カリウムの添加は感度を低下させるだけでコントラストをほとんど変化させない。

ことがわかった。

### 参考文献

- 1) W. Crawford, The Keepers of light, morgan & morgan (1979), p. 163.
- 2) J. Arnow, Handbook of Alternative Photographic Processes, Van Nostland (1982), p. 68.
- 3) 菊池真一他, 科学写真便覧(中), 丸善, p. 323.
- 4) 杉浦他, 千葉大学工学部研究報告, 第40巻, 第1号(1988).
- 5) 友田, 工業化学雑誌, 第54巻, 34 (1953).
- 6) W. Crawford, The keepers of light, morgan & morgan (1979), p. 166.