

行政院所屬各機關因公出國人員出國報告書

(出國類別：研習)

赴日本研習空氣品質 PM_{2.5} 監測採樣 分析技術及應用

服務機關：行政院環境保護署

姓名職稱：彭成熹專門委員

派赴國家：日本

出國時間：108年10月14日至18日

報告日期：109年1月

摘要

本次研習的主要目的，是為了瞭解日本對於 PM_{2.5} 自動監測儀器的管理，如何透過「等價性評價」制度，確保 PM_{2.5} 自動監測儀器作為標準測量方法的等效方法，作為本署相關儀器維運的參考。

研習期間為 108 年 10 月 14 日至 10 月 18 日，主要是與日本環境衛生中心東日本支局次長高橋克行博士、日本環境技術協會大氣部會副部會長水野裕介先生，討論 PM_{2.5} 自動儀器認證制度、等價性評價試驗。順道前往東京都環保局及東京都環境科學研究所，討論 PM_{2.5} 監測維運及測站設置數量評估等事宜。

日本為了將 PM_{2.5} 自動監測儀器作為標準測量方法的等效方法，建立了「等價性評價」制度，在設定條件下，符合美國聯邦參考方法(Federal Reference Method, FRM)的 PM_{2.5} 採樣器和被評價測量的 PM_{2.5} 自動監測儀器，平行量測結果，必須落在評價方法規定的允許範圍內。

早期日本也是參考美國，以迴歸分析的「斜率-截距限界範圍」，評估自動監測儀器的等效性。但日本專家認為量測誤差具有常態分布特性，分別以 Pr (將不合格機種正確判斷為不合格的機率) 最大值及固定值(0.95)的信賴區間，製作「管理限界線」進行品管，限制超出的數據數量，是較佳的作法，值得作為本署對於 PM_{2.5} 自動監測儀器維運管理的參考。

目錄

一、 目的及背景說明	4
二、 研習過程	5
三、 心得及建議事項.....	6
四、 研習照片	10
附件 1、日本環境衛生中心簡報資料	
附件 2、東京都環境局資料	
附件 3、東京都環境科學研究所資料	
附件 4、東京農工大學資料	
附件 5、東京都環保局臉書截圖資料	

一、 目的及背景說明

細懸浮微粒(PM_{2.5})之監測方法分為「手動採樣檢測(標準方法)」及「自動監測」二種，由於監測方法不同，兩者數據有系統性的差異。又因為PM_{2.5}目前尚無標準品可供直接執行濃度確認，國際間多以手動採樣檢測方法，以精密天秤量測質量為標準方法，惟受限於量測原理，無法提供即時濃度資訊，需搭配自動監測儀器，每天24小時連續監測，以取得即時PM_{2.5}濃度變化。

本署新購置的PM_{2.5}自動監測儀，取得美國聯邦等似方法(Federal Equivalent Method, FEM)驗證，且通過本署8個季節性標準方法及自動監測比對，管理上，不再使用標準方法數據線性迴歸關係式，來執行自動監測儀校正工作，改為追溯標準方法為基準的儀器維運管理機制。

有鑑於日本對於PM_{2.5}自動儀器已建立了「等價性評價」制度，儀器必須通過等價性評價試驗，也就是與手動採樣檢測方法比較，差異在規定之管理限界線範圍內，且兩者呈現良好的線性關係，始可通過驗證，作法上值得參考，故規劃前往日本，與日本環境衛生中心(等價性評價測試機構)研習相關管理機制及技術。

本次研習除瞭解日本對於PM_{2.5}自動監測儀器實施的「等價性評價」制度外，順道拜會東京都環境局，瞭解該局PM_{2.5}監測維運的實務經驗。該局目前設有47個一般空氣品質監測站，35個交通空氣品質監測站，均採購通過等價性評價的PM_{2.5}自動監測儀器，委外測試3天，確認沒問題後上線。

東京都環境科學研究所則是接受東京都環境局委託，進行研究工作，在空氣品質監測方面，除研究PM_{2.5}減量措施外，也監測PM_{2.5}、PM_{1.0}質量濃度，並進行成分分析，以瞭解引起PM_{2.5}濃度變化的因素。

此外，本署近年積極發展環境品質感測物聯網，藉此機會，與東京農工大學教授討論氣體感測器應用，並抽空前往東京杉並區，參觀NEC公司的智能路燈實驗。

二、 研習過程

日期	工作內容概要
108.10.14	啟程，出發至日本東京。
108.10.15	拜會東京農工大學清水大雅教授、 <u>Wuled Lenggoro</u> 教授，討論氣體感測器應用。
108.10.16	上午與日本環境衛生中心東日本支局次長高橋克行博士、日本環境技術協會大氣部會副部會長水野裕介先生，討論 PM _{2.5} 自動儀器認證制度、等價性評價試驗。 下午前往東京都環境科學研究所，拜會研究調整課長大坪滿先生、鶴丸央博士，研習 PM _{2.5} 、PM _{1.0} 質量濃度自動監測。
108.10.17	拜會東京都環保局環境改善部大氣保全課長代理高橋一輝先生、總務部環境政策課增田顯範先生、唐木良子小姐，討論 PM _{2.5} 監測、採樣、維運及測站設置數量評估等。
108.10.18	返程，回到臺北。

三、心得及建議事項

(一)本次研習主要目的,是為了瞭解日本對於 PM_{2.5} 自動監測儀器實施的「等價性評價」制度,作為本署相關儀器維運的參考,日本環境衛生中心簡報(附件 1)及相關資料摘述如下:

- 1、日本為了將 PM_{2.5} 自動監測儀器作為標準測量方法的等效方法,建立了「等價性評價」制度,在設定條件下,標準測量儀器(符合 FRM 的採樣器)和被評價測量儀器(PM_{2.5} 自動監測儀器)平行量測結果,必須落在評價方法規定的允許範圍內。
- 2、「等價性評價」利用抽樣檢查法,設定「將合格機種正確判斷為合格的機率」為 Pa,「將不合格機種正確判斷為不合格的機率」為 Pr, Pa 值設為 0.99, Pr 值則根據不同的機種,參照其有效量測樣本數(n),由聯立方程式求出給予 Pr 最大值的 α 及 r 值, r 值即為超出「管理限界線」最大容許值。
- 3、最後,將標準測量法量測結果定義為 X 軸,被評價的 PM_{2.5} 自動監測儀器量測結果定義為 Y 軸,於 XY 平面圖上畫出上下「管理限界線」。將有效之量測樣本資料畫在 XY 平面上,求出落在「管理限界線」外的樣本資料數,評估是否符合評價基準(超出「管理限界線」的樣本數需小於 r)。
- 4、此外,為了在共通基準下進行評估,同時也設定 Pr 值為固定值(0.95),於每個季節(目前是夏季、冬季)及每個區域(目前是都市、非都市)進行評估。
- 5、2012 年以前,由環境省主導 PM_{2.5} 自動監測儀器等價性評價,接受新型機種廠商或代理商的申請,實際測試則是委託符合環境省公告條件的業者進行,試驗結果再由外部專家所組成的「微小粒子狀物質(PM_{2.5})測定法評價檢討會」,

進行驗證評價。

- 6、目前則依「微小粒子狀物質(PM_{2.5})自動測定器之等價性評價實施要項」，由等價性評價測試實施機構受理申請(測試費用由申請者負擔)，以相同方法測試，並製作報告書，不過仍然要經「微小粒子狀物質(PM_{2.5})測定法評價檢討會」進行驗證評價，由測試實施機構將評價結果通知申請者，環境省也會將結果公告。

(二) 本次研習除了瞭解「等價性評價」制度外，也順道前往東京都環保局，詢問測站設置數量評估方式：

- 1、日本測站設置主要以人口分布(population)與居住面積(habitable area)作為設置數量的評估基礎，每 75,000 人或每 25 km² 設 1 站，完成上述計算後，取數量較少者為設置數量的基準，地方政府具有設置數量調整的裁量權。
- 2、測站設置數量可依據當地污染物 3 年平均濃度與空氣品質標準的比值酌減。比值在 30%-70%，測站設置數量為基準的 1/2。比值在 30%以下，測站設置數量為基準的 1/3。
- 3、該局目前設有 47 個一般空氣品質監測站，35 個交通空氣品質監測站(附件 2)，均採購通過等價性評價的 PM_{2.5} 自動監測儀器，委外測試 3 天，確認沒問題後上線。運轉期間不再與標準測量儀器(符合 FRM 的採樣器)比對，但每個月執行 1 次「等價膜片」檢查，每年執行 2 次 HEPA 零點校正。

(三) 東京都環境科學研究所的鶴丸央博士，特別針對研習前所提問題(如：日本監測 PM_{1.0} 並與 PM_{2.5} 比較的意義等)，利用大型海報說明東京 PM_{1.0} 全年觀測結果及其對高濃度 PM_{2.5} 事件成因的研究(附件 3)。

(四) 在氣體感測器的應用方面，東京農工大學清水大雅教授與 Wuled Lenggoro 教授合作，提出一個新的模組架構，利用薄膜構造表面電漿共振轉換器(surface plasmon resonance, SPR)，提高感測器靈敏度，未

來將應用於不同濃度之 CO₂ 感測（附件 4）。

(五) NEC 公司的智能路燈可以作為 5G 基地台，架設攝影機，可監控人潮，分析數據。應用 AI 調節照明亮度、再加上溫溼度、震動、傾斜、河川水位感應以及無線通信功能，可於路燈螢幕顯示災害避難訊息（研習照片 圖 12）。

(六) 心得與建議：

- 1、 早期日本也是參考美國，以迴歸分析的「斜率-截距限界範圍」，評估 PM_{2.5} 自動監測儀器的等價（等效）性。但日本專家認為量測誤差具有常態分布特性，分別以 Pr 最大值及固定值(0.95)的信賴區間，製作「管理限界線」進行品管，限制超出的數據數量，是較佳的作法，值得參考。
- 2、 本次研習於事先研析日本相關單位的研究資料，出發前提出問題供日方參考，日方即安排合適的單位及專業人員，針對問題準備簡報，故能在有限的出國期間，得到較具體、精確的答覆。回國後，東京都環保局還特別在臉書上推文，概述當日對於 PM_{2.5} 的討論。
- 3、 東京農工大學教授對於我國布建 3,300 個空污感測器，應用大數據鑑別污染熱區，協助環保執法等成果，均表示讚許。

四、 研習照片

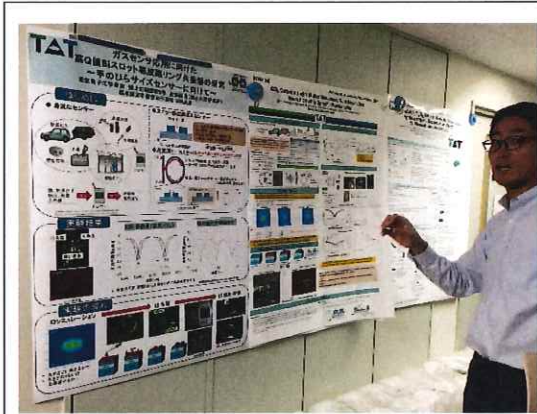


圖 1 東京農工大學清水大雅教授，介紹 SPR 在氣體感測器的應用

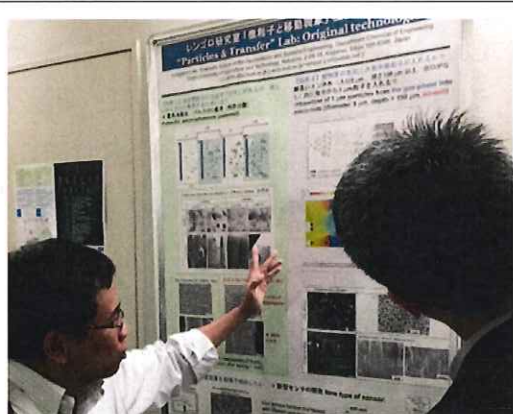


圖 2 東京農工大學 Wuled Lenggoro 教授，介紹 Sensor for pesticide or PM



圖 3 日本環境衛生中心東日本支局次長高橋克行博士簡報 PM_{2.5} 自動監測儀器等價性評價

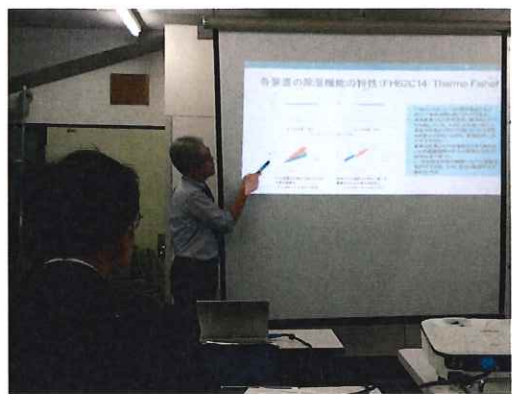


圖 4 高橋克行博士回答本署之前提出的問題(PM_{2.5} 自動監測儀器溫濕度影響)



圖 5 日本環境技術協會大氣部會副部會長水野裕介先生簡報 PM_{2.5} 量測誤差



圖 6 水野裕介先生說明 PM_{2.5} 成分監測



圖 7 代表本署簡報 PM_{2.5} 自動監測與標準方法的比測

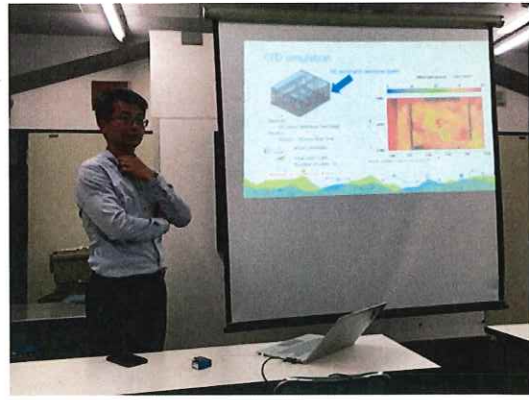


圖 8 王聖翔教授簡報 PM_{2.5} 感測器的應用



圖 9 東京都環境科學研究所研究調整課長大坪滿先生簡報

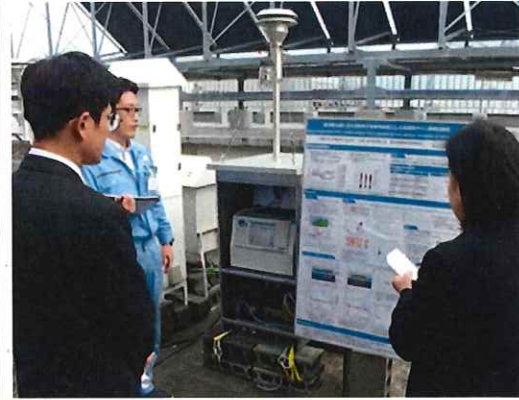


圖 10 東京都環境科學研究所鶴丸央博士說明 PM_{2.5}、PM_{1.0} 自動監測



圖 11 拜會東京都環保局環境改善部大氣保全課長代理高橋一輝先生、總務部環境政策課增田顯範先生、唐木良子小姐

実証実験用カメラ設置のお知らせ

利用目的
5G (第5世代移动通信システム) を活用した映像配信の実証実験と、当社ショールーム来場者への紹介の目的で、カメラを設置しています。

取得するデータ スマート道路灯上のカメラ映像映像は録画していません。個人を特定するものではありません。

実証実験期間 2019年7月から2020年6月まで

カメラ設置場所・撮影範囲 当社本社ビル 正倉敷地区 (石碓町)

お問い合わせ先 日本電気株式会社 産業ソリューション事業部 スマート道路灯担当
産業ソリューション事業部 スマート道路灯担当
\$streetlighting@isd.jpnec.com

個人情報保護管理者 日本電気株式会社 産業ソリューション事業部長

圖 12 日本 IT 大廠 NEC 於東京杉並區應用「5G」進行智慧路燈實驗

附件 1、日本環境衛生中心簡報資料



Current and Future Challenges for PM_{2.5} Automatic Measuring Devices as Examined by Parallel Tests Using the Filter Measurement Method

Takahashi Katsuyuki
Japan Environmental Sanitation Center

Contents



1. PM_{2.5} Measurement Method
2. Method for Evaluating Automatic Measuring Devices
3. Equivalence Evaluation Test
4. Evaluation Results
5. Considerations to Make When Using Automatic Measuring Devices

1. PM_{2.5} Measurement Method



- Discussed by the PM Measurement Method Expert Committee, Air Quality Task Force, Central Environmental Council
- Fine particular matter included as an additional item in the Air Pollution **Continuous Monitoring Manual**
- **Standard measurement method**
- **Automatic measuring devices:** equivalent to the standard measurement method
 - TEOM
 - β -ray absorption method
 - Light scattering method
 - Hybrid method using both β -ray and scattered light

3

Components of an Automatic Measuring Device



1. **Sampling tap**
 - Within 3-10 m above the ground
 - Vertical pipe made of a material that prevents particle loss
2. **Dehumidifier**
 - Heating method
 - Diffusion and dehumidification pipe
 - Clean air dilution
 - Others
3. **Particle sizer**
 - Cyclone
 - Impactor
 - Others
4. **Detection unit**
 - Within 1.5 m from the outlet of the particle sizer
 - β -ray absorption, TEOM, light scattering, and others
5. **Arithmetic and data processing**
 - Computation of mass concentration
 - Humidity adjustment
 - Volatile component adjustment

4

2. Method for Evaluating Automatic Measuring Devices



■ Set a control limit

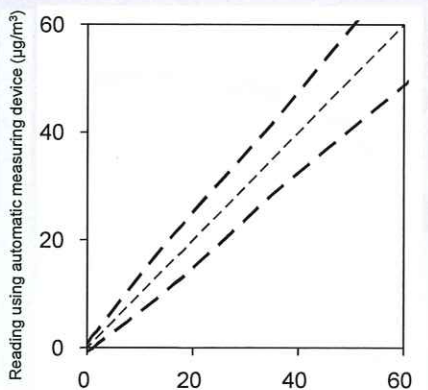
- Set standards required for automatic measuring devices

■ Method based on quality management

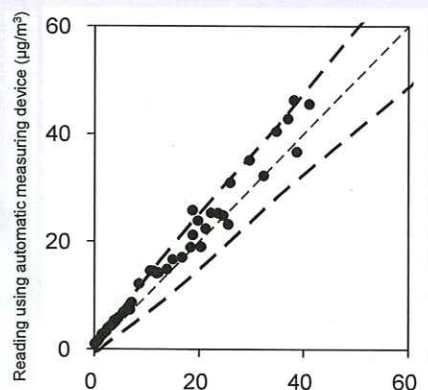
- Compare the measurement values and required standards (control limits) to make judgments using respective data in terms of compliance
- The number of non-compliant data items is used to making judgments regarding equivalence

5

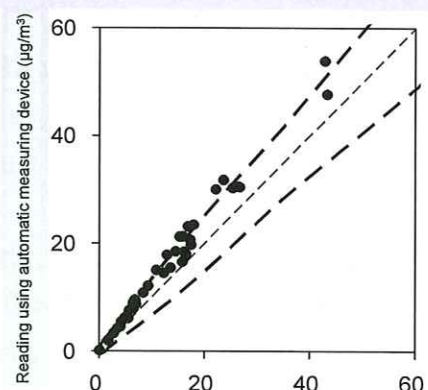
Application of Control Limit



Example of control limit



Example of a device with equivalence



Example of a device without equivalence

6



Judgment Characteristics

■ Parameters for evaluating equivalence

- Number of data items n
- P_R : probability of a non-complying device being rejected
 - Must be 0.95 or greater
- α : $1-\alpha$ represents the probability that given data falls inside the control limit
- r : maximum allowable number of outliers from the control limit

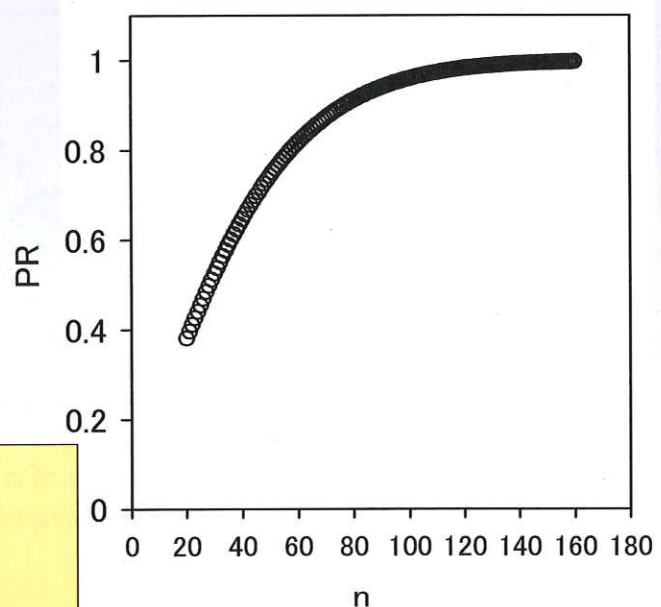
■ How do these parameters change when the number of data items (n) changes?

7

Relationship between the number of data items n and P_R



- P_R increases along with increases in the number of data items
 - P_R : probability of a non-complying device being rejected
 - The greater the n , the better it is for selecting the right device
 - n needs to be determined so that $P_R > 0.95$



How to calculate P_R

Probability of mistakenly accepting a non-compliant device

→ $1-P_R$

If a given condition requires compliance in all 4 fields, then P_R can be calculated as $1 - (1-P_R)^4$

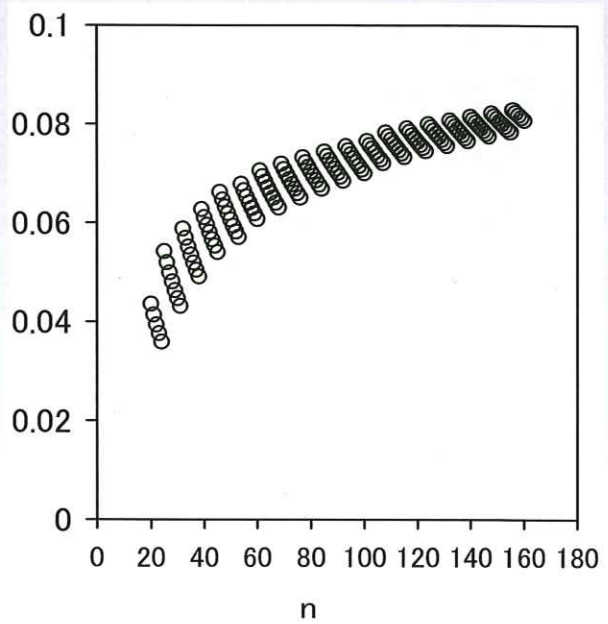
8

Relationship between the number of data n and α



■ α has a discrete distribution

- As n increases, α becomes smaller in a narrow area
- Smaller α leads to a wider opening of the control limit (see Figure 3 in resume)
- r does not change in this range
- Further increase in n causes α to surge and r to change



Control limit, α and r



- Smaller α results in wider opening of control limit
- Wider opening of control limit results in smaller r

$$Du = K_{1-\alpha/2} \sqrt{\frac{C_A^2 X^2 + \left(1 - \frac{C_A^2}{m}\right) \sigma_x^2}{m}}$$

$K_{1-\alpha/2}$: Cumulative distribution function of the standard normal distribution taken for $1-\alpha/2$

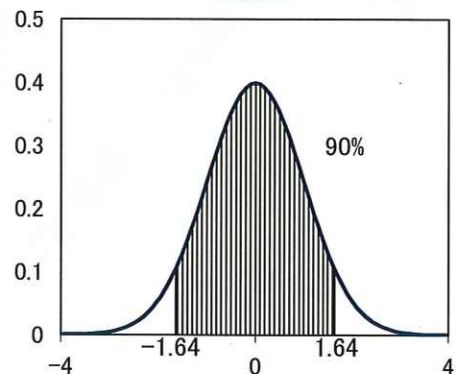
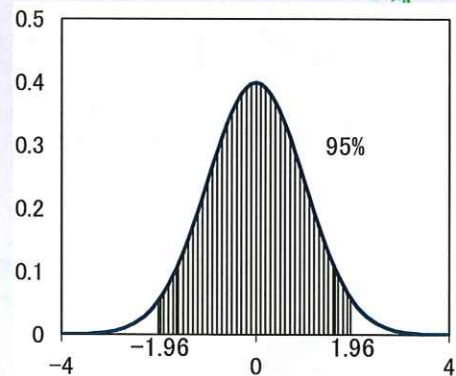
Example: $\alpha = 0.05$ then $K = 1.96$

$\alpha = 0.1$ then $K = 1.64$

C_A : Criterion for acceptance

σ_x^2 : Estimated error variance of the standard measurement method

m : Number of devices used for the evaluation (two devices are planned for the evaluation test. Thus, $m = 2$)

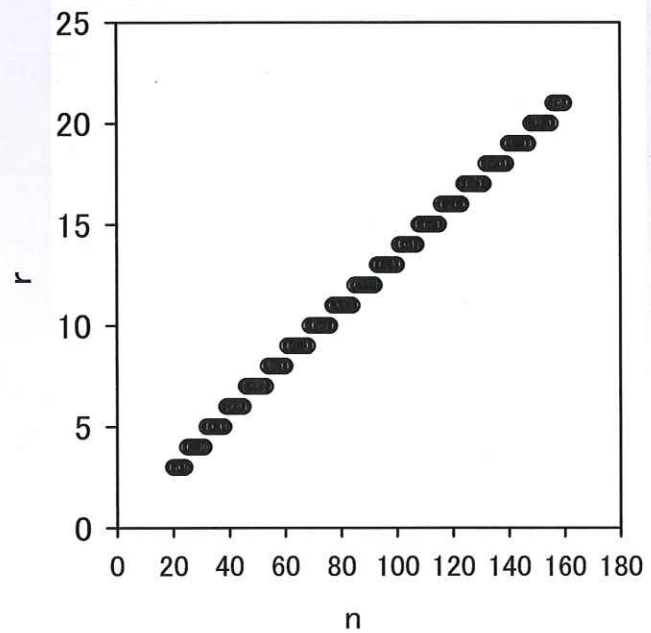


Relationship between the number of data items n and r



■ r shifts gradually along with the change in n

■ Once n is determined, r for maximizing P_R can be identified



Relationship between α , P_R and r

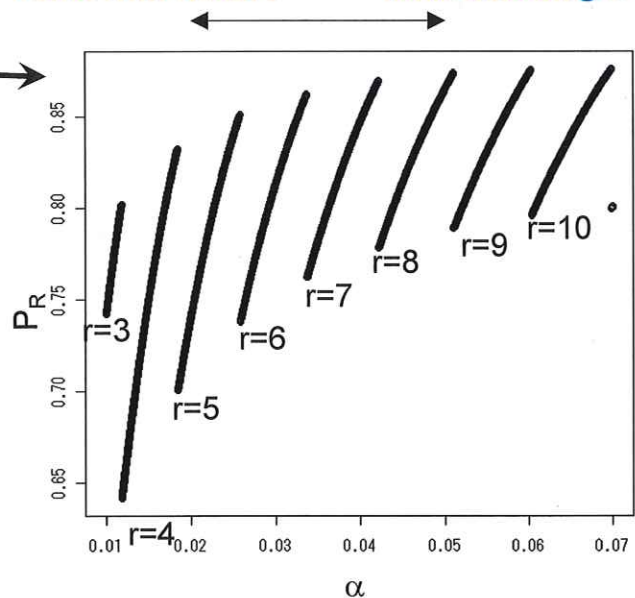
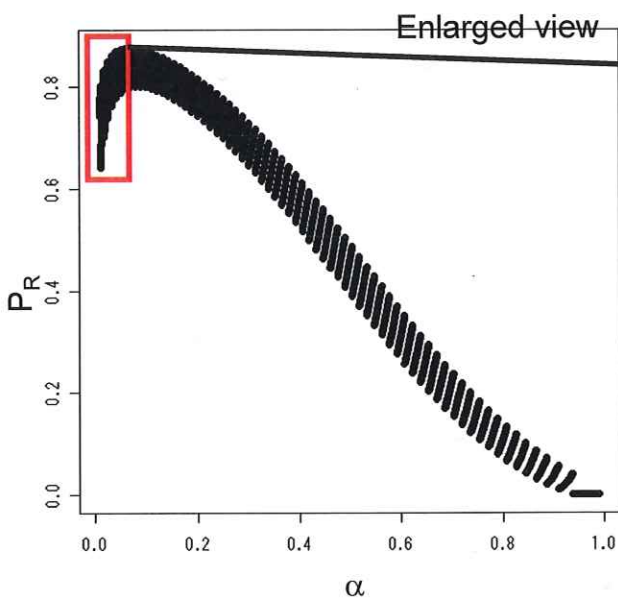


■ P_R and r change when α changes

■ The figure below is an example with $n=72$

Broader control limit with small r

Narrower control limit with larger r



Concept of P_R



■ Probability of a non-complying device being rejected (P_R)

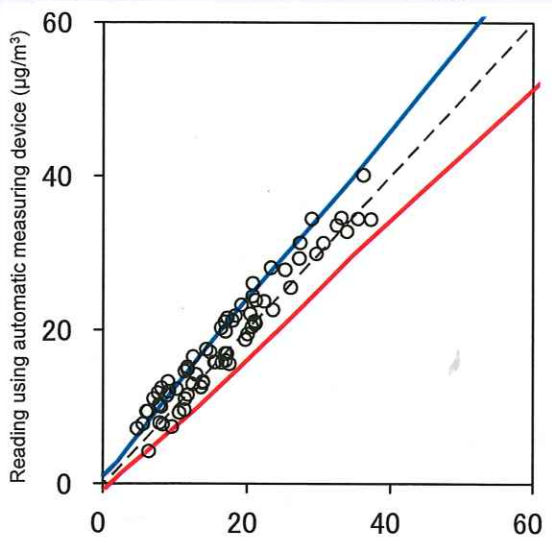
- A case when P_R achieves the maximum value
- A case when P_R is fixed at 0.95
- Choice between P_R Max and P_R Fix is only a matter of probability. It is enough to verify the equivalence with either of the two.

13

α and broadness of control limit

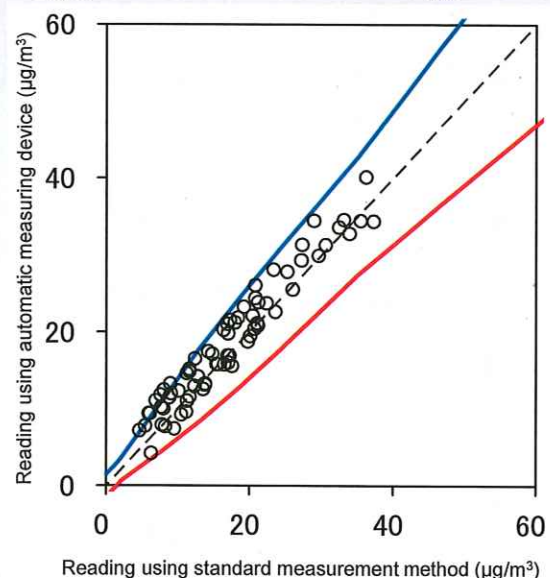


Effective number of measurement days	73
Number of valid data items of automatic measuring device	71
Number of outliers	23
r	18
K	1.456
Slope	0.97



P_R Fix: **Larger** than the original α

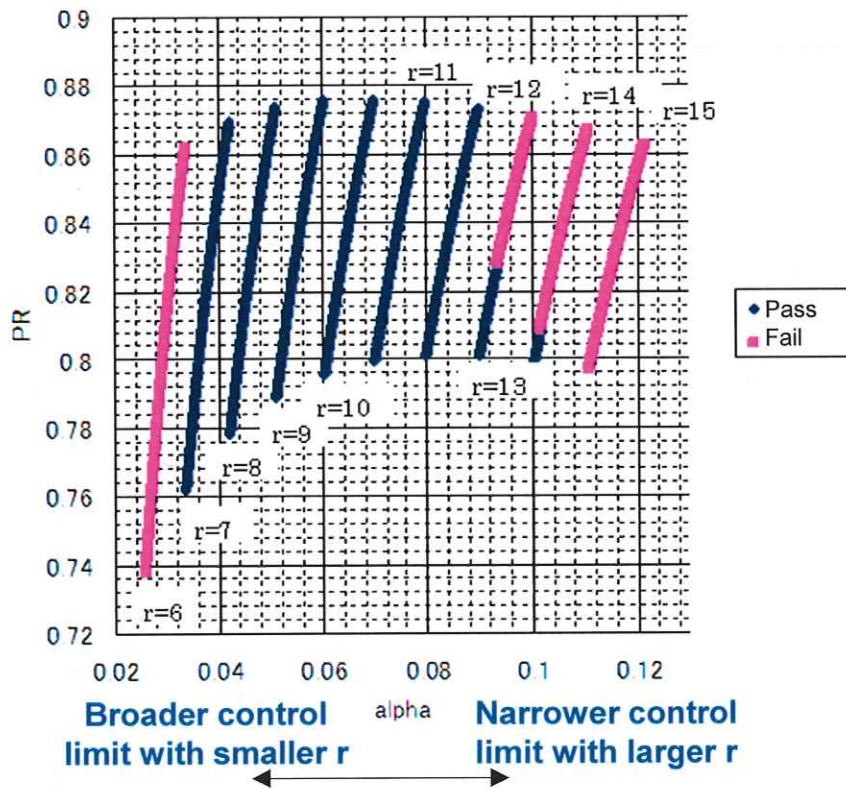
Effective number of measurement days	73
Number of valid data items of automatic measuring device	71
Number of outliers	7
r	6
K	2.185
Slope	0.97



P_R Fix: **Smaller** than the original α

14

Judgment Characteristics with Device A (Urban Area)



15

3. Equivalence Evaluation Test



Round 1:

- Winter from December 21, 2009 to February 2, 2010 (37 days excluding the period from December 28 to January 3)
- Summer from July 20 to August 29, 2010 (40 days)

Round 2:

- Winter from December 20, 2010 to February 15, 2011 (50 days excluding the period from December 28 to January 3)
- Summer from July 20 to August 29, 2010 (40 days)

Testing area:

- Urban area: 1 Daishikoen, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa Prefecture
- Non-urban area: 1182 Sowa, Nishi-ku, Niigata, Niigata Prefecture

	Urban area	Non-urban area	Integration of the two areas
Summer	4 separate fields		Group 2
Winter			
Integration of the two seasons	Group 1		

16

Entries in the Evaluation



■ 7 companies with 12 devices participated in the evaluation test

Device name (manufacturer)	Measurement principle	Particle sizer	Dehumidification method
(1) PM-712 (Kimoto)	β -ray absorption	Virtual impactor	SMART-CALCULATION
(2) PM-717 (Kimoto)	β -ray absorption	Cyclone	Dilution method
(3) BAM-250 (Shibata)	β -ray absorption	VSCC	Heating method
(4) FPM-377 (DKK)	β -ray absorption	VSCC	Heating method
(5) APDA-375A (Horiba)	β -ray absorption	VSCC	Heating method
(6) FH62C14 (Thermo)	β -ray absorption	VSCC	Heating method
(7) 1405-DF (Thermo)	TEOM	Virtual impactor	Diffusion and dehumidification pipe
(8) EDM180 (Grimm)	Light scattering	Optical classification	Diffusion and dehumidification pipe
(9) SHARP 5030 (Thermo)	Hybrid method using β -ray and scattered light	VSCC	Heating method
(10) MP101M (ESA)	Hybrid method using β -ray and scattered light	VSCC	Heating method
(11) 5014i (Thermo)	β -ray	VSCC	Heating method

17

4. Evaluation Results



■ Equivalence was acknowledged with 8 devices from 5 companies

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(10)'	(11)
P_R Max	Pass	Pass	Fail	Pass	Pass	Pass	Fail	Fail	Pass	Pass	Pass	Pass
P_R Fix	Fail	Pass	Fail	Pass	Pass	Pass	Fail	Fail	Pass	Pass	Pass	Pass
Equivalence?	Yes	Yes	No	Yes	Yes	Yes	No	No	Yes	Yes	Yes	Yes

Note)

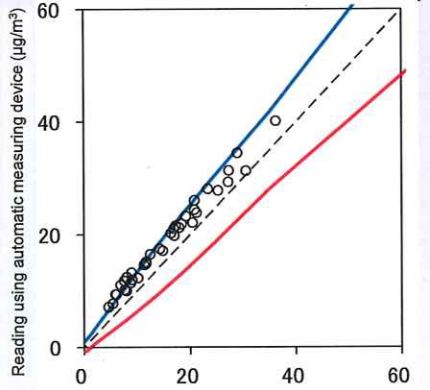
- With exceptions of devices (2) and (10)', the above measuring devices were evaluated based on hourly measurement data converted into a daily average (23 hours from 12:00 to 11:00 on the next day) in accordance with the standard measurement method.
- Device (2) was evaluated based on the 23-hour average in accordance with the standard measurement method.
- Device (10)' was evaluated based on the direct measurement including the measurement for 24 hours from 12:00 to 12:00 on the next day.

18

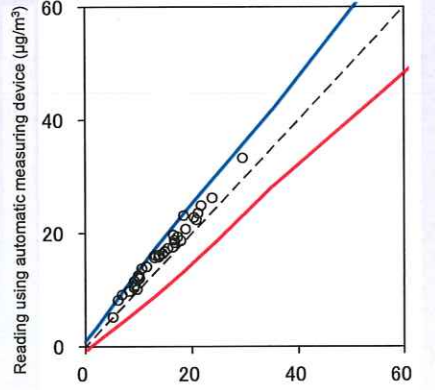
PM-712 (Kimoto)



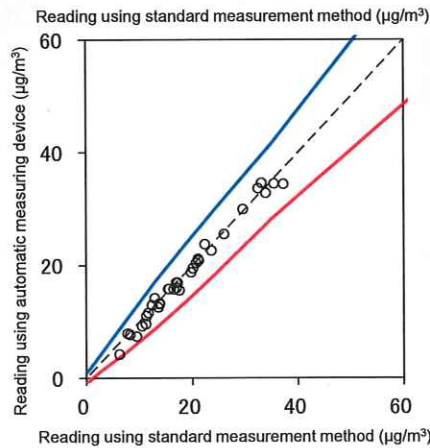
Urban area in summer



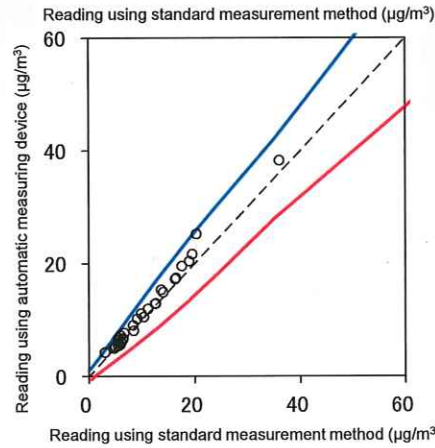
Non-urban area in summer



Urban area in winter



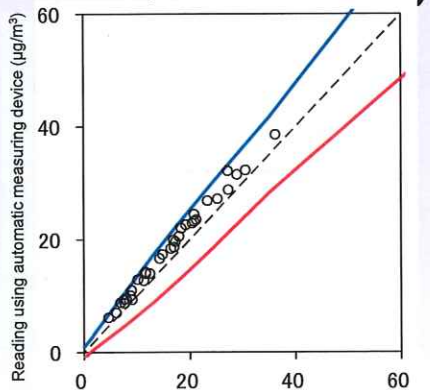
Non-urban area in winter



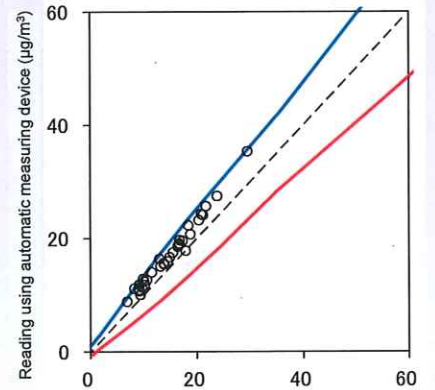
PM-717 (Kimoto)



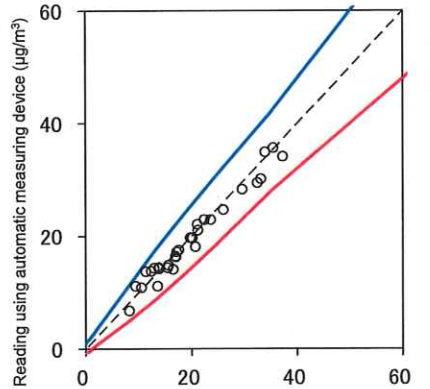
Urban area in summer



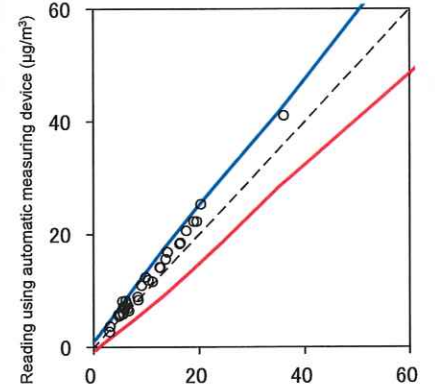
Non-urban area in summer



Urban area in winter



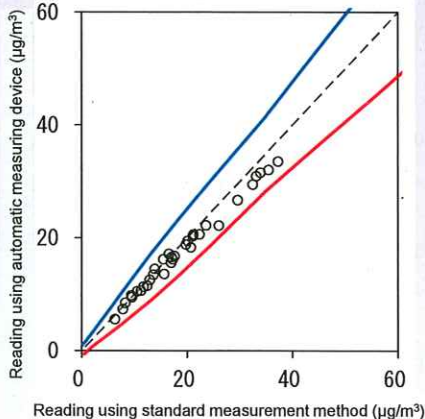
Non-urban area in winter



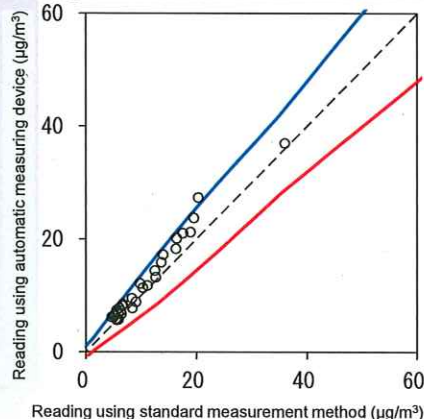
FPM-377 (Toa DKK)



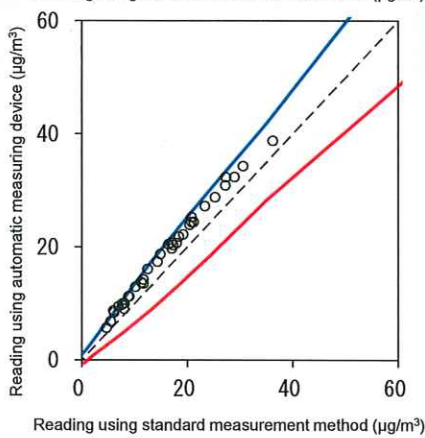
Urban area in summer



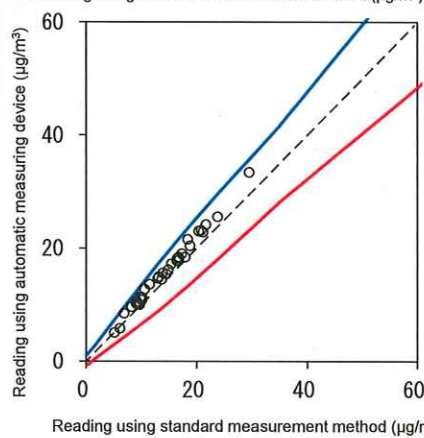
Non-urban area in summer



Urban area in winter



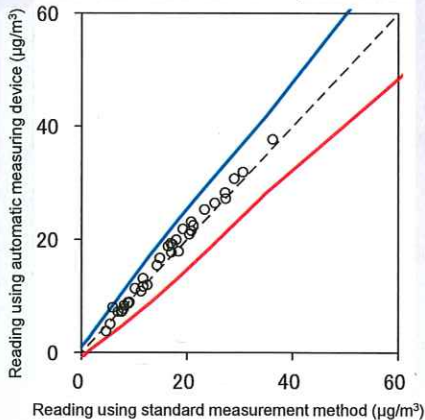
Non-urban area in winter



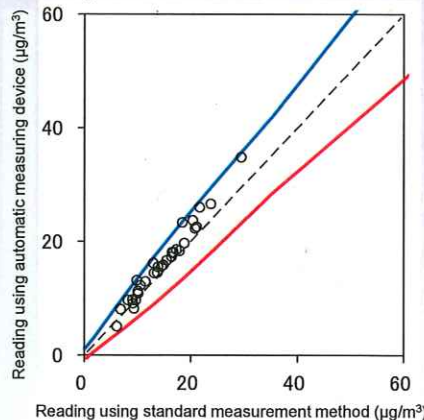
APDA-375A (Horiba)



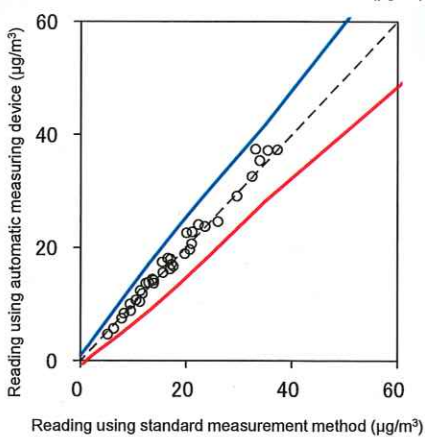
Urban area in summer



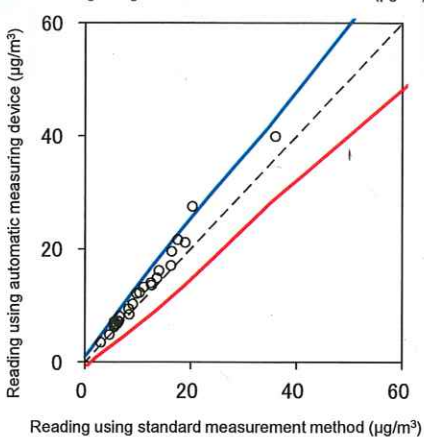
Non-urban area in summer



Urban area in winter



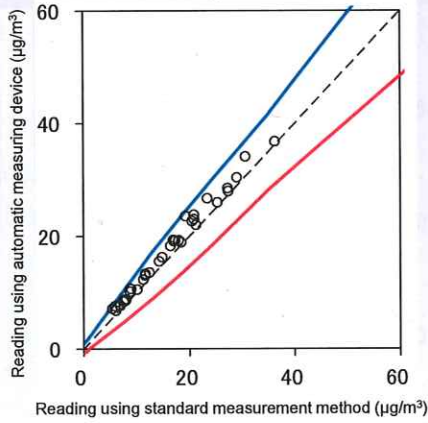
Non-urban area in winter



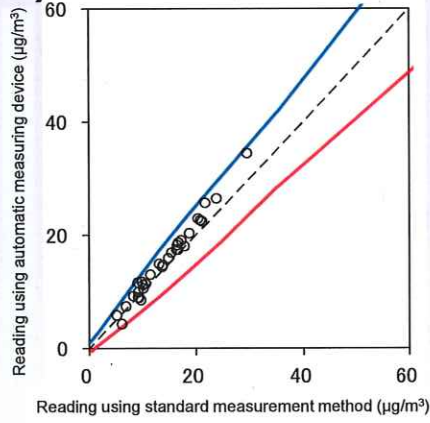
FH62C14 (Thermo)



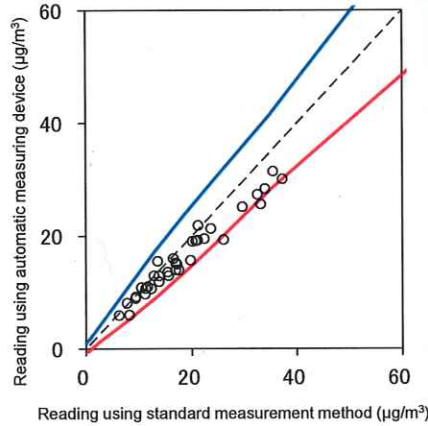
Urban area in summer



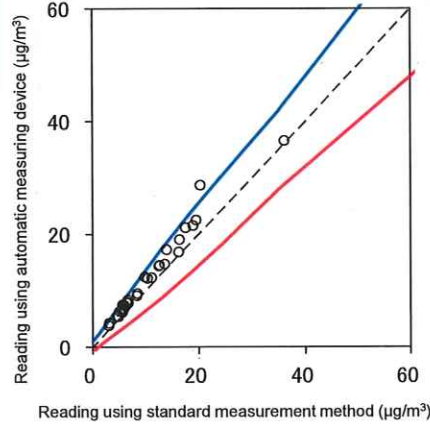
Non-urban area in summer



Urban area in winter



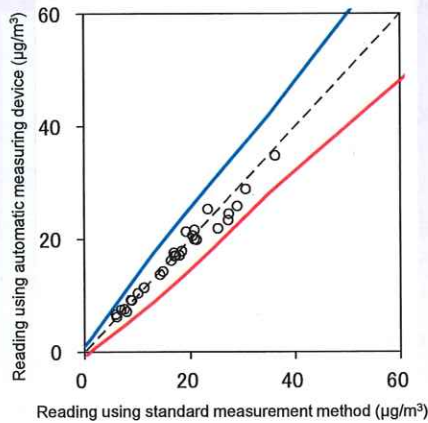
Non-urban area in winter



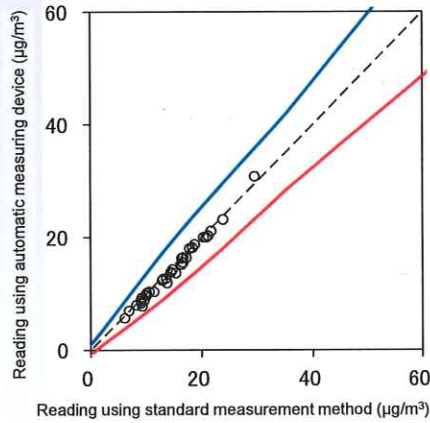
SHARP5030 (Thermo)



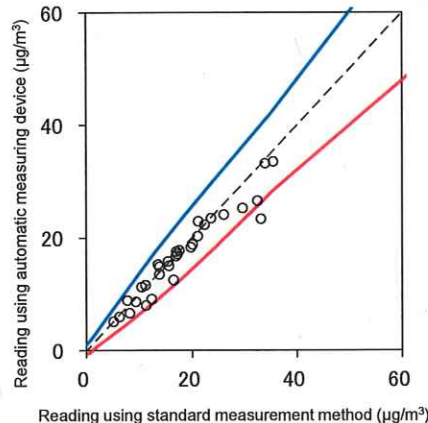
Urban area in summer



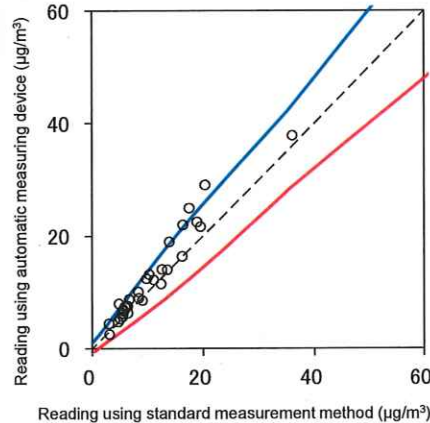
Non-urban area in summer



Urban area in winter



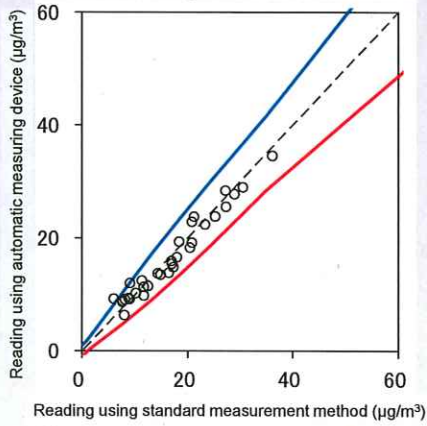
Non-urban area in winter



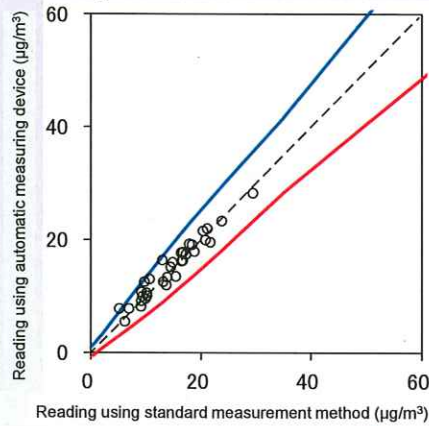
MP101M (ESA/BAM)



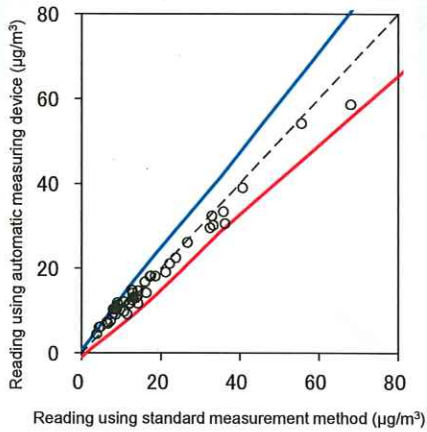
Urban area in summer



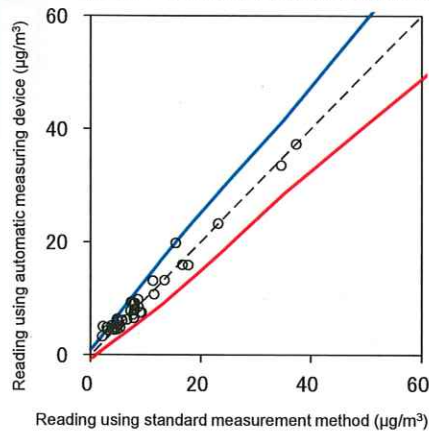
Non-urban area in summer



Urban area in winter



Non-urban area in winter

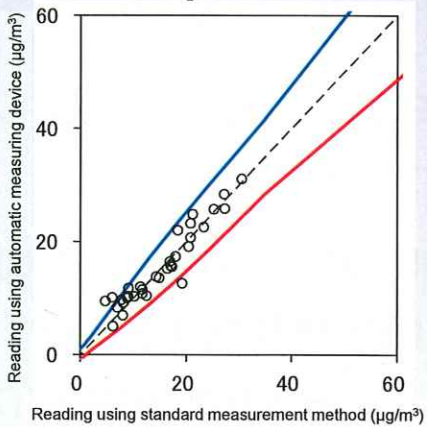


25

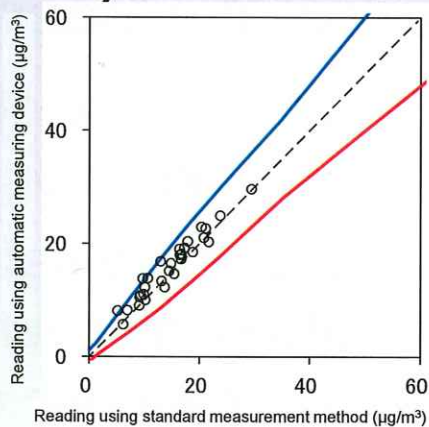
MP101M (ESA/CPM)



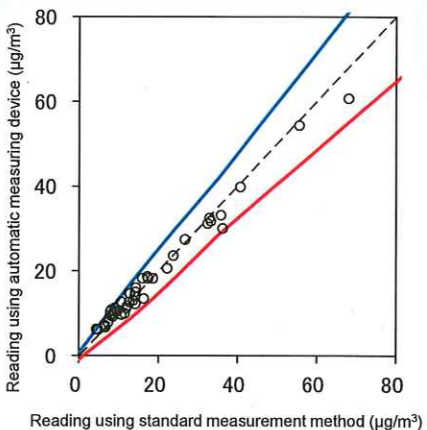
Urban area in summer



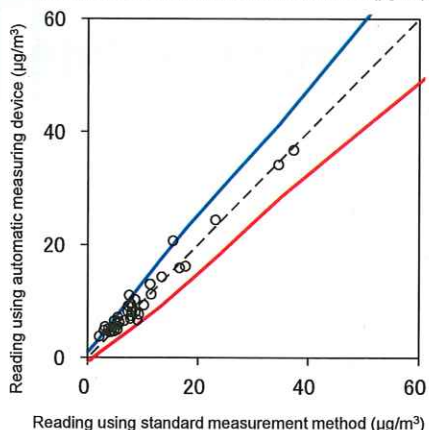
Non-urban area in summer



Urban area in winter



Non-urban area in winter

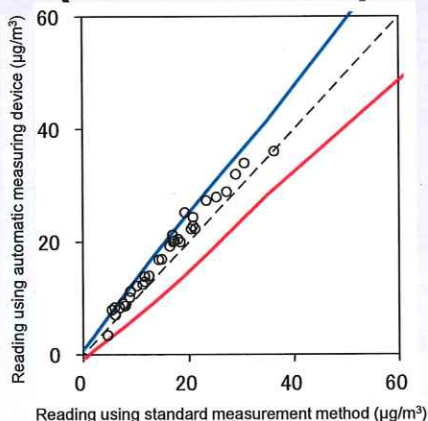


26

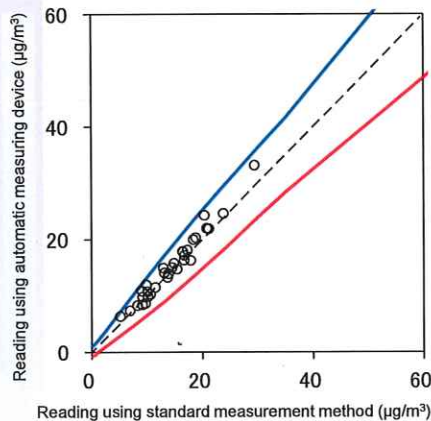


5014i (Thermo)

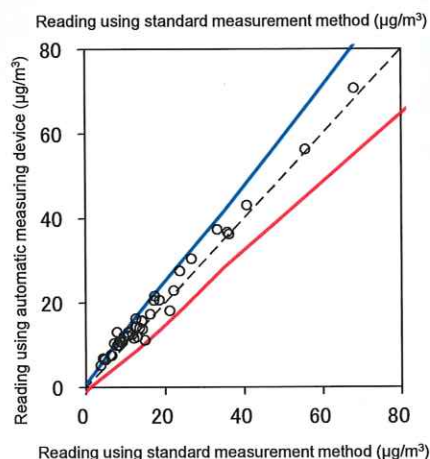
Urban area in summer



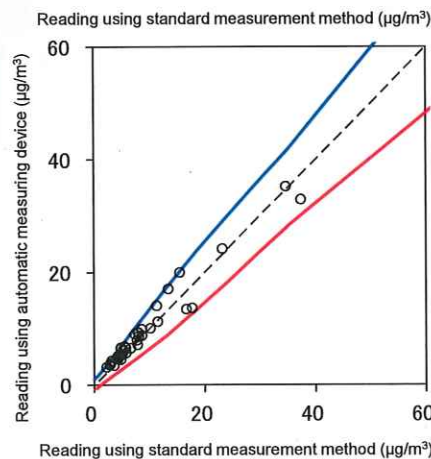
Non-urban area in summer



Urban area in winter



Non-urban area in winter



27

5. Considerations to Make while Using Automatic Measuring Devices



1. Impact of a semi-volatile component and moisture on the measurement
2. Importance of evaluation of measurement results taking the characteristics of the automatic measuring device into account
3. Management of data

Impact of a semi-volatile component and moisture on the measurement



- Factors of difference between the measurement data according to the automatic measuring device and the standard measurement method
 - (1) Sublimation of semi-volatile component
 - (2) Impact of adsorption of gaseous component
 - (3) Impact of humidity and the dehumidification performance of the measuring device

29

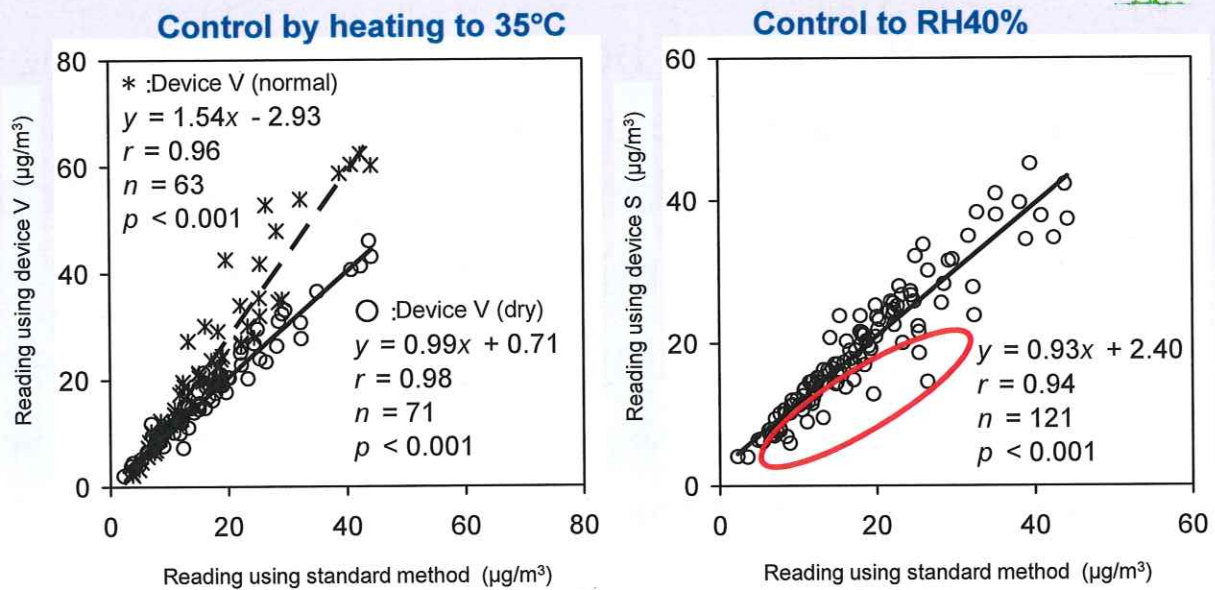
Difference observed between measurement methods (Case in the US)



- Results with **TEOM** (heating to **50°C**) are 20-35% lower than those with **FRM**
 - Impact of sublimation of the nitrate aerosol
- Results with **TEOM with FDMS** (function to adjust for volatile components) are 9-30% higher than those with **FRM**
 - Partial sublimation of PM2.5 during FRM sample capture
- Results with **β-ray absorption method** (without dehumidification function) are up to 30% higher than those with **FRM**
 - FRM involves weighing after the conditioning process (21.5 ± 1.5°C, 35 ± 5%). But the automatic measuring devices directly measure the captured particles, which in fact increases hygroscopic impact such as that of sulfate.

30

Effect and Impact of Dehumidifier



- A greater match with FRM is achieved by fitting a dehumidifier
- Note that constant-humidity heating method tends to result in smaller values during winter or rainfall

31

Importance of Evaluation of Measurement Results Taking the Characteristics of the Automatic Measuring Device into Account



- Some measuring devices tend to be biased vis-à-vis standard measurement
 - Devices that tend to result in larger figures
 - Devices that tend to result in smaller figures
- **Careful attention needs to be paid to devices that tend to result in smaller figures** in view of the intended purpose of the environmental standards

32

Management of Data



- It is important to **attach to your measurement results information that identifies the automatic measuring device** used for the measurement
 - This makes it possible to examine the results while taking the characteristics of the automatic measuring device into account.

33

Expected Further Improvements



- Improvement with respect to divergence from the standard measurement method
- Improvement with regard to impact from dehumidifiers
- Compliance according to evaluations using both P_R Max and P_R Fix
- Compliance according to evaluations in each of the 4 fields
- Improvement in terms of the slopes respectively corresponding to the 4 fields

34



Thank you for your attention

環境計測管理のための抜取検査方式

統計数理研究所/統計センター 椿 広計
日本環境衛生センター 高橋 克行
国立環境研究所 田邊 潔

1. 研究目的と抜取検査方式開発の経緯

ある測定方法の特性が、標準測定方法に比して許容品質水準にあるか否かを検討する計数抜取検査方式を提案する。提案する検査方式では、ある測定方式と標準測定方式が測定対象を並行計測した測定結果の散布図に2本の判定限界線を引き、限界線の外に出る点の数に基づき測定方式の合否を判断する。この方式は、2009年米国環境保護庁（以下、EPA）の定めたPM2.5連邦標準測定法に準じたフィルター法の等価法として用いる自動測定器の等価性評価のための品質管理技術として開発され[1]、実際に地域と季節を変化させた共同測定実験が実施され、PM2.5自動測定器の等価性評価に用いられた。当時EPA[2]は、連邦等価測定方法（FEM）を規定し、標準測定法との並行比較試験結果から求められる一次回帰式の切片、傾き、および相関係数に関する評価基準に基づき、等価性評価を行っていた。

A New Sampling Inspection Scheme for
Environmental Measurement Methods

Hiroe Tsubaki, The Institute of Statistical
Mathematics/ The National Statistics Center
Katsuyuki Takahashi, Japan Environmental
Sanitation Center
Kiyoshi Tanabe, National Institute for
Environmental Studies

しかし、EPA法には、次の2つの問題がある。

第1は、標準測定法にも測定誤差が存在すること、仮にその測定誤差が無視できても、回帰モデルにおける等分散性の仮定は満たされないと考えられることである。

第2は、統計量に基づく判定は、簡便ではあるが測定器開発メーカーに対して、自社測定器の測定精度上の弱点がどこにあり、どういう理由で等価性が受け入れられていないかといった情報が可視化されないことである。

そこで、筆者らは、2つの測定方法の測定結果の散布図に標準測定にも誤差があることを前提に、上側・下側限界線を定め、その限界線に挟まれる測定結果と逸脱する結果を計数化し、その結果に基づく計数抜取検査方式を提案した。実際の応用は、有限母集団から測定結果を抽出するのではなく共同並行測定実験結果より測定方法の合否を判断する方式を開発したのであり、合否判定管理図 (Acceptance Control Chart) と呼ぶべきものである。しかし、本発表では設計数理は抜取検査に準じているので抜取検査方式の提案とした。なお、本発表では2009年の検査方式の定式化を若干一般化した。

2. 並行測定に関する統計モデル

試料の真の濃度 μ の標準測定に基づく測定値 X には偏りが無く、平均 μ 、分散 $V(\mu)$ の確率分布に従うものとする。 $V_X(\mu)$ は、分散の平均への依存性を表現する関数で、分散関数と呼

ばれる[3]。なお、分散関数には未知母数が含まれている場合も多い。以上を満たす統計モデルは(1)となる。

$$X = \mu + \varepsilon_X \quad (1a)$$

ただし、 ε_X は標準測定の実測誤差で

$$E[\varepsilon_X] = 0, \text{Var}[\varepsilon_X] = V_X(\mu) \quad (1b)$$

を満たす。また、評価対象となる測定方式の並行測定結果の統計モデルを(2)とする。

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \mu + \varepsilon_Y \quad (2a)$$

$$E[\varepsilon_Y] = 0, \text{Var}[\varepsilon_Y] = V_Y(\mu) \quad (2b)$$

更に、測定方式の等価性の基準を

$$\beta_0 = 0, \beta_1 = 1, V_Y(\mu) \leq V_a(\mu) \quad (3)$$

とする。条件(3)は、評価対象となる測定方式に偏りが無く、その誤差分散が許容水準 $V_a(\mu)$ 以下であることを要求している。 $V_a(\mu)$ は、 $V_X(\mu)$ より著しく大きくなならない範囲で、管理者が要求し定めるべき分散関数である。例えば、

$$V_a(\mu) = C_A^2 V_X(\mu), C_A \geq 1$$

とすることも考えられる。2009年に方法を開発初期には、 $V_a(\mu) = 0.1^2 \mu^2$ と設定した。その後、PM2.5の低濃度、高濃度における相対許容誤差を定め、最終的には次の関数形を $2 \sim 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で用いた。

$$V_a(\mu) = \{0.6 \times (1 - 0.9635^{\mu-2}) + 0.3 \times 0.9635^{\mu-1}\}^2$$

3. 提案する検査方式

設計する抜取検査方式では、標準測定方式の測定結果を横軸 (x 軸) に、新たな測定方式

の測定結果を縦軸 (y 軸) として同一試料に対する測定結果 (\bar{X}, \bar{Y}) を打点する。なお、測定結果は、試料を m 回並行測定した測定値の平均値とする。以下では、直線 $Y=X$ と点 (\bar{X}, \bar{Y}) の距離 D について判定限界 D_U を作り、 n 回の測定結果の中で、判定限界線外 ($D > D_U$) に打点される測定結果が A_c 個以下のとき、測定方式を合格と判断する方式を設計する。このとき、等価性基準(3)を満たす測定方式の中で、測定精度の悪い測定方式(Least Favorableな状況)

$$\beta_0 = 0, \beta_1 = 1, V_Y(\mu) = V_a(\mu)$$

に対して不合格確率を一定値以下になるような検査方式を設計すればよい。この状況の下で、距離 D の分布は、平均0、分散 $\{V_X(\mu) + V_a(\mu)\}/m$ の分布にしたがう。 $V_X(\mu) + V_a(\mu)$ の厳密な不偏推定量を構成することは、一般の分散関数に対しては困難である。そこで、分散関数 $V(\mu)$ の標準測定結果 \bar{X} 周りの2次近似 (テーラー展開)

$$V(\mu) \sim V(\bar{X}) + \frac{dV(\bar{X})}{d\mu} (\mu - \bar{X}) + \frac{d^2V(\bar{X})}{d\mu^2} (\mu - \bar{X})^2$$

より、 $V(\mu)$ の近似的な不偏推定量 $\widehat{V}(\mu)$ として、

$$\widehat{V}(\mu) = V(\bar{X}) + \frac{d^2V(\bar{X})}{d\mu^2} \frac{\sigma_{\bar{X}}^2}{m} \quad (4)$$

を用いる。ただし、 $\sigma_{\bar{X}}^2$ は、 μ に対する標準測定の実測誤差の分散の不偏推定量である。推定量(4)は、分散関数が2次以下の整式ならば厳密に不偏推定量となる。以下では、 D の判定限界 D_U として

$$D_U = K \sqrt{\frac{V_X(\mu) + V_a(\mu)}{m}} \quad (5)$$

を用いる。

2009年にこの抜き取り検査方式の開発を開

始した時には、 $V_X(\mu)$ は定数 $\sigma_X^2=0.55$ と設定し、 $V_a(\mu)=C_A^2\mu^2$ ($C_A=0.1$ 又は 0.5)、誤差分布として正規分布を想定し、正規分布の上側 $100\alpha/2\%$ 点 $u_{1-\alpha/2}$ を K とした。この時の判定限界(5)は、(6)のようになる。

$$D_U = u_{1-\alpha/2} \sqrt{\frac{C_A^2 X^2 + (1 - C_A^2/m)\sigma_X^2}{m}} \quad (6)$$

この限界線を標準測定と自動測定結果との平行測定結果の散布図上に描くイメージを図1に示す。

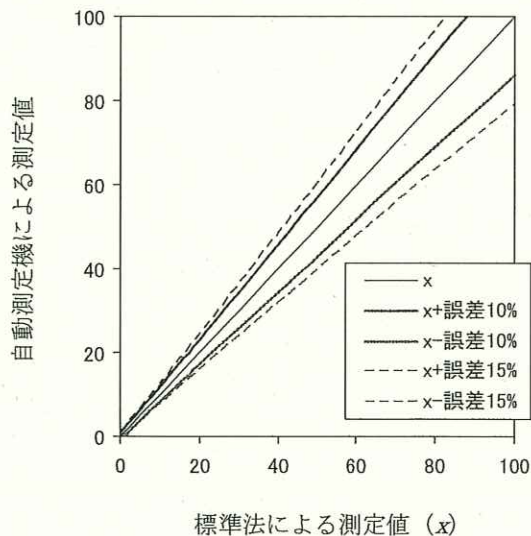


図1 管理限界線のイメージ

このような α に依存した限界線を合格品質限界として設定するという前提で、サンプルサイズ n 、サンプル中の不適合測定結果 d に対して、合格判定数 Ac の計数抜き取り検査[4]を設計する。

まず、設計すべき検査方式は、等価性基準(3)を満たす測定方式が不合格となる生産者危険を確率 P_P 以下とする必要がある。一方、不合格とすべき分散関数 $V_r(\mu)$ を持つ測定方式については、それを合格にする消費者危険を P_C 以下にすることが望ましい。2009年の方法開

発時には、 $V_r(\mu)=1.5^2 V_a(\mu)$ と与えて、次のようなアドホックな手順で抜き取り検査方式を設計した。

STEP 1. 検査方式に要求する生産者危険 P_P 、消費者危険 P_C を定める。

STEP 2. n を適当な値に設定する。

STEP 3. 単調増大列 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ を定める。各 α_i に対して、生産者危険 P_P 以下を満たす最大の合格判定個数 Ac_i を求める。

STEP 4. 判定限界 α_i 、判定個数 Ac_i 、 $i=1, \dots, k$ に対して、不合格とすべき品質水準($V(\mu)=V_r(\mu)$)に対する消費者危険(確率) P_{ci} を算出し、消費者危険が最小となる $i=i^*$ に対応する P_{ci^*} が P_C 以下ならば、判定限界 α_{i^*} 、判定個数 Ac_{i^*} を検査方式として採用する。 P_{ci^*} が P_C を超えたら、 n を $n+1$ として、STEP 3に戻る。

4. 検査方式設計支援プログラム

判定限界(6)に対応する抜取検査設計手順のSTEP3,4を支援するために、R関数 PMInspectを開発した。

入力引数

n: STEP 2で定めるサンプルサイズ n

m: (6)の試験回数 m 、デフォルトは1

CA: 判定限界(6)の C_A

CR: 大きな確率で棄却すべき、

分散関数 $CR^2\mu^2$ の係数 C_R

ML: 判定限界(6)内の X 、精度保証すべき

濃度範囲下限値を代入するのが良い

VarX: 標準測定法の誤差分散 σ_X^2 の推定値

Pp: 合格すべき測定方式を不合格にする

生産者危険(確率)、デフォルトは0.01。

L: Step 3で α の等差数列について0.01から

1-Ppまで探索するが、その数列の個数 $k-1$ 、

デフォルトは10000

Best: 消費者危険が小さい順に何個の検査

候補方式を出力するかを制御、デフ

ォルトは5でベスト5が出力。

出力

Ac: 判定限界(6)の外にあることが許される合格判定個数
 alpha : 判定限界(6)の α
 BetaMIN : 分散関数 $CR^2\mu^2$ の下で, 並行測定結果が判定限界(6)外に出る確率
 Ppactual: 分散関数 $CA^2\mu^2$ の下で, 測定方式を検査不合格とする生産者危険の実現値
 Pc : 分散関数 $CR^2\mu^2$ の下で, 測定方式を検査で合格とする消費者危険

以下が, PMInspectのRコードである。

```
PMInspect<-function(n,m=1,VarX,CA,CR,ML,
Pp=0.01,L=10000,Best=5)
{PA <- 1-Pp
alpha<-seq(0.01,PA,(PA-0.01)/L)
K<-qnorm(1-alpha/2)
CA1<-((CA*ML)^2+(1-CA^2/m)*VarX)
CR1<-((CR*ML)^2+(1-CR^2/m)*VarX)
Dmin<-sqrt(CA1/CR1)
BetaMIN<-2*(1-pnorm(K*Dmin))
Ac<-qbinom(PA,n,alpha)
Ppactual <- 1-pbinom(Ac,n,alpha)
Pc<- pbinom(Ac,n,BetaMIN)
PAtable<-cbind(n,m,Ac, alpha, BetaMIN, Ppactual, Pc)
PAtable[order(1-Pc)[length(alpha):(length(alpha)-
Best+1)],]
}
```

利用例 : $n=80, m=2, VarX=0.55, CA=0.10, CR=0.15, ML=10, Pp=0.01$ の場合の出力

```
> PMInspect(80,2,0.55,0.1,0.15,10,0.01,10000,3)
  n m Ac  alpha  BetaMIN  Ppactual  Pc
[1,] 80 2 11 0.070368 0.1780992 0.009993861 0.2142583
[2,] 80 2 12 0.079188 0.1914311 0.009933872 0.2150257
[3,] 80 2 11 0.070270 0.1779478 0.009890383 0.2152701
これより,  $\alpha=0.070368$ , 合格判定個数 $Ac=11$ と
```

いう方式のもとで, 生産者危険は0.00999, 消費者危険は0.2146という検査方式を提唱することができる。

5. 実際の等価性評価への適用

本方式は, 40回の並行測定を2地域、2季節で繰り返し, それぞれの試験結果に管理限界を定め (図2参照), 実適用が行われた[5]。

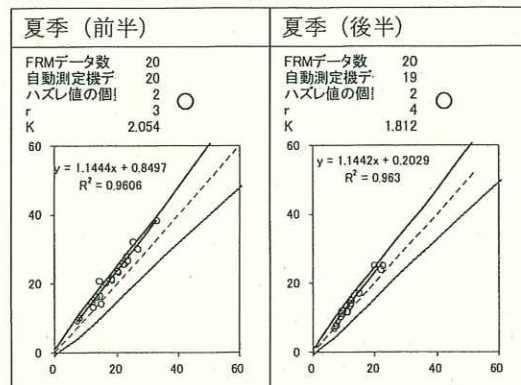
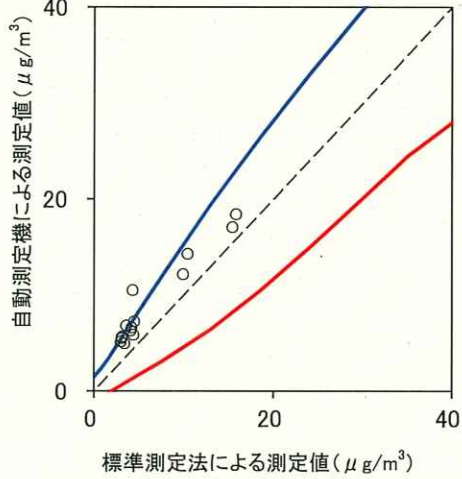


図2 実際の並行測定への適用可能性検討

参考文献

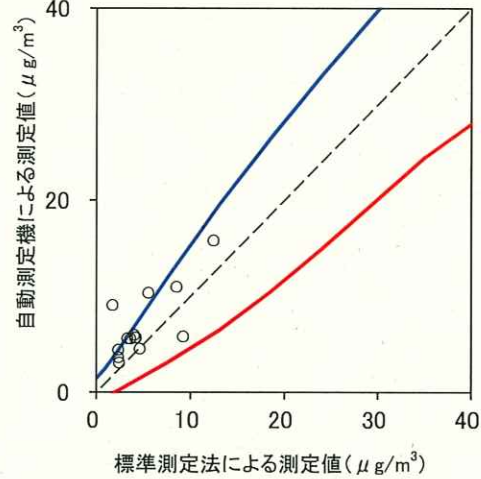
[1] 環境省 (2009): 4. 標準測定法の等価法として用いる自動測定器の等価性評価, 中央環境審議会大気環境部会微小粒子状物質測定専門委員会報告, <https://www.env.go.jp/committee/toshin/t07-h2101/02.pdf>
 [2] U.S. Environmental Protection Agency (2006): Federal Register CFR Parts 50 and 58 Revision to Ambient Air Monitoring Regulations.
 [3] McCullagh, P. and Nelder, J. A. (1989): *Generalized Linear Models*, 2nd ed., Chapman and Hall.
 [4] 日本工業標準調査会(2006): 計数值検査に対する抜取検査手順—第1部: ロットごとの検査に対するAQL指標型抜取検査方式, JIS Z 9015-1, 日本規格協会.
 [5] 環境省(2010): 第1回並行試験実験結果の評価について, http://www.env.go.jp/air/osen/pm/parallelexam/result_1.html

地点名	辺戸岬春季・PM-712
有効測定日数	14
自動測定機の有効データ数	14
ハズレ値の個数	3
r	2
K	2.131
傾き	0.98



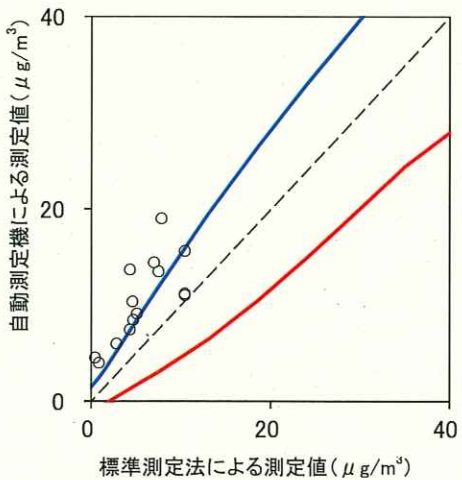
辺戸岬春季における管理限界線との関係 (PRmax)

地点名	辺戸岬夏季・PM-712
有効測定日数	14
自動測定機の有効データ数	14
ハズレ値の個数	2
r	2
K	2.131
傾き	0.83



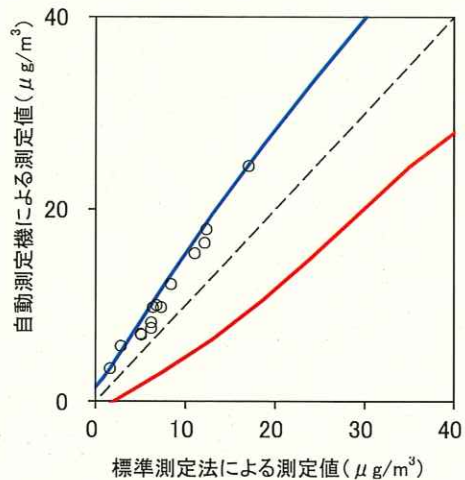
辺戸岬夏季における管理限界線との関係 (PRmax)

地点名	辺戸岬秋季・PM-712
有効測定日数	14
自動測定機の有効データ数	14
ハズレ値の個数	11
r	2
K	2.131
傾き	0.97

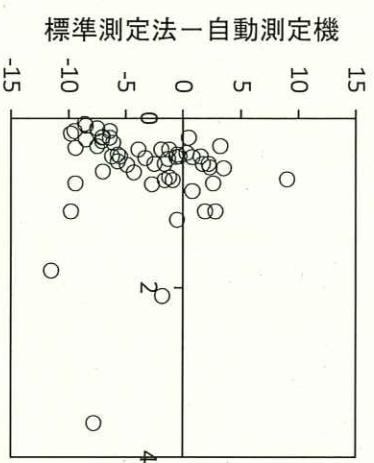
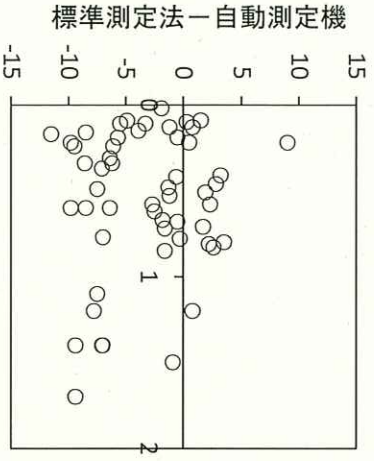
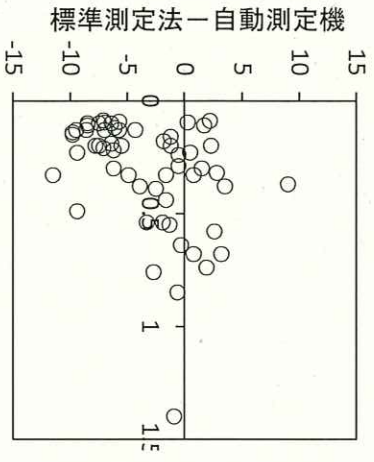
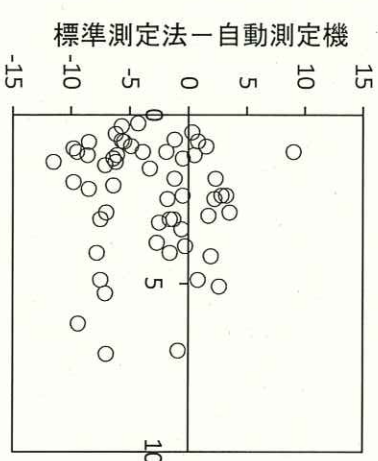
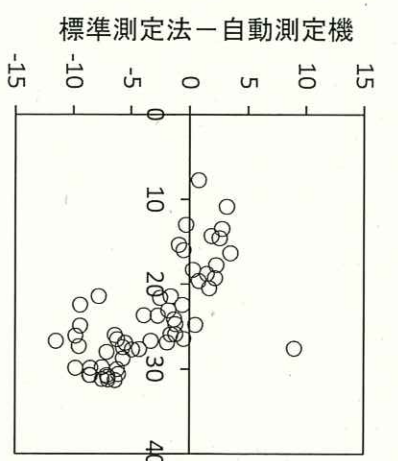
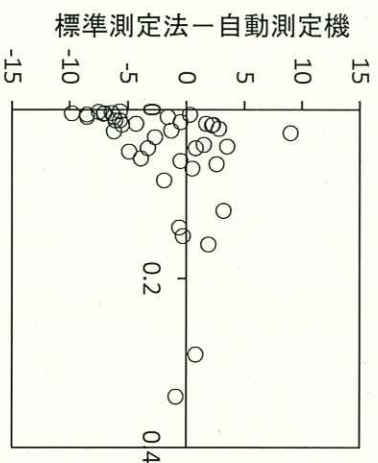
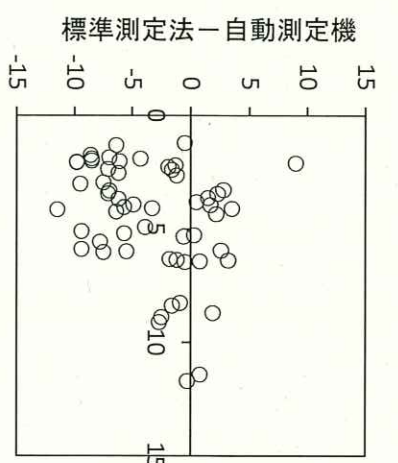
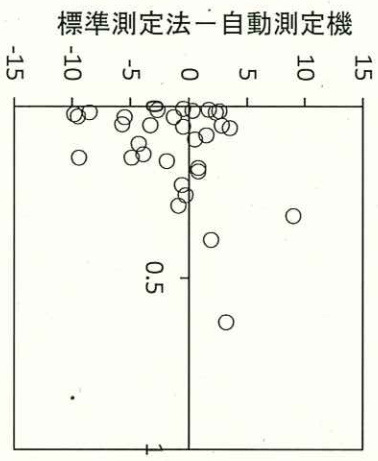
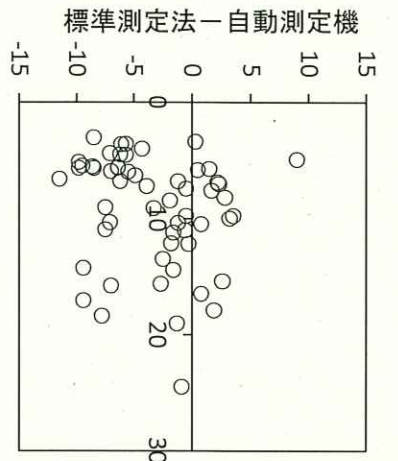
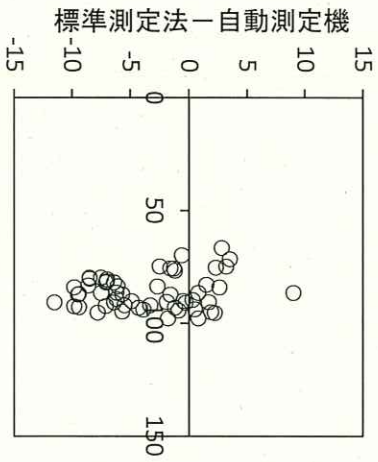
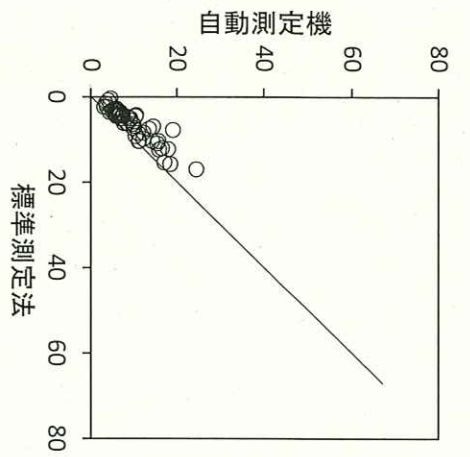


辺戸岬秋季における管理限界線との関係 (PRmax)

地点名	辺戸岬冬季・PM-712
有効測定日数	14
自動測定機の有効データ数	14
ハズレ値の個数	1
r	2
K	2.131
傾き	1.37



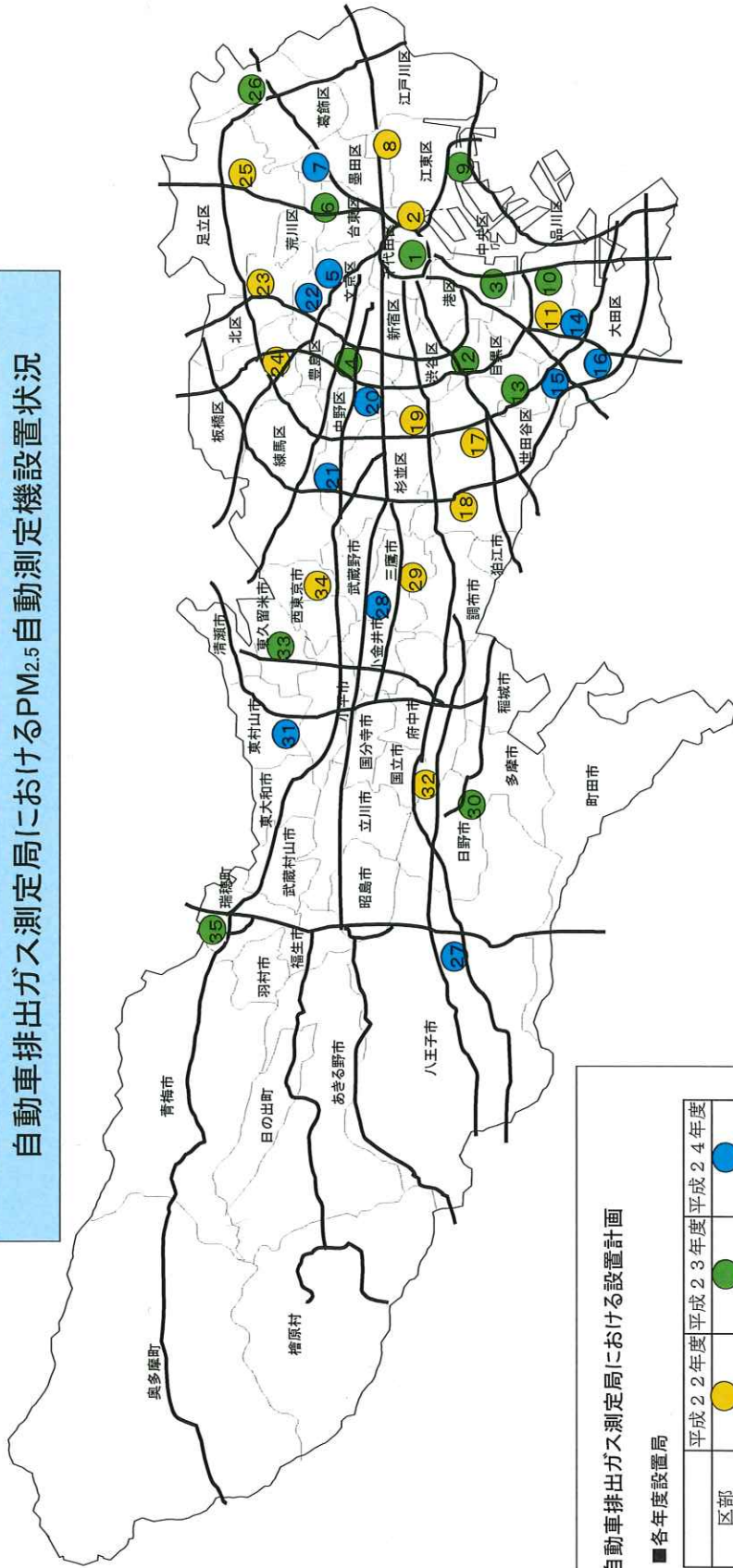
辺戸岬冬季における管理限界線との関係 (PRmax)



測定局名: 辺戸岬
 所在地: 国頭郡国頭村
 大字宜名真字長根原1000
 機種: PM-712

附件 2、東京都環境局資料

自動車排出ガス測定局におけるPM_{2.5}自動測定機設置状況



自動車排出ガス測定局における設置計画

■各年度設置局

平成22年度	平成23年度	平成24年度
●	●	●
区部		

測定局名	測定局名	測定局名	測定局名
1 日比谷交差点	11 中原口交差点	21 早稲田通り下井草	31 新青梅街道東村山
2 永代通り新川	12 山手通り大坂橋	22 明治通り西葉鴨	32 甲州街道国立
3 第一京浜高輪	13 環七通り柿の木坂	23 北本通り王子	33 小金井街道東久留米
4 新目白通り下落合	14 環七通り松原橋	24 中山道大和田	34 青梅街道柳沢
5 春日通り大塚	15 中原街道南千束	25 日光街道梅島	35 東京環状長岡
6 明治通り大関横町	16 環八通り千鳥	26 環七通り亀有	
7 水戸街道東向島	17 玉川通り上馬	27 甲州街道八木町	
8 京葉道路亀戸	18 環八通り八幡山	28 五日市街道武蔵境	
9 三ツ目通り辰巳	19 甲州街道大原	29 連雀通り下連雀	
10 北品川交差点	20 山手通り東中野	30 川崎街道百草園	

附件 3、東京都環境科學研究所資料

東京都心部における新粒子生成を由来とした高濃度PM2.5事例の解析

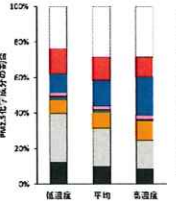
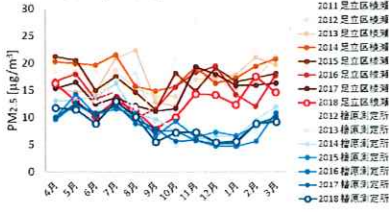
High concentration PM2.5 event analysis which derived by new particle formation at Tokyo urban area

○鶴丸 央, 齊藤 伸治, 星 純也 ((公財)東京都環境公社 東京都環境科学研究所)

公益財団法人 東京都環境公社
東京都環境科学研究所

Introduction

- 区部におけるPM2.5質量濃度は年々減少しているが安定的な環境基準達成には至っていない
- 近年の値をバックグラウンドである檜原測定所と比較すると、
 - 夏季はバックグラウンドと区部と同程度
 - 秋冬季節は 区部>バックグラウンド
- 秋冬季節に東京都区部で捕集したPM2.5について、濃度常別に化学成分分析を行った
- PM2.5濃度が高くなるにつれ成分割合が上昇したのは
 - 硝酸イオン(NO₃)
 - アンモニウムイオン(NH₄⁺)



区部秋冬季節における発生源対策の有効性が示唆される

硝酸アンモニウムの形成によるPM2.5高濃度事例の発生

目的

東京都区部における硝酸アンモニウム二次粒子生成過程の網羅的な把握

Experiment

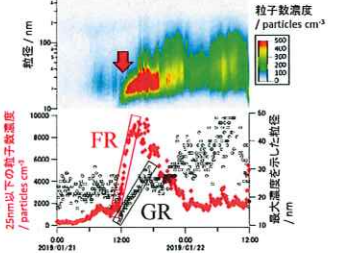
測定項目	装置	手法	測定場所
粒子数濃度	MSP WPS 1000XP	微分型移動度分級器 凝結粒子カウンタ	<p>東京都環境科学研究所 (東京都江東区35-67 E, 139.82 N)</p> <p>測定期間: 2018年4月1日 ~ 2019年3月31日 現在も観測継続中</p>
PM2.5質量濃度	KIMOTO PM-712	β線吸収法	
PM1.0質量濃度	KIMOTO PM-714	β線吸収法	
HNO ₃ 濃度	Thermo Model 42ITL	デニューダ差分法	
NH ₃ 濃度	KIMOTO ANH-16	マイクロフロー蛍光検出法	
NO _x 濃度	KIMOTO ACSA-14	紫外吸光度法	
気象条件		気象庁から取得	

Result

評価方法

新粒子生成イベントの判別方法 (Kulmala et al., 2012)

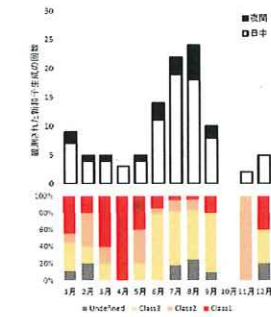
- 90分、5粒径範囲の中央値 (Moving Median) をとる
- $N_{25nm} > N_{25nm}$ となる区間を探す
- 2で探した各区間において、区間全体の粒子数濃度の25パーセンタイル値をしきい値として設定する
- 2の各区間の始まりから12時間以内で3のしきい値を超えた時間が新粒子生成イベントとする



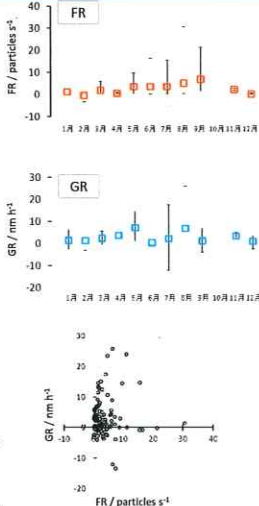
FR: Formation Rate (粒子生成速度), $\frac{\Delta N_{25nm}}{\Delta t}$ として算出
GR: Growth Rate (粒子成長速度), $\frac{\Delta dp}{\Delta t}$ として算出 (dpは最大濃度を示した粒径)

結果

各新粒子生成イベントについて、
 ◆ Class1: 4時間以上の粒子成長が見られる
 ◆ Class2: 2~4時間の粒子成長が見られる
 ◆ Class3: 2時間未満の粒子成長が見られる
 ◆ Undefined: 明確な粒子成長が見られないと分類する (Garcia et al., 2014を元に設定)



- 夏季、冬季に頻度が高く、春季と秋季には頻度が低い明確な季節変動が見られた
- 日射が弱い冬季や、夜間にも新粒子生成イベントが観測された
- 夏季のイベントは頻度が多いものの、粒子成長の時間が短いものがほとんどであった



考察

① 粒子態NH₄NO₃の生成状況を検討

ガス態HNO₃, NH₃と粒子態NH₄NO₃との平衡定数K_pを算出
 $NH_3(g) + HNO_3(g) \leftrightarrow NH_4NO_3(s)$
 平衡定数計算値 (Seinfeld and Pandis (2006))
 $\ln K_{p, calc} = 84.6 - \frac{24220}{T} - 6.1 \times \ln \left(\frac{T}{298} \right)$ → 実測値 $K_{p, meas} = [HNO_3] \times [NH_3]$ との比較

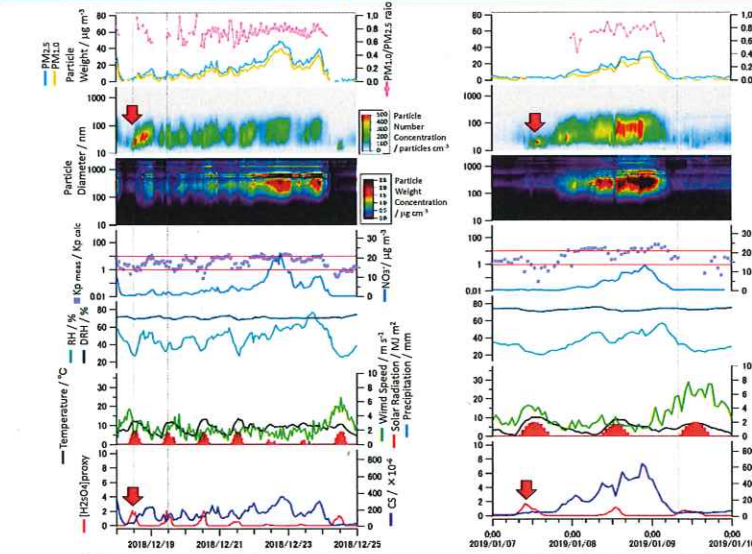
② NH₄NO₃の液相への移行を検討

粒子態NH₄NO₃の潮解相対湿度DRHを算出
 $NH_3(g) + HNO_3(g) \leftrightarrow NH_4NO_3(l)$
 NH₄NO₃の潮解相対湿度 (Seinfeld and Pandis (2006))
 $\ln DRH = \frac{723.3}{T} + 1.6954$ → 実測の相対湿度と比較

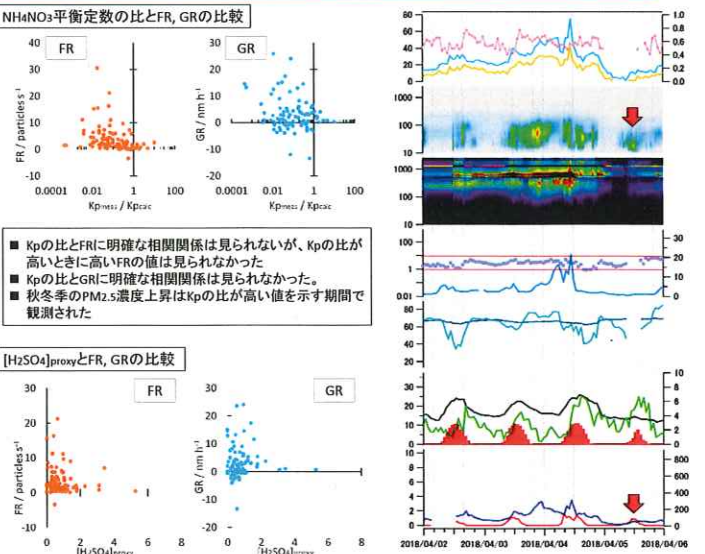
③ H₂SO₄の生成状況を検討

ガス状H₂SO₄の生成指標となる[H₂SO₄]_{proxy}の算出 (Mikkonen et al. (2011))
 $SO_2 + OH \rightarrow H_2SO_4$
 $[H_2SO_4]_{proxy} = \frac{Radiation \times [SO_2]}{CS \times RH}$ → NH₄NO₃以外の物質による新粒子生成を考慮
 CS: Condensation Sink; 既存粒子濃度とH₂SO₄の拡散係数から算出される、ガスの既存粒子への取り込み係数

秋冬季PM2.5濃度上昇への寄与



- 新粒子生成イベント発生時はK_pの比が小さく、[H₂SO₄]_{proxy}の上昇が見られた
- K_pの比が10を超える高い値を示した期間があり、NO₃イオンの濃度も上昇していることからNH₄NO₃の形成によるPM2.5濃度上昇と考えられる
- PM1.0/PM2.5の比が0.8程度と高いことから、二次生成した粒子による寄与が大きいことが示された
- 比較的風速の低い時間帯が長く続いたことで粒子の成長を継続的に観測できたと考えられる



- K_pの比とFRに明確な相関関係は見られないが、K_pの比が高いときに高いFRの値は見られなかった
- K_pの比とGRに明確な相関関係は見られなかった
- 秋冬季節のPM2.5濃度上昇はK_pの比が高い値を示す期間で観測された
- [H₂SO₄]_{proxy}とFR、GRの比較
- [H₂SO₄]_{proxy}とFRに明確な相関関係は見られないが、新粒子生成イベント発生時には[H₂SO₄]_{proxy}の上昇が見られた
- [H₂SO₄]_{proxy}とGRに明確な相関関係は見られず、H₂SO₄は形成した粒子の成長への寄与が少ないことが示唆された
- ほとんどの新粒子生成イベントはPM2.5短期基準超過事例には結びつかなかった
- 上図のような、PM2.5高濃度事例が終わったあとの清浄な大気環境で新粒子生成が見られた

Summary

- 2018年4月から2019年3月までの期間において、10 nm ~ 10 μmの粒子数濃度観測を行い、新粒子生成イベントに注目した解析を実施した
- 新粒子生成イベントの発生頻度は、夏及び冬に高く、春及び秋に低い明確な季節変動を示した。また、日射のない夜間にも新粒子生成イベントが観測された
- 新粒子生成イベントの発生初期には[H₂SO₄]_{proxy}の上昇が見られたが、FR、GRとの定量的な関係性は見られなかった
- PM2.5が高濃度となる期間にはK_pの比が高NH₄NO₃の形成が示唆されたが、新粒子生成イベント初期の粒子成長においては定量的な関係性は見られなかった
- 今回新粒子生成イベントからPM2.5高濃度事例に繋がった観測例は少なく、時間的、空間的な発展を把握するために、より広範囲のPM2.5データと照らし合わせて検討を進める必要がある

Acknowledgment

本研究の一部は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費[5-1604](代表 名古屋大学 長田 和雄)により実施した

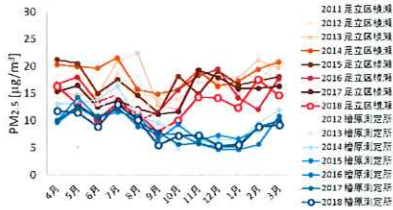
東京都区部におけるPM_{1.0}通年観測結果と高濃度PM_{2.5}事例発生要因への寄与の検討

○鶴丸 央, 齊藤 伸治 ((公財)東京都環境公社 東京都環境科学研究所)

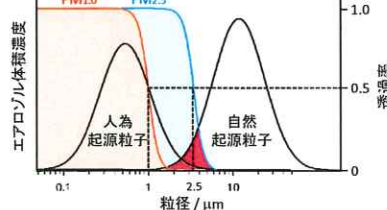
公益財団法人 東京都環境公社
東京都環境科学研究所

Introduction

- 区部におけるPM_{2.5}質量濃度は年々減少しているが安定的な環境基準達成には至っていない
- 近年の値をバックグラウンドである檜原測定所と比較すると、
 - 夏季はバックグラウンドと区部で同程度
 - 秋冬季節は 区部>バックグラウンド
- PM_{2.5}には分級の特異性上海塩や黄砂といった自然発生源の粗大粒子も含まれる
- 人為起源物質による二次粒子生成を見積もるためにPM_{1.0}を指標とした観測を実施する
- 人為起源物質によるPM_{2.5}高濃度事例への寄与を明確にし、削減目標の設定につなげることを目的とする



東京都区部発生源からの二次粒子生成が示唆される



PM_{1.0}の測定により人為起源粒子に注目した評価が可能

目的

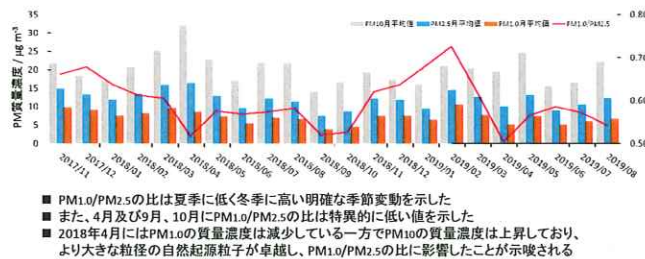
濃度低減対策が可能な人為起源粒子のPM_{2.5}への寄与を評価する

Experiment

測定項目	装置	手法	測定場所
PM _{2.5} 質量濃度	KIMOTO PM-712	β線吸収法	東京都環境科学研究所 (東京都江東区 35.67 E, 139.82 N)
PM _{1.0} 質量濃度	KIMOTO PM-714	β線吸収法	
気象条件		気象庁から取得	
都内PM _{2.5} 濃度		常時監視測定局から取得	

Result

月平均値の比較



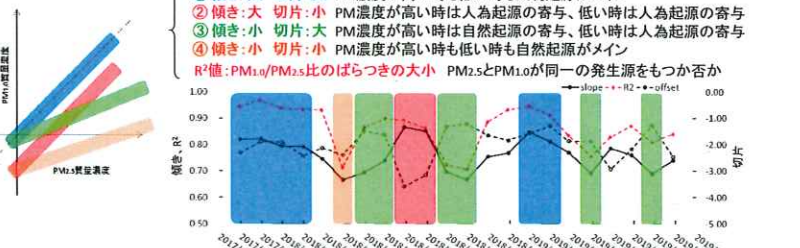
- PM_{1.0}/PM_{2.5}の比は夏季に低く冬季に高い明確な季節変動を示した
- また、4月及び9月、10月にPM_{1.0}/PM_{2.5}の比は特異的に低い値を示した
- 2018年4月にはPM_{1.0}の質量濃度は減少している一方でPM₁₀の質量濃度は上昇しており、より大きな粒径の自然起源粒子が卓越し、PM_{1.0}/PM_{2.5}の比に影響したことが示唆される

一時間値の比較

- PM_{2.5}短期基準超過日の特徴を見るため、各月の非超過日について横軸にPM_{2.5}、縦軸にPM_{1.0}質量濃度をプロットした
- 最小二乗法を用いて各月のプロットの近似直線をとリ、傾き、切片、R²値を算出した
- 近似直線の傾き及び切片からプロットを以下の4種に分類した

- 傾き:大 切片:大 PM_{2.5}濃度が高い時も低い時も人為起源がメイン
- 傾き:大 切片:小 PM_{2.5}濃度が高い時は人為起源の寄与、低い時は人為起源の寄与
- 傾き:小 切片:大 PM_{2.5}濃度が高い時は自然起源の寄与、低い時は人為起源の寄与
- 傾き:小 切片:小 PM_{2.5}濃度が高い時も低い時も自然起源がメイン

R²値:PM_{1.0}/PM_{2.5}比のばらつき的大小 PM_{2.5}とPM_{1.0}が同一の発生源をもつか否か



高濃度PM_{2.5}への寄与

- 東京都内の測定局で3箇所以上PM_{2.5}が短期基準(日平均値35 μg/m³)を超過した日をPM_{2.5}高濃度事例とした
- 本観測期間中、PM_{2.5}高濃度事例は25日観測された
- PM_{2.5}高濃度事例は冬季から春季にかけて高い頻度で観測され、夏季には観測されなかった
- PM_{2.5}短期基準を超過した都内測定局の地点によって、下に示すように4種に短期基準超過日を分類した
 - 近隣…江東区を含む隣接する区のみで短期基準超過が3箇所以上、他地点ではなし
 - 区部…江東区を含む区部で短期基準超過が3箇所以上、市部ではなし
 - 市部…市部で短期基準超過が3箇所以上、区部ではなし
 - 広域…短期基準超過が区部で3箇所以上、市部で3箇所以上

短期基準超過日	発生地域	PM _{1.0} /PM _{2.5} 傾き	PM _{1.0} /PM _{2.5} 切片	PM _{1.0} /PM _{2.5} R ²	PM _{1.0} 月平均	PM _{2.5} 月平均	PM _{1.0} 高濃度時	PM _{2.5} 高濃度時	原因	季節
2017/11/08	広域	0.82	0.85	高	-2.31	-1.95	高	1.95	人為	秋
2017/11/29	区部	0.82	0.66	低	-2.31	0.74	高	0.74	自然	秋
2017/12/08	近隣	0.82	0.81	低	-1.89	-1.03	高	1.03	自然	冬
2017/12/16	区部	0.82	0.86	高	-1.89	-3.33	低	3.33	人為	冬
2017/12/23-24	区部	0.82	0.77	低	-1.89	-0.96	高	0.96	自然	冬
2018/01/16-17	区部	0.79	0.81	高	-1.91	-1.50	高	1.50	人為	春
2018/03/14	広域	0.75	0.77	高	-2.14	-2.08	高	2.08	人為	春
2018/03/26-29	広域	0.75	0.64	低	-2.14	1.97	高	1.97	人為	春
2018/04/04	広域	0.67	0.55	低	-2.40	1.12	高	1.12	自然	春
2018/04/22	区部	0.67	0.57	低	-2.40	3.37	高	3.37	人為	春
2018/05/18	広域	0.69	0.75	高	-1.50	-4.20	低	4.20	自然	春
2018/11/28	区部	0.75	0.67	低	-1.67	1.40	高	1.40	自然	秋
2018/12/17	区部	0.77	0.69	低	-1.85	4.53	高	4.53	人為	冬
2018/12/22-23	広域	0.77	0.88	高	-1.85	-2.90	低	2.90	人為	冬
2019/02/06-07	区部	0.81	0.87	高	-1.30	-2.44	高	2.44	人為	春
2019/03/06	市部	0.77	0.67	低	-1.87	0.34	高	0.34	自然	春
2019/05/26-27	区部	0.79	0.67	低	-2.83	2.71	高	2.71	自然	春

- 非高濃度事例の日と比較し、高濃度事例のPM_{1.0}とPM_{2.5}相関プロットの傾き及び切片の大小により高濃度要因を推定した。
- 春季に広域の高濃度事例が多く発生し、秋冬に局所的な高濃度事例が多く発生する傾向が見られた。ただし、発生した地域と高濃度の要因となった発生源に明確な傾向は見られなかった。
- 2018年4月は非高濃度事例日のPM_{1.0}とPM_{2.5}相関プロットのR²値が低く、複数の発生源による寄与が示唆されることから、他の月に比べ自然起源粒子の影響が強く見られたと考えられる。加えて、4月4日の高濃度事例には更に自然起源粒子の寄与の増加が見られた。
- 2017年11月の高濃度事例に見られるように、自然起源粒子の寄与が増え短期基準を超過する日と人為起源粒子の寄与が増え短期基準を超過する日があることから、季節的な影響に加えてその日の気象条件を詳細に解析し、二次粒子を形成する要因を明らかにする必要がある。
- 今後はPM_{2.5}とPM_{1.0}の成分分析比較等も実施し、削減可能な成分の検討を進める。

Summary

- 2017年11月から2019年8月まで人為起源粒子の指標となるPM_{1.0}と、PM_{2.5}質量濃度の測定を実施した結果、PM_{2.5}に占めるPM_{1.0}の質量濃度は冬に高く夏に低い明確な季節変動を示した
- 2018年4月には特異的にPM_{2.5}に占めるPM_{1.0}の質量濃度割合が低下しており、PM₁₀の挙動からも自然起源粒子の寄与が大きいことが示唆された
- 本観測期間中、東京都内で3箇所以上PM_{2.5}短期基準を超過した日をPM_{2.5}高濃度事例と設定した。短期基準を超過した要因と超過した地域には明確な傾向は見られなかった
- 2017年11月の高濃度事例に見られるように、同じ月でも短期基準を超過する要因が混在しており、季節的な影響に加えてその日の気象条件を詳細に解析し、二次粒子を形成する要因を明らかにする必要がある

東京都江東区における PM_{1.0} 質量濃度の連続測定及び PM_{2.5} 質量濃度との比較

鶴丸 央・齊藤伸治・星 純也

【要約】東京都心部（江東区）において、人為発生源粒子として分類される PM_{1.0} の連続測定を実施した。PM_{1.0} は、観測期間中に並行して測定した PM_{2.5} の質量濃度の 8 割程度を占め、両者は直線性の良い相関を示した。2017 年 11 月から 2018 年 3 月までの観測期間における PM_{1.0} の月ごとの平均値は 2018 年 1 月に最小値を示したが、一時間値の最大値も 2018 年 1 月に観測された。PM_{2.5} 及び PM_{1.0} 質量濃度の日内変動は午前中に最小を示し深夜に向けて増加する同様の傾向を示した。

【目的】

PM_{2.5} の長期及び短期の環境基準達成には構成成分や発生源を明らかにする必要がある。現在のインパクタ及びサイクロンによる PM_{2.5} の分級では、粗大粒子の中でも比較的小粒径側にピークを持つ黄砂や海塩等の自然起源粒子の一部が PM_{2.5} に混入している。一方でディーゼル排気や光化学反応により生成する二次粒子等の人為起源粒子は 1.0 μm 以下に偏在することが知られている。PM_{1.0} を指標とした観測を実施することは自然起源粒子の影響を排除した人為起源粒子に注目した解析を行うことができ、環境基準達成に向けた低減対策の指標となる。そこで本研究では、PM_{1.0} 自動測定機を導入し、PM_{1.0} 質量濃度と PM_{2.5} 質量濃度の比較を行った。

【方法】

PM_{1.0} 質量濃度は紀本電子工業社製 PM714 を用いて 2017 年 11 月 1 日から 2018 年 3 月 31 日までの期間測定した。PM₁₀ インレットにより 10 μm よりも大きな粒子を除去し、下流の PM_{2.5} サイクロンによって 2.5 μm よりも大きな粒子を除去した。その後バーチャルインパクタによって 1.0 μm から 2.5 μm のものと 1.0 μm よりも小さな粒径に分け、テフロンテープろ紙上に捕集した。捕集された粒子はβ線吸収法によって質量を測定し、一時間ごとにテープろ紙を送ることで自動の連続測定を行った。PM_{2.5} についても同様の機構を有している PM712 を用いたβ線吸収法により質量濃度の測定を行った。

【結果の概要】

- (1) 全観測期間中における PM_{1.0} 及び PM_{2.5} の質量濃度は図 1 に示す通り決定係数が 0.96 の良い直線性の相関関係を示し、秋季から春季にかけて PM_{1.0} の質量濃度は常に PM_{2.5} 質量濃度の 8 割程度を占めた。傾きはほぼ一定で、PM_{2.5} と PM_{1.0} の割合は大きく変動しなかったことが示唆された。
- (2) 図 2 に PM_{2.5} 及び PM_{1.0} の月平均の推移 (PM_{2.5}: 濃い色の棒グラフ PM_{1.0}: 薄い色の棒グラフ) と、月ごとの PM_{2.5} 及び PM_{1.0} の一時間値の最大値 (PM_{2.5}: 実線 PM_{1.0}: 点線) を示す。PM_{2.5} と PM_{1.0} は共に 2017 年 11 月から 2018 年 1 月にかけて月平均濃度が減少し、2018 年 3 月に向けて月平均濃度が増加する同様の傾向を示した。一方で PM_{1.0} の一時間値が最大値を示したのは月平均濃度が最も低い 2018 年 1 月であり、PM_{2.5} の一時間値が最大値を示したのは月平均濃度が最も高い 2018 年 3 月であった。一時間値の月ごとの最大値は月平均値とは同様の傾向を示さなかった。また、2018 年 3 月の一時間値の最大値は PM_{2.5} と PM_{1.0} の質量濃度に大きな開きが見られることから、黄砂などの粗大粒子の移流が短期的な PM_{2.5} の質量濃度上昇に寄与している可能性がある。
- (3) 図 3 に PM_{2.5} 及び PM_{1.0} 質量濃度の日内変動を示す。PM_{2.5} は 2018 年 3 月を除き、午前中に最小の値をとり、午後から深夜に向けて増加する傾向を示した。PM_{1.0} も同様に午前中に最小の値をとり、午後から夜間に向けて増加する傾向を示した。

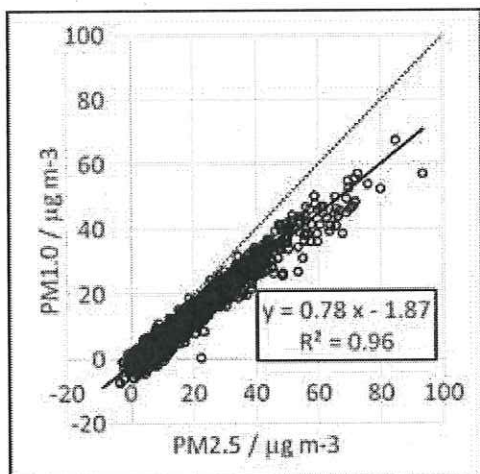


図1 全観測期間中のPM_{1.0}質量濃度一時間値及びPM_{2.5}質量濃度一時間値の相関プロット

PM_{2.5}中にPM_{1.0}が占める割合は常時8割程度となった。

図3 月ごとの日変動平均値の推移（上段：PM_{2.5} 下段：PM_{1.0}）

2018年3月を除き、PM_{2.5}及びPM_{1.0}は共に午前中に最小値を示し、深夜に向けて増加する傾向を示した。

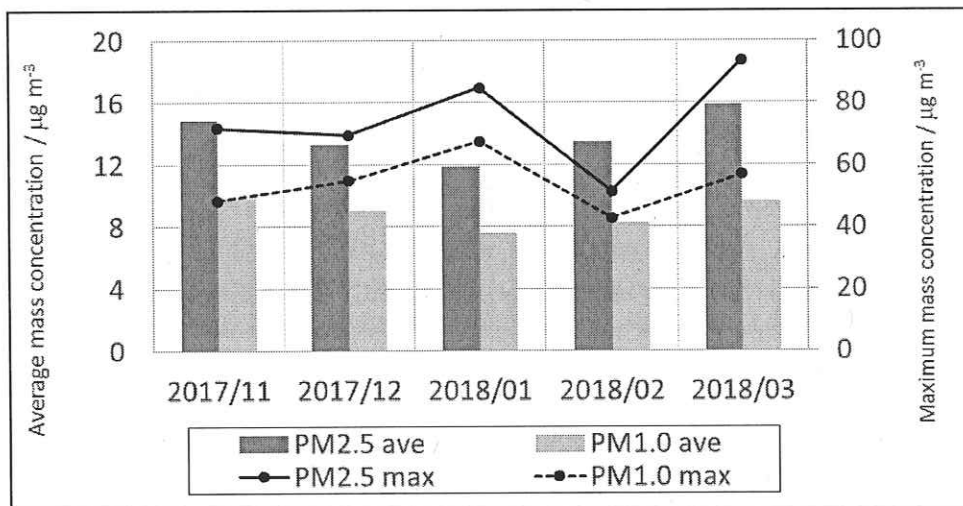
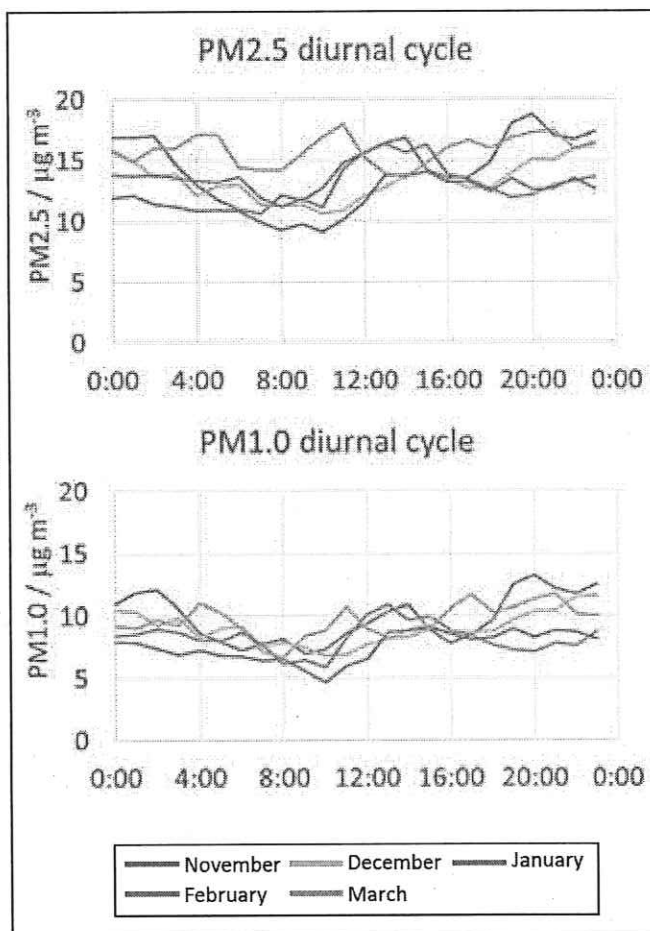


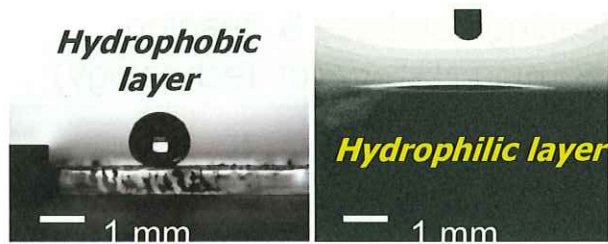
図2 PM_{2.5}（濃色の棒）及びPM_{1.0}（淡色の棒）の質量濃度の月平均値と、月ごとのPM_{2.5}（実線）とPM_{1.0}（点線）一時間値の最大値

PM_{2.5}及びPM_{1.0}月平均の最小値は両者とも2018年1月に観測された。一方で一時間値の最大値はPM_{2.5}では2018年3月、PM_{1.0}では2018年1月に観測された。

附件 4、東京農工大學資料

"Particles & Transfer" (Lenggoro Research Group)

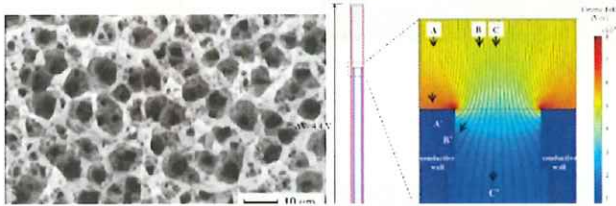
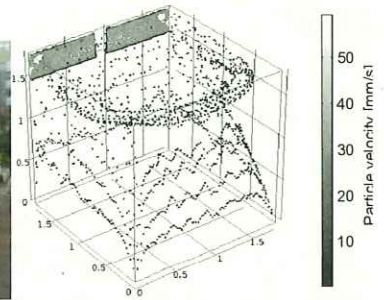
Functional materials (optical, food, bio-materials, etc.) and **materials in the natural environment** (airborne particulate matters (PM), fertilizer, agricultural chemicals) are our objectives.



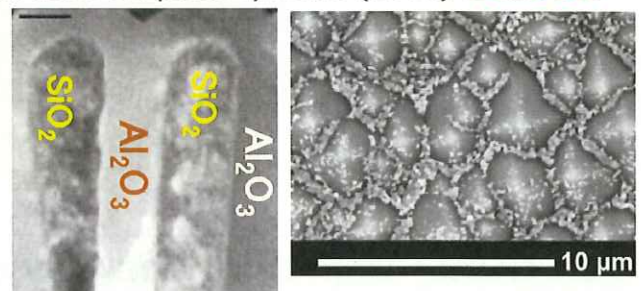
Layers of soot from a single candle (2018)



Design & fluid analysis of particles-on-plant systems (2008) *World 1st*



Mimicking and electric field distribution of the stomata of plant leaf (2014) *World 1st*



"Sandwich" composite (2014) Patented *World 1st*

Sensor for pesticide or PM (2011)

We provide hints on solutions to environmental, natural-resource and energy issues

Email: LabWL@cc.tuat.ac.jp

Chemical 化学品 Manufacturing

- B,M> Mitsubishi Chemical Corp
- B,M> Mitsubishi Plastics, Inc.
- B,M> Toray Industries Inc (2 alumni)
- B,M> Dow Corning Toray Co. Ltd
- B,M> BASF Japan
- B,M> Daikin Industries Ltd.
- B,M> Hitachi Chemicals Co. Ltd.

Machinery 機械器具

- M> Mitsubishi Heavy Industries
- B,M> IHI Corp.

Automobile & Parts 自動車

- B> Akebono Brake Industry Co.Ltd
- B,M> Taikisha Ltd.

Semiconductor 電子製品

- B,M> SCREEN Holdings Co., Ltd

Metal/ceramics 金属製品

- B,M> Tungaloy Corp.

Printing 印刷

- M> Dai Nippon Printing (DNP) → M> Accenture Japan Ltd.

Governmental organization 公務

- D> Ministry of Higher Education, Malaysia → UTM
- M> Japan Intl. Cooperation Agency (JICA)
- B> Tokyo Metropolitan Fire Dept. 東京消防庁
- B,M> Tokyo Metropolitan (Sewerage Dept. 下水道)

Diversity of 40+ Alumni (2008–2019, Lenggoro Lab TUAT) Bachelor, Master, Doctor

Higher Education 高等教育

- D> U. Putra Malaysia Process & Food Engr.
- D> U. Tek. Malaysia/MJIIT Chemical Engr.
- D> U. Malaysia Sabah (Biotech.)
- D> Hiroshima U. 広島大 → Inst. Teknol. Sepuluh Nopember (ITS) Chem. Eng.
- D> Inst. Teknol. Bandung (ITB) Chem. Eng.
- D> U. Padjadjaran Physics
- B,M,D> Tohoku U. 東北大学 Surface Chem. → City U. Hong Kong Energy & Environ.
- B> (UK)Loughborough U. → U. Leeds M. Currie Fellow, Mech. Eng.

Food products 食品加工

- B,M> Gaban Co. Ltd.

Recycling 廃棄物管理

- B,M> Everclean Co. Ltd.

Gas supply ガス供給業

- M> Tokyo Gas Engineering Solutions

Instruments 卸売業・計測器

- D> Tokyo Dylec Corp.,

Consultant 技術サービス業

- M> Accenture Japan Ltd.

Construction 建設業

- M> JGC Corp. 日揮
- B,M> Kajima Corp.
- B,M> Shimizu Corp
- B,M> JFE Engineering Corp
- B,M> Chiyoda Corp.
- B> Sanki Engineering
- B> Mitsubishi Materials Techno

Financial 金融業

- B> Daisan Bank, Ltd.



LENGGORO Lab.: How to generate *idea* of research, through *Trans-Culture* and *Trans-Disciplinary* team?

web.tuat.ac.jp/~empat or empatlab.net

Welcoming (Doctoral) student with different background culture (& major)
 → Make a lab to be "not-only" Japanese culture
 → In English: Making *global thinking* atmosphere.

New (B4, M1) student:
New subject ("every year")
 → "Hard" thinking & Trial time
 → Seeking database & Reading
 → Learning History (of Technology)



Linking with **non-Engineering** (School of Agriculture)

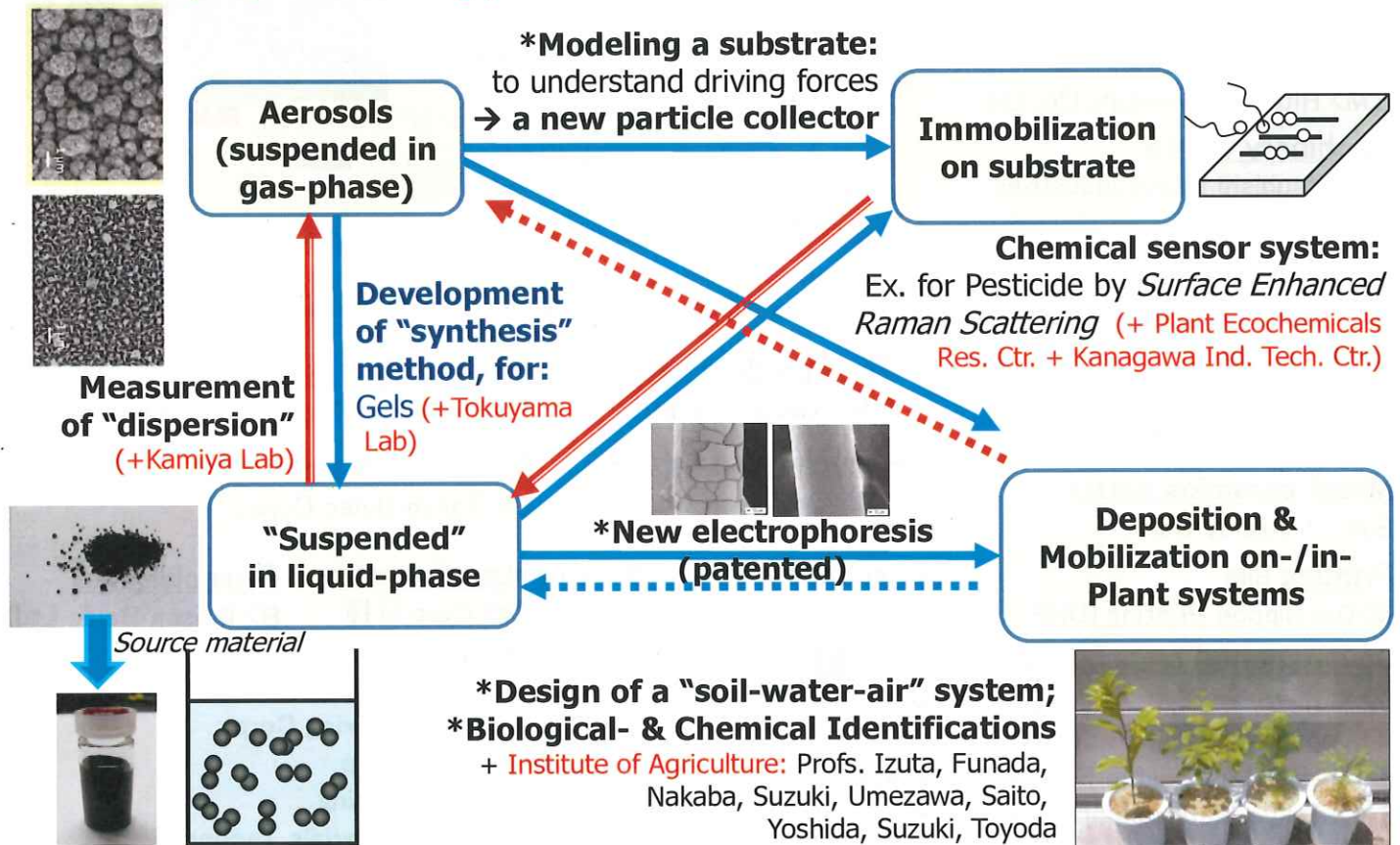
"Unique" approach & idea

OUR GOAL: Improving the way of thinking/motivation of students

Senior student:
Can not fully understand the juniors' topics
 → **Will be "low-profile"**
 → Enhancing "Curiosity" 好奇心

Development of "synthesis" method, for:
 → Enzyme (+U. Putra Malaysia)
 → Li-ion battery materials
 → Solar-cell (+Dept. Electronics Engr.)

"Transport" with "Submicron" (Lenggoro Lab)
 web.tuat.ac.jp/~empat or empatlab.net



PROCEEDINGS OF SPIE

[SPIDigitalLibrary.org/conference-proceedings-of-spie](https://spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie)

Surface plasmon resonance transducers with membrane structure toward gas-sensing applications

Takahiro Shimodaira, Shogo Suzuki, Yoshiki Aizawa, Yasufumi Iimura, Hiromasa Shimizu

Takahiro Shimodaira, Shogo Suzuki, Yoshiki Aizawa, Yasufumi Iimura, Hiromasa Shimizu, "Surface plasmon resonance transducers with membrane structure toward gas-sensing applications," Proc. SPIE 10926, Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XVI, 1092628 (1 February 2019); doi: 10.1117/12.2506852

SPIE.

Event: SPIE OPTO, 2019, San Francisco, California, United States

Surface plasmon resonance transducers with membrane structure toward gas-sensing applications

Takahiro Shimodaira, Shogo Suzuki, Yoshiki Aizawa, Yasufumi Iimura, Hiromasa Shimizu
Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology,
2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo, Japan 184-8588

ABSTRACT

We proposed and demonstrated a new modulation scheme of surface plasmon resonance (SPR) sensor for higher sensitivity. We fabricated novel SPR transducers with wedge membrane structure on the Au thin film (Otto configuration) for gas sensing application. The transducers are composed of SiO₂ / gas flowing layer / Au trilayers, fabricated by wafer bonding of SiO₂ substrate on Au thin film on Si substrate via the ball spacers to define the thickness (*t*) of the gas flowing layer. There is variation of *t* within the sample owing to the inhomogeneous bonding force during the adhesion process, leading to variation of *t* and modulating the SPR within the single transducer. The SPR was measured with attenuated total reflection with a glass prism. We measured SPR for different positions having different *t* by images detected by a camera with focusing and objective lenses. Asymmetric intensity distributions in the images were fitted with the simulated reflectivity, meaning that the obtained images correspond to the SPR near the cut-off condition in Otto configuration. We observed the shift of the intensity distribution upon the change of the excitation condition through different *t*. Based on the new modulation scheme, higher sensitivity is expected through analysis of the observed images.

Keywords: Surface plasmon resonance, transducer, membrane, gas sensing, modulation scheme

1. INTRODUCTION

Surface plasmon polaritons (SPP) are quasiparticles by collective electron oscillations coupled to lightwaves at the interface between a metal and a dielectric, which enables strong optical confinement at the interface and miniaturizing the optical devices. Slight change of the refractive index (RI) of the dielectric modifies the propagation constant and loss, which has been applied to surface plasmon resonance (SPR) bio-sensor through measuring RI at the metal surface [1]. Highly conductive metals (Au, Ag) have been used to excite SPP and applied to sensing chips in SPR biosensor. It has been demonstrated that the propagation constant and loss of SPPs can be modified by transverse magneto-optic Kerr effect (TMOKE). Enhancement of the sensitivity and magneto-optic figure-of-merit (FOM) in SPR sensors with ferromagnetic metals (FMs; Fe, Co) has been reported by modulating the resonance condition through magnetization reversal [2, 3].

Most of the experimental studies for magnetic modulation of SPR have been carried out exciting SPPs with an attenuated total reflection (ATR) setup in the Kretschmann-Raether (K-R) configuration, where SPPs are excited at the surface of the metal layers deposited on dielectric prisms by illumination through the prism, as shown in Figure 1(a). On the other hand, in an Otto configuration (by inserting a dielectric layer of lower refractive index between the prism and the metallic layer), an additional degree of tunability is available, since the coupling between the incident light and the SPP mode can be optimized by the thickness of the intermediate layer between the prism and the metal layer, as shown in Figure 1(b) [4]. We have demonstrated the method to enhance the FOM in Double-layer Dielectrics and Ferromagnetic Metal (DDFM) structure composed of Al₂O₃/SiO₂/Fe. FOM of 100 % has been achieved with wavelength tunability of 1300 and 1550 nm [4].

*h-shmz@cc.tuat.ac.jp; phone/fax +81 42 388-7996; http://web.tuat.ac.jp/~h-shmz/lab_index_eng.htm

Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XVI, edited by Manijeh Razeghi, Proc. of SPIE
Vol. 10926, 1092628 · © 2019 SPIE · CCC code: 0277-786X/19/\$18 · doi: 10.1117/12.2506852

Proc. of SPIE Vol. 10926 1092628-1

In this paper, we report a proposal and demonstration of a new modulation scheme of surface plasmon resonance (SPR) sensor for higher sensitivity. We fabricated novel SPR transducers with membrane structure on the Au thin film (Otto configuration) for gas sensing application. The transducers are composed of SiO₂ / analyte (gas flowing layer) / Au trilayers, by wafer bonding of SiO₂ substrate on 200 nm-thick Au thin film on Si substrate. We fabricated wedge membrane structure during the bonding process, leading to modulating the SPR within a single transducer. The SPR was measured with ATR with a glass prism. We measured modulated SPR signals according to the change of t . Based on the new modulation scheme, higher sensitivity is expected through analysis of the observed images from the modulated SPR transducers.

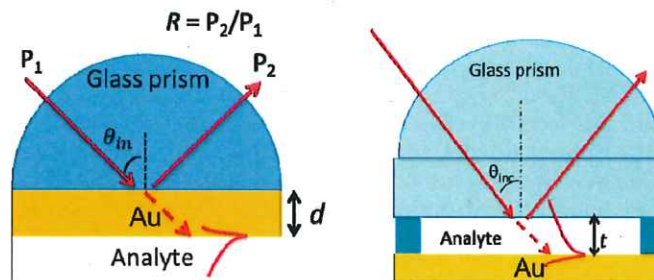


Figure 1. Schematic images for setup of SPR sensor with (a) Kretschmann-Raether (K-R) configuration and (b) Otto configuration.

2. PRINCIPLE OF OPERATION

2.1 Modulation of SPR with K-R configuration

Surface plasmon resonance with fixed RI and wavelength under K-R configuration is determined by the metal thickness. There is an optimum thickness providing minimum reflectivity and the smallest dip, leading to accurate readout of the resonance angle to detect the RI difference Δn . Figure 2 shows calculated reflectivity R as a function of angle of incidence in SPR transducer of Figure 1(a), where the wavelength $\lambda = 1360$ nm, and RI of analyte is set to 1 as a test case. With increasing the thickness of Au layer (d) from 16 nm, minimum reflectivity became smaller, and $d = 24$ nm provides the smallest reflectivity dip corresponding to the cut-off condition. Thicker metal brings higher reflectivity owing to smaller penetration to the Au/analyte interface. In order to modulate the resonance condition by modulating the structure in a single SPR transducer, it is necessary to prepare the Au thin film with different thickness on a substrate, which requires complicated fabrication process.

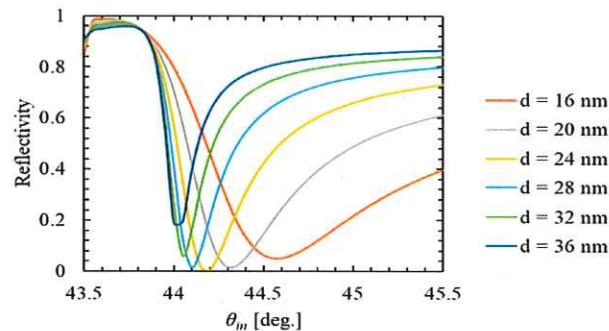


Figure 2. Calculated reflectivity as a function of angle of incidence in SPR transducers with K-R configuration of Figure 1(a), where the wavelength $\lambda = 1360$ nm, and RI of analyte is assumed to 1 as a test case. d is the thickness of Au thin film.

2.2 Modulation of SPR with Otto configuration

In SPR sensing, it is necessary to measure the incident angle dependence of the reflectivity, as shown in Figure 1(a). Rotating and aligning the optics are required for the incident light source and detector, which worsens the reliability of the readout of the angle providing minimum reflectivity. It is well known that introduction of the focusing and objective lenses and a camera for detecting the reflected light, improves the reliability on the readout process, as shown in Figure 3. It is possible to measure the reflectivity upon the deviation of the incident angle ($\Delta\theta$) with a single image by using focusing lens providing $\Delta\theta$, without moving the optics and transducers. Single dark line can be observed with a camera, which corresponds to the angle providing the minimum reflectivity. The focusing magnification of the lens and spatial resolution determines the resolution of the readout of the incident angle.

When a dielectric layer of lower RI between the prism and the metallic layer is formed by parallel bonding in the SPR transducer with Otto configuration as shown in Figure 4(a), an image is obtained as a dark and straight line as shown in Figure 3. It is possible to modulate the resonance condition in a single SPR transducer in Otto configuration, by making wedge structure (the thickness of the cavity t is modulated) through the bonding process, without modulating the thickness of the metallic layer, as is required in the K-R configuration. We can get not only angle dependence of the reflectivity in the horizontal direction but also dependence of the reflectivity by different t in the vertical direction in the image. It is expected that single image provides a lot of SPR signals under various conditions, leading to higher sensitivity by modulation of SPR and analysis of the obtained image, as schematically shown in Figure 4.

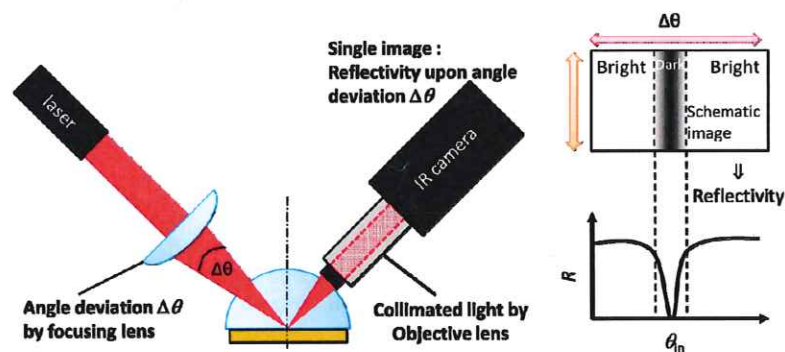


Figure 3. A schematic image of the setup of SPR sensing by a single image detected by a camera with focusing and objective lenses.

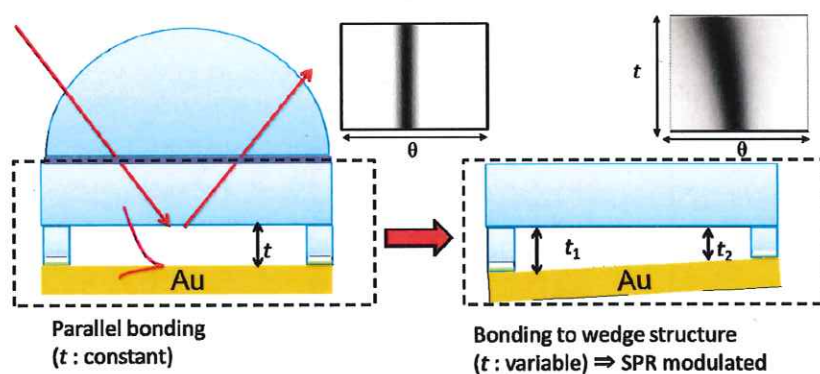


Figure 4. Schematic images of the SPR transducers and detected SPR images with Otto configuration fabricated by bonding, for the cases of bonding to parallel structure (left), and bonding to wedge structure (right).

3. SIMULATIONS AND CHARACTERIZATIONS

3.1 Modulation of SPR with Otto configuration

We have simulated the reflectivity R as a function of the angle of incidence in SPR transducer with Otto configuration. Figure 5 shows the measurement setup for the wedge SPR transducer by lenses and a camera, and simulated reflectivity with $t = 3.034, 3.134, 3.234$ and $3.334 \mu\text{m}$, where the wavelength $\lambda = 1360 \text{ nm}$, and RI of analyte is set to 1. Here, right angle prism was used to couple the incident light with SPP in order to compare with that of our experimental results as shown in the later section. With increasing t , reflectivity decreased, and $t = 3.234 \mu\text{m}$ provides the smallest reflectivity dip (cut-off condition). Smaller t brings higher reflectivity and wider dip owing to larger reflection at the Au surface and stronger coupling with SPP.

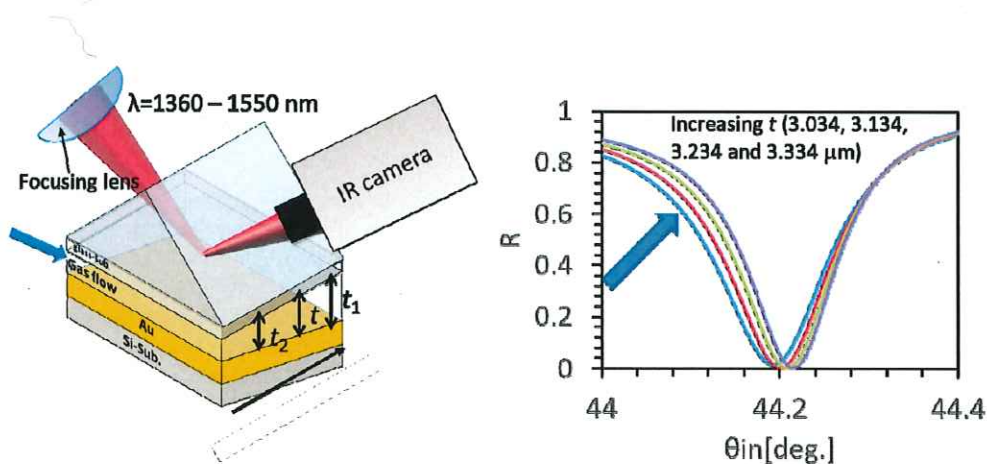


Figure 5. Left: The measurement setup of the wedge membrane SPR transducer by using lenses and camera. Right: Calculated reflectivity as a function of the angle of incidence, where the wavelength $\lambda = 1360 \text{ nm}$, and RI of analyte is set to 1. t is the thickness of the cavity for gas flowing layer.

3.2 Fabrication Process of Wedge Membrane SPR Transducer

Based on the simulations, we fabricated SPR transducers with wedge membrane structure on the Au thin film. The transducers are composed of SiO_2 / analyte (gas flowing layer) / Au trilayers, by wafer bonding of SiO_2 substrate on 200 nm-thick Au thin film on a Si substrate via the ball spacers with diameter of $2 \mu\text{m}$ to define the thickness (t) of the gas flowing layer. A Au thin film was deposited by electron-beam evaporator with 3nm-thick Ti layer on a Si substrate. Figure 6 shows the bonding process for a membrane SPR transducer. Ball spacers with diameter of $2 \mu\text{m}$ were mixed with the adhesive composed of epoxy resin for the process preparing the panel of liquid crystal display. We coated the adhesive on the surface of a glass substrate, and bonded with the Au surface. The bonded sample was baked at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 min. and annealed at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 hour. During the annealing, bonding force was applied by a plate of 1 kg. Inset of Figure 6 shows the picture of the fabricated membrane sample ($2.4 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$). We can see the variation of t within a sample, which was characterized by an optical interferometer. Since the area of the adhesive is 5 times smaller than that of the gas flowing layer, there is an inhomogeneity of the bonding force upon the glass substrate, leading to different t and modulating the SPR within a single transducer, as schematically shown in the inset.

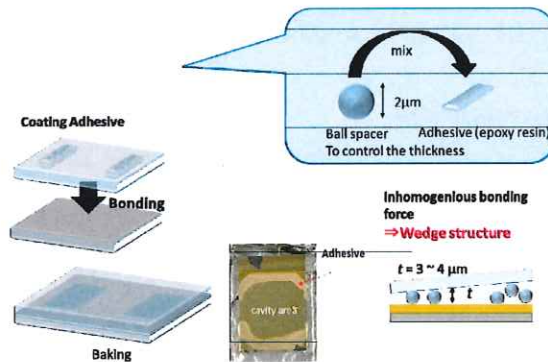


Figure 6. Left: The bonding process for a membrane SPR transducer, composed of SiO_2 / analyte (gas flowing layer) / Au trilayers, by wafer bonding of SiO_2 substrate on 200 nm-thick Au thin film on Si substrate.

3.3 Measurement Setup and Characterizations

We have observed the images of the fabricated sample of Figure 6 with an experimental setup of Figure 5. We mounted the rear side of the glass substrate on a glass prism by index-matching oil, and a p-polarized incident light with a wavelength of 1550 nm is introduced from a wavelength tunable laser with a focusing lens (x5 magnification). The intensity was set at -8 dBm, and reflected light is collimated by an objective lens (x20 magnification), and detected with infrared camera with the pixel size of $18.1 \times 19.5 \mu\text{m}$. Prior to observing the images, we analyzed the angle resolution of the image by slightly rotating the sample with stepping motor and $0.0053 \text{ deg./pixel}$ was estimated as a factor of conversion from the pixel to incident angle. We obtained the images of different points having different t with the distance of $200 \mu\text{m}$ and step of $\Delta z = 10 \mu\text{m}$ along the z direction of Figure 7. Figure 7 shows the obtained images of two points (A and B). The distance between point A and B is $30 \mu\text{m}$. Asymmetric intensity distributions of the images in horizontal direction can be fitted with the simulated reflectivity in Figure 5, meaning that the obtained images correspond to the SPR near the cut-off condition in Otto configuration. The position of the dark part (minimum reflectivity) for point A (larger t) is located at right side compared with that for point B. We estimated the thickness of the membrane t by fitting the simulated reflectivity with experimental results for the point A and B by treating t as a fitting parameter. t was estimated to $4.0 \mu\text{m}$ (point A) and $3.7 \mu\text{m}$ (point B), respectively. The reflectivity is converted from the image, as a function of the incident angle, and shown in lower right of Figure 7. The slope of the reflectivity at smaller incident angle of sample A, is larger than that of sample B. The slope monotonically increases with increasing t between point A and B, which is the same tendency as simulated reflectivity of Figure 5. From the series of measurement results, SPR transducers with wedge membrane structure on the Au thin film were demonstrated in a single sample.

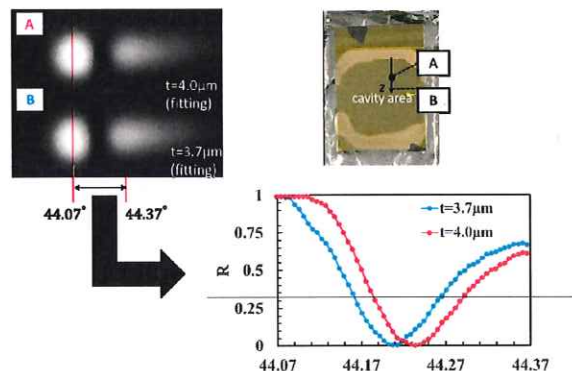


Figure 7. Upper left: Obtained reflected light images from two points (A and B) of the bonded membrane SPR transducer. Lower right: Converted angle dependence of reflectivity as a function of the incident angle from point A and B.

4. SUMMARY

We proposed and demonstrated a new modulation scheme of surface plasmon resonance (SPR) sensor with Otto configuration for higher sensitivity. We fabricated wedge membrane SPR transducers with Au thin film for gas sensing application, and simulated the SPR characteristics. The transducers are composed of SiO₂ / gas flowing layer / Au trilayers, fabricated by wafer bonding of SiO₂ substrate on 200 nm-thick Au thin film on Si substrate. We used adhesive mixed with the ball spacers, which have been used for the process preparing the panel of liquid crystal display, in order to define the thickness (t) of the gas flowing layer. We confirmed the variation of t within the sample owing to the inhomogeneous bonding force during the adhesion process, leading to modulating the SPR within the single transducer. The SPR was measured with attenuated total reflection with a glass prism, for different positions having different t by images detected by a camera with focusing and objective lenses. Asymmetric intensity distributions in the images were fitted with the simulated reflectivity, meaning that the obtained images correspond to the SPR near the cut-off condition in Otto configuration. We observed the shift of the reflected light intensity distribution by the change of the excitation condition through different t . Based on the new modulation scheme, higher sensitivity is expected through analysis of the observed images.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research (Nos. 16H04346 and 18K18851), from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology, Japan

REFERENCES

- [1] B. Liedberg et al., "Biosensing with surface plasmon resonance - how it all started", *Biosensors and Bioelectronics*, **10** i, (1995).
- [2] D. Regatos, D. Fariña, A. Calle, A. Cebollada, B. Sepúlveda, G. Armelles, and L. M. Lechuga, "Au/Fe/Au multilayer transducers for magneto-optic surface plasmon resonance sensing", *J. Appl. Phys.* **108** 054502 (2010).
- [3] G. Armelles, A. Cebollada, A. García-Martín, and M. U. González, "Magnetoplasmonics: Combining Magnetic and Plasmonic Functionalities", *Adv. Opt. Mater.* **1** 10 (2013).
- [4] T. Kaihara, H. Shimizu, A. Cebollada, and G. Amelles, "Magnetic field control and wavelength tunability of SPP excitations using Al₂O₃/SiO₂/Fe structures", *Appl. Phys. Lett.*, **109** 111102 (2016).

