

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2026.04.015

杨梦兵, 石志正, 刘宁, 等. 机器学习辅助电化学溶出伏安法同步检测土壤重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2026, 48(4): 209-226.

机器学习辅助电化学溶出伏安法同步检测 土壤重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}

杨梦兵^{1,2}, 石志正^{1,2}, 刘宁^{2,3}, 马世祥^{2,3}, 田宏武^{2,3},
矫雷子^{2,3}, 邢振^{2,3}, 董大明^{1,2,3}, 付兴兰⁴1. 江苏大学 农业工程学院, 江苏 镇江 212013; 2. 北京市农林科学院 智能装备技术研究中心, 北京 100097;
3. 农业农村部农业传感器重点实验室, 北京 100097; 4. 西南大学 工程技术学院, 重庆 400715

摘要: 电化学溶出伏安法具有灵敏度高、设备便携且成本低等优势, 适用于土壤痕量重金属的现场快速检测, 然而电化学分析时多种重金属之间存在严重的交互干扰, 影响检测准确性。针对该问题, 以重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 为研究对象, 提出机器学习辅助电化学溶出伏安检测方法。优化电化学参数(Bi^{3+} 浓度、沉积电压、沉积时间), 确定最优实验条件; 采集单独和混合重金属溶液溶出伏安信号, 分析干扰规律; 构建正交实验数据集, 提取溶出电流特征信号(峰种类、峰高、峰宽、峰面积), 建立一元线性回归(Univariate Linear Regression, ULR)、偏最小二乘回归(Partial Least Squares Regression, PLS)、支持向量回归(Support Vector Regression, SVR)模型, 并采集真实土壤样品验证方法的实用性。结果表明: Cu^{2+} 对其他金属干扰最显著, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 与 Pb^{2+} 之间亦存在交互干扰, 导致 ULR 模型检测精度差(验证集决定系数 $R_v^2 < 0.5$, 相对均方根误差 $rRMSE_v > 40\%$); 机器学习可以更好地拟合重金属信号与浓度的高维非线性关系, SVR 模型验证集 $R_v^2 > 0.92$, $rRMSE_v < 21\%$, 真实土壤样品中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的平均加标回收率均高于 85%。

关键词: 土壤重金属; 电化学; 溶出伏安法; 交互干扰; 机器学习; 检测模型

中图分类号: S24; O657.1

文献标识码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2026)04-0209-18

Machine Learning-Assisted Electrochemical Stripping Voltammetry for Simultaneous Detection of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in Soil

收稿日期: 2026-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(32501763, 32301685, 32225035); 中国博士后科学基金资助项目(2024M760251); 北京市博士后科研活动经费资助项目(2025A098)。

作者简介: 杨梦兵, 硕士研究生, 主要从事土壤有效态重金属快速检测技术研究。

通信作者: 刘宁, 博士。

YANG Mengbing^{1,2}, SHI Zhizheng^{1,2}, LIU Ning^{2,3},
MA Shixiang^{2,3}, TIAN Hongwu^{2,3}, JIAO Leizi^{2,3},
XING Zhen^{2,3}, DONG Daming^{1,2,3}, FU Xinglan⁴

1. School of Agricultural Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang Jiangsu 212013, China;

2. Research Center of Intelligent Equipment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China;

3. Key Laboratory of Agricultural Sensors, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100097, China;

4. College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: Electrochemical stripping voltammetry offers high sensitivity, portability, and low cost, making it well suited for rapid on-site detection of trace heavy metals in soil. However, severe mutual interference among multiple heavy metals during electrochemical analysis will compromise detection accuracy. To address this issue, a machine learning-assisted electrochemical stripping voltammetry method was developed for Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . Experimental conditions, including Bi^{3+} concentration, deposition potential, and deposition time, were optimized to achieve high-sensitivity measurement. Stripping signals from single-metal and mixed-metal solutions were collected to analyze interference patterns. An orthogonal experimental dataset was established, and stripping-current features (peak type, peak height, peak width, and peak area) were extracted to build univariate linear regression (ULR), partial least squares regression (PLS), and support vector regression (SVR) models. Real soil samples were collected to verify the practicability of this method. Results indicated that Cu^{2+} produced the most pronounced interference with other heavy metals, while mutual interference also occurred among Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} , leading to poor performance of ULR with coefficient of determination (R_v^2) on the validation set less than 0.5 and relative root mean square error ($rRMSE_v$) greater than 40%. Machine learning models could better fit the high-dimensional nonlinear relationship between heavy-metal signals and their concentrations. The SVR model showed better detection performance with validation $R_v^2 > 0.92$ and $rRMSE_v < 21\%$. Average spiked recoveries for real soil samples were above 85% for Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} .

Key words: soil heavy-metal; electrochemistry; stripping voltammetry; mutual interference; machine learning; detection model

随着全球工业化进程的快速推进,重金属污染已成为人类面临的严峻挑战。污水灌溉、化肥滥用及工业废物的过量排放,导致重金属在土壤中大量沉积^[1]。这些重金属通过农作物的根系作用被吸收,并最终通过食物链进入人体。重金属(如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+})即使处于痕量水平也会对人体器官构成严重损害,过量的 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等同样也会对作物以及人体造成一定的伤害^[2-3]。因此,开发快速、灵敏、准确的土壤重金属检测技术,对于环境监测和农业安全具有重要意义。

目前,实验室常用的重金属检测方法主要包括原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)、电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)等。这些方法尽管具有灵敏度高、准确度高的优势,也通常作为国家或行业标准分析方法^[4-5],但存在仪器价格昂贵、体积大、样品前处理要求高、操作复杂等不足^[6],难以满足现场快速检测的需求。电化学分析方法,尤其是方波阳极溶出伏安法(Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry, SWASV),具有灵敏度高、设备

便携、成本低、可同时分析多种重金属等优势,可以用于土壤中痕量重金属的现场快速检测^[7-9]。

传统的电化学分析方法通常使用一元线性回归(Univariate Linear Regression, ULR)模型进行定量分析,即假设电化学溶出电流信号(峰电流强度)与目标离子浓度之间存在简单的线性关系^[10-11]。在单一组分或理想的样品溶液环境中,这种方法可取得良好的检测效果。然而,土壤的成分复杂,含有丰富的有机物、无机阴离子、金属阳离子^[12],均会影响电化学溶出伏安法的检测精度。已有学者开展了电化学干扰因素研究,提出了多种干扰抑制方法,有效解决了土壤溶解性有机物(例如腐殖质、活性剂)、无机离子的干扰^[13]。但是,多种重金属之间的交互干扰问题尚未得到有效解决。在电化学分析过程中,重金属离子之间会发生复杂的相互作用(例如生成复杂合金、竞争活性位点、置换反应等)^[14-16]。在沉积阶段,多种重金属离子会一起被还原到电极表面,影响目标重金属的沉积量;在溶出阶段,形成复杂的合金会阻碍目标重金属的溶出,导致信号减小或电位偏移,最终干扰 SWASV 检测^[17-18]。因此,目标重金属的溶出伏安信号不仅取决于其自身浓度,还受到共存重金属种类和浓度的影响,信号与浓度之间呈现出复杂的非线性关系。传统的 ULR 模型无法有效解析这种复杂的交互干扰信息,导致检测结果严重偏离真实值^[13]。

针对上述问题,已有研究尝试将机器学习(Machine Learning, ML)算法与电化学分析方法相结合,提升土壤样品中重金属的检测精度。例如, Liu 等^[19]分析了土壤中 Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的干扰,以峰电流作为输入特征建立支持向量回归(Support Vector Regression, SVR)模型,相比 ULR 模型,提高了 Cu^{2+} 存在时 Pb^{2+} 的检测准确度。这是因为 ML 算法具有强大的数据挖掘和非线性映射能力,能够从多维数据中学习输入信号与输出浓度之间的复杂关系,可以为电化学检测中的多种重金属共存导致的非线性干扰提供新的解决思路。

但现有研究大多局限于某一种重金属的干扰分析和单一目标重金属的检测,多种重金属交互干扰和同步检测问题尚未得到有效解决^[20-23]。受污染的土壤样品往往同时存在多种重金属,且不同重金属含量的差异性大^[24-25],这进一步加剧了电化学检测准确性差的问题。实际上,溶出伏安曲线中除常规的峰电流强度外,还蕴含着峰宽、峰面积等多维特征信息^[26],充分挖掘并利用这些信息,有望为复杂体系下检测精度的提升提供新方式。例如, Kayali 等^[27]将方波伏安正反向扫描的 8 个峰值参数(包括峰高、峰宽、峰面积等)输入随机森林模型进行数据分类,可在 25 s 内对 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 5 种浓度实现 100% 准确分类; Xu 等^[28]则进一步证实了在多种组分共存的复杂体系中,引入峰高、峰面积、峰电位等多维特征可以有效解决仅依赖单一峰高特征导致的严重误判问题(误差大于 30%),实现精准检测。这些研究表明构建多维特征输入的机器学习模型是提升复杂体系下检测精度的有效途径。

基于此,以重金属离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 为研究对象,提出机器学习辅助电化学溶出伏安检测方法。首先,分析重金属之间的干扰规律;其次,设计溶出电流特征信号提取算法,以准确获取不同重金属溶出电流的峰高、峰宽和峰面积信息;然后,建立多元非线性机器学习模型,以实现 4 种重金属的同步准确检测;最后,采集真实土壤样品,验证方法的实用性。研究成果有望为复杂土壤基体中多种重金属的同步准确检测提供新的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

所有的电化学测量均在 MultiEmStat4 电化学工作站(Palmsens, 荷兰)上进行,并连接电脑进行数据采集。实验采用标准的三电极体系:玻碳电极(Glass Carbon Electrode, GCE)作为工作电极,铂柱(Pt)电极(Φ 1 mm \times 15 mm)作为对电极,银氯化银(Ag/AgCl)电极作为参比电极,所需电极均购自武汉高仕睿联科技有限公司。

实验所用的重金属标准溶液(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+})和硝酸铋溶液($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$),浓度均为 1 000 mg/L,购自国家标准物质中心;配置支持电解质所需的乙酸-乙酸钠缓冲液(NaAc/HAc),浓度为 2 mol/L(稀释 10 倍后 $\text{pH}=5.0$),购自北京奥博来科技有限公司;所有化学试剂均为分析纯;实验用水均为去离子水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

实验选取 4 份土壤样品进行方法验证,均取自湖南省长沙市。4 份样品均作为外部验证集,不参与模型训练。

1.2 电极预处理

由于 GCE 表面洁净状态对检测结果存在影响,因此每次测量前对工作电极进行物理抛光和超声清洗,具体步骤如下:首先,将 GCE 在氧化铝(Al_2O_3)粉末与去离子水润湿的抛光布上呈“8”字形打磨 80~100 次,直至电极表面呈镜面光泽^[29];然后,用去离子水冲洗掉 Al_2O_3 残留,将电极依次在稀硝酸、乙醇和去离子水中超声清洗各 2 min,以彻底去除表面残留的杂质;最后,吹干备用。对电极和参比电极使用去离子水冲洗并晾干备用。

1.3 电化学检测与参数设置

采用 SWASV 结合原位电镀铋膜修饰 GCE 进行重金属离子的同步检测。首先,向电解池中添加 9 mL 去离子水,再添加 1 mL 乙酸缓冲液(0.2 mol/L、 $\text{pH}=5.0$),得到支持电解质溶液;其次,将处理好的三电极插入电解池中;然后,向溶液中同时加入一定量的 Bi^{3+} 溶液和目标重金属离子溶液,进行 SWASV 检测。其中, Bi^{3+} 和重金属离子同时被电化学沉积到 GCE 表面,形成原位电镀铋膜修饰电极^[30-31]。SWASV 检测装置与工作原理如图 1 所示。

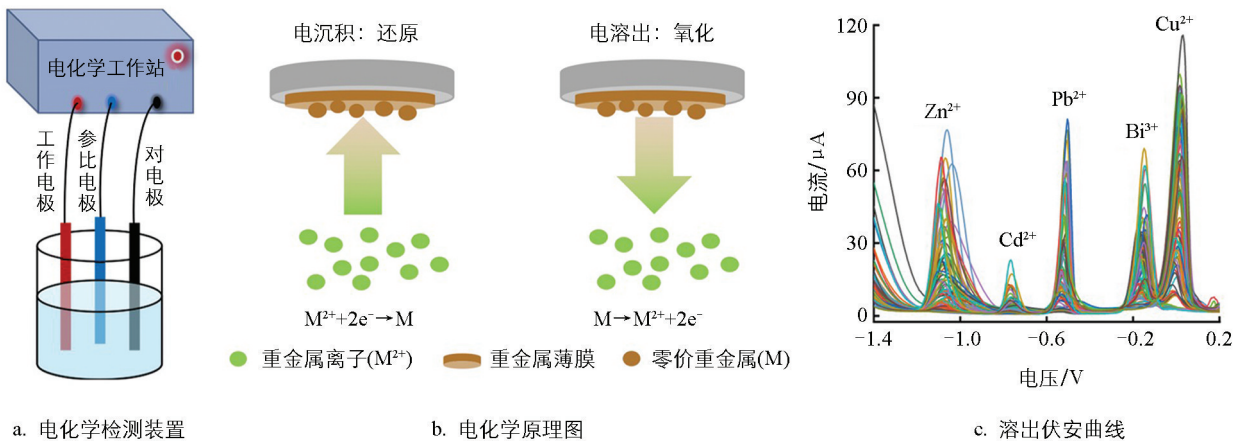


图 1 SWASV 检测装置与工作原理示意图

测试参数设置如下:首先,在搅拌条件(600 r/min)下,应用设定的沉积电位执行电沉积 180 s,使 Bi^{3+} 与目标金属离子共同沉积于电极表面并形成金属薄膜;随后,停止搅拌并静置 10 s,使溶液能够达到平衡;接着,执行电溶出,在 $-1.4 \sim 0.2 \text{ V}$ 电位范围内进行方波阳极扫描,并记录溶出伏安曲线(如图 1c 所示)。每次测量完成后,为去除电极表面残留的重金属,在 0.35 V 的电位下清洗 120 s,以保证后续测试的重复性^[32]。为保证测量数据的可靠性,每组测量均重复 5 次,取平均值作为测量结果。

1.4 电化学参数优化及重金属间干扰实验设计

1.4.1 电化学检测关键参数优化

为了高灵敏测量 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 4 种重金属离子,分别优化了 Bi^{3+} 离子浓度、沉积电压、沉积时间,确定最佳的测量参数。 Bi^{3+} 离子浓度梯度设置为:0、100、200、300、400、500、600、700、800 $\mu\text{g}/\text{L}$;沉积电压梯度设置为: -0.2 、 -0.3 、 -0.4 、 -0.5 、 -0.6 、 -0.7 、 -0.8 、 -0.9 、 -1.0 、

-1.1、-1.2、-1.3、-1.4、-1.5 V; 沉积时间梯度设置为: 60、90、120、150、180、240、300 s。

1.4.2 灵敏度和检测限计算

对 4 种重金属离子分别进行浓度梯度实验, 得出其溶出电流峰值随浓度变化的曲线, 由此计算出 4 种重金属的灵敏度、检测限。4 种重金属均设置 9 个浓度梯度。其中, Cu^{2+} 浓度梯度为: 5、25、50、75、100、125、150、200、250 $\mu\text{g/L}$; Zn^{2+} 浓度梯度为: 10、50、100、150、200、250、300、400、500 $\mu\text{g/L}$; Cd^{2+} 浓度梯度为: 2、5、10、15、20、25、30、40、50 $\mu\text{g/L}$; Pb^{2+} 浓度梯度为: 5、25、50、75、100、125、150、200、250 $\mu\text{g/L}$ 。接着, 分析峰电流 y 与浓度 x 的关系, 并进行线性拟合。其中, 斜率 k 即灵敏度, 拟合公式为:

$$y = kx + b \quad (1)$$

检测限的计算公式为:

$$L_{\text{LOD}} = \frac{3\sigma}{k} \quad (2)$$

式中: σ 为最低浓度重金属溶液重复测量 5 次所得溶出峰电流的标准差。

1.4.3 重金属交互干扰实验

为了研究多金属共存体系下的交互干扰现象, 将 4 种重金属溶液混合, 记录各重金属离子溶出电流峰值随浓度变化的曲线。混合溶液的重金属浓度梯度与 1.4.2 节保持一致, 建立线性校正曲线, 计算 4 种重金属离子的检测限, 并与单独溶液体系下的结果进行对比, 据此判断共存条件下重金属离子之间是否存在相互影响。

为探究单一重金属离子对其他 3 种重金属离子的干扰效果, 进一步开展了干扰离子实验。实验方法为: 固定其他 3 种重金属离子的浓度, 让干扰重金属离子的浓度逐渐增高, 观察其对另外 3 种重金属离子电流信号的影响。其中, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 分别作为干扰离子时, 其自身浓度梯度设置如下: Cu^{2+} 浓度为 0~400 $\mu\text{g/L}$ 、 Zn^{2+} 浓度为 0~800 $\mu\text{g/L}$ 、 Cd^{2+} 浓度为 0~120 $\mu\text{g/L}$ 、 Pb^{2+} 浓度为 0~250 $\mu\text{g/L}$ 。 Cu^{2+} 作为干扰离子时, 其余重金属浓度固定为: Zn^{2+} 300 $\mu\text{g/L}$ 、 Cd^{2+} 50 $\mu\text{g/L}$ 、 Pb^{2+} 200 $\mu\text{g/L}$; Zn^{2+} 作为干扰离子时, 其余重金属浓度固定为: Cu^{2+} 25 $\mu\text{g/L}$ 、 Cd^{2+} 30 $\mu\text{g/L}$ 、 Pb^{2+} 200 $\mu\text{g/L}$; Cd^{2+} 作为干扰离子时, 其余重金属浓度固定为: Cu^{2+} 25 $\mu\text{g/L}$ 、 Zn^{2+} 200 $\mu\text{g/L}$ 、 Pb^{2+} 100 $\mu\text{g/L}$; Pb^{2+} 作为干扰离子时, 其余重金属浓度固定为: Cu^{2+} 25 $\mu\text{g/L}$ 、 Zn^{2+} 200 $\mu\text{g/L}$ 、 Cd^{2+} 25 $\mu\text{g/L}$, 具体如表 1 所示。

表 1 干扰离子检测的浓度梯度

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

干扰离子	其余重金属浓度				干扰离子浓度分组												
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cu^{2+}	—	300	50	200	0	5	25	50	75	100	125	150	200	250	300	350	400
Zn^{2+}	25	—	30	200	0	10	50	100	150	200	250	300	400	500	600	700	800
Cd^{2+}	25	200	—	100	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	—	—	—
Pb^{2+}	25	200	25	—	0	5	25	50	75	100	125	150	200	250	—	—	—

注: “—”表示该项不存在数值。下同。

1.5 数据集采集和模型构建

为建立机器学习模型, 设计 4 因素(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 4 种重金属离子)、9 水平(每种重金属设置 9 个浓度)实验。全组合实验需要采集 6561(9^4)组数据, 实验量过大, 而且数据间存在大量重复。综合考虑浓度覆盖范围与实验成本, 根据 $L_{81}(9^4)$ 正交表, 采集 81 组样品数据用于建模分析。所有 SWASV 测量均在最佳实验参数下进行, 每组样品重复测量 5 次, 得到 405 条溶出伏安曲线。将每组数据取平均值, 获得 81 组溶出伏安曲线, 如图 1c 所示。

为了提高数据分析效率, 利用 Python 编程语言编写数据处理程序。针对原始伏安信号中存在的噪声

干扰,采用 S-G(Savitzky-Golay)滤波算法对数据进行平滑处理。在此基础上,设计自动寻峰算法,通过溶出电流峰的电位、峰与峰之间的相对距离来识别重金属种类。在峰识别完成后,进一步获取峰电流、峰面积及峰宽等特征信号,用于后续建模分析。重金属溶出伏安曲线及其特征信号如图 2a 所示,其中,各重金属峰高、峰宽和峰面积的定义如图 2b 所示。

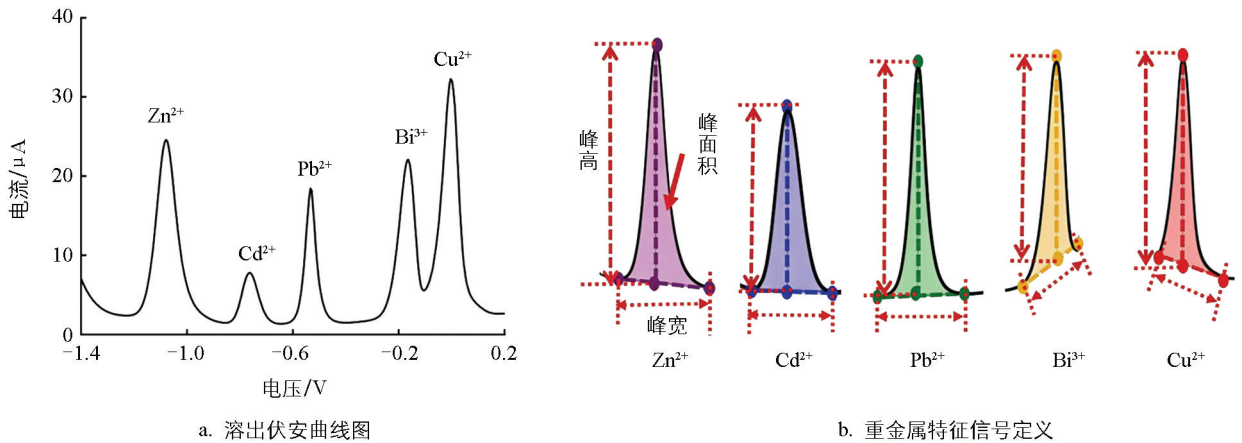


图 2 溶出伏安曲线及特征信号示意图

利用软件所提取的特征信号,采用 3 种算法,建立检测模型,试图校正重金属间的交互干扰,提高 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 4 种重金属离子的检测精度。所建立的模型包括传统一元线性回归(Univariate Linear Regression, ULR)、偏最小二乘回归(Partial Least Squares Regression, PLS)、支持向量回归(Support Vector Regression, SVR)。模型为每种重金属独立训练,并分别评估性能以获得每种重金属的最优检测模型。整体模型构建框架如图 3 所示。

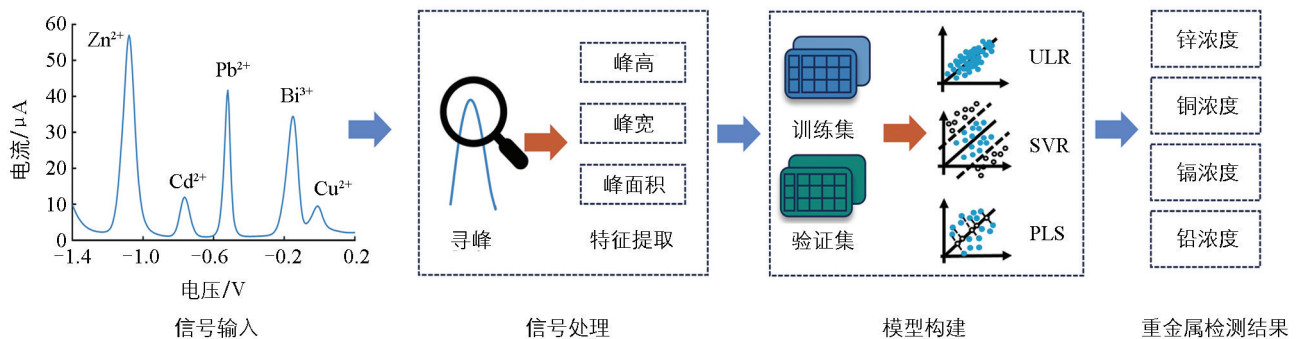


图 3 整体模型构建

为了确保模型性能对比的公平性与客观性,对输入变量、数据集划分和验证方式进行了统一设置。首先,在输入特征方面,ULR 模型仅以溶出峰峰值电流(峰高)作为单一输入变量;而 PLS 和 SVR 模型均采用“峰高+峰宽+峰面积”三维特征作为输入。其次,在数据集划分及模型训练过程中,固定随机种子为 774,数据集以 8:2 的比例进行划分;在总计 81 个样品中,选取 64 个作为训练集用于模型构建,剩余的 17 个作为验证集用于性能评估。最后,在模型内部验证过程中统一采用 5 折交叉验证,以消除偶然误差,确保不同算法处理相同数据集的结果具有可比性。

1.6 模型评价指标

为了评价不同模型对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 4 种重金属离子的检测性能,采用决定系数 R^2 、均方根误差 $RMSE$ 以及相对均方根误差 $rRMSE$ 作为评价指标。 R_c^2 、 $RMSE_c$ 、 $rRMSE_c$ 分别表示训练集的决定系数、均方根误差和相对均方根误差; R_v^2 、 $RMSE_v$ 、 $rRMSE_v$ 分别表示验证集的决定系数、均方根误差和相对均方根误差。

设样品的真实浓度为 y_i , 模型预测值为 \hat{y}_i , 样品数为 n , 则 3 种指标定义如下:

1) 决定系数 R^2

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3)$$

式中: \bar{y} 为真实值均值。

R^2 反映了模型对浓度变化趋势的解释能力, 越接近 1 表明拟合效果越好。

2) 均方根误差 $RMSE$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (4)$$

$RMSE$ 反映了预测值与真实值之间的绝对偏差大小, 单位与浓度一致, 数值越小越好。

3) 相对均方根误差 $rRMSE$

由于不同重金属的浓度范围存在显著差异, 仅依赖 R^2 和 $RMSE$ 作为评价指标会使结果不够准确。因此, 引入相对均方根误差 $rRMSE$ 作为第 3 个评价指标, 使得不同重金属之间的误差具有可比性。

$rRMSE$ 定义为 $RMSE$ 与真实值的均值 \bar{y} 之比, 数值越小越好, 其计算公式为:

$$rRMSE = \frac{RMSE}{\bar{y}} \times 100\% \quad (5)$$

1.7 真实样品验证与加标回收率计算

为了评估机器学习辅助溶出伏安法的实用性, 在湖南长沙采集了 4 份受污染土壤样品, 开展加标回收验证。每份准确称量 1 g, 按照 1:10 的固液比加入 0.2 mol/L 乙酸缓冲液, 混合液以 2 000 r/min 的速度经振荡器振荡 30 min, 以充分溶解土壤。然后以 8 000 r/min 的速度离心 10 min, 静置后取上清液, 经 0.45 μm 的滤膜过滤去除杂质^[33]。为了消除土壤浸提液中可溶性有机质对溶出伏安信号的干扰, 对上清液进行 15 min 的紫外光解处理^[34], 得到土壤待测液。

应用优化后的实验条件, 采集样品的溶出伏安信号, 随后对每份样品进行 2 次加标, 并采集每次加标后的溶出伏安信号。将溶出伏安信号输入已训练好的模型, 计算加标前后重金属的浓度以及加标回收率, 评价模型的实用性。加标回收率的计算公式为:

$$P = \frac{c_2 - c_1}{\Delta c} \times 100\% \quad (6)$$

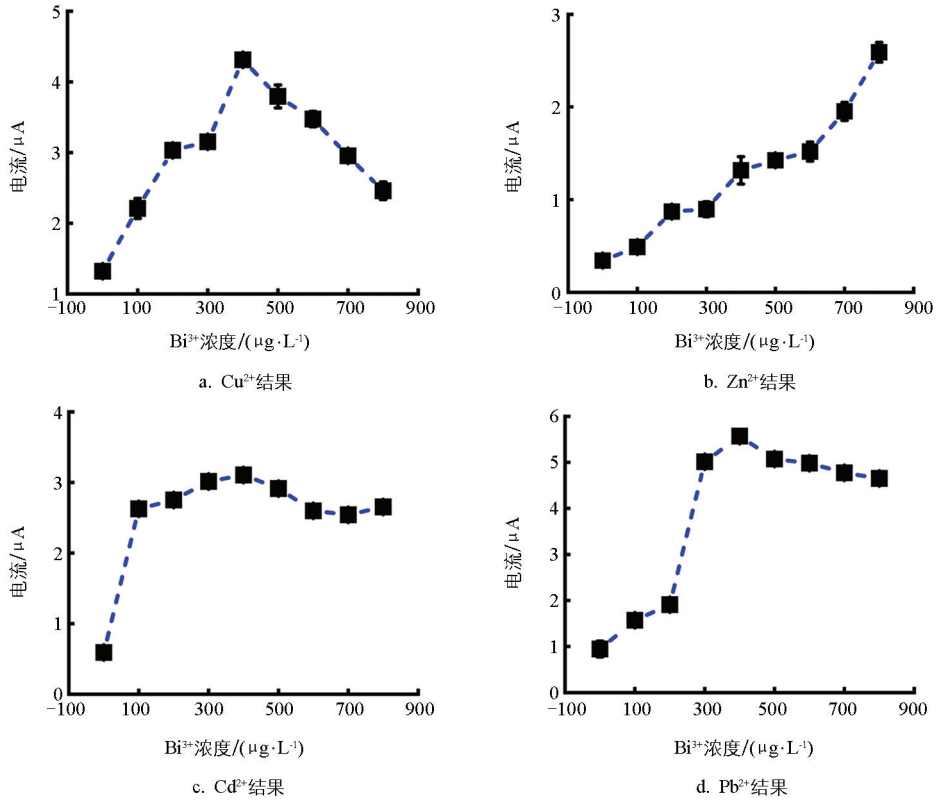
式中: P 为加标回收率; c_1 为样品原始浓度值; c_2 为加标后测定的总浓度值; Δc 为加标量。

2 结果与分析

2.1 优化参数结果

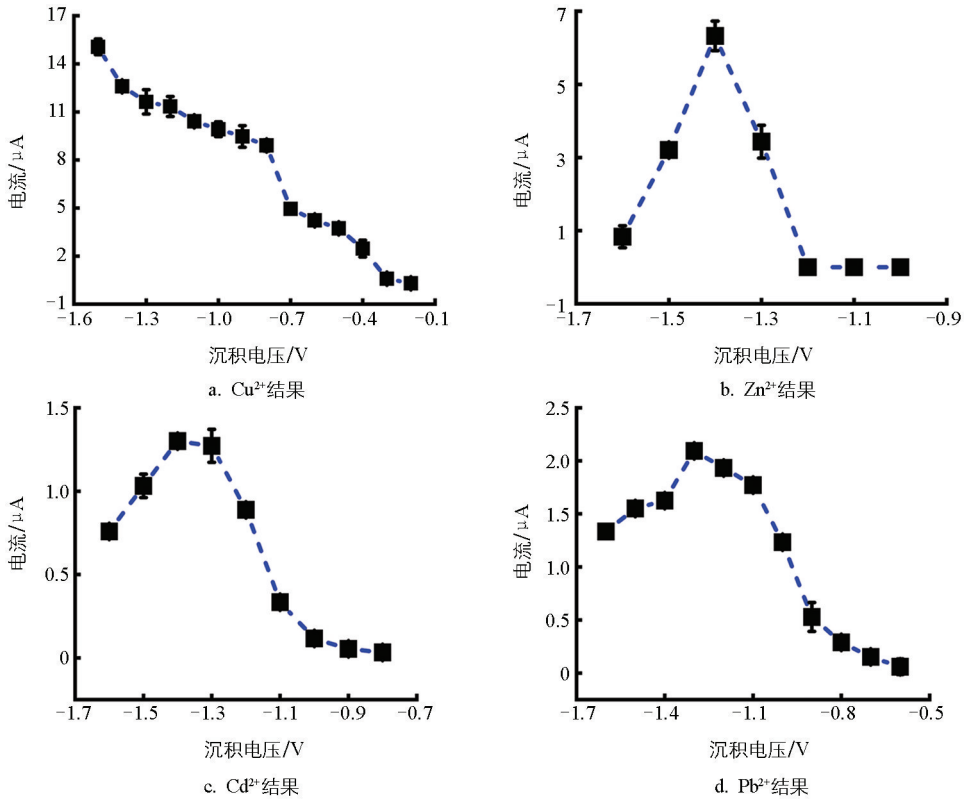
分析了 Bi^{3+} 浓度、沉积电压和沉积时间 3 个关键参数对 4 种重金属溶出电流的影响, 如图 4—图 6 所示。

如图 4 所示, 除 Zn^{2+} 的信号随 Bi^{3+} 离子浓度增加而持续增强外, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶出电流均在 Bi^{3+} 离子浓度小于 400 $\mu\text{g/L}$ 时, 随着 Bi^{3+} 离子浓度的增加而增强, 这是因为铋可以和待测金属形成合金, 促进了待测离子在电极表面的富集。但当 Bi^{3+} 的浓度过高时, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的信号强度都略有一定程度的下降, 一方面, 这可能是由于过高浓度的 Bi^{3+} 导致电极表面形成的铋膜过厚, 阻碍了电子传递^[35]; 另一方面, 过量的铋原子会占据有限的电极表面沉积位点, 与待测离子产生竞争吸附^[19], 从而不利于目标重金属离子在电极表面的沉积。综合考虑, 选择 500 $\mu\text{g/L}$ 作为最佳 Bi^{3+} 浓度。



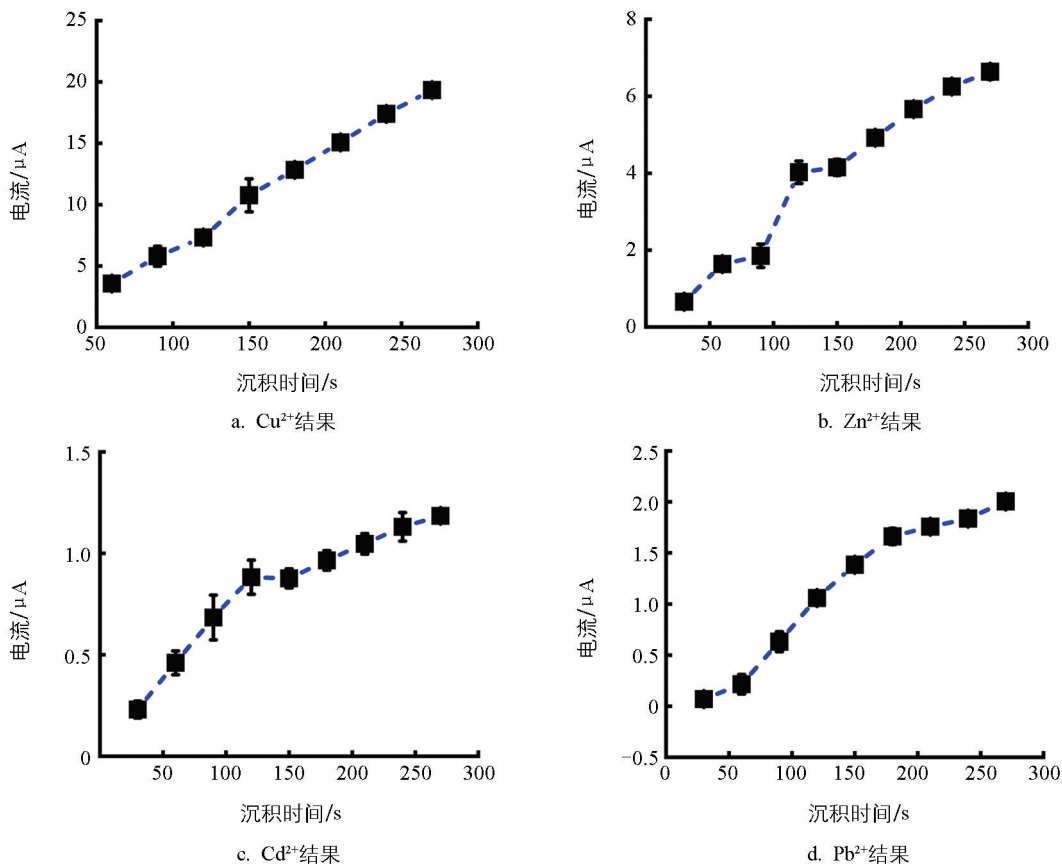
每组实验包含 5 组平行实验(n=5)。

图 4 Bi³⁺ 浓度优化结果图



每组实验包含 5 组平行实验(n=5)。

图 5 沉积电压优化结果图



每组实验包含 5 组平行实验 ($n=5$)。

图 6 沉积时间优化结果图

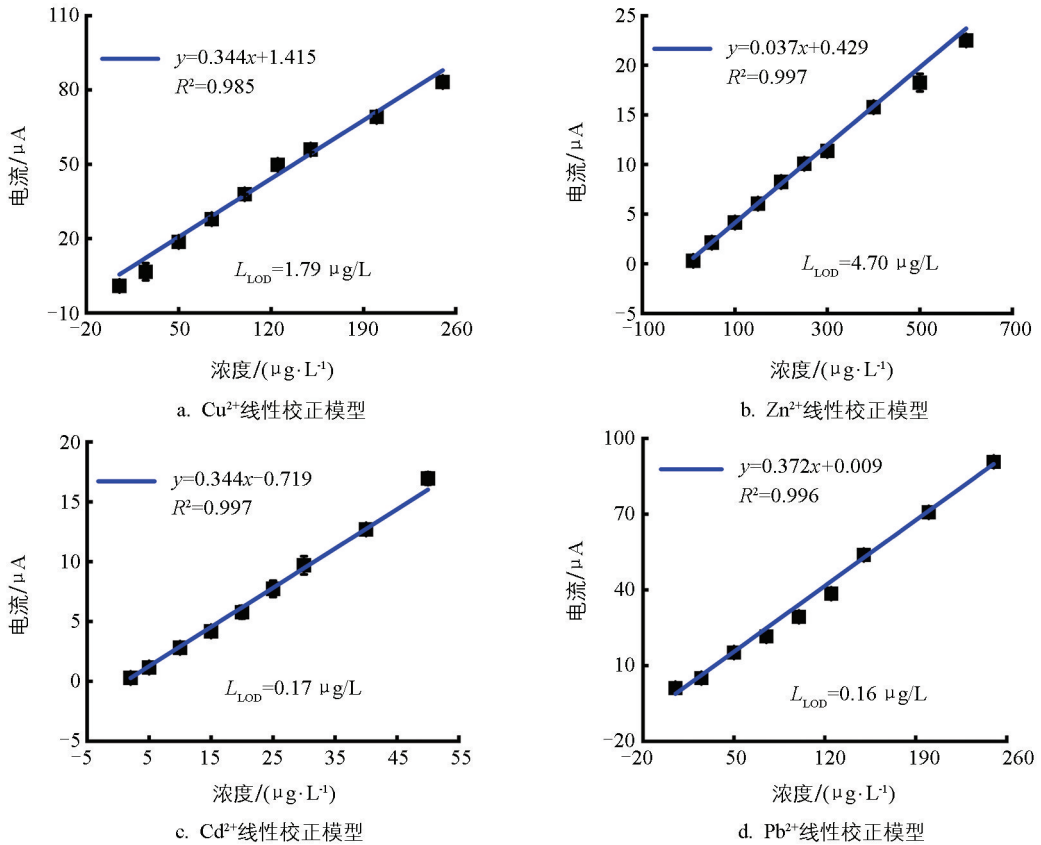
如图 5 所示, 沉积电压对重金属离子的溶出电流也存在一定的影响, 这是因为沉积电压的降低有利于重金属离子的电还原富集, 但沉积电压过负时, 除 Cu^{2+} 的信号持续增强外, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶出信号均呈现明显的下降趋势。由于在过负的电位下, H^+ 会发生析氢反应, 氢气泡附着在电极表面阻碍了重金属离子的沉积^[36], 还可能破坏 Bi^{3+} 膜的稳定性, 导致检测灵敏度降低^[37]。具体而言, 不同的重金属离子所需的最佳沉积电压不同, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 均在 -1.3 V 处取得最大值, 而 Zn^{2+} 的最大值出现在 -1.4 V 处。为了综合考虑在多离子共存的情况下各金属离子的还原效率, 同时避免析氢反应的发生, 最终确定最佳的沉积电压为 -1.4 V 。

沉积时间的优化结果如图 6 所示。沉积时间在 $50 \sim 300 \text{ s}$ 的范围内, 溶出电流几乎表现出线性增加, 这表明延长沉积时间能增加金属的富集量, 并增加信号强度。为了同时考虑检测灵敏度和检测效率, 最终选取 180 s 作为沉积时间。

2.2 重金属灵敏度和检测限分析

在最佳实验条件下, 分别测定每种金属的溶出伏安曲线, 如图 7 所示。在单一重金属存在的情况下, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶出伏安响应信号与浓度均呈现出良好的线性关系, R^2 均高于 0.985 。4 种重金属离子的检测限分别为: Cu^{2+} $1.79 \mu\text{g/L}$ 、 Zn^{2+} $4.70 \mu\text{g/L}$ 、 Cd^{2+} $0.17 \mu\text{g/L}$ 、 Pb^{2+} $0.16 \mu\text{g/L}$, 证明了溶出伏安法在单独检测 1 种重金属时具有优异的灵敏度和定量分析能力。

溶出伏安法对不同重金属的检测灵敏度(即线性回归方程的斜率)不尽相同。例如, Zn^{2+} 的灵敏度 ($0.037 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$) 相对于其他重金属 (Cu^{2+} : $0.344 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 、 Cd^{2+} : $0.344 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 、 Pb^{2+} : $0.372 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$) 较低。这可能是因为与其他重金属相比, Zn^{2+} 的活泼性较高, 不容易被电化学还原至电极表面, 从而导致其溶出电流信号灵敏度较低^[36]。



每组实验包含 5 组平行实验 ($n=5$)。

图 7 重金属灵敏度检测结果

2.3 重金属间干扰分析

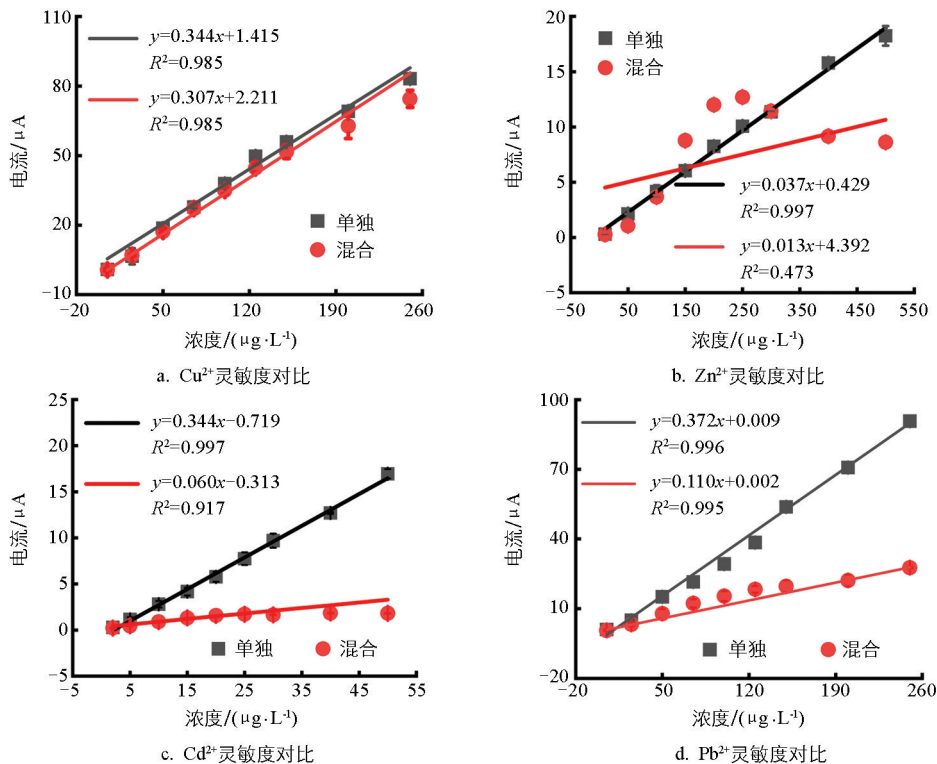
与单独溶液体系相比,混合体系下各重金属的线性校正曲线均发生了一定的偏移,灵敏度 k (校正曲线斜率) 和 R^2 也大幅度下降,结果如图 8 所示,证明了 4 种重金属离子之间存在严重的交互干扰。

在多种重金属共存的体系下,4 种重金属离子的检测限、灵敏度和线性校正曲线 R^2 均受到一定程度的影响。受干扰程度最严重的是 Zn^{2+} ,其检测灵敏度从 $0.037 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 降低到 $0.013 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$,检测限从 $4.70 \mu\text{g/L}$ 增加至 $13.38 \mu\text{g/L}$,是单独溶液体系下的 3 倍,线性校正曲线 R^2 从 0.997 降低至 0.473。 Cd^{2+} 灵敏度从 $0.344 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 降低到 $0.060 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$,检测限从 $0.17 \mu\text{g/L}$ 大幅增加至 $1.00 \mu\text{g/L}$,几乎是单独溶液体系下的 6 倍,线性校正曲线 R^2 从 0.997 降低至 0.917。 Pb^{2+} 灵敏度从 $0.372 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 降低到 $0.110 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$,检测限从 $0.16 \mu\text{g/L}$ 增加至 $0.55 \mu\text{g/L}$ (约为单独溶液体系下的 3 倍),但其线性校正曲线 R^2 仍维持在 0.995 的较高水平。 Cu^{2+} 受干扰程度最小,其灵敏度从 $0.344 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 稍微降低到 $0.307 \mu\text{A}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$,检测限和 R^2 基本保持稳定。

综上所述,在混合溶液中重金属离子受干扰程度由大到小依次为 $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$,这意味着在多种重金属共存的情况下,溶出伏安法对重金属的检测能力大幅减弱,难以满足对痕量重金属的准确检测需求。

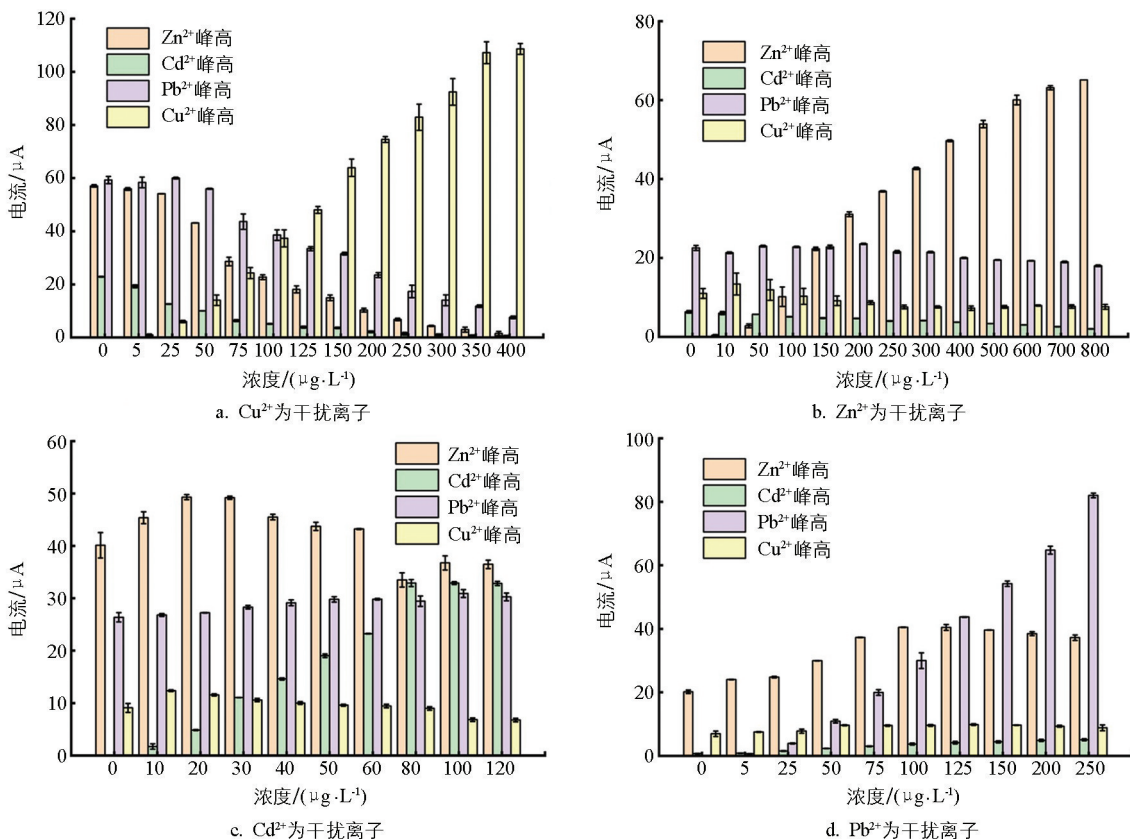
某种重金属对其他 3 种重金属的干扰实验结果如图 9 所示。

如图 9a 所示,随着 Cu^{2+} 浓度的升高,其他重金属的电流信号均显著降低,尤其是 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 信号所受抑制最严重。当 Cu^{2+} 的浓度达到 $400 \mu\text{g/L}$ 时, Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的电流信号降低至 0, Pb^{2+} 的电流信号也衰减至初始值的四分之一。出现这种现象的原因可能是铜离子与其他重金属离子形成了复杂的合金,导致待测金属难以正常溶出^[38]。



每组实验包含 5 组平行实验 ($n=5$)。

图 8 单独溶液和混合溶液重金属灵敏度对比



每组实验包含 5 组平行实验 ($n=5$)。

图 9 干扰离子检测实验结果

如图 9b 所示,随着 Zn^{2+} 浓度的升高,其他重金属的电流信号均呈现下降趋势,其中 Cd^{2+} 信号所受抑制最为显著。当 Zn^{2+} 浓度达到 $800 \mu\text{g/L}$ 时,其电流信号衰减至初始值的三分之一; Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的电流信号虽然有一定程度的降低,但是下降幅度相对较缓。

如图 9c 所示,随着 Cd^{2+} 浓度的升高, Pb^{2+} 电流信号强度呈缓慢增长趋势, Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 信号均先增强再缓慢降低。当 Cd^{2+} 浓度大于 $10 \mu\text{g/L}$ 后, Cu^{2+} 的电流信号开始下降,而 Zn^{2+} 的电流信号在 Cd^{2+} 浓度大于 $20 \mu\text{g/L}$ 后开始下降。

如图 9d 所示,随着 Pb^{2+} 浓度的升高, Cd^{2+} 电流信号强度呈缓慢增长趋势;当 Pb^{2+} 浓度小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时, Zn^{2+} 电流信号有所升高;当 Pb^{2+} 浓度大于 $100 \mu\text{g/L}$ 后, Zn^{2+} 电流信号呈现缓慢下降趋势; Cu^{2+} 的电流信号强度基本保持稳定。

上述结果表明,在多种重金属共存的体系中,各离子的峰电流不仅取决于自身浓度,还受到其他离子浓度的非线性影响,证实了传统 ULR 模型在混合溶液体系检测中具有一定的局限性。

2.4 不同模型性能对比

为了提高多种重金属同步检测的准确度,基于 81 组交叉正交实验数据,构建 ULR、PLS、SVR 3 种模型,并对比了模型在验证集集上的检测值与真实值的差异,如图 10—图 12 所示。

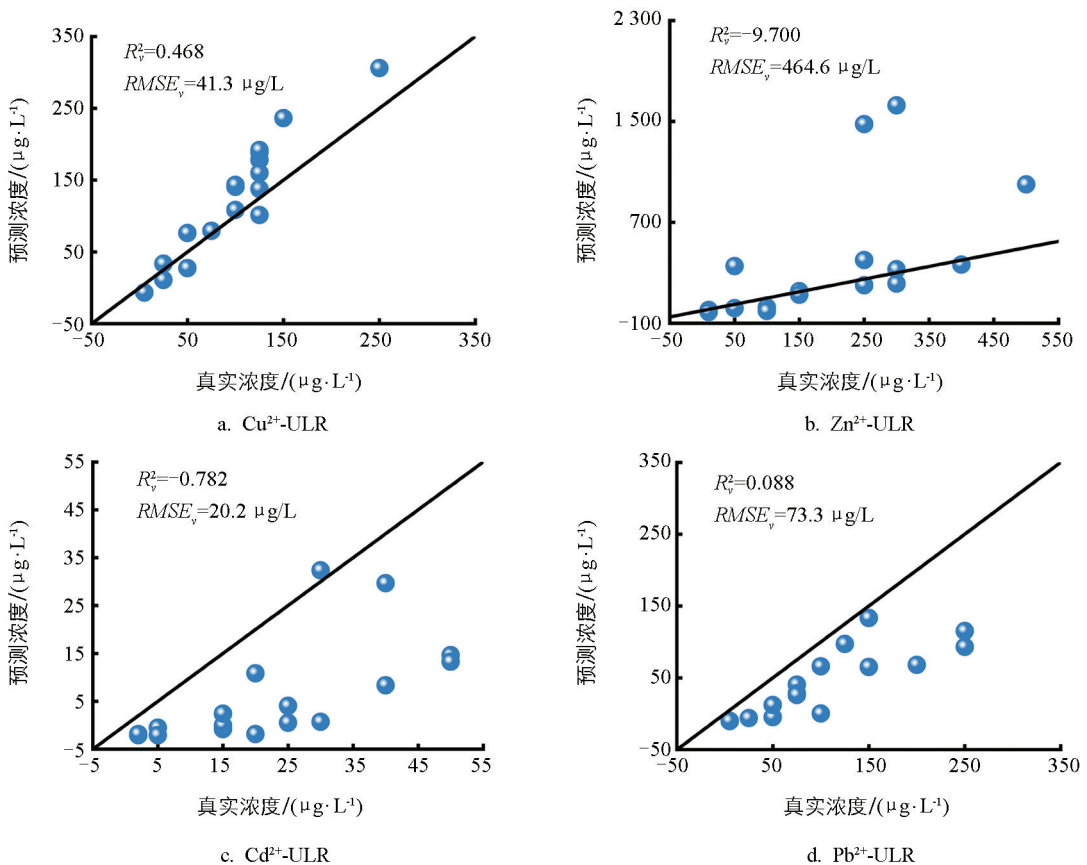


图 10 ULR 模型对验证集样品的检测结果

如图 10 所示,ULR 模型的检测精度整体较低,4 种重金属的检测值与真实值偏差明显,尤其是 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} ,其验证集决定系数 R^2_v 出现负值,意味着模型无法有效检测这 2 种重金属离子的浓度。这一现象证明了在多种重金属共存的体系中,由于离子间存在严重交互干扰,溶出峰峰值电流与浓度之间不再遵循简单的线性关系,传统的 ULR 模型完全失效,无法满足准确检测的需求。引入了峰宽和峰面积特征后,建

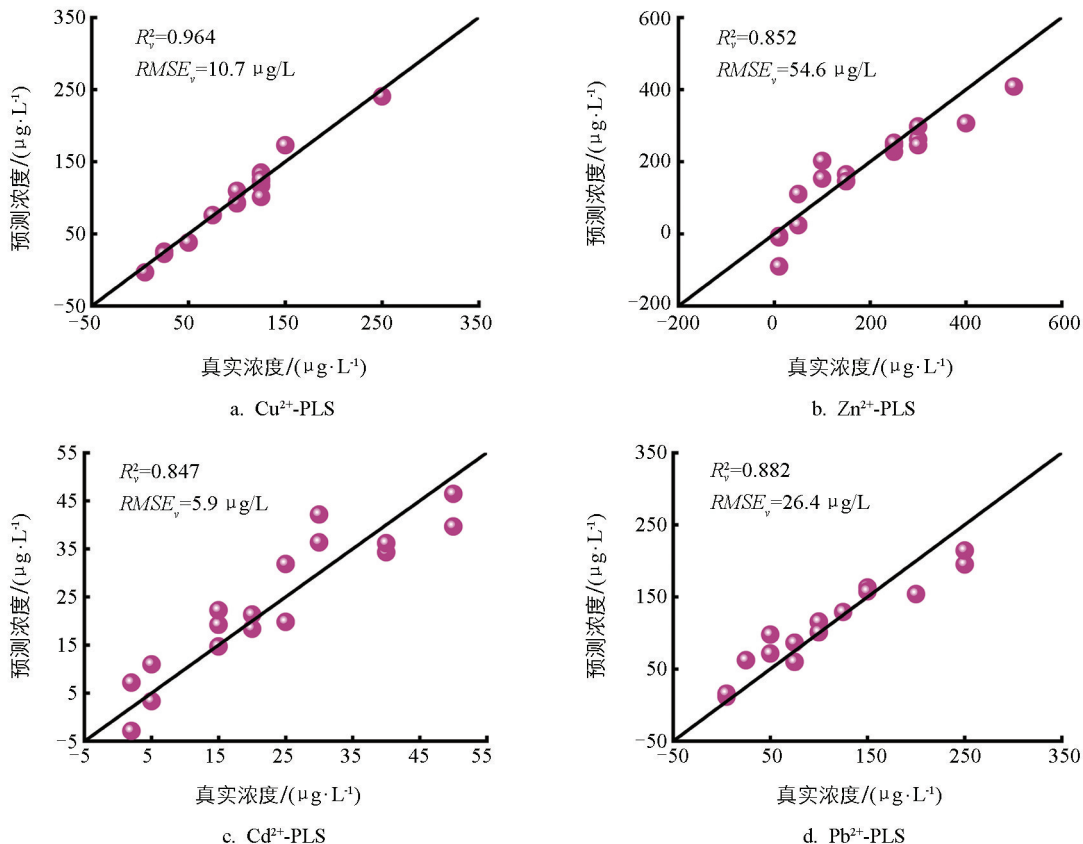


图 11 PLS 模型对验证集样品的检测结果

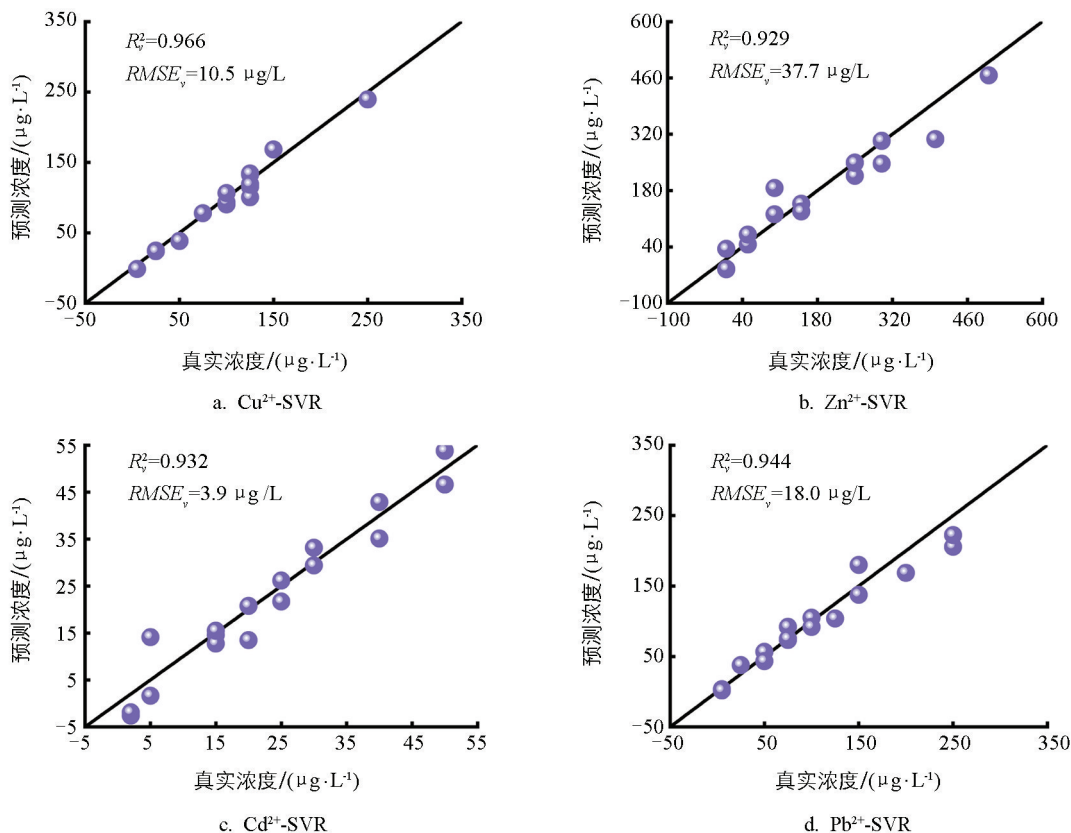


图 12 SVR 模型对验证集样品的检测结果

立的 PLS 模型检测精度相比于 ULR 有所提升, 4 种重金属的 R^2_0 均达到 0.8 以上, 如图 11 所示, 说明考虑溶出伏安信号的多维特征在一定程度上能够补偿多种重金属共存导致的信号干扰。但由于 PLS 本质上仍然属于线性回归模型, 在处理严重的非线性干扰时, 其校正能力仍然有限。从检测结果来看, 除了 Cu^{2+} 的 $rRMSE_0$ 为 10.9% 以外, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 3 种重金属离子的 $rRMSE_0$ 均大于 25%, 说明模型的检测精度仍有待提高。相比之下, SVR 模型表现出最优的检测性能, 其 R^2_0 均达到 0.9 以上, $rRMSE_0$ 降低至 21% 以下, 4 种金属离子的数据点均分布在 1:1 线附近, 如图 12 所示, 这一结果表明 SVR 模型能更好地拟合多维非线性关系, 实现对重金属浓度的准确检测。

对比 3 个模型的训练集和验证集指标, 如表 2 所示。从 R^2 、 $RMSE$ 、 $rRMSE$ 3 个指标综合考虑, 模型性能均呈现出 SVR 最佳、PLS 次之、ULR 较差的趋势。此外, 对比了 SVR 在训练集与验证集上的指标差异, 两者的 R^2 和 $RMSE$ 差别较小, 说明 SVR 模型未出现明显的过拟合现象, 具备良好的泛化能力。综上, 相比于 ULR 和 PLS 模型, SVR 模型具有更强的多维非线性拟合能力, 能够克服多种重金属交互干扰对检测结果的影响, 进而有效提高了多种重金属同步检测的准确度。

表 2 ULR、PLS 和 SVR 模型的检测结果对比

数据集	目标离子	ULR			PLS			SVR		
		R^2	$RMSE/$	$rRMSE/$	R^2	$RMSE/$	$rRMSE/$	R^2	$RMSE/$	$rRMSE/$
			$(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	%		$(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	%		$(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	%
训练集	Cu^{2+}	0.719	42.7	41.8	0.954	17.2	10.9	0.959	16.3	9.5
	Zn^{2+}	-10.479	527.5	248.8	0.892	51.2	29.2	0.949	35.6	16.7
	Cd^{2+}	-0.907	20.9	88.1	0.841	6.0	25.8	0.948	3.5	18.1
	Pb^{2+}	-0.319	87.6	73.8	0.752	38.0	26.6	0.937	19.1	16.2
验证集	Cu^{2+}	0.468	41.3	41.8	0.964	10.7	10.9	0.966	10.5	10.6
	Zn^{2+}	-9.700	464.6	248.4	0.852	54.6	29.2	0.929	37.7	20.2
	Cd^{2+}	-0.782	20.2	88.1	0.847	5.9	25.8	0.932	3.9	17.3
	Pb^{2+}	0.088	73.3	73.8	0.882	26.4	26.6	0.944	18.0	18.1

2.5 重金属溶出伏安信号处理与浓度分析软件设计

针对采集到的大量原始溶出伏安曲线, 利用 Python 设计了一套重金属溶出伏安信号处理软件, 旨在快速地实现数据分析和重金属浓度分析, 软件界面如图 13 所示。该软件集成了数据加载、S-G 平滑滤波、自动寻峰以及特征提取等核心功能模块, 能够快速提取溶出伏安信号的峰高、峰宽、峰面积等关键特征信号。软件内嵌了 SVR 模型, 可同步检测 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的浓度, 并将结果导出到 Excel 表格中。该软件能够完成从原始信号到重金属浓度的全过程分析, 为后续的土壤重金属检测提供了便捷的工具。

2.6 实际土壤样品验证

为了进一步验证所提方法的实用性, 选取 4 份真实土壤样品进行浸提, 开展加标实验。采集样品的溶出伏安信号, 利用所设计的信号处理与分析软件对采集到的原始信号进行处理, 完成重金属种类识别和特征信号提取, 并调用内嵌的 SVR 模型对重金属浓度进行检测。分别检测样品加标前后的重金属离子浓度, 计算出 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的加标回收率。

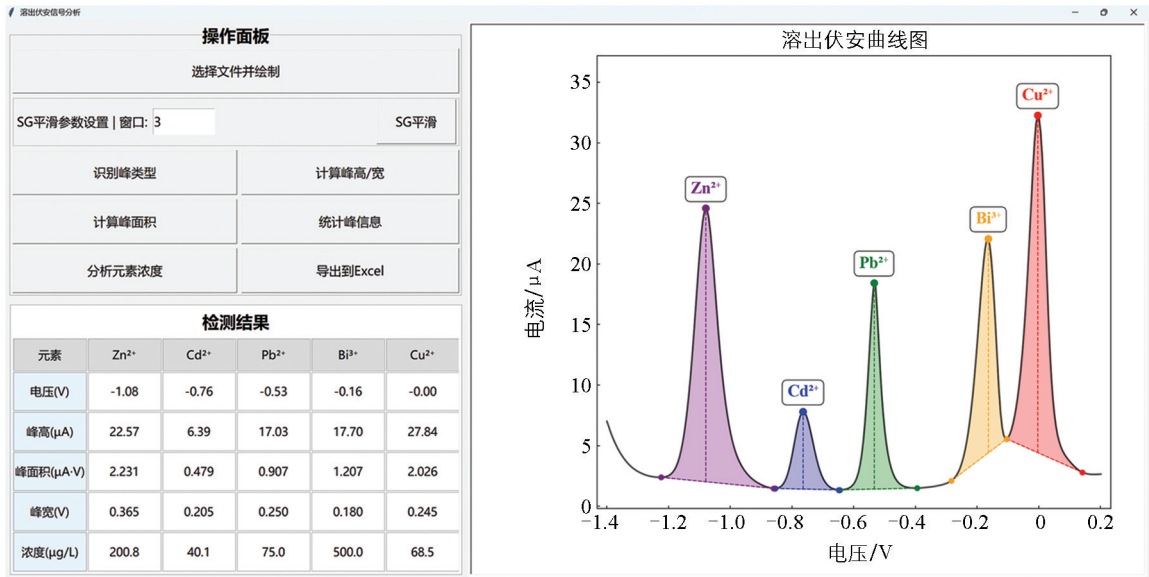


图 13 信号处理软件界面

如表 3 所示,所设计的软件不仅能够准确地识别目标重金属的种类,还能较为准确地检测重金属的浓度,4 种重金属的加标回收率均在 70%~110% 范围内。 Cu^{2+} 的加标回收率在 77.9%~109.8%,平均加标回收率为 93.6%; Zn^{2+} 的加标回收率在 71.7%~102.9%,平均加标回收率为 91.9%; Cd^{2+} 的加标回收率在 70.7%~107.7%,平均加标回收率为 86.9%; Pb^{2+} 的加标回收率在 70.2%~101.1%,平均加标回收率为 90.2%。上述结果表明,提出的方法具有良好的实用性,可以用于检测土壤重金属的含量。

表 3 溶出伏安法结合机器学习模型对土壤样品中重金属浓度的检测结果

样品	Cu^{2+}			Zn^{2+}			Cd^{2+}			Pb^{2+}		
	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%
土壤-1	—	0.7	—	—	12.5	—	—	9.6	—	—	8.5	—
	20	22.7	109.8	150	166.9	102.9	20	24.6	74.8	20	28.7	101.1
	50	44.8	88.3	300	266.6	84.7	50	44.9	70.7	50	56.9	96.7
土壤-2	—	8.6	—	—	5.0	—	—	7.4	—	—	4.8	—
	50	50.3	83.4	150	148.3	95.5	35	35.6	80.8	50	49.9	90.2
	90	91.2	91.7	300	300.2	98.4	60	59.4	86.7	90	89.3	93.9
土壤-3	—	79.3	—	—	105.0	—	—	15.6	—	—	40.7	—
	120	195.8	97.1	350	355.9	71.7	110	109.0	84.9	110	118.0	70.2
	180	219.4	77.9	600	599.3	82.4	180	179.3	90.9	180	178.5	76.5
土壤-4	—	0.1	—	—	0.4	—	—	1.7	—	—	7.4	—
	70	71.8	102.4	350	350.2	99.9	110	120.2	107.7	110	113.6	96.5
	120	118.4	98.5	600	598.9	99.8	180	179.4	98.7	180	180.5	96.1

3 结论

提出了机器学习辅助电化学溶出伏安检测方法,有效抑制了多种重金属交互干扰的影响,实现了

Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 4 种重金属的同步准确检测。主要结论如下:

1) 确定了最优的实验参数(Bi³⁺ 浓度、沉积电压、沉积时间),对单一重金属离子的检测限分别为: Cu²⁺ 1.79 μg/L、Zn²⁺ 4.70 μg/L、Cd²⁺ 0.17 μg/L、Pb²⁺ 0.16 μg/L。

2) 开展了重金属交互干扰实验,证明了多种重金属之间存在显著的非线性干扰,导致传统的 ULR 模型失效。

3) 建立了机器学习检测模型,相较于 ULR 模型,将 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 4 种重金属的 R^2 分别从 0.468 提高到 0.966、-9.700 提高到 0.929、-0.782 提高到 0.932、0.088 提高到 0.944; 4 种重金属的 $rRMSE$ 均降低至 21% 以下。

4) 开展了真实样品的实验验证,所提出的方法对 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 4 种重金属的平均加标回收率分别为 93.6%、91.9%、86.9%、90.2%,证明了该方法的实用性。

结果表明,机器学习可以克服复杂土壤基体的影响,有效提升电化学溶出伏安法对重金属的检测准确性,为土壤中多种重金属的同步、快速、准确检测提供了有力支持。

参考文献:

- [1] KUMAR V, ROUT C, SINGH J, et al. A Review on the Clean-up Technologies for Heavy Metal Ions Contaminated Soil Samples [J]. *Heliyon*, 2023, 9(5): e15472.
- [2] SETIA R, DHALI WAL S S, SINGH R, et al. Phytoavailability and Human Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Food Crops around Sutlej River, India [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128321.
- [3] 郭晋君, 王斐, 范智超, 等. 基于北方农田土壤的重金属潜在生态危害指数法校正研究 [J]. *中国无机分析化学*, 2025, 15(9): 1341-1350.
- [4] REZAEI KAHKHA M R, SALARIFAR A, REZAEI KAHKHA B. Measurement of Heavy Metals in Soil, Plants and Water Samples Based on MWCNTS Modified with Bis(Triethoxysilylpropyl) Tetrasulfide by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry [J]. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, 2022, 5(1): 49-60.
- [5] RUBINO A, QUEIRÓS R. Electrochemical Determination of Heavy Metal Ions Applying Screen-Printed Electrodes Based Sensors: A Review on Water and Environmental Samples Analysis [J]. *Talanta Open*, 2023, 7: 100203.
- [6] 赵伟馨, 武玥, 郭文, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-ICP-MS)在重金属元素形态分析中的研究进展 [J]. *中国无机分析化学*, 2025, 15(9): 1411-1417.
- [7] ZHAO G, TRAN T T, MODHA S, et al. Multiplexed Anodic Stripping Voltammetry Detection of Heavy Metals in Water Using Nanocomposites Modified Screen-Printed Electrodes Integrated with a 3D-Printed Flow Cell [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 815805.
- [8] YILDIZ C, ESKIKÖY BAYRAKTEPE D, YAZAN Z. Highly Sensitive Direct Simultaneous Determination of Zinc(II), Cadmium(II), Lead(II), and Copper(II) Based on In-Situ-Bismuth and Mercury Thin-Film Plated Screen-Printed Carbon Electrode [J]. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2021, 152(12): 1527-1537.
- [9] YANG Y P, XU L J, ZHAO Y P, et al. An Active-Conductive Layer Stacked Sensor Platform for Real-Time Detection of Heavy Metal Ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503: 158176.
- [10] 杜尚丰, 曹淑姝, 潘奇, 等. 电极法检测土壤硝态氮的干扰因素与测量模型研究 [J]. *农业机械学报*, 2016, 47(9): 171-179.
- [11] 郭子英, 李作鹏, 李江, 等. 电沉积铋膜电极差示脉冲溶出伏安法测定盐酸左氧氟沙星 [J]. *电化学*, 2019, 25(6):

792-801.

- [12] 寇兵, 袁英, 惠坤龙, 等. 垃圾渗滤液中溶解性有机质与重金属络合机制研究现状及展望 [J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(3): 851-860.
- [13] QIN W J, HOU H J, GAO S, et al. Suppression of Interference from Dissolved Organic Matter Using Anionic Surfactant for Electrochemical Detection of Heavy Metals [J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 514: 145641.
- [14] ARMSTRONG K C, TATUM C E, DANSBY-SPARKS R N, et al. Individual and Simultaneous Determination of Lead, Cadmium, and Zinc by Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Bulk Electrode [J]. *Talanta*, 2010, 82(2): 675-680.
- [15] XU K Q, PÉREZ-RÀFOLS C, MARCHOUD A, et al. Anodic Stripping Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode for Trace Metal Detection in Soil Samples [J]. *Chemosensors*, 2021, 9(5): 107.
- [16] BERNALTE E, ARÉVALO S, PÉREZ-TABORDA J, et al. Rapid and On-Site Simultaneous Electrochemical Detection of Copper, Lead and Mercury in the Amazon River [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 307: 127620.
- [17] LIU N, YE W S, LIU G, et al. Improving the Accuracy of Stripping Voltammetry Detection of Cd^{2+} and Pb^{2+} in the Presence of Cu^{2+} and Zn^{2+} by Machine Learning: Understanding and Inhibiting the Interactive Interference among Multiple Heavy Metals [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1213: 339956.
- [18] ZHAO G, WANG H, LIU G, et al. Optimization of Stripping Voltammetric Sensor by a Back Propagation Artificial Neural Network for the Accurate Determination of Pb(II) in the Presence of Cd(II) [J]. *Sensors*, 2016, 16(9): 1540.
- [19] LIU N, ZHAO G, LIU G. Coupling Square Wave Anodic Stripping Voltammetry with Support Vector Regression to Detect the Concentration of Lead in Soil under the Interference of Copper Accurately [J]. *Sensors*, 2020, 20(23): 6792.
- [20] TAO Z Y, SU L, LI M J, et al. A Sn-Ta-O-Doped Vertical Graphene Electrochemical Sensor Based on a Machine Learning Prediction Model for Monitoring Cadmium in Beverages [J]. *Food Chemistry*, 2025, 493: 145744.
- [21] GIORDANO G F, FERREIRA L F, BEZERRA Í R S, et al. Machine Learning toward High-Performance Electrochemical Sensors [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2023, 415(18): 3683-3692.
- [22] QIN X Y, LOU Q Y, LING Y Y, et al. Self-Assembled, Ordered Polystyrene Microsphere-Modified Electrodes for Simultaneous Determination of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) Based on Machine Learning Algorithms [J]. *Microchemical Journal*, 2026, 220: 116561.
- [23] KANG M, KIM D, KIM J, et al. Strategies to Enrich Electrochemical Sensing Data with Analytical Relevance for Machine Learning Applications: A Focused Review [J]. *Sensors*, 2024, 24(12): 3855.
- [24] 丛鑫, 张怀迪, 张荣, 等. 基于 Meta 分析的近 10 年中国农田土壤重金属污染特征与风险解析 [J]. 生态环境学报, 2024, 33(9): 1451-1459.
- [25] 周卫红, 张静静, 邹萌萌, 等. 土壤重金属有效态含量检测与监测现状、问题及展望 [J]. 中国生态农业学报, 2017, 25(4): 605-615.
- [26] YE J J, LIN C H, HUANG X J. Analyzing the Anodic Stripping Square Wave Voltammetry of Heavy Metal Ions via Machine Learning: Information beyond a Single Voltammetric Peak [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 872: 113934.
- [27] KAYALI D, ABU SHAMA N, ASIR S, et al. Machine Learning-Based Models for the Qualitative Classification of Potassium Ferrocyanide Using Electrochemical Methods [J]. *The Journal of Supercomputing*, 2023, 79(11): 12472-12491.
- [28] XU Y, RAO Z K, LIU Z, et al. Improving the Selectivity in Electrochemical Detection of Chloramphenicol against

- Metronidazole with Machine Learning [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(16): 17883-17890.
- [29] CHEN Y H, XU S, LIU G, et al. An Electrochemical Sensor Based on PEI/CS/GN Composite-Modified Glassy Carbon Electrode for Determination of Pb(II) [J]. *Ionics*, 2023, 29(5): 2031-2041.
- [30] KERAMARI V, PAPADIMOU S G, GOLIA E E, et al. Bismuth Film along with dsDNA-Modified Electrode Surfaces as Promising (Bio)Sensors in the Analysis of Heavy Metals in Soils [J]. *Biosensors*, 2024, 14(6): 310.
- [31] SHALABY E A, BELTAGI A M, HATHOOT A A, et al. Simultaneous Voltammetric Sensing of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} Using an Electrodeposited Bi-Sb Nanocomposite Modified Carbon Paste Electrode [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(11): 7118-7128.
- [32] 刘宁, 赵国, 王旭明, 等. 复合纳米材料修饰丝网印刷电极检测土壤中铅和镉 [J]. *农业工程学报*, 2021, 37(13): 180-189.
- [33] 郑宇琦, 许春雪, 安子怡, 等. 土壤和沉积物重金属形态分析研究进展 [J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(9): 1281-1290.
- [34] EGAN J K, MCKNIGHT D M, BOWMAN M M, et al. Identifying Photochemical Alterations of Dissolved Pyrogenic Organic Matter Using Fluorescence Spectroscopy [J]. *Aquatic Sciences*, 2023, 85(2): 38.
- [35] GUO H W, CHEN B, LUO Y M, et al. Effect of Bi(III)-to-Metal Ion Concentration Ratios on Stripping Voltammetric Response of Bismuth-Film Glassy Carbon Electrodes [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(53): 39361-39371.
- [36] DA SILVA L V, DE SOUZA CORREA J, GRASSESCHI D, et al. New Perspective on the Electrodeposition of Pb, Cd and Zn in Electrode Modified with Bismuth Film: A Theoretical-Experimental Approach [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 669: 160490.
- [37] 刘宁, 赵国, 刘刚. 土壤铅和镉溶出伏安法检测中影响因素及其削弱方法研究进展 [J]. *农业工程学报*, 2021, 37(18): 232-243.
- [38] BARÓN-JAIMEZ J A, MARULANDA-ARÉVALO J L, BARBA-ORTEGA J J. Electrodes Friendly with the Environment for Detect Heavy Metal [J]. *Dyna*, 2014, 81(187): 122-128.

责任编辑 柳剑