直流弧光法による金属珪素の分光分析*

須藤恵美子** 高橋 務** 井上博之***

Emiko Sudo, Tsutomu Takahashi and Hiroyuki Inoue: Spectrochemical Analysis of Metallic Silicon by the DC Arc Powder Method. The purposes of these experiments are selection of internal standard element and suppressive effects of spectrochemical buffers for analysis of a low purity metallic silicon (99~97%).

As to an internal standard spectral line, there are no suitable silicon spectral lines revealing optimum intensity in the measuring spectral region. So the authors selected strontium with consultation of the Ahrens's and others.

The silicon oxide band spectrum and background emission make an analysis difficult when metallic silicon powder is excited alone in the air. But an addition of graphite powder caused a repressing effect of background and a suppressive effect of selfabsorption of SiI 2932Å spectral line. The suppressive action on graphite powder matrix was attributed to the formation of silicon carbide, strontium carbide and silicate strontium. This fact made clear by X-Ray diffractive analysis of residues after discharge. But the addition of potassium carbonate and sodium chloride interfered with the formation of carbide and silicate strontium. Germanium dioxide attributed to the enhancement of silicon spectral lines.

Consequently, it was indicated that the impurity of the low purity metallic silicon could be analysed with good accuracy by addition of strontium carbonate 1/5 times and graphite powder 5 times the weight of sample.

(Received June 1, 1963)

I. 緒 言

金属ケイ素を大気中で発光させると、ケイ素は化学的に活性な性質をもつ元素であり、易蒸発性であるところから測光波長域に酸化ケイ素の帯スペクトルがあらわれたり、連続スペクトルによつてバックグラウンドが高くなる。そのためスペクトル線強度とバックグラウンドの比、すなわち S/N 比が悪くなることはよく知られていることである。半導体用の高純度金属ケイ素の分光分析では窒素気流中とかアルゴン気流中で励起させ、 S/N 比の改善を行なっている報告⁽¹⁾⁽²⁾がみられる。しかし著者達がここでとりあげた金属ケイ素は純度が 99~97% 程度のもので、主としてアルミニウム合金用、製鋼添加剤用およびケイ素樹脂主原料用として作られている金属ケイ素であるので、分光分析するために必要とするスペクトル線強度を得ることは容易である。そこで適当な分光分析緩衝剤を加えてケイ素の蒸発速度を低下させることによるスペクトル線強度の抑制効果、バックグラウンドの抑制効果について、スペクトル線強度曲線、放電残渣の X 線分析、再現性などの点から検討を加えた。また高純度金属ケイ素の場合⁽¹⁾⁽²⁾ SiI 3020.0Å が内標準スペクトル線として使用されているが、低純度の金属ケ

イ素の場合鉄のスペクトル線の妨害の可能性とスペクトル線強度が充分得られないことから適当でなく、他に測光波長域 2470~3500Å から選択すると、SiI 2987.7Å であるが、この場合フィルター(透過率 5% 以下)で黒度をおとす必要があるのでストロンチウム^{(3)~(5)}を選び内標準元素としての適否についてスペクトル線自身の性質と同時に緩衝剤の効果についても検討をおこなつたのでここにその結果を報告する。

II. 実験に使用した装置と実験の条件

分光写真器は島津製作所製のリトロ型大型プリズム分光器、発光装置は島津製作所製高性能発光装置の直流アーク回路を用いた。スペクトル線の黒度の測定は J.A.Co. 製記録式コンパレータ-マイクロホトメーターにより、乾板処理は J.A.Co. 製自動現像器を用いた。

発光条件はスペクトル線強度の点からはかなり低電流のアークでもよかつたが、放電が安定しかつ分別蒸溜を避ける意味から電流値としては 10 A を用いた。

電極は実験条件の検討と低純度の金属ケイ素であるということから、regular grade のものを使用し、電極凹孔の大きさは放電残渣を X 線回折するため多少深めにし、X 線用の試料を多くとれるようにした。電極間隙は中間結像に

** 科学技術庁金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

*** 東邦電化株式会社 日和田工場 (Hiwada Works, Tohodenka Co., Ltd., Fukushima)

* 昭和 37 年度日本分光学会総会 および 日本金属学会 秋期講演会にてそれぞれ一部を発表

(1) R.R. Shvangiradze and J.A. Mozgovaya: Zhur. Anal. Khim., **12** (1957), 708.

(2) L. Vecsernye's: Z. Anal. Chem., **182** (1961), 429.

(3) J. E. Hawley and G. MacDonald: Geochim. et. Cosmochim. Acta, **46** (1956), 149.

(4) B. J. Rushton: Spectrochim. Acta, **13** (1959), 287.

(5) L. H. Ahrens and S. R. Taler: Spectrochemical Analysis, p. 184 (1957), Addison-Wesley Publishing Co. Inc.

5 mm の窓を使用したので電極の赤熱によるバックグラウンドがさけられる 3 mm を用い、露出時間は各緩衝剤による組成の時に極端な黒度の変化をあたえないため Table 7 に示すように定め、最終的には 20 秒とした。その他の実験条件は Table 1 の如くである。

Table 1 Instruments and experimental condition.

Spectrograph:	Shimadzu Spectrograph QL-170 type
Source	: Shimadzu High Precision Source Unit
Analytical gap:	3 mm
Spectral region:	2470~3500Å
Illuminating system:	Intermediate imaging
Slit width	: 0.01 mm
Exposure time:	10 sec stepping and variable (Table 7)
Electrode	: Upper electrode (cathode)
	5 mmφ Hitachi regular grade, 90° cone
	Lower electrode (anode)
	5 mmφ Hitachi regular grade, create 3.5 × 3.5 mm
Densitometer:	J.A.Co. Recording microphotometer
Emulsion	: Fuji process hard
Development:	D-19 20°C 5 min by J.A.Co. Autoprocessor

X線回折用の試料は 30 秒放電したのち、電極からステンレスの小さなスプーンで出来るだけ試料の残渣のみを取り出し、数回分を一緒にシメノール乳鉢でよくすり試料皿につめて Table 2 の条件で分析した。

III. 各種緩衝剤のスペクトル線強度におよぼす影響

緩衝剤としては Table 3 の如くイオン化電圧の異なったもので、しかもキャリアー効果、融剤効果など性質の異なったものを 4 種類えらびそれぞれについて、Table 4 に示すような配合比で試料を作り、緩衝剤の働き、黒鉛粉末の働きについて検討した。

スペクトル線強度曲線は 10 秒ごとに乾板をずらせながらいわゆる Moving plate 法で撮影し、ストロンチウム、

の図から理想化して作成した。

Fig. 1 は金属ケイ素、炭酸ストロンチウム黒鉛粉末の混合組成において黒鉛粉末の量を 2 倍、4 倍、6 倍と変化させた時の SrI 2932 スペクトル線強度の時間的変化を示す。この場合とくに稀釈度を考慮しにくかったので、考慮しな

Table 2 Condition of X-Ray diffractive analysis.

Rigakudenki X-Ray diffractometer	
Target	: Copper
Filter	: Nickel
Voltage	: 35 KVP
Current	: 20 mA
Count full scale:	800 c/s
Scale factor	: 16
Multiplier	: 1
Time constant:	2 sec
Scanning speed:	2°/min
Chart speed	: 2 cm/min
Divergency	: 1°
Recording slit	: 0.4 mm

かつたが、単なる稀釈効果以上に抑制の度合いが黒鉛粉末の量の増加とともに増大していることがうかがえる。

このように、黒鉛の添加によりスペクトル線に抑制効果が顕著にあらわれるが、これは抑制効果が電極凹孔内の化学反応生成物との間に関連をもっている⁽⁶⁾ことが考えられる。Fig. 2 の試料について放電残渣の X線回折の結果をみると Table 4 に示すように、ケイ酸ストロンチウム、シリコンカーバイド、ストロンチウムカーバイドの生成がみられることから、おそらく金属ケイ素中の不純物についても

Table 3 Buffer agent and its ionization potential of element.

Buffer	Ionization potential of elements (eV)	Specific gravity
K ₂ CO ₃	4.34	2.428
NaCl	5.14	2.164
CaCO ₃	6.11	2.711
GeO ₂	8.13	4.703
C	11.26	2.25

Table 4 Composition of various matrices and results of X-Ray diffractive analysis of residue in create after discharge.

Materiales	Ratio	Results of X-Ray diffractive analysis	Figure
MSi: SrCO ₃ : C	1: 1: 0	Si, SrCO ₃ , SiO ₂ , SrO ₂	Fig. 1
MSi: SrCO ₃ : C	1: 1: 2	—	Fig. 1
MSi: SrCO ₃ : C	1: 1: 4	Si, SrCO ₃ , C, SiC, Sr ₂ C, Sr ₂ SiO ₄	Fig. 1, 2
MSi: SrCO ₃ : C	1: 1: 6	—	Fig. 1
MSi: SrCO ₃ : K ₂ CO ₃ : C	1: 1: 1: 4	Si, SrCO ₃ , K ₂ CO ₃ , C, Sr	Fig. 6
MSi: SrCO ₃ : NaCl: C	1: 1: 4: 0	Si, SrCO ₃ , NaCl, SiO ₂	Fig. 3
MSi: SrCO ₃ : NaCl: C	1: 1: 2: 2	Si, SrCO ₃ , NaCl, C	Fig. 4
MSi: SrCO ₃ : NaCl: C	1: 1: 1: 4	Si, SrCO ₃ , NaCl, C, SiC (?)	Fig. 5
MSi: SrCO ₃ : CaCO ₃ : C	1: 1: 1: 4	Si, SrCO ₃ , CaCO ₃ , C, CaO, Sr, Sr ₂ SiO ₄ (?), SiC (?)	Fig. 7
MSi: SrCO ₃ : GeO ₂ : C	1: 1: 2: 0	Si, GeO ₂ , SrO, Sr ₂ SiO ₄	Fig. 8
MSi: SrCO ₃ : GeO ₂ : C	1: 1: 2: 2	Si, GeO ₂ , C, SrO, Sr ₂ SiO ₄ , SiC (?)	Fig. 9
MSi: SrCO ₃ : GeO ₂ : C	1: 1: 1: 4	Si, GeO ₂ , C, SrO, Sr ₂ SiO ₄ , SiC, Sr ₂ C	Fig. 10

MSi: Metallic silicon powder. C: Graphite powder.

ケイ素およびその不純物の励起のようすをあらわした。図は縦軸に比較強度をとり、横軸に時間をとって作成し、そ

カーバイドの生成がみられ、Fig. 2 のように時間とともに急激なスペクトル線強度の減少がみられるものと思われ

る。スペクトル線強度曲線を描くために、使用したスペクトル線は Sr I 2932, Si I 2987, Ca II 3179, Al I 3082, Fe I

ではスペクトル線強度曲線が時間とともに減少する傾向がみられ、ある程度の抑制効果が働いていることが観察され

Fig. 1 Spectral line intensity curves for Sr I 2932 on various ratio of metallic silicon, strontium carbonate and graphite matrices.

Fig. 2 Spectral line intensity curves on metallic silicon, strontium carbonate and graphite matrices. (ratio 1:1:4)

Fig. 3 Spectral line intensity curves on metallic silicon, strontium carbonate and sodium chloride matrices. (ratio 1:1:4)

3020, Mn I 2801, Mg II 2802 である。

Table 3 に示したような無機塩を分光分析緩衝剤として加えたとき、スペクトル線強度曲線を Fig. 3~10 に示す。この図よりわかるように、Fig. 7 および Fig. 10 をのぞいてはスペクトル線強度曲線が急激な減少を示さず、抑制効果が阻止されている。しかし Fig. 7 および Fig. 10 におい

Fig. 4 Spectral line intensity curves on metallic silicon, strontium carbonate, sodium chloride and graphite matrices. (ratio 1:1:2:2)

Fig. 5 Spectral line intensity curves on metallic silicon, strontium carbonate, sodium chloride and graphite matrices. (ratio 1:1:1:4)

Fig. 6 Spectral line intensity curves on metallic silicon, strontium carbonate, potassium carbonate and graphite matrices. (ratio 1:1:1:4)

た。このことは Table 4 の X 線回折結果をみると、無機塩を加えなかった時と同じような化学反応生成物がみられる。無機塩とくに塩化ナトリウム、炭酸カリウムの場合黒鉛粉末の還元作用を妨害しているものと考えてさしつかえないようである。

さて、塩化ナトリウムを緩衝剤として使用した時 Fig.3 および Fig.4 にみられるようにスペクトル線輝度におくれ

が多くなり、アーク柱の温度を下げるためと思われる。しかし Fig.5 のように黒鉛粉末の量が多くなるとその傾向は

Fig.7 Spectral line intensity curves on metallic silicon, strontium carbonate, calcium carbonate and graphite matrices. (ratio 1:1:1:4)

Fig.8 Spectral line intensity curves on metallic silicon, strontium carbonate and germanium dioxide matrices. (ratio 1:1:2)

Fig.9 Spectral line intensity curves on metallic silicon, strontium carbonate, germanium dioxide and graphite matrices. (ratio 1:1:2:2)

を生ずる。これは放電残渣から各成分の時間的蒸発量を化学分析* によつて追跡してみたところ放電初期に塩化ナトリウムの蒸発が多く、アーク柱内にナトリウムの励起原子

Fig.10 Spectral line intensity curves on metallic silicon, strontium carbonate, germanium dioxide and graphite matrices. (ratio 1:1:1:4)

抑制され、スペクトル線強度曲線にピークは現われずスペクトル線強度が強く、時間とともにあまり減少していない。このように塩化ナトリウムの場合、抑制効果がほとんど観察されないが、炭酸カリウムの場合もやはり Fig.6 のように4倍量の黒鉛粉末が添加されているにもかかわらず、抑制効果は観察されない。炭酸カリウムの場合塩化ナトリウムと異なり元素によつてかなり異なつたスペクトル線強度曲線を示しているが、これは分光分析緩衝剤の働きが塩化ナトリウムではキャリアとしての傾向があり、炭酸カリウムは融剤としての働きがあるものと考えられる。

炭酸カルシウム (Fig.7) においてはマグネシウムにおける観察されるが、一般に無機塩を添加しない組成の時とほぼ同様の傾向のスペクトル線強度曲線を示している。しかしX線回折結果ではケイ酸ストロンチウム、カーバイドの生成はわずかであつた。

酸化ゲルマニウムの場合、黒鉛粉末を加えないと抑制効果はみられないが、4倍量の黒鉛粉末を加えた Fig.10 ではかなり抑制効果がみられ、放電残渣のX線回折結果にもケイ酸ストロンチウム、カーバイドの生成がみられた。しかしこれらの放電生成物は Fig.2 の組成の場合に比較して少なかった。酸化ゲルマニウムの場合他の無機塩の場合と異なる傾向は炭酸塩が分解され、すべて酸化物となる。また酸化ゲルマニウムが緩衝剤として添加されると、ケイ素のスペクトル線の強度を上げる傾向がみられるが、これは浜口⁽⁶⁾らがすでに指摘している。

以上のようにスペクトル線の抑制効果はイオン化電圧の低いアルカリ金属の場合一般に阻害されているが、これは

* 食塩は塩化物を塩化銀として、ケイ素は酸化ケイ素として、ストロンチウムは蓚酸ストロンチウムとしてそれぞれ重量法により定量。

- (6) 浜口, 黒田, 根岸: 分析化学, **7** (1958), 415.
- (7) 酒井, 小林: 分光研究, **4** (2) (1956), 31.
- (8) 酒井, 石黒: 分光研究, **7** (4) (1959), 22.
- (9) 藤代, 酒井: 分光研究, **10** (1962), 141.
- (10) Z. N. Samsonova: Opt. Spectroscopy, **9** (1961), 257.
- (11) Ya. D. Raiklbaum and V. D. Malykh: ibid, **9** (1961), 269.

さきに述べたように黒鉛粉末の還元作用の阻害に一原因があると考えられる。しかし、すでに多くの報告^{(6)~(11)}などにみられるように、無機塩のもっている融剤効果とかキャリアー効果が影響していることも放電生成物とあわせて考える必要がある。

IV. スペクトル線巾におよぼす緩衝剤の効果

緩衝剤のみで黒鉛粉末を添加しない場合、および塩化ナトリウムと黒鉛粉末と混合した場合、内標準元素スペクトル線として検討を加えた Sr I 2932 はスペクトル線巾がかなり広がっていることが観察された (Table 5)。

Table 5 Half-width of Sr I 2932 on various conditions.

Matrix	Condition	Half-width of Sr I 2932
MSi: SrCO ₃ : C 1: 1: 4	No blowing	0.21
MSi: SrCO ₃ : C 1: 1: 0	No blowing	0.50
MSi: SrCO ₃ : NaCl 1: 1: 4	No blowing	0.48
MSi: SrCO ₃ : C 1: 1: 0	Blowing	0.36
MSi: SrCO ₃ : NaCl 1: 1: 4	Blowing	0.34

Sr I 2932 の遷移項 およびエネルギー水準は次の通りである。

	Excitation potential Low	High	J	Multiplet
Sr I 2931.84	0.00	4.21	0-1	5S ² 1S-6p ¹ p ^o

一般にスペクトル線巾を広げる原因⁽¹²⁾としてはドップラー効果による広がり、圧力広がり、スターク効果による広がり、自己吸収による広がり、その他機械的、写真的な面からの広がりなど種々あげられる。この場合遷移項からわかるように零位から励起されるスペクトル線であることから自己吸収ではないかと想像された。そこで試料中のストロンチウムの量を種々変化させ励起電圧の高い自己吸収のおこりにくい、しかもスペクトル線強度が似ている Sr II 3474 と線対比をとつてみたところ、ストロンチウムの量が増加するとともにアーク柱の温度に変化が生じて、Sr II 3474 のスペクトル線の強度が変化して明らかな結果は得られなかつた。つぎに Fig. 11 のように外部からアーク柱にアークの炎が消えない程度ある 10 L/min の空気を Owen chamber を使つて吹きつけ、アーク柱内のストロンチウムの量を下げて自己吸収をおこりにくくしてスペクトル線を観察した。

Table 6 は Fig. 12 に示すような方法を用いて $2W/H=$

half-width を求め、スペクトル線巾を観察した結果である。あまり顕著な結果は得られなかつたが、ほぼ原因とし

Fig. 11 Owen chamber.

Table 6 Analytical lines and excitation potentials.

Element	Wavelength (Å)	Excitation pot. (eV)	Intensity	
			Arc	Spk.
Sr I	2931.830	4.21	30	8
Fe I	3020.646	4.11	1000R	600 r
Fe I	2929.008	5.84	50	10
Al I	3082.115	4.02	800	800
Ca II	3179.332	13.1	100	400
Mn I	2801.064	—	600R	60
Mg II	2802.695	12.0	150	300

Fig. 12 Model of calculation of half-width (H.W.)

て自己吸収とみてさしつかえないように思われた。

このように一部の組成の場合のみ Sr I 2932 のスペクトル線の巾に変化が観察され、黒鉛粉末の多量に存在する組成でこの現象がみられない原因としてストロンチウムの励起原子のアーク柱への導入の差が考えられる。励起原子のアーク柱への導入効果の差は X 線回折結果からみて、スペクトル線の巾が広がっている組成ではケイ酸ストロンチウムや、ストロンチウムカーバイドが出来ていないことから蒸発速度に差が生じているものと考えられる。

V. 分析線対と各緩衝剤による線対比の再現性

内標準元素としては測光波長域と不純物の分析線との関

(12) 中島：新分析化学講座 (3) 微量光分析, p. 206, (1960) 共立出版。

係から、前に述べたように Sr I 2932 を使用し、不純物の分析線としては妨害線, S/N 比, その他⁽⁴⁾ などから Table

標準試料は 東邦電化日和田工場で作成した Table 8 の如き試料を使用し, この標準試料に 5 倍量の黒鉛粉末と

Table 7 The reproducibility* of the line ratio of impurities with various matrices.

Matrix	Sr 2932/ Fe 2929	Sr 2932/ Al 3082	Sr 2932/ Ca 3179	Sr 2932/ Mg 2802	Sr 2932/ Mn 2801	Exposure time (sec)
MSi: SrCO ₃ : C 1: 1: 0	31.5	12.7	9.70	24.3	15.4	5
MSi: SrCO ₃ : C 1: 1: 2	5.07	15.7	11.3	17.6	4.38	10
MSi: SrCO ₃ : C 1: 1: 4	3.20	8.12	10.7	14.2	11.1	15
MSi: SrCO ₃ : C 1: 1: 6	4.94	6.55	7.20	10.8	4.40	20
MSi: SrCO ₃ : NaCl: C 1: 1: 4: 0	10.7**	30.4	—	—	—	20
MSi: SrCO ₃ : NaCl: C 1: 1: 2: 2	12.6**	24.7	—	—	—	20
MSi: SrCO ₃ : NaCl: C 1: 1: 1: 4	7.19	4.88	11.3	12.3	6.10	20
MSi: SrCO ₃ : GeO ₂ : C 1: 1: 2: 0	28.6	15.8	8.40	14.3	15.8	10
MSi: SrCO ₃ : GeO ₂ : C 1: 1: 2: 2	10.9	8.30	7.04	7.05	7.25	20
MSi: SrCO ₃ : GeO ₂ : C 1: 1: 1: 4	2.68	5.80	6.18	8.82	6.38	20

* $\sigma/M \times 100$ ** Sr 2932/Fe 3020

Table 8 Standard samples (%).

	Fe	Al	Ca	Si
Std-A	0.56	0.02	0.04	99.12
Std-B	0.32	0.07	0.09	99.22
Std-C	0.79	0.17	0.23	99.41
Std-D	0.99	0.22	0.28	98.02
Std-E	1.18	0.34	0.48	97.50

6 の如きスペクトル線を選択した。

鉄の分析線として Fe I 3020 と Fe I 2929 について検討を加えたが, Table 8 の標準試料からも明らかなように含有量が多く, Fe I 3020 では感度がよすぎたが, 塩化ナトリウムのようにイオン化電圧の低い組成の時のみ Fe I 3020 を用いて鉄の再現性を調べた。

Table 7 の表は各緩衝剤による黒度比の再現性である。表から明らかなように, 一般に黒鉛粉末が多く添加された組成の場合いずれも再現性がよく, 黒鉛粉末を添加しない場合極端に再現性を悪くしている。これはストロンチウムおよび不純物のスペクトル線強度曲線が似ているという点からうなづけるが, 同時にそのようなスペクトル線強度曲線に大きな影響をあたえている電極凹孔内の化学反応生成物であるケイ酸ストロンチウムが蒸発速度を一定化しているのではないと思われる。

VI. 検量線および分析結果

Fig. 13 Working curves for aluminium, calcium and iron.

1/5 倍量の炭酸ストロンチウムを加えよく混合して用いた。検量線の作成方法は乾板を 2 段法により Seidel 関数を使用して校正し, 縦軸にスペクトル線強度比をとり横軸に濃度を対応させた。アルミニウム, 鉄, カルシウムの 3 元素の検量線は Fig. 13 に示すようによい直線性を示している。マンガン, マグネシウムについては現段階で標準試料

が得られなかつたので検討はしなかつた。

分析結果は Table 9 の如く 再現性についてはやや悪い

を用いて分光分析を行なう上に重要な点である還元作用が

行なわれにくくなっているためであることが、X線回折結

Table 9 Analytical results.

Lines pair	Chemical analysis (%)	Spectrochemical analysis (%)	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
Al 3082/Sr 2932	0.12 0.31	0.12 0.31	0.045 0.022	3.74 7.20
Ca 3179/Sr 2932	0.18 0.38	0.15 0.40	0.075 0.028	5.03 7.40
Fe 2929/Sr 2932	0.70 1.26	0.62 1.3	0.059 0.077	9.50 5.95

ものもみられるが、化学分析値とよく合っており、ほぼ満足すべきものと思われる。

VII. 結 言

原料用金属ケイ素の直流アーク励起法で迅速分析する場合の実験条件について、試料の蒸発抑制効果の面から検討を加えて来たわけであるが、一般に無機塩の添加は抑制効果を阻害することが多いが黒鉛粉末を多量に加えるとある程度その点の改善がみられた。このような無機塩の抑制効果に対する妨害は電極凹孔内の化学反応とくに黒鉛電極

果をあわせて検討して明らかになつた。また黒鉛粉末を多量に存在させることは自己吸収をおこりにくくさせる意味でも重要な因子であることが、スペクトル線巾の検討から明らかになつた。

分析結果におよぼす原因として他に試料の水分保有量とか、試料粒度、冶金上の問題点と種々考えられるが、これらの検討はいずれ機会をみて行ないたいと思つている。

最後に実験をすすめていく上に種々御助言いただいた栗田工業株式会社技術研究所の酒井氏、X線回折について御援助いただいた理学電機株式会社の長崎、芳賀、下田の諸氏に甚大なる謝辞を表する次第である。