

ゼーマン効果を用いた水銀の原子吸光分析

Atomic Absorption Analysis for Mercury Using Zeeman Effect

Hitachi has developed the Model 501 Zeeman Effect Mercury Analyzer capable of detecting accurately and quickly minute quantities of mercury in soil, plants, food and the human body. Analysis does not require any pretreatment by the high temperature oxygen atmosphere electric furnace where the mercury contained in the sample is efficiently atomized, and by the atomic absorption spectrophotometry, which uses the Zeeman effect when observation is carried out from a direction vertical to the magnetic field. The authors clarify the merits of this method by measuring various high resolution spectra in the neighborhood of the atomic absorption lines by the magnetic scanning method. They also confirm that analyses of samples by this non-pretreatment method did not result in any noticeable effects from coexisting substances in the sample. In their experiments using standard samples from the National Bureau of Standards, they obtained values that compared favorably with those obtained by conventional analyzing methods. This analyzer can perform at the rate of 1-2 minutes per sample, an improvement by about 20 times in working efficiency. Its mercury detection limit is 0.28ng, its accuracy, 1.2% in C.V. value.

小泉英明* *Hideaki Koizumi*

内野興一* *Kôichi Uchino*

1 緒 言

最近、環境衛生の観点から食品、生体、あるいは土壌、大気など環境に含まれる微量の水銀を正確、且つ迅速に分析することが必要になってきた。これらに含まれる微量水銀を分析するには原子吸光法が優れているが、特に生体試料の場合には含水炭素、油脂成分などを多く含むので試料を直接分析装置に送り込むことができない。従来、湿式分解によってこれらの共存物質を除去するための前処理がなされてきた。特に水銀の前処理を行なう際には、処理過程における水銀の散逸を極力少なくすることに注意しなければならず、処理作業は一般に一人1日当たり5~10検体程度とされている。一方、環境汚染の状況を把握し、あるいは監視するには、非常に多数の検体を分析しなければならず1日に100件以上の処理を必要とする場合もしばしばある。また、前処理は煩雑で時間がかかるだけでなく処理過程における水銀ロス、あるいは試薬中に含まれる微量の水銀など問題が多い。これらのことから前処理を必要としない迅速、且つ高精度な分析計の要求が高まってきた。このような試料の前処理が必要とされるのは原子吸光法が光の減少量を測定する原理に基づくためである。すなわち、試料に目的元素以外の物質が多量に含まれる場合には、これらの物質の妨害により光が散乱、あるいは吸収されて減少し大きな分析誤差を生ずる。共存物質による光の散乱、あるいは吸収を通常バックグラウンド吸収と称するが、これを精度良く補正することができれば、熱分解炉中に試料を直接導入し、前処理なしに分析することが可能になる。従来、バックグラウンドを補正する方法が幾つか試みられてきた。一つは、連続スペクトルを有する重水素放電管を用いて原子吸収線波長の近傍に比較用の光を得るものであり⁽¹⁾、一つ

は、ホローカソードランプの発光線の中から原子吸収線付近の非共鳴線を比較用の光としてバックグラウンド吸収を補正する方法である⁽²⁾。これら従来方法は、比較用光束の波長を原子吸収線波長に十分近接させ、しかも吸収線波長と重ならないという条件を満たすことが困難であり、また比較用光束と試料用光束の光強度を常にバランスさせることが難しいので高い精度は望めない。一方、新しい方法としてゼーマン効果を用いると、これらの問題点を解決することが可能である。実際の装置においては光散乱はもちろん、原子吸収線付近に吸収極大を持つ分子吸収についても精度良く補正することができ、また安定なベースラインと高いS/Nを得ることができる。ゼーマン効果を原子吸光に応用する研究は、我々以前にもT. Hadeishiらによって行なわれた⁽³⁾⁽⁴⁾。これは水銀の同位体効果と、磁場に平行な方向から観測するゼーマン効果とによって比較光束を得る方法である。我々はこの方法を更に発展させ、高価で且つ入手の難しい同位体を用いずに、磁場に垂直な方向から観測するゼーマン効果によって501形日立ゼーマン水銀分析計を開発した。本装置によって、全く前処理をせずに生体、食品、土壌などに含まれる微量水銀を1~2分で分析することが可能となったが、以下にゼーマン効果を用いた水銀分析計の実際と、その応用例につき述べる。

2 ゼーマン効果の原理

ゼーマン効果とは一般に、「磁場によってスペクトル線が分裂する現象」を言っている。水銀の $2,537\text{\AA}$ の共鳴線は、 $^3P_1 - ^1S_0$ の遷移に対応しており、磁場を印加することによって、 3P_1 の準位が磁気量子数 $M=1, 0, -1$ に対応する三つの準

*日立製作所那珂工場

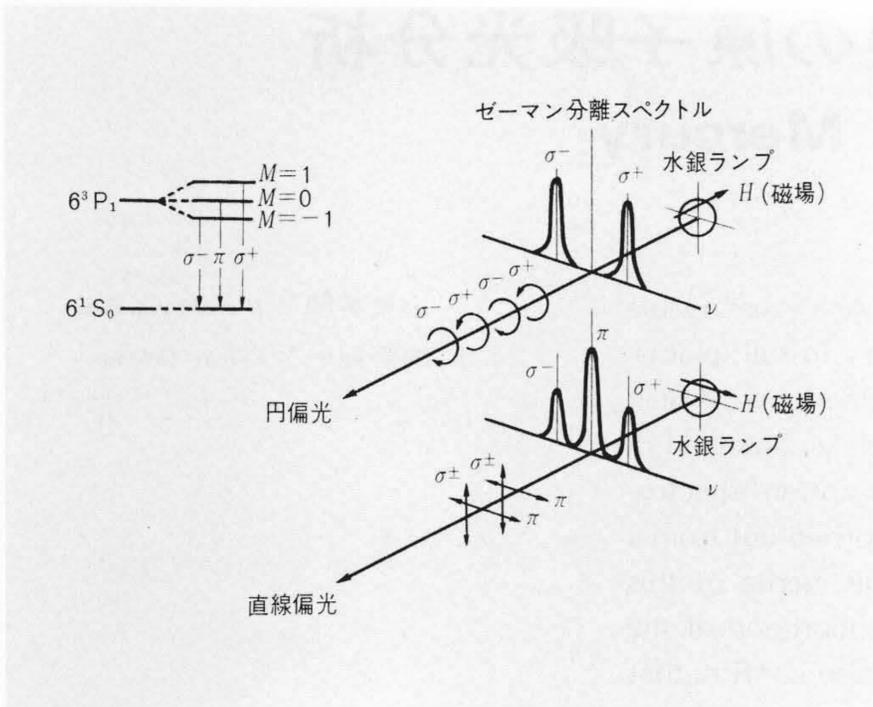


図1 水銀のゼーマン効果(偶数番同位体の場合) ゼーマン効果と観測方向の関係及び π , σ 成分の偏光特性について、水銀の2,537Å共鳴線を例にして図示した。

Fig. 1 Zeeman Effect of Mercury (Even Isotopes)

位に分裂する。 1S_0 の準位は分裂しない。図1は水銀のゼーマン効果について説明したものである。このとき遷移における磁気量子数の変化 ΔM について、 $\Delta M = 0$ に対応する遷移を π 成分と呼び、 $\Delta M = 1$ 及び $\Delta M = -1$ に対応する遷移をそれぞれ σ^+ , σ^- 成分と呼ぶ。水銀ランプに磁場を印加した場合、磁場と平行な方向から観測すると、 π 成分は観測されず、 σ^+ , σ^- 成分が観測され両者は各右及び左円偏光となっている。磁場と垂直な方向から観測すると、 π , σ^+ , σ^- の3成分が観測され、 π 成分は磁場と平行な振動面を有する直線偏光であり、 σ^+ , σ^- 成分は磁場に垂直な振動面を有する直線偏光である。 σ^+ と σ^- の光強度比並びに π と σ^+ の光強度比は等しい。また、分裂の大きさは次式で表わされる。

$$\Delta\nu = 1.4g \cdot H \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 H : 磁束密度 (kG)

g : ランデの係数

$\Delta\nu$: 光の振動数の変化 (GHz)

3 ゼーマン効果を用いた原子吸光法

原理を図2に示す。簡単のため、 ^{204}Hg を封入したランプの場合について考えると、磁場を印加することによって2,537Åの発光線は、 π , σ^+ , σ^- の3成分に分裂する。 π は磁場による波長シフトを受けず共鳴吸収線波長にほぼ一致する。従って、これを水銀観測用の光とする。15kGの磁場を印加した場合、 σ^+ , σ^- は、それぞれ約0.06Åの波長シフトを受けており、共鳴吸収線波長から外れている。従って、 σ^+ , σ^- をまとめて σ とし比較用の光とする。 π と σ の波長差は極めて小さいので、通常分光器を用いて分離することはできないが、偏光特性の違いに着目することにより、直線偏光子を用いて分離することができる。 π , σ の光強度を I_{π_0} , I_{σ_0} とする。ゼーマン効果の理論から $I_{\pi_0} = I_{\sigma_0}$ が成り立っている。吸収セル長を l , 水銀原子による π , σ の吸光に関する係数を k_{π}^A , k_{σ}^A , バックグラウンドの散乱, 分子吸収により見掛け上の吸光に関する係数を π , σ について k_{π}^B , k_{σ}^B , 水銀原子数を n_{A1} , バックグラウンドの吸収体の見掛け上の個数を n_{B1} , 定数を α と置くと出射光強度は次のようになる。

$$I_{\pi} = I_{\pi_0} \exp\{-\alpha l (n_A k_{\pi}^A + n_B k_{\pi}^B)\} \dots\dots\dots(2)$$

$$I_{\sigma} = I_{\sigma_0} \exp\{-\alpha l (n_A k_{\sigma}^A + n_B k_{\sigma}^B)\} \dots\dots\dots(3)$$

15kGの磁場を印加した場合、 π と σ の波長差は30GHz(約0.06Å)であり、この程度の波長差によっては、 k_{π}^B , k_{σ}^B にほとんど差は生じない。磁場走査法⁵⁾によって水銀共鳴線近傍の高分解スペクトルを実測した結果を図3に示す。Ar 2 Torrに天然水銀を封入したセルの吸収スペクトルは ^{204}Hg (6.9%), ^{202}Hg (29.8%), ^{200}Hg (23.1%), ^{198}Hg (10.0%)及び ^{201}Hg (13.2%), ^{199}Hg (16.8%)による顕著な超微細構造を示している。このセルのAr圧力のみを1気圧まで高めると、ローレンツ広がりによって超微細構造は塗りつぶされ、天然水銀のブロードな吸収線プロファイルが得られる。本装置の原子吸収部は大気圧であり、また900°Cの高温状態にあるためローレンツ効果, ドップラー効果とも著しく、原子吸収線プロファイルに微細構造は表われない。この事情は、分子吸収についても同様であると考えられ、ラジカルなどの吸収スペクトルに微細な回転構造が存在していても大気圧, 高温ふんい気下においては、微細構造が塗りつぶされていると考えられる。図3に示すように、実際にベンゼンなどの分子について磁場走査法

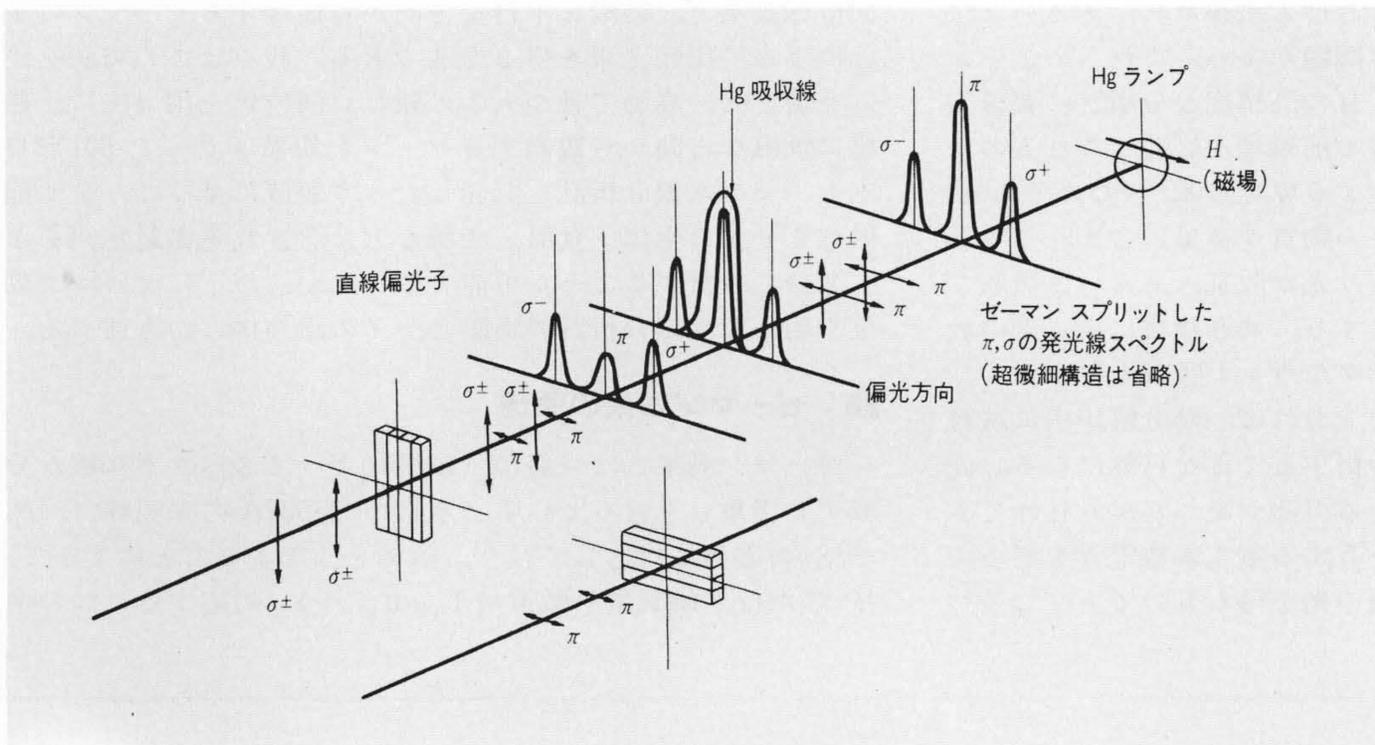


図2 ゼーマン効果を用いた原子吸光法 磁場と垂直な方向から観測するゼーマン効果を応用した原子吸光分析の原理を水銀の場合について図示した。

Fig. 2 Schematic Representation of Atomic Absorption Analysis Using Transversely Observed Zeeman Effect

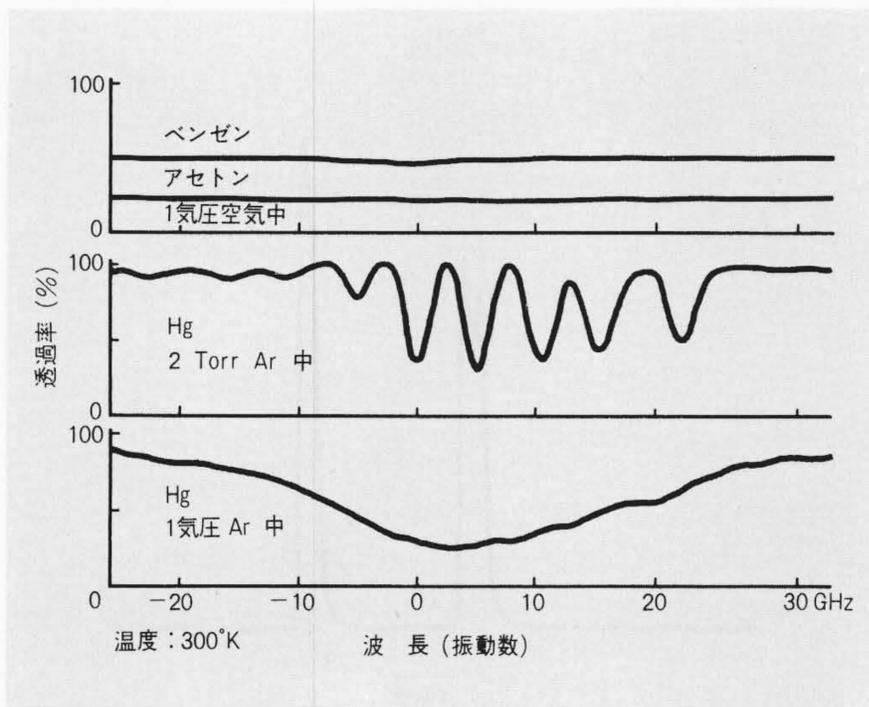


図3 水銀 2,537 Å 共鳴線近傍における高分解吸収スペクトル ²⁰⁴Hg ランプを用いた磁場走査法により実測したものである。圧力によるブロードニングもはっきりと観測されている。

Fig. 3 Observed Absorption Spectra in the Neighborhood of Hg Resonance Line at 2,537 Å

による高分解スペクトルを観測すると、原子吸収線に比較して全く平坦である。図4は、通常の分光器で観測したベンゼンの吸収スペクトルである。また、光散乱についても共鳴線近傍の極めて狭い波長範囲では、ほぼ一定と考えられる。従って、熱分解炉中に生じた熱分解生成物による吸収並びに光散乱について、(1)式及び(2)式における k^B_π, k^B_σ は等しいと考えることができる。 $I\pi_0 = I\sigma_0, k^B_\pi = k^B_\sigma$ を考慮し、(1),(2)式 log 変換した差をとると次の関係が得られる。

$$\log I\pi - \log I\sigma = -\alpha l n_A (k^A_\pi - k^A_\sigma) = \alpha n_A \dots \dots (4)$$

この結果は、バックグラウンドによる見掛け上の吸収が完全に補正され、得られた信号が試料中の水銀量にのみ比例することを示している。

4 酸素ふんい気原子化炉

試料原子化部は、実試料を直接挿入してゼーマン効果を用いた原子吸光を行なうのに適した構造を有する。炉心は図5に示すようにT形を成し、石英製である。炉内温度は常に900°Cに制御されている。試料は石英製の小さなカップに直接装填され炉内へ挿入される。液体試料の場合も同様である。同時に助燃ガスとキャリアガスを兼ねて酸素が0.5l/min 送り込まれ、可燃性試料は瞬時に燃焼し、含まれていた水銀が原子化され熱分解生成物とともに炉の一部を成す吸収セル部に送られる。酸素を使用せず空気を使用すると不完全燃焼による生成物が多量に生ずる場合があり、油脂の場合は、数十ミリグラムの試料であっても一時的にはほとんど100%の光を吸収してしまい、光学的測定が不可能となる場合がある。酸素の使用によりこのバックグラウンド吸収を透過率40%程度にまで軽減することができ、油脂類に含まれる水銀の直接測定も可能になった。原子化炉の形状が従来のルボフ形⁶⁾、マスマン形⁷⁾の原子化炉と異なり、T形を成しているが、これは試料を熱分解原子化させる部分と原子吸収を行なう部分とを明確に分離するためである。すなわち、熱分解、あるいは熱蒸発した試料中の成分は熱平衡状態に達した後、緩衝作用を有する細孔を通り吸収セル部へ送り込まれる。従って、水銀が完全に原子化されずに一部化合物状態のまま、あるいはミストに含まれた状態で吸光測定されることが避けられる。

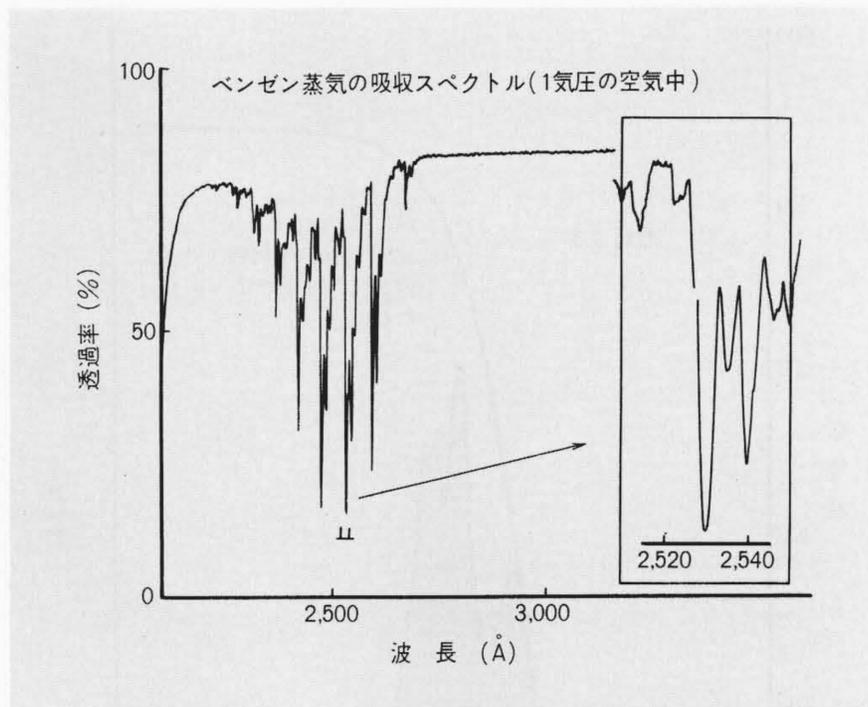


図4 ベンゼン蒸気の吸収スペクトル 日立323形分光光度計で測定したものである。

Fig. 4 Absorption Spectrum of Benzene Vapor

900°C の炉中に試料を導入した際の試料の温度上昇と、ゼーマン効果を用いた原子吸光法による直接信号との関係を図6に示す。石英カップに装填された溶液試料が炉内に導入されると、まず水分が数秒で蒸発し、十数秒後に900°C 付近の温度に到達する。一般の試料中において水銀は種々の化合物として含有されており、分解温度、蒸気圧の差によって原子化に要する時間に差が生ずる。そのために試料の種類、形態及び容量により観測される直接信号の波形が異なり、場合によっては複数のピークが出現する。本装置では積分回路により図6の斜線部の面積を得、これを水銀濃度として直読する方式を採用しており、従来のピークハイト法より精度が高い。炉の温度は酸化水銀の分解温度よりはるかに高く設定されているために、炉内の温度を850°Cから950°Cの間で変化させても分析感度の変化は認められない。従って、試料の種類や形態によらず常に正しい分析値を得ることができる。

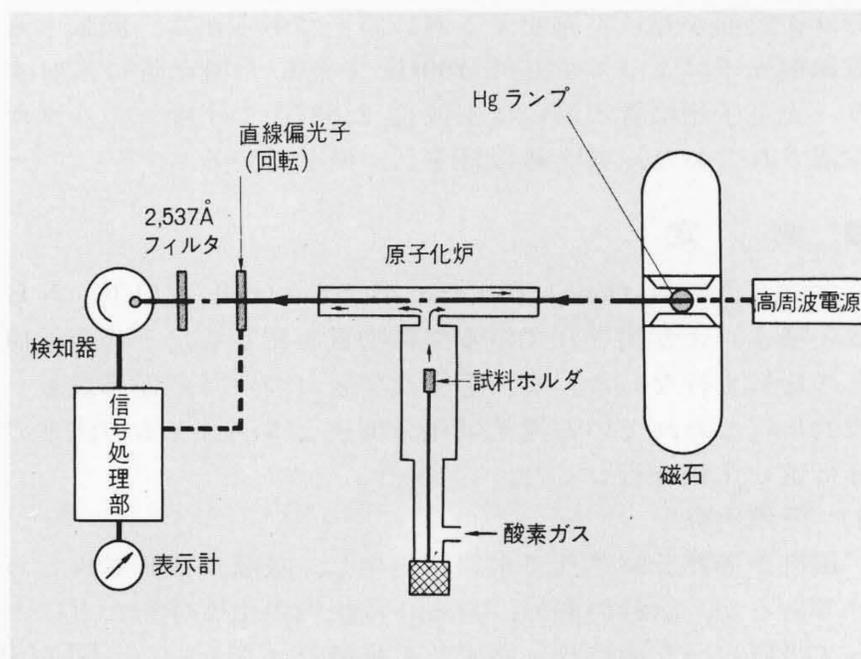


図5 50I形ゼーマン水銀分析計の構成 図式的に示したものである。
Fig. 5 Block Diagram of M50I Zeeman Effect Mercury Analyzer

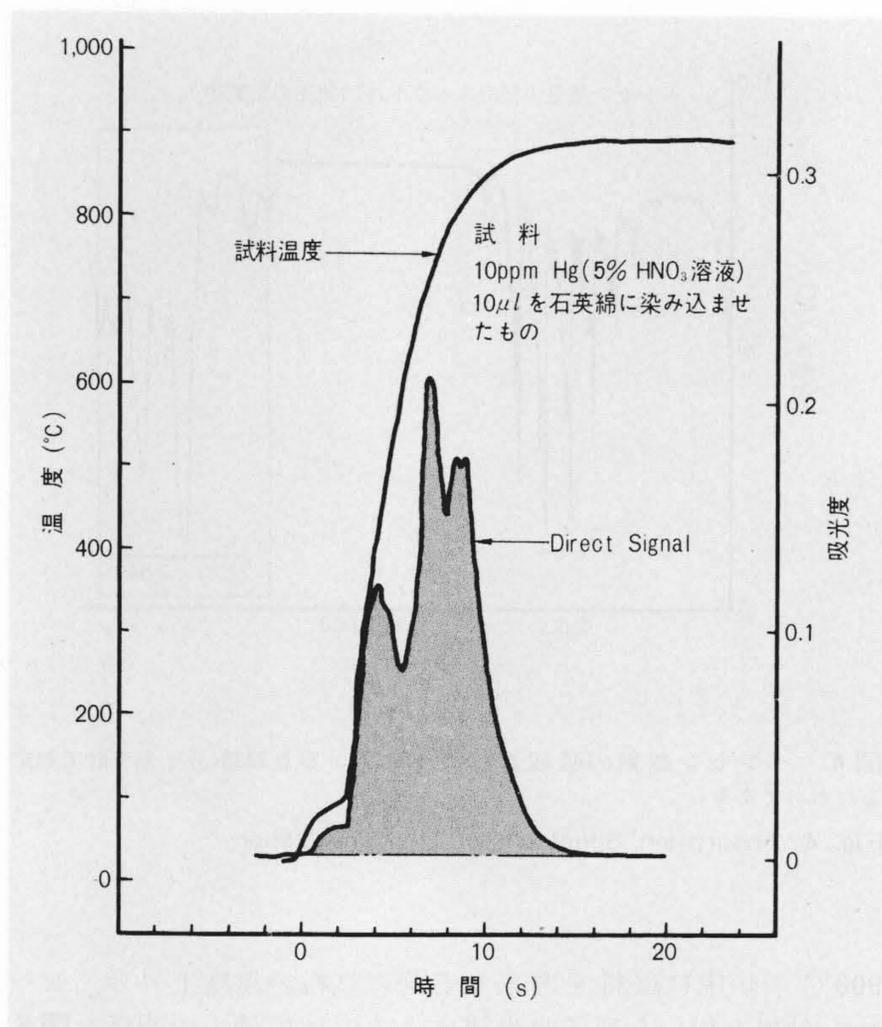


図6 試料の温度上昇と水銀原子化の関係 高温電気炉内に導入された試料から水銀蒸気が発生する状態を実測した。水蒸気などによる散乱もすべて補正されており、Direct Signal は水銀による吸収だけを示している。

Fig. 6 Relation between Temperature Rising and Mercury Atomizing

5 装置

装置は大別して光源部、試料原子化部、受光部及び電気信号処理部から構成される。配列は図5に示されている。光源には石英製の高周波無極放電ランプを用いている。ランプ内にはArと少量の天然水銀が封入されており、100MHz、1-2Wの高周波によって点灯される。ランプは15kGの小形永久磁石の磁極間に設置されており、磁場と垂直な方向に取り出された光は、原子吸収部を経て受光部に達する。πとσ成分は振動面が互いに直交する直線偏光であるから、回転する直線偏光子によって交互に100Hzで光電子増倍管に入射する。光電子増倍管の前には主波長2,537Åの干渉フィルタが設置されており、共鳴線以外をしゃ断している。

6 測定

アメリカのNational Bureau of Standard (以下、NBSと略す)より出されている標準物質を測定し、その表示値との比較を行なった。また毛髪及び尿について、従来最も一般的に行なわれている還元気化循環法と本法による方法とで分析値の比較を行なった。

(1) 予備実験

試料が加熱分解されて水銀が発生し、吸収が観測されるわけであるが、試料の形態、あるいは炉内の温度分布などによって吸収ピークの形状は必ずしも単純にはならない。図7(a)中の1と2はともに2.7ppmHg水溶液(5% HNO_3) $10\mu\text{l}$ であるが、ピークの形状は異なっておりピーク高さを読み取っても意味がない。これを積分した結果が図7(b)であり、両者が

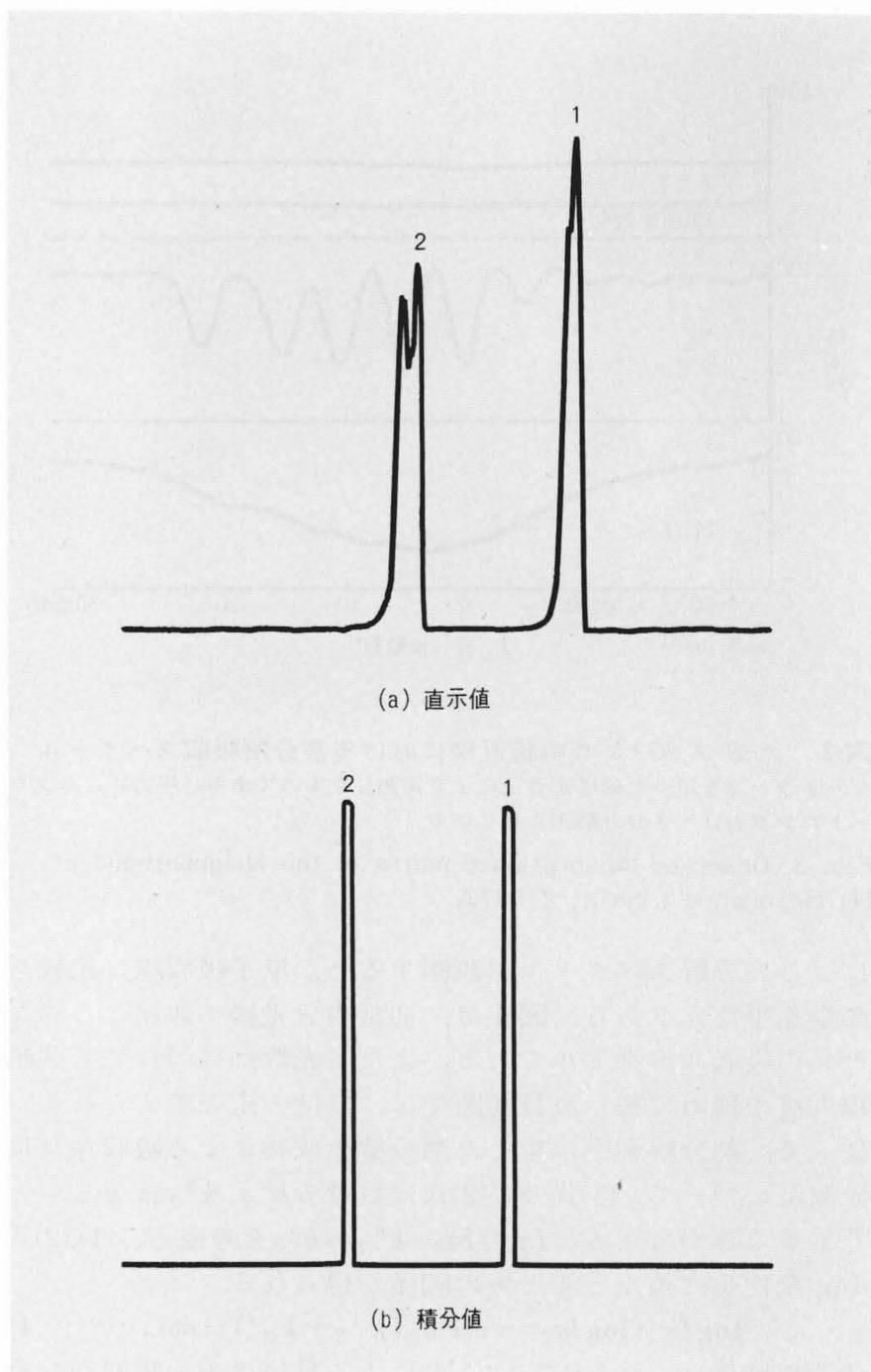


図7 測定値の表示 (a)(b)2種類の表示値を示す。測定は積分値で行なう必要があることが分かる。

Fig. 7 Indication of Measured Value

同一の指示値となっている。このため、以後の実験はすべて積分値で読み取ることにした。

検出限界を調べるため0.5ppmHg水溶液(5% HNO_3) $10\mu\text{l}$ について6回の繰返し測定を行なった結果を図8に示す。吸収ピークの上部の数字が積分値である。これにより標準偏差を求めると0.14ngであり、標準偏差の2倍を検出限界とすればこれは0.28ngである。

次に再現性を調べるため5ppmHg水溶液(5% HNO_3) $10\mu\text{l}$ について10回の繰返し測定を行ない、これにより標準偏差率を計算すると1.2%であった。

濃度目盛を校正するための標準液をどのようなものにすべきかを知るために共存物による影響を調べた。まず、水銀の存在形態として無機化合物と有機化合物とがある。この影響を調べるため、メチル化合物及び塩化物について測定した結果が図9であり、その影響はほとんどないことが分かった。このため、以後の実験には無機化合物を使用することにした。次に陰イオン、あるいは有機物が分解して発生したガスによるバックグラウンド吸収による影響及び陽イオン共存による水銀蒸気発生に対する影響などを調べるため硫酸、リン酸(各2.5%まで)、硝酸(30%まで)、ベンゼン(50%まで)、カリウム、鉄(各1%まで)、カルシウム(2%まで)をそれぞれ共存

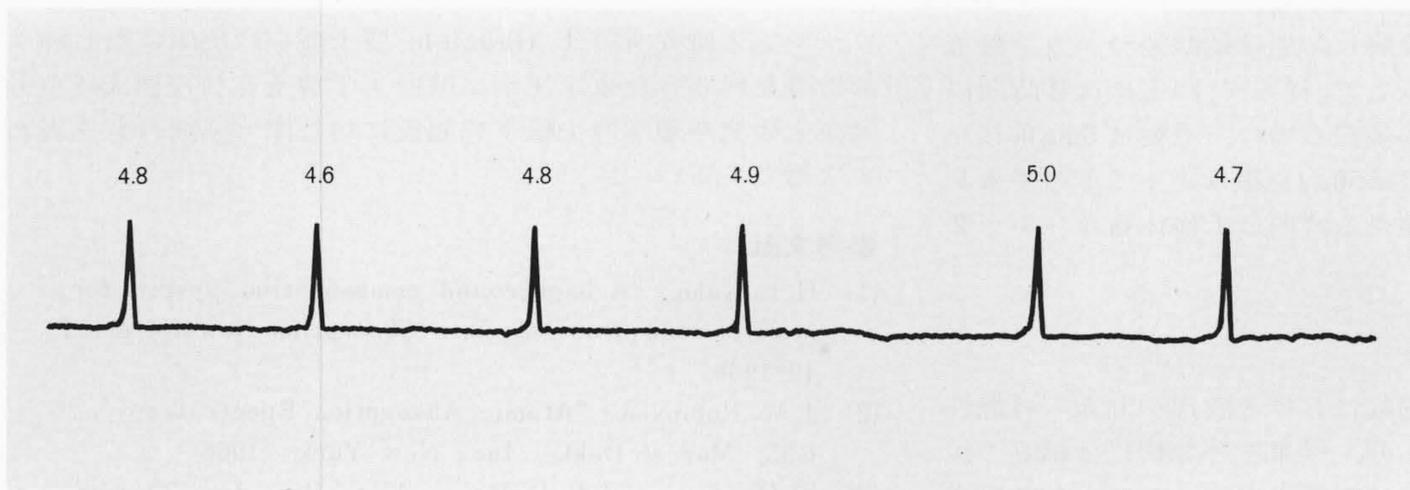


図8 検出限界 0.5ppm Hg 溶液10 μ l(5ng)を繰り返し測定し、これにより検出限界値を算出する。グラフ上の数値は積分値である。
Fig. 8 Detection Limit

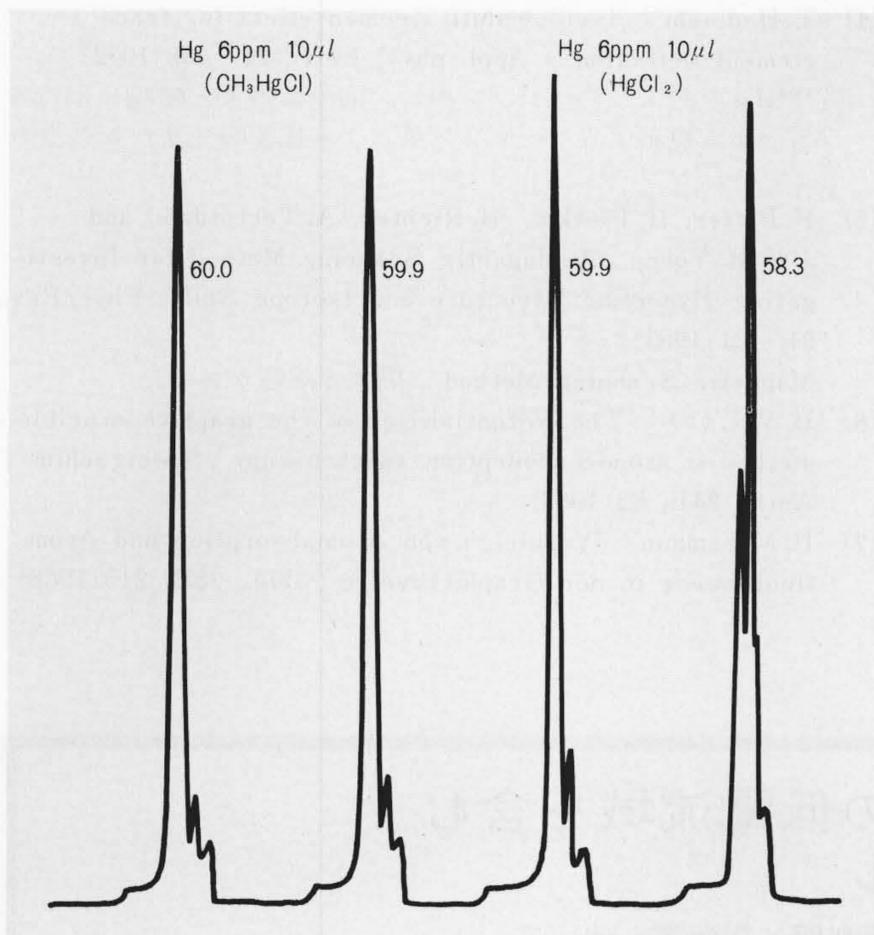


図9 有機水銀と無機水銀 有機化合物と無機化合物について同一水銀量の溶液を作り、測定値を比較した。グラフ上の数値は積分値である。
Fig. 9 Organic and Inorganic Mercury

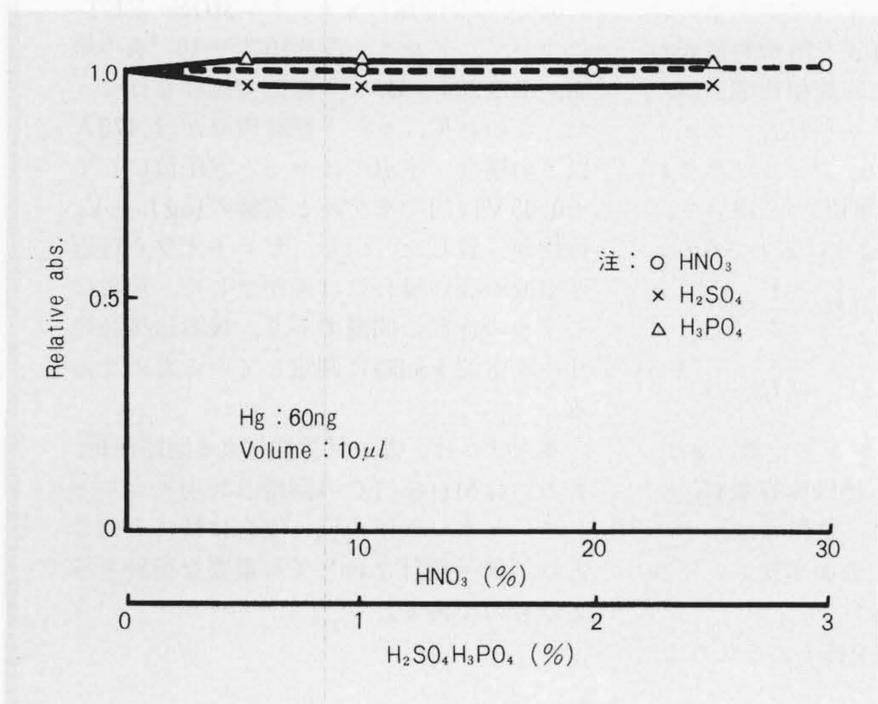


図10 陰イオンによる影響 種々の陰イオンを添加して、その影響を示す。
Fig. 10 Influence of Anion

させて実験した。その結果の一例を図10に示すがいずれもほとんど影響が認められなかった。従って、分析対象によって標準液の組成を変える必要はないといえる。このため、標準液としては塩化第二水銀より調製した水溶液(5% HNO₃)を使用することにした。

(2) 実験

3種類のNBS標準物質を測定した結果は表1に示すとおりであり、SRM-1571及びSRM-1632については表示値と非常に良い一致がみられた。SRM-1577はやや異なっていたがこれは濃度が低く検出限界に近い濃度であることから読取り誤差によるものと考えられる。なお、試料量は30mg 前後とした。

次に毛髪及び尿について還元気化循環法並びに本装置で分析した結果は表2に示すとおりであり、両者は良い一致を示した。還元気化循環法の場合、毛髪は500mg程度を精秤し、

表1 NBS標準物質の測定結果 標準物質を測定し、その標準値と測定値とを比較して示す。

Table 1 Measured Result of NBS Standard Reference Materials

試料名	標準値	測定値
Orchard Leaves (SRM-1571)	0.155 ± 0.015	0.153 ± 0.014
Coal (SRM-1632)	0.12 ± 0.02	0.117 ± 0.013
Bovin Liver (SRM-1577)	0.016 ± 0.002	0.022 ± 0.003

注：単位(ppm)

表2 他の分析法による結果との比較 本装置及び還元気化循環法による分析した結果の比較を示す。

Table 2 Comparison with Another Method

試料	501形	還元気化循環法	
		501形	還元気化循環法
毛髪	1	5.75	6.03
	2	5.01	5.32
	3	6.52	6.44
尿	1	0.115	0.094
	2	2.06	2.09
	3	0.461	0.430
	4	0.231	0.240

注：単位(ppm)

還流冷却器を付けて硫酸分解し、尿は硫酸過マンガン酸液によって加温分解した後測定した。従って、測定には2時間以上を要した。これに対して本装置の場合、毛髪は5mg前後を精秤してそのまま測定し、尿は50 μ lを量りとしてそのまま測定した。このため、測定に要する時間は1検体当たり1~2分であった。

7 結 言

水銀はその性質上、分析過程における散逸や混入の可能性が特に大きな元素の一つであり、従来その分析には細心の注意と長い時間を要した。我々は原子吸光法にゼーマン効果を応用することによって試料になら化学的前処理を行なうことなく、そのまま加熱分解してその中から水銀蒸気による吸収だけを正確に測定できる装置を開発し、分析時間の大幅な短縮を試みた。その結果は次のとおりである。

- (1) 従来、化学的前処理を含めて2時間以上要した毛髪中の水銀を1~2分間で測定できた。
- (2) 無機水銀から調製した単純な水溶液を標準液として、大多数の試料に適用できる。
- (3) NBS標準物質の測定及び従来法による分析結果との比較において良い一致がみられ、正確な分析値が得られることが分かった。

本装置は日常分析はもちろん、緊急を要する鮮魚などの食品検査及び極めて多数の検体を扱う臨床検査などに威力を発揮するものと言える。

本装置の開発に当たって終始御指導いただいたアメリカ、

ローレンス研究所の T. Hadeishi 博士並びに実験に際し種々御指導を賜った東京工業試験所工学博士花村茂樹氏及び労働衛生研究所理学博士松下秀鶴氏に対し厚く感謝の意を表わす次第である。

参考文献

- (1) H. L. Kahn: "A background compensation system for atomic absorption", Atomic Absorption Newsletter, 7, 40(1968)
- (2) J. W. Robinson: "Atomic Absorption Spectroscopy", p.53, Marcel Dekker, Inc., New York, (1966)
- (3) T. Hadeishi and R. D. McLaughlin: Hyperfine Zeeman Effect Atomic Absorption Spectrometer for Mercury, Science 174, 404(1971)
- (4) T. Hadeishi: "Isotope-shift Zeeman effect for trace-element detection", Appl. phys. Lett., 21, 438(1972)
¹⁹⁸Hg を封入したランプを用い、同位体効果と磁場に平行な方向から観測するゼーマン効果による原子吸光法が報告されている。
- (5) F. Bitter, H. Plotkin, B. Richter, A. Teriotdale, and J. F. R. Young: A Magnetic Scanning Method for Investigating Hyperfine Structure and Isotope Shift, Phys. Rev., 91, 421(1953)
Magnetic Scanning Method に関する記述がある。
- (6) B. V. L'vov: "The Potentialities of the graphite crucible method in atomic absorption spectroscopy", Spectrochim. Acta., 24B, 53(1969)
- (7) H. Massmann: "Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette", ibid., 23B, 215(1968)

論文抄録

しきい電圧近傍の低電流域を含む MOS-FET モデル

日立製作所中央研究所 増原利明・衛藤潤, 他1名
電子通信学会論文誌 56-C, 496 (昭48-8)

最近MOS集積回路において、しきい電圧 V_T を下げる様々な技術が開発され、1V以下のしきい電圧で動作する集積回路も現われている。これに伴って、従来余り問題とされていなかったしきい電圧近傍の低電流域と、通常の電流域のいずれにおいても使用できる、MOS-FETの直流モデルが必要となってきた。例えば、しきい電圧以下でも、ゲート電圧に対し、指数関数的に変化する電流が流れ、テーリング現象と呼ばれている。この現象は、回路の雑音余裕度を低下させたり、メモリにおいて、記憶保持時間を短くしたり、あるいは寄生MOS-FETを生じて回路の消費電力を増大させるなど、特に低電圧での動作に影響を与える。

本論文では、このテーリング電流の流れる領域を含み、 10^{-10} A以上のあらゆる電流域で使用可能なMOS-FETの直流モデル

を提案する。本モデルの特徴は、低電流域で精度よい近似を得るため、表面ポテンシャル値を用いて、すべてのトランジスタの動作領域での電流式を解析的に表わしたことである。例えば非飽和領域では、ソース端の表面ポテンシャル U_{S1} 、ゲート電圧 U_G 、ドレイン電圧 U_D 、フェルミポテンシャル U_F (すべて kT/q 単位) を用いて、ドレイン電流 I_D が次式のように表わされる。

$$I_D = \beta \left(\frac{kT}{q} \right)^2 \left\{ (U_G - U_{S1}) U_D - \frac{1}{2} U_D^2 - \frac{2}{3} \gamma e^{\frac{U_F}{2}} \left[(U_D + U_{S1} - 1)^{\frac{3}{2}} - (U_{S1} - 1)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}$$

ここに、 β はコンダクタンス定数、 γ は、デバイ容量 C_D と、ゲート絶縁膜容量 C_0 の比 C_D/C_0 である。同様に、飽和領域、テーリング領域についても、表面ポテンシャル値を用いた式が示される。

本モデルの適用可能性を確かめるために、

基板の不純物濃度 7×10^{13} 、 7×10^{14} 、 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、ゲート絶縁膜厚675、1,470、5,030Åの9種類の n チャネルMOS-FETについて、ドレイン電流 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ Aの範囲、温度223~343Kの範囲で比較を行なった。この結果、ゲート絶縁膜厚が1,470Å以下の場合、室温ではゲート電圧値にして ± 0.03 V以内でモデルと実験の $\log I_D - V_G$ 特性が一致した。但し、ピンチオフ点付近と温度が高い場合には差が生じた。前者はモデルの近似の問題であり、後者は接合のリーク電流を同時に測定しているためである。

本モデルは、電子計算機による回路解析、あるいはMOS-ICの回路設計用モデルとして、しきい電圧の低い場合に特に有効であり、素子設計に対しても重要な指針を与えるものである。