

# 大气颗粒物重金属元素消解方法的响应面优化

杏 艳,王舒婷,田渭花,高 飞,郭晋君,窦蓓蕾  
(陕西省环境监测中心站,陕西 西安 710054)

**摘要:** 运用 Plackett - Burman 法确定了影响滤膜颗粒物中重金属元素提取效果的显著因素,利用 Box - Behnken 试验设计法得出回归模型,通过 Minitab 软件进行响应面分析得到最优消解条件:  $\text{HNO}_3$  - HF 体积比 3.6:1、恒温温度 184.8 °C、恒温时间 13.8 min。标准滤膜 GBW(E)080212 中元素 Pb 最大的预测浓度为 63.3  $\mu\text{g/L}$ ,验证试验测定值与回归方程预测值的相对误差为 0.2%,与标准滤膜真实值的相对误差为 -0.3%。预测值与验证试验平均值基本一致,模型能较好的反应消解的实际情况。

**关键词:** 滤膜;消解;重金属;响应面分析;Plackett - Burman 设计法

**中图分类号:** X513;X830.2

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2019.04.021

## Optimization of Digestion Parameters for Heavy Metal in Atmospheric Particles Using Response Surface Methodology

XING Yan, WANG Shuting, TIAN Weihua, GAO Fei, GUO Jinjun, DOU Beilei  
(Shanxi Province Environmental Monitoring Central Station, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Plackett - Burman method was applied to determine the significant factors affecting the extraction efficiency of heavy metals in filter particulates, meanwhile, regression model was obtained by using Box - Behnken experimental design method. Response surface methodology was carried out by Minitab software to obtain the optimal digestion conditions:  $\text{HNO}_3$  - HF volume ratio of 3.6:1, constant temperature of 184.8 °C, with 13.8 min. The maximum predicted concentration of element Pb in standard filter membrane GBW (E) 080212 was 63.3  $\mu\text{g/L}$ . The relative error between verification test value and predicted value of regression equation was 0.2%, the relative error between the verification test value and the true values of standard filter membrane was -0.3%. The predicted value was basically consistent with the average value of the validation test, and the model could properly reflect the actual situation of the digestion.

**Keywords:** Filter; Digestion; Heavy Metal; Response Surface Methodology; Plackett - Burman Method

**CLC number:** X513; X830.2

大气颗粒物已经成为我国许多城市大气环境的首要污染物,作为依附载体,其易富积来自于土壤、交通、居民取暖和工业废气排放的高毒性和持久性的重金属污染物,引起广泛关注<sup>[1]</sup>。研究表明,约有 75% ~ 90% 的重金属污染物分布在  $\text{PM}_{10}$  中,而且粒径越小,重金属的含量越高<sup>[2-3]</sup>,这些重金属污染物通过呼吸、消化作用对人体机能造成功能性障碍和不可逆性损伤<sup>[4]</sup>。因此,大气颗粒物中痕量重金属的含量、来源、分布、化学特性、

生物活性、赋存形态、健康效应、暴露风险、污染防治等研究已成为研究重点和热点<sup>[1,5-8]</sup>。而如何准确获得吸附于颗粒物上重金属污染物的信息则成为上述研究的前提和基础。

采集大气颗粒物中重金属污染物时,滤膜的材质、机械性、热稳定性、化学稳定性、颗粒物的捕捉效率、风阻和负荷容量、本底值、产地及规格等都直接影响测定结果<sup>[9]</sup>。另外,恰当的样品消解方法和高灵敏度的测定方法也是测定准确与否的

收稿日期: 2019 - 01 - 21

基金项目: 陕西省级大气污染防治项目(陕财办建(2014)156号)资助

作者简介: 杏 艳(1978 -),女,博士、高级工程师。研究方向:环境监测与评价。E-mail:19816857@qq.com

通信作者: 窦蓓蕾(1986 -),女,工程师。研究方向:环境监测与评价。E-mail:280192564@qq.com

引用格式: 杏 艳,王舒婷,田渭花,等. 大气颗粒物重金属元素消解方法的响应面优化[J]. 环境保护科学,2019,45(4):114-120.

关键。消解方法和消解体系的不同会导致滤膜中重金属元素的溶出能力也不同<sup>[1,10]</sup>。目前大多参照土壤样品的消解方法提取 PM<sub>2.5</sub> 中重金属元素,如微波消解、电热板加热消解、电熔融和干式灰化等<sup>[3,11]</sup>。但细颗粒粒径较小,物理化学性质均与土壤颗粒及 TSP、PM<sub>10</sub> 有一定差异。因此,土壤的消解方法并不能完全适用于细颗粒物,有必要建立并优化针对大气细颗粒物的消解体系。

目前报道的重金属消解条件优化主要是单因素变量法,需对每个影响因素逐一考察,且每次只能优化一个考察因素。在考察因素较多时,所需试验次数和周期较长,且无法考察各因素之间的交互作用<sup>[12-16]</sup>。

文章分别采用 Plackett - Burman、最陡爬坡、Box - Behnken 及响应面优化等统计学设计法快速、经济的得到大气颗粒物中重金属污染物的最佳消解条件,并且获得更高的提取效率,并采用灵敏度高的等离子体质谱仪测定,构建更适合于大气细颗粒物中痕量重金属元素的消解分析体系。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器及试剂

X Series 2 型等离子体质谱仪(美国 Thermo fisher);MARS 型微波消解仪(美国 CEM);可调式电热板;Andersen 八级采样器(美国 Thermo fish)。

滤膜铅、镉、锰、锌标准物质—GBW(E) 080212(中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所);氩气纯度为 99.99%;所用试剂均为优级纯;试验用水为超纯水或新制备的去离子水。

硝酸-盐酸混合溶液:准确移取 55.5 mL 硝酸及 167.5 mL 盐酸于 500 mL 水中加入,再用水

稀释至 1 L。

### 1.2 仪器工作条件

冲洗泵速 50 r/min,分析泵速 50 r/min,泵稳定时间 5 s,RF 功率 1 150 W,雾化气气体流量 0.7 L/min,辅助气流量 1.0 L/min,观测高度 6 ~ 16 mm,冷却气流量 12.0 L/min。

### 1.3 样品前处理

电热板消解:取整张滤膜用陶瓷剪刀剪碎置于 Teflon 烧杯中,加入 10.0 mL 硝酸-盐酸混合溶液浸没滤膜,盖表面皿,在 100 °C 加热回流 2 h 后冷却,用 10 mL 水淋洗烧杯内壁,静置浸提 30 min 定容至 250 mL,离心分离取上清液测定。

微波消解:用陶瓷剪刀将整张滤膜剪碎并置于消解罐中,加 10.00 mL 硝酸-盐酸混合液浸没滤膜,加盖置于消解罐组件中旋紧,按表 1 程序升温消解 15 min 后冷却,用 10 mL 水淋洗烧杯内壁,静置浸提 30 min 定容至 250 mL,离心分离取上清液测定。

表 1 微波消解程序

步骤	升温 t/min	T/°C	保持 t/min
1	3	90	10
2	3	120	5
3	3	180	3

## 2 结果与讨论

### 2.1 滤膜的选择

目前我国执行的标准多采用玻璃纤维、石英和过氯乙烯滤膜等。文章分别随机抽取同材质、同批次的玻璃纤维、石英、聚四氟乙烯空白滤膜各 3 片,在微波和电热板两种消解条件下,测定空白滤膜中 Pb、Cd、Cu、Zn、Fe、Al 的本底值,取平均值,测定结果见表 2。

表 2 滤膜本底值测定结果

方法	滤膜种类	各元素测定值/mg·L <sup>-1</sup>					
		Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Al
电热板消解	石英	0.016	0.002	0.030	0.583	0.141	0.031
	聚四氟乙烯	0.014	0.009	0.024	0.242	0.137	0.026
	玻璃纤维	0.015	0.036	0.057	4.890	11.500	0.104
微波消解	石英	0.021	0.003	0.035	0.691	0.142	0.035
	聚四氟乙烯	0.022	0.004	0.022	0.258	0.135	0.033
	玻璃纤维	0.130	0.041	0.053	30.500	11.900	0.110

表 2 可知,玻璃纤维滤膜金属元素本底值较高,石英、聚四氟乙烯本底值均较低。但在微波消解过程中,聚四氟乙烯滤膜呈塑料糊状附在消解罐内壁上难清洗,故选择石英滤膜采集样品。

## 2.2 前处理方法的选择

各取 10 份空白石英滤膜,电热板和微波两种消解体系下测定结果平均值及平行性结果,见表 3。

表 3 2 种消解体系下样品测定值及平行性结果

元素	电热板消解体系		微波消解体系	
	均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%	均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%
Pb	0.015	4.1	0.022	2.5
Cd	0.003	4.5	0.006	3.5
Cu	0.028	3.0	0.036	2.3
Zn	0.591	8.4	0.592	3.3
Fe	0.141	4.9	0.146	2.8
Al	0.031	7.5	0.033	3.6

结果表明,微波消解体系测定结果平行性较好,RSD 最高 3.6%。电热板消解体系测定结果浮动性较大,可能是因为电热板温度控制较难、加热不均,温度低时石英滤膜不能完全消解,温度高时待测组分又易随酸雾挥发,导致金属元素损失;另外,消解时空气中的灰尘易落入坩埚,邻近坩埚

间也会喷溅造成污染,致使试验数据较分散,重复性差,结果大多偏低。微波体系消解能力强、升温快、温度高、控温准确、熔样时间短,其密闭体系可减少挥发性元素的损失,保持消解液体积,无需额外加酸,降低了试剂干扰和空白值,因此,文章选用微波消解体系处理大气颗粒物样品。

## 2.3 影响微波消解主要因素的考察

考察消解体系影响因素时为了保证样品的均一性和可重复性,文章随机抽取同批次滤膜铅、镉、锰、锌标准物质 - GBW(E)080212 代替颗粒物滤膜样品。

2.3.1 微波消解法重要影响因素筛选 Plackett - Burman 超饱和设计是一种两水平试验设计方法,根据非完全平衡块原理,可通过最少的试验次数从众多因素中筛选出影响响应值的主效应因素<sup>[17]</sup>。根据滤膜微波消解的基本原则和影响因素的一般规律,选用试验次数  $N=12$  的设计方案:酸溶液体积比( $X_1$ )、消解液体系( $X_2$ )、消解液体积( $X_4$ )、静置时间( $X_5$ )、微波升温时间( $X_7$ )、滤膜剪碎与否( $X_8$ )、微波恒温温度( $X_{10}$ )、微波恒温时间( $X_{11}$ ),设  $X_3$ 、 $X_6$ 、 $X_9$  为虚拟变量考察试验误差。各因素均设高低两个水平,选择较易损失的 Pb 元素浓度为评价指标,见表 4。

表 4 Plackett - Burman 试验设计及测定值

$N$	$X_1$	$X_2$	( $X_3$ )	$X_4$	$X_5$	( $X_6$ )	$X_7$	$X_8$	( $X_9$ )	$X_{10}$	$X_{11}$	Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	43.1
2	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	33.5
3	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	46.1
4	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	48.5
5	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	42.8
6	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	27.6
7	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	36.7
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	35.3
9	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1	33.3
10	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	33.1
11	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	39.2
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	45.6

结果统计分析表明,酸溶液体积比( $X_1$ )、消解液体系( $X_2$ )、微波恒温时间( $X_{11}$ )表现为正效应;消解液体积( $X_4$ )、静置时间( $X_5$ )、微波升温时间( $X_7$ )、滤膜剪碎与否( $X_8$ )、微波恒温温度( $X_{10}$ )表现为负效应。可信度大于85%的因素为酸溶液体积比( $X_1$ )、消解液体系( $X_2$ )、消解液体积( $X_4$ )、微

波恒温温度( $X_{10}$ )、微波恒温时间( $X_{11}$ )。其中,酸溶液体积比( $X_1$ )、微波恒温温度( $X_{10}$ )和微波恒温时间( $X_{11}$ )3个因素的可信度大于90%,对滤膜微波消解影响显著,作为主要因素进一步做响应面设计,见表5。

表5 Plackett - Burman 设计各因素的主要效应

因素	水平		T	P
	-1	1		
$X_1$ 酸溶液体积比	1:1	2:1	9.9	0.002
$X_2$ 消解液体系	HNO <sub>3</sub> + HCl	HNO <sub>3</sub> + HF	1.7	0.190
$X_4$ 消解液体积/ mL	10	20	-1.8	0.175
$X_5$ 静置时间/min	30	60	-1.2	0.325
$X_7$ 微波升温时间/min	3	5	-1.3	0.260
$X_8$ 滤膜剪碎与否	否	是	-0.3	0.766
$X_{10}$ 微波恒温温度/°C	200	250	-3.0	0.051
$X_{11}$ 微波恒温时间/min	5	10	2.5	0.079

2.3.2 最陡爬坡试验 响应面拟合方程只有先逼近最佳值区域后才能充分近似真实情况,在其他区域拟合方程与近似的函数方程毫无相似之处<sup>[18]</sup>。根据 Plackett - Burman 试验结果,以酸溶液体积比、微波恒温温度和微波恒温时间3个显

著因素的正负效应确定最陡爬坡试验的路径(变化方向和变化步长),正效应取较高值,负效应取较低值,通过最陡爬坡试验设计快速、经济地逼近显著因素的最佳响应区域<sup>[5,19]</sup>,见表6。

表6 最陡爬坡试验设计及测定值

No	HNO <sub>3</sub> - HF 体积比	微波恒温时间/min	微波恒温温度/°C	Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	1:1	9	140	31.3
2	2:1	12	160	43.9
3	3:1	15	180	61.7
4	4:1	18	200	55.4
5	5:1	21	220	41.9

由表6可知,随着各因素的变化,响应值呈现先升后降的趋势,当HNO<sub>3</sub> - HF体积比、微波恒温时间、微波恒温温度分别为3:1、15 min和180 °C时,Pb含量最高,最优消解条件可能在3、4组水平之间。因此,以第3组水平作为响应面试验的中心点,作进一步优化。

2.4 消解条件的响应面优化

2.4.1 Box - Behnken 试验设计 由最陡爬坡实

验得到3个显著因素的较优取值区间。根据 Box - Behnken 中心组合试验设计原理,采用3因素3水平的响应面分析法对大气颗粒物滤膜消解条件进行优化,包括12个析因试验和3个中心试验。试验的设计因素和水平,见表7,试验设计及结果见表8。利用RSREG响应面回归,分析结果,见表9。

表 7 Box - Behnken 试验设计因素及水平编码

因素	symbol	因素水平		
		-1	0	1
HNO <sub>3</sub> - HF 体积比	X <sub>1</sub>	2:1	3:1	4:1
恒温温度/°C	X <sub>10</sub>	10	15	20
恒温时间/min	X <sub>11</sub>	160	180	200

表 8 Box - Behnken 试验设计及测定值

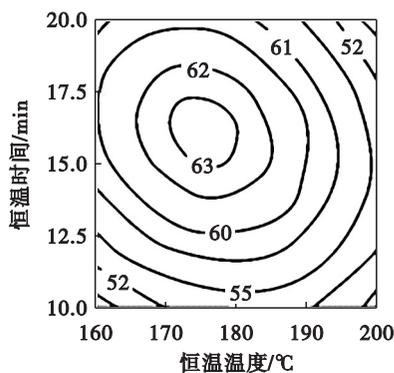
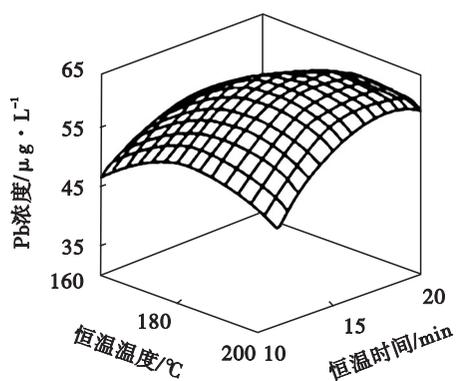
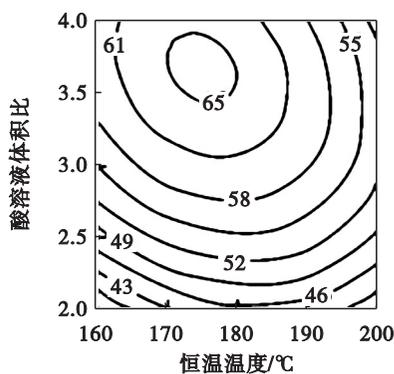
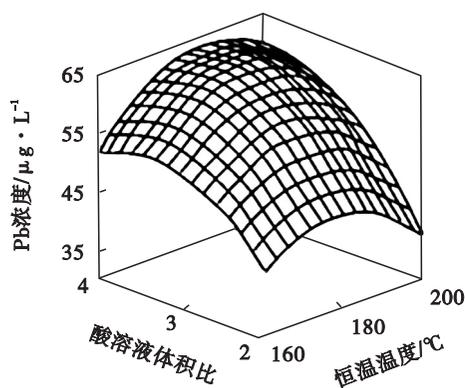
No.	因素水平			Pb/μg·L <sup>-1</sup>
	X <sub>1</sub>	X <sub>10</sub>	X <sub>11</sub>	
1	1	-1	0	55.4
2	-1	0	1	42.2
3	-1	-1	0	33.8
4	0	-1	1	45.6
5	1	0	1	49.7
6	0	1	1	47.5
7	1	1	0	58.9
8	0	0	0	59.7
9	0	0	0	60.5
10	0	1	-1	53.0
11	-1	1	0	39.4
12	0	0	0	61.0
13	0	-1	-1	40.9
14	-1	0	-1	38.2
15	1	0	-1	57.5

表 9 回归方程系数显著性检验

模型项	系数值	F	P
截距	60.81	40.34	0.000 2
X <sub>1</sub>	8.42	9.332	0.000 1
X <sub>10</sub>	2.36	3.023	0.012 0
X <sub>11</sub>	-0.69	-0.779	0.495 5
X <sub>1</sub> X <sub>10</sub>	-0.66	-0.541 1	0.532 1
X <sub>1</sub> X <sub>11</sub>	-3.50	-2.377	0.049 5
X <sub>10</sub> X <sub>11</sub>	-2.63	-2.084 0	0.081 4
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-6.79	-5.378	0.002 9
X <sub>10</sub> <sup>2</sup>	-6.67	-6.159	0.003 6
X <sub>11</sub> <sup>2</sup>	-6.53	-4.959	0.003 5

回归方程的方差分析结果表明,回归模型显著( $P = 0.003$ ),失拟项  $P = 0.095$ ,表明回归拟合程度较好,失拟不显著,无需引入更高次数项;方程的相关系数  $R^2 = 0.912 6$ ,表明模型能解释 91.26% 滤膜消解的变化情况。因此,可用此模型对滤膜中重金属元素的消解结果进行预测。

2.4.2 响应面和等高线分析 利用 MINTAB 软件对回归模型进行分析,得到响应曲面及其等高线分析,见图 1。



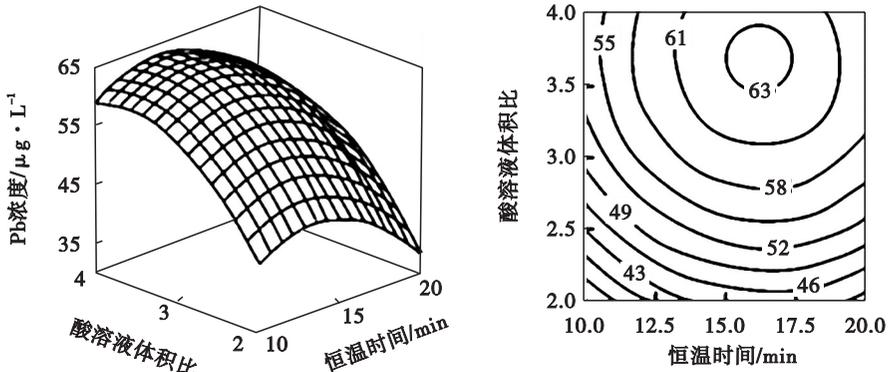


图1 响应曲面及等高线图

图1可见,响应曲面较陡说明影响显著,较圆则影响不显著;等高线形状反映了交互作用的强弱,椭圆形说明交互作用显著,圆形反之<sup>[20]</sup>。图1还可知,两因子间均呈抛物线性关系,最佳点落在考察范围内。 $\text{HNO}_3$ -HF 体积比、恒温温度、恒温时间与消解滤膜中Pb的浓度存在显著相关性,其中酸溶液体积比对Pb浓度影响最为显著。当恒温温度和恒温时间在最佳水平时, $\text{HNO}_3$ -HF 体积比由2:1增加至3.6:1时,Pb浓度随体积比的增大而显著提高;当 $\text{HNO}_3$ -HF 体积比和恒温时间在最佳水平时,恒温温度由160升至184.8℃时,Pb浓度随恒温温度的增加而增加;当保持 $\text{HNO}_3$ -HF 体积比和恒温温度在最佳水平时,恒温时间对Pb浓度影响不大。由等高线椭圆形可直观地看出各因子间的交互影响, $\text{HNO}_3$ 与HF 体积比和恒温时间的等高线图接近圆形,交互作用是不显著的,而恒温时间与恒温温度、 $\text{HNO}_3$ -HF 体积比与恒温温度的等高线呈椭圆形,交互作用显著。

2.4.3 最优消解条件确定 通过岭脊分析预测,当 $\text{HNO}_3$ -HF 体积比3.6:1、恒温温度184.8℃和恒温时间13.8 min时,由回归方程得到Pb的预测最大浓度为63.3 μg/L,换算成整张滤膜的模型预测含量应为15.8 μg。滤膜铅、镉、锰、锌标准物质-GBW(E)080212中Pb的标准值为(15.9 ± 0.8) μg/张,消解定容至250 mL后,其浓度应为63.6 μg/L。结果表明模型预测值与标准值的相对误差为-0.5%。

## 2.5 最优消解条件有效性验证

### 2.5.1 标准滤膜验证 为检验优化的消解方法

可靠性,在上述优化条件下采用GBW(E)080212标准滤膜做验证试验,得到Pb的平均浓度为63.4 μg/L,测定值与预测值间的相对误差为0.2%,与滤膜真实值间的相对误差为-0.3%。另外,标准滤膜中Cd、Mn、Zn测得的含量分别为67.5、283和 $1.23 \times 10^3$  μg/L,换算成整张滤膜的量分别为16.9、70.8和307.5 μg;GBW(E)080212中Cd、Mn、Zn的标准值分别为(16.9 ± 1.0) μg/张、(70.9 ± 4.0) μg/张和(311.5 ± 11.0) μg/张,换算成消解定容后浓度分别为67.6、284和 $1.25 \times 10^3$  μg/L;Cd、Mn、Zn测定值与标准值间的相对误差分比为-0.1%、-0.1%和-1.3%。

2.5.2 实际样品加标回收验证 根据空气动力学原理拟人体呼吸系统,采用Andersen8级采样器按照颗粒物在人体沉积部位的不同将对其进行分级采集(分级为 $\text{PM}_{9.0 \text{ and above}}$ 、 $\text{PM}_{9.0-5.8}$ 、 $\text{PM}_{5.8-4.7}$ 、 $\text{PM}_{4.7-3.3}$ 、 $\text{PM}_{3.3-2.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1-1.1}$ 、 $\text{PM}_{1.1-0.65}$ 及 $\text{PM}_{0.65-0.43}$ ),分别在8级滤膜中添加Pb、Cd、Mn、Zn标准溶液,加标回收率见表10。Pb、Cd、Mn、Zn的加标回收率分别在89.8%~112.5%、90.2%~109.9%、90.1%~110.2%、89.6%~111.3%,见表10。

表10可知,响应面法优化滤膜重金属消解条件可行,建立的回归方程可靠。

## 3 结论

文章构建了微波消解法提取滤膜颗粒物中重金属元素的消解分析方法。与电热板消解相比,微波消解体系消解能力强、升温快、温度高、熔样

表 10 实际滤膜样品加标回收率

滤膜编号	Pb			Cd			Mn			Zn		
	加标量 /ng	测定值 /ng·张 <sup>-1</sup>	回收率 /%									
PM <sub>9.0 and above</sub>	200	253	92.5	-	-	-	20	11.5	90.9	300	171	89.6
PM <sub>9.0-5.8</sub>	200	306	91.6	-	-	-	20	26.7	92.4	300	672	109.5
PM <sub>5.8-4.7</sub>	200	350	112.5	-	-	-	40	32.4	107.5	300	428	92.2
PM <sub>4.7-3.3</sub>	200	416	92.1	-	-	-	40	41.3	110.2	300	497	93.0
PM <sub>3.3-2.1</sub>	500	579	106.8	5	4.1	91.3	40	72.8	93.1	500	835	105.5
PM <sub>2.1-1.1</sub>	500	684	89.8	5	4.1	91.8	40	80.6	108.5	1 000	1 487	108.4
PM <sub>1.1-0.65</sub>	500	917	109.8	5	8.2	109.9	100	110.1	93.9	500	998	111.3
PM <sub>0.65-0.43</sub>	500	1 068	108.5	5	4.1	90.2	100	132.0	90.1	1 000	1 231	92.6

注：“-”表明未检出。

时间短,其密闭体系可保持消解液体积,无需额外加酸,降低了试剂干扰和空白值。运用 Plackett - Burman 法筛选出影响滤膜重金属提取效率的主效应因素,运用最陡爬坡法快速有效的接近响应值的最大响应区域,运用 Box - Behnken 设计法构建起主效应因素对滤膜重金属提取效果的回归模型,并对该模型进行了显著性分析,优化了主效应因素水平,得到最佳消解条件为:HNO<sub>3</sub> - HF 体积比 3.6:1、恒温温度 184.8 °C、恒温时间 13.8 min。标准滤膜 GBW(E)080212 中元素 Pb 在最佳消解条件下获得最大的预测浓度为 63.3 μg/L,验证试验值与预测值的相对误差为 0.2%,与滤膜真实值的相对误差为 -0.3%。结果表明,在最佳提取条件下,采用 ICP - MS 法测定滤膜颗粒物中重金属污染物样品,回收率较高,相对误差较小,重现性好,精密度高,可行有效。

## 参考文献

- [1] 杨跃伟,张榆霞,杨晓红,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定大气颗粒物中的 12 种重金属元素含量[J]. 理化检验 - 化学分册,2016,52(4):427 - 431.
- [2] MOHANRAJ R, AZEEZ P A, PRISCILLA T, et al. Heavy metals in airborne particulate matter of urban coimbatore[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 47(2): 162 - 167.
- [3] 郭晓爽,杨婧,付强,等. 微波消解体系与聚四氟乙烯滤膜对 PM<sub>2.5</sub> 中重金属测定的影响[J]. 中国环境监测, 2014, 30(4): 129 - 133.
- [4] 孙鹏,范丽慧,张保生,等. PM<sub>2.5</sub> 中金属元素消解方法的优化[J]. 分析科学学报, 2015, 31(6): 815 - 819.
- [5] 赵刚,李旭梅,顾佳丽,等. 响应面优化原子吸收光谱法测定 PM<sub>2.5</sub> 中镉的含量[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(9): 151 - 155.
- [6] 王茜. 上海市秋季典型 PM<sub>2.5</sub> 污染过程数值预报分析[J]. 中国环

- 境监测, 2014, 30(2): 7 - 13.
- [7] 区宇波,曾立民. 不同气团来源对广州细颗粒物理化特性的影响[J]. 中国环境监测, 2014, 30(1): 31 - 36.
- [8] 宋英石,李峰,徐新雨,等. 城市空气颗粒物的来源影响和控制研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(增2): 214 - 221.
- [9] 曾凡刚. 大气环境监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [10] 蒋冰艳,何龙,李少艾,等. 环境空气中重金属采样滤膜的筛选及处理方法探究[J]. 绿色科技, 2015(9): 210 - 213.
- [11] 刘峰,秦樊鑫,胡继伟,等. 不同混合酸消解样品对电感耦合等离子体原子发射光谱测定土壤中重金属含量的影响[J]. 理化检验 - 化学分册, 2011(8): 951 - 954.
- [12] 王江辉,宁寻安,周云,等. 干法灰化和微波消解 - 火焰原子吸收法测定铅锌冶炼厂废旧除尘布袋中重金属[J]. 环境化学, 2012, 31(2): 189 - 194.
- [13] 赵国华,郑正,罗兴章,等. 测定废弃线路板中重金属的酸消解方法比较[J]. 环境化学, 2008, 27(5): 694 - 695.
- [14] 李海峰,王庆仁,朱永官. 土壤重金属测定两种前处理方法的比较[J]. 环境化学, 2006, 25(1): 108 - 109.
- [15] XING Y, FAN S Q, ZHANG J N, et al. Enhanced bio - hydrogen production from corn stalk by anaerobic fermentation using response surface methodology[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(20): 12770 - 12779.
- [16] KIM H W, SHIN H S, HAN S K, et al. Response surface optimization of substrates for thermophilic anaerobic codigestion of sewage sludge and food waste[J]. Air Repair, 2007, 57(3): 309 - 318.
- [17] 王磊. 嗜酸乳杆菌高密度培养及冻干保护剂的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2011.
- [18] 曹小红,蔡萍,李凡,等. 利用响应面法优化 Bacillus natto TK - 1 产脂肽发酵培养基[J]. 中国生物工程杂志, 2007, 27(4): 59 - 65.
- [19] OBED A, RIZALMAN M, GHOLAMHASSAN N, et al. Optimization of biodiesel - diesel blended fuel properties and engine performance with ether additive using statistical analysis and response surface methods[J]. Energies, 2015, 8(12): 14136 - 14150.
- [20] 王新安,郭黎,马爱军,等. 基于响应面法分析温度和盐度及其交互作用对大菱鲆幼鱼抗氧化酶活性的影响[J]. 海洋科学, 2014, 38(6): 17 - 23.