

基于粒子群优化支持向量机的重金属镉离子方波溶出伏安方法研究

赵国, 王辉, 刘刚

(中国农业大学现代精细农业与系统集成教育部重点实验室,
中国农业大学农业部农业信息获取技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 方波溶出伏安法是一种检测土壤重金属镉离子的有效方法, 但是铅离子的存在往往会对镉离子的检测产生消极的干扰。本研究结合了化学修饰电极、机器学习算法和方波溶出伏安法, 提出了一种用于在铅离子存在条件下检测镉离子的新方法。首先使用铋膜/离子液体修饰电极来检测镉离子, 分析影响溶出电流的相关参数; 其次使用扫描式电子显微镜和方波溶出伏安法表征修饰电极的形态学和电化学属性; 最后通过获取的不同浓度下镉离子和铅离子的溶出伏安图谱, 建立用于预测镉离子浓度的数学模型。此模型不仅可分析铅离子对镉离子检测的交互影响, 而且在镉离子和铅离子溶出峰值电流和镉离子浓度之间建立了非线性关系。通过改进粒子群优化支持向量机算法(PSO-SVM), 在不同的铅离子浓度范围下对镉离子浓度检测精度进行了评估。实验结果表明, 该方法能够在不同铅离子浓度存在条件下, 高效检测出重金属镉离子的浓度, 并利用实际样品进行了测试, 获得了满意的结果。

关键词: 方波溶出伏安法; 粒子群; 支持向量机; 丝网印刷电极; 土壤重金属

1 引言

镉是土壤环境中最具毒性的重金属之一, 由于镉的不可生物降解性和持续性, 镉可以对人类身体健康带来严重威胁。镉进入人体的主要方式是通过食用土壤中种植的农作物直接或间接的进入人体。因此, 开发一种快速、简单、准确和可靠的土壤重金属原位检测方法是很有必要的。电感耦合等离子发射光谱法、紫外可见光谱、原子荧光光谱法、表面增强拉曼光谱法、电感耦合等离子体质谱、原子吸收光谱法和比色分析法等方法可用来检测土壤重金属, 但是这些分析方法具有费时、检测成本较高, 需要复杂的仪器设备, 不适于原位检测等缺点。方波溶出伏安法作为一种电化学分析方法, 具有易于操作、检测成本低、可靠性高、仪器设备简单、响应和分析速度快等特点。但是较多文献报道, 非目标重金属离子的存在往往会降低校准模型的检测精度。

化学修饰电极作为重金属电化学检测的热门研究领域, 可以有效地提高电极的电化学属性。随着工业、环境和食品领域中对有害物质分析需求的与日俱增, 具有易于大量产生, 制备简单, 检测成本低等优点的丝网印刷电极, 多被用于重金属原位即时检测。但是, 在丝网印刷电极制备过程中所使用的不导电粘合剂和绝缘聚合物可能会降低电子传输能力和屏蔽具有电化学活性的碳颗粒, 进而导致多相反应中较差的动力学的产生。离子液体具有许多优良的属性, 比如优良的物理和化学属性, 较宽的电势窗口和较高的离子导电性。离子液体与碳材料结合构建新的导电复合物, 用于修饰电极具有较大的应用前景。在过去的几十年里, 较多文章报道了化学修饰电极用于镉离子的溶出伏安法检测。有些研究考虑了镉离子溶出伏安检测过程中铅离子的干扰, 但多数仅考虑了铅离子在唯一指定浓度下对镉离子的影响, 而不是多种铅离子浓度梯度。

机器学习方法作为一种人工智能方法, 已经在较多领域得到应用。这种方法的优点之一是可以无法用具体解析式描述预测关系的情况下实现预测。尽管无法用具体的解析式描述输入和输出之间的关系, 但是机器学习算法可以建立输入和输出之间的非线性关系, 这使得机器算法可用于建立非线性的预测模型。支持向量机是一种新颖的机器学习算法, 它基于

资助项目: 国家自然科学基金面上项目(31671578), 国家高技术研究发展计划(863计划)(2013AA102302)。

作者简介: 刘刚, 教授, 主要从事农业电气化与自动化方面研究。
赵国, 博士生, 主要从事农业电气化与自动化方面研究。
王辉, 博士生, 主要从事农业电气化与自动化方面研究。

统计学习理论,是非线性系统识别和预测的重要手段。粒子群优化算法常用于支持向量机参数的选择和提取、参数的自动寻优以及多类分类算法中。本文使用粒子群优化算法对支持向量机的相关参数进行自动优化,同时改进粒子群支持向量机算法,用于分析、处理和解析镉离子和铅离子的溶出峰值以及铅离子浓度和镉离子浓度之间的非线性关系,并建立一个简单和易于使用的重金属镉离子浓度预测模型。目前,将方波溶出伏安法和粒子群优化支持向量机算法相结合,用于在铅离子存在条件下预测镉离子的浓度的研究未见报道。此外,本文使用N-辛基吡啶六氟磷酸盐离子液体作为粘合剂和修饰剂制作可丢弃丝网印刷电极,并结合方波溶出伏安法和粒子群优化支持向量机算法,用于优化丝网印刷传感器,提高铅离子存在条件下,镉离子浓度的预测精度。本文还研究了不同铅离子浓度对镉离子溶出峰值的影响,进而分析铅离子溶出峰值与镉离子浓度之间的关系。研究分析表明,方波溶出伏安法和粒子群优化支持向量机算法相结合,对检测不同样品中的重金属离子浓度具有潜在的应用前景。

2 材料和方法

2.1 试剂和设备

OPFP(纯度>99%),上海成捷化学有限公司;石墨粉(光谱纯度,尺寸<20 μm)和醋酸纤维素,国药集团化学试剂有限公司;铋离子、铅离子和镉离子标准溶液(1 000 mg/L),中国国家标准参考材料中心,醋酸缓冲液(0.1M)作为镉离子检测的支持电解质。其它所有的化学试剂均为分析纯度并在使用时不做进一步提纯处理。在实验中所使用的水均为超纯水(18.2 M Ω)。

使用日本JEOL有限公司生产的扫描式电子显微镜对电极表面微观形貌进行分析,上海辰华有限公司生产的CHI660D型电化学工作站进行方波溶出伏安分析。丝网印刷电极三电极体系分别由碳工作电极,Ag/AgCl参比电极和碳对电极组成。所有的电化学检测均在一个25mL的电解池内进行。磁力搅拌子用于在沉积过程中对溶液进行搅拌。

2.2 电极制作和修饰

0.1g OPFP和4.0g石墨粉加入到由5 mL 环己酮和5 mL丙酮组成的混合溶液中。然后将得到的混合物超

声处理12h,得到粘性油墨。接着将7 μL 粘性油墨涂到丝网印刷电极的工作电极上并在室温下烘干。最后,使用称量纸对电极表面进行打磨进而获得一个新的均匀表面。

2.3 铅离子存在下镉离子的溶出伏安法检测

镉离子的方波溶出伏安检测在0.1M醋酸-醋酸钠缓冲液中进行,其中包含600 $\mu\text{g/L}$ 的铋离子,通过原位电沉积的方式将铋膜修饰到电极表面。在1 $\mu\text{g/L}$ ~110 $\mu\text{g/L}$ 范围内配制镉离子和铅离子在不同浓度梯度下的混合溶液。在沉积过程中使用-1.2V沉积电势对重金属离子进行电沉积150s,整个过程在搅拌条件下进行。沉积结束后,停止搅拌,并将溶液静置10s。静置结束后进行-1.2V~0.2V的电势扫描,进而获得溶出伏安图谱。阶跃电位、方波振幅和频率分别为5mV, 25mV和25Hz。在下次检测之前,搅拌过程则使用0.31V电势对修饰电极进行150s的活化处理,用于去除电极表面残留的金属和铋膜。以上所有实验均在室温下进行操作。

2.4 粒子群优化支持向量机算法

支持向量机是一种强大的机器学习算法,它被广泛的用于线性或非线性模型的构建。容量参数(C)和核函数参数(γ)决定了支持向量机的分类和拟合性能。首先,核函数需要确定映射空间中的样本分布。径向基函数具有良好的综合性能并且在优化过程中需要调整的参数较少,因此本研究使用径向基函数作为核函数。参数C起到权衡增大效用和减少训练误差的作用。核函数参数 γ 影响了支持向量机中支持向量的数量,而支持向量的数量与支持向量机的预测性能和训练时间密切相关。如果支持向量太多将会导致过度拟合并且增加了训练的时间。除此之外,参数 γ 控制了径向基函数的振幅,因此控制着支持向量机的迭代性能。粒子群优化算法是一种有效的进化计算技术,其模仿鸟类寻找食物的行为对目标物进行搜索,被广泛应用在函数优化方面。支持向量机通过与粒子群算法相结合可以实现参数的自动寻优,能够根据不同情况下模型的预测性能,构建一种合理的和自适应的预测模型。在本篇文章中,提出了粒子群优化支持向量机模型,用于预测镉离子浓度以及铅离子和镉离子溶出峰电流之间的关系。模型的输入变量为镉离子溶出峰值和铅离子溶出峰值,模型的输出变

量为镉离子的浓度。使用丝网印刷电极同时结合方波溶出伏安法和粒子群优化支持向量机,对铅离子存在条件下的镉离子进行精确检测。使用平均绝对误差(MAE)、均方根误差(RMSE)和相关系数(R^2)对PSO-SVM模型的预测性能进行表征。所有与PSO-SVM相关的计算和仿真均通过使用MATLAB R2012b编程实现。

2.5 土壤样品前处理

将土壤进行前处理获得土壤浸提液。首先将土壤放入干燥箱中持续干燥2 h;接着使用便携式土壤碾磨仪对土壤进行碾磨处理并用200 mm筛子过筛;取1g过筛后的土壤至浸提瓶中,并使用40 mL 0.11M的醋酸对土壤中的重金属进行浸提;接着使用振荡器对浸提液在室温下振荡处理16h;将振荡处理后的混合物进行离心处理,使液相和固相分离;最后使用薄膜对液相提取物进行过滤,进一步去除溶液中杂质;根据优化实验的实验结果,使用0.11M NaOH将浸提液的pH值调整到5.0。

3 结果与讨论

3.1 实验参数优化

为了提高铅离子存在条件下,镉离子的精确检测精度。本研究对方波溶出伏安法检测重金属镉离子的相关参数进行了优化,包括:缓冲液的pH值,铋离子浓度,沉积电势和沉积时间。

本文研究了3.5~6pH值范围内,缓冲液pH值对镉离子溶出伏安电流的影响,如图1所示。图1a表示镉离子的最大溶出电流出现在pH为5.0浸提液环境条件,后续的实验中缓冲液的pH值均采用5.0。图1b为铋离子浓度对镉离子溶出伏安电流的影响。铋离子浓度在100~600 $\mu\text{g/L}$ 范围内,随着铋离子浓度的增加,镉离子的溶出电流增大,但是当铋离子浓度超过600 $\mu\text{g/L}$ 时,随着铋离子浓度的增大镉离子的溶出电流逐渐降低。在-0.8V~-1.2V的电势范围内,随着负电势的增加至-1.2V,镉离子的溶出电流逐渐增加。这可能是镉离子在更大的负电势的作用下,更多的镉离子被还原,但是当沉积电势增大到-1.3V之后,镉离子的溶出峰值逐渐降低,这可能是由于在较大的负电势作用下,发生了析氢反应,导致了镉离子溶出电流的降低。因此,在后续的实验中使用-1.2V沉积电势,如图1c所示。如图1d所示,镉离子溶出电流随

着沉积时间的增加而增大,但是当沉积时间超过150s时,镉离子的溶出电流随着沉积时间的增加而增长缓慢。本研究在同时考虑灵敏度和检测效率的基础上,选择150s的沉积时间用于后续的实验。

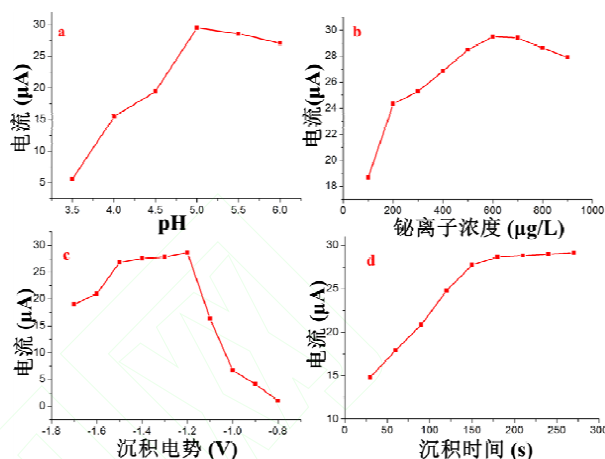
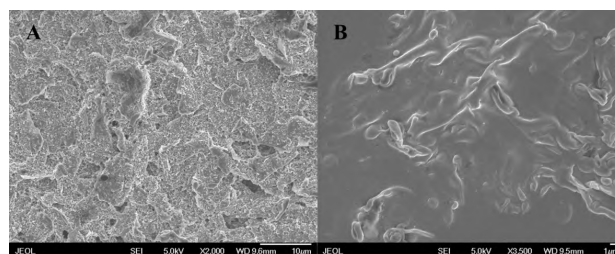


图1 pH, 铋离子浓度, 沉积电势和沉积时间对30 $\mu\text{g/L}$ 镉离子溶出电流的影响

3.2 铅离子对镉离子溶出伏安检测的影响

未经修饰的丝网印刷电极和离子液体修饰后的丝网印刷电极的表面形貌,通过扫描式电子显微镜进行了表征,如图2所示。其中图2a为未经修饰的丝网印刷电极的扫描电镜图片,可以看出电极表面杂乱无章且分布着石墨薄片,这将会影响电极的导电性。图2b描述了离子液体修饰丝网印刷电极的表面微观形貌,可以观察到一些紧凑的如同揉皱的纸张一样的结构,表明了离子液体在石墨粉中具有良好的吸附性。离子液体和碳层之间良好的结合性质,不仅提高了电极表面的机械性能,而且提高了电极表面的电子传递速率。



a. 裸丝网印刷电极 b. 离子液体修饰丝网印刷电极

图2 未修饰网印刷电极和离子液体修饰后的丝网印刷电极的扫描式电子显微镜图

图3对比分析了使用不同修饰电极对40 $\mu\text{g/L}$ 的镉离子进行溶出伏安测试的结果。离子液体修饰后的

丝网印刷电极 (曲线b) 与未经修饰的丝网印刷电极 (曲线a) 相比, 前者具有较高的溶出峰值, 这可能是由于离子液体良好的导电能力, 增强了电极表面的电子传输并且提高了镉离子在电极表面电沉积效率。曲线c中, 原位镀铋膜修饰离子液体丝网印刷电极具有最高的溶出电流值, 但镉离子溶出峰值的提高可能是由于铋膜与镉形成合金, 从而使得镉离子更容易被还原的缘故。

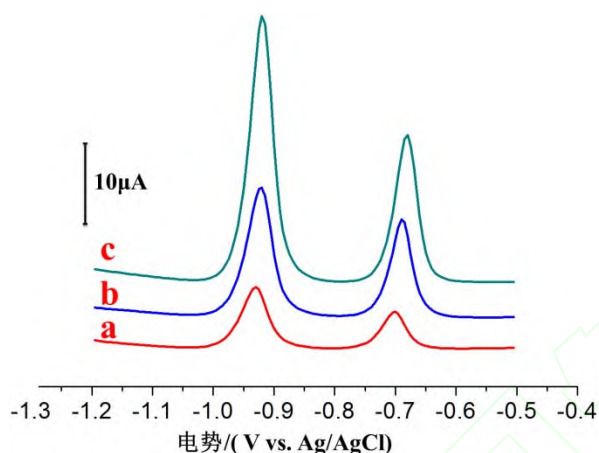


图3 40 µg/L 镉离子分别在不同电极上的溶出伏安响应
(a为丝网印刷电极; b为离子液体修饰丝网印刷电极; c为铋膜/离子液体修饰丝网印刷电极)

尽管铋膜修饰离子液体丝网印刷电极在铅离子存在情况下, 与未经修饰的丝网印刷电极相比对镉离子具有较高的灵敏度, 但是金属离子之间的交互干扰将会降低目标金属离子的检测精度。为了实现铅离子干扰下镉离子的精确检测, 对不同浓度重金属离子之间的溶出电流响应进行了研究。图4是0, 1, 5, 10, 20, 40, 70, 110 µg/L不同铅离子和镉离子共存浓度梯度下, 两种重金属离子的溶出伏安图谱。不同浓度的铅离子存在条件下, 镉离子的溶出峰值和镉离子的浓度依旧呈现出良好的线性关系。但是, 不同浓度铅离子存在情况下, 镉离子的线性曲线与无铅离子存在情况下镉离子的线性曲线相比发生了变化。这说明在实际样品中的铅离子将会降低无铅离子存在条件下镉离子的线性曲线的预测精度。

图5表征了不同浓度的铅离子对镉离子拟合曲线和溶出电流的影响。其中图5a为不同浓度铅离子存在条件下, 镉离子的线性曲线, 可以看出, 镉离子的线性曲线, 受到了不同浓度的铅离子的干扰, 导致了线性曲线较无铅离子存在情况下的镉离子的线性曲线发生了变化。图5b描述了不同浓度铅离子对镉离子溶出峰值的影响, 在1 ~ 70 µg/L浓度范围内, 当铅离子浓度为20 µg/L时, 铅离子对镉离子的溶出峰值影响最

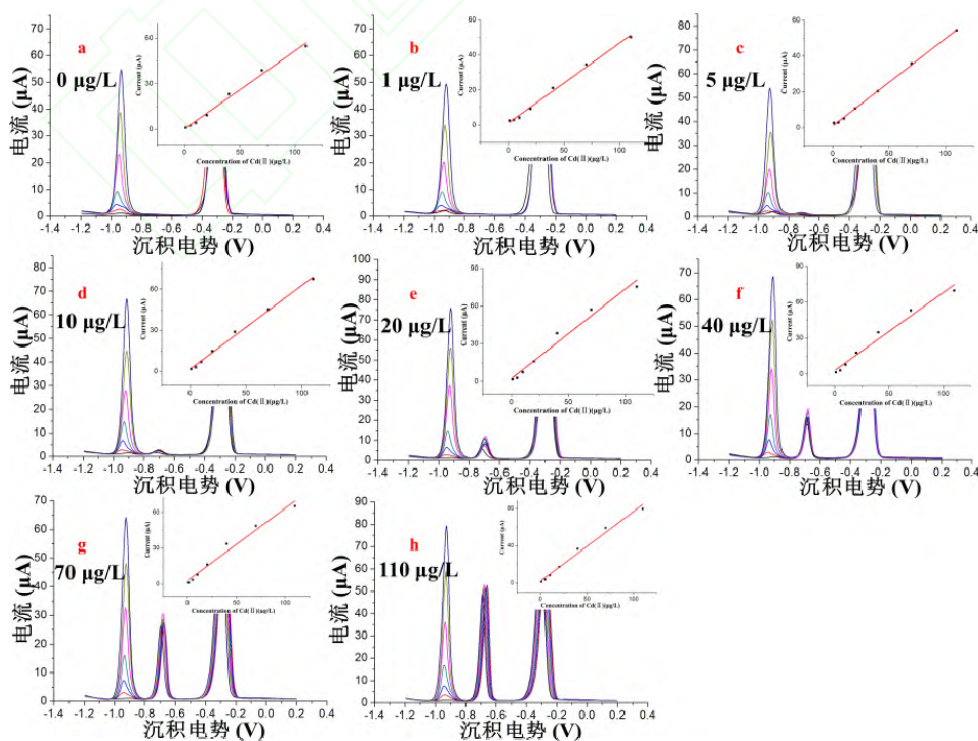


图4 1~110 µg/L浓度范围内的铅离子存在条件下的镉离子溶出伏安图谱

为显著。当铅离子浓度超过 $70\mu\text{g/L}$ 时, 铅离子对镉离子溶出峰值的影响依然存在并且更为显著, 这可能是由于铅离子具有和镉离子相似的电化学行为。此外, 铅离子的存在不仅仅会在沉积过程中对镉离子在电极表面的还原产生影响, 同时还会在溶出过程中对镉离子从电极表面溶出产生消极影响, 这是因为铅离子可以和镉、铋形成多元合金。

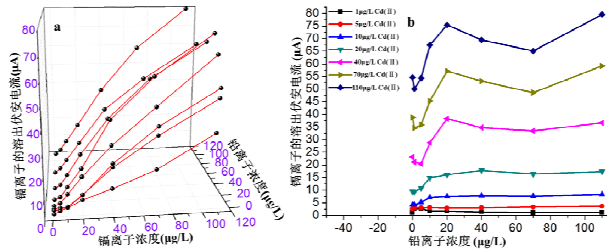


图5 不同浓度的铅离子对镉离子拟合曲线和溶出电流的影响

相比无铅离子存在时镉离子的校准方程, 铅离子的存在将会干扰镉离子的溶出响应, 进而导致校准方程发生改变, 从而降低校准模型对镉离子的预测精度。表1为不同铅离子存在下, 镉离子的校准曲线方程和相应的 R^2 。可以看出, 与无铅离子存在下的校准曲线相比, 不同铅离子存在条件下镉离子的校准方程发生了改变, 包括斜率和截距。因此, 铅离子的存在将会导致校准模型对镉离子的预测能力丧失。不同浓度的铅离子将会引起镉离子的校准方程产生不同程度的改变。

表1 Linear 不同铅离子存在情况下镉离子的校准方程

铅离子浓度 ($\mu\text{g/L}$)	线性校准方程 (Cd (II))	R^2
0	$Y=0.51232X+0.39642$	0.99104
1	$Y=0.4561X+1.17088$	0.98702
5	$Y=0.48736X+1.05629$	0.99858
10	$Y=0.61149X+1.72226$	0.99521
20	$Y=0.71336X+2.3437$	0.97072
40	$Y=0.65089X+2.96344$	0.97117
70	$Y=0.6046X+2.98778$	0.97128
110	$Y=0.74572 X+2.14424$	0.98331

3.3 粒子群优化支持向量机用于镉离子检测

3.3.1 模型训练和优化

本研究通过支持向量机算法建立非线性模型, 用于检测铅离子干扰下的镉离子浓度。镉离子和铅离子的溶出峰值作为模型的输入变量, 镉离子的浓度作

为输出变量。SVM训练是保证模型预测性能的至关重要的一步, 需要使用一个训练集对模型进行训练。此外, 用验证集对SVM模型的预测性能进行验证, 使用粒子群优化算法对SVM模型的参数进行自动优化, 包括 C 和 γ , 同时防止模型过度拟合。通过仿真分析, 最终确定 C 和 γ 的值分别为64.674 1和0.385 82。

3.3.2 模型构建与验证

本研究中使用40组数据作为训练集对模型进行训练, 同时使用9组数据作为验证集对模型的预测精度进行预测。粒子群优化支持向量机模型的适应性和预测精度, 通过平均绝对误差和均方根误差进行评估。统计分析结果如表2所示, 模型对训练集和验证集的预测精度都相对较高。为了进一步验证所提出模型的预测精度, 本研究同时使用一元校准模型和粒子群优化支持向量机模型对验证集进行预测, 并将预测结果进行了对比分析, 如图6所示。其中图6a和图6b为校准模型和PSO-SVM模型预测性能对比分析图, 图6c和6d为相应的线性拟合分析图。可以看出粒子群优化支持向量机模型的预测精度明显高于一元校准模型, 粒子群优化支持向量机模型的相关系数为0.998, 而一元校准模型的相关系数为0.843。

表2 AAN模型对训练集和验证集的预测结果

数据集	MAE ($\mu\text{g/L}$)	RMSE ($\mu\text{g/L}$)	R^2
训练集	0.515771	0.718172	0.99964
验证集	1.625308889	1.683542344	0.99835

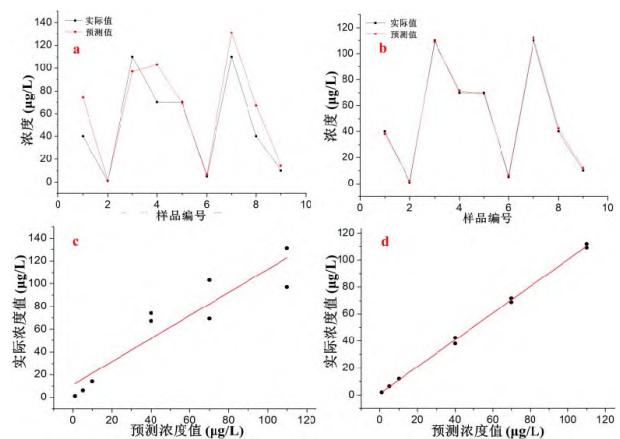


图6 校准模型和PSO-SVM模型预测性能对比 (a和b) ;

校准模型和PSO-SVM模型线性拟合分析 (c和d)

通过比较粒子群优化支持向量机模型和一元校准模型对验证集的预测结果的统计学参数, 进一步验

证了粒子群优化支持向量机模型的泛化能力，对比结果表3所示。在优化条件下，进一步的统计分析结果表明，粒子群优化支持向量机模型的预测精度远远高于一元校准模型，其平均绝对误差、均方根误差和相关系数分别为1.63 $\mu\text{g/L}$ 、1.68 $\mu\text{g/L}$ 和0.998，而一元校准模型的平均绝对误差、均方根误差和相关系数分别为14.95 $\mu\text{g/L}$ 、20.01 $\mu\text{g/L}$ 和0.843。进一步说明了铅离子存在条件下，会大大降低一元校准模型对镉离子的预测精度。

表3 校准模型和PSO-SVM模型预测结果对比分析

预测模型	MAE/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	RMSE/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	R2
校准模型	14.9	20.0	0.843
PSO-SVM模型	1.63	1.68	0.998

3.4 实际样品分析

为了评估所提出方法的适用性，本研究对实际土壤样品进行了分析。样品前处理方法如2.5章节所述。为了消除铜离子对镉离子溶出伏安检测的影响，在检测之前，将铁氰化钾溶液加入到土壤样品浸提液中。优化结果分析表明，0.1M的铁氰化钾溶液对铜离子的屏蔽效果最佳，可消除实际样品中的铜离子对镉离子和铅离子的溶出峰值干扰。表4为使用本文所提出的方法对实际样品的分析结果，平均回收率为98.56%，表明本方法的实用性。

4 结论

本文结合方波溶出伏安法、粒子群优化支持向量机模型和铋膜修饰离子液体丝网印刷电极，提出了一种用于铅离子存在条件下对镉离子高精度检测新方

表4 实际样品分析

样品编号	加标量($\mu\text{g/L}$)	检测值($\mu\text{g/L}$)	RSD	回收率(%)
1	—	5.56 ^a	0.32	—
	4	9.41	0.26	96.25
	8	13.45	0.19	98.625
2	—	6.82	0.13	—
	15	21.83	0.29	100.07
	30	36.37	0.14	98.50
3	—	4.94	0.28	—
	45	49.19	0.21	98.33
	90	94.57	0.17	99.59

^a为重复5次溶出伏安检测所得结果 (n=5)

法。粒子群优化支持向量机在1~110 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内对方波溶出伏安图谱进行了非线性分析。此外，本研究制备了一个可丢弃的铋膜修饰离子液体丝网印刷电极用于镉离子的检测，与传统电极相比具备了更多优点，例如较大的比表面积、高离子、电导率和良好的灵敏度。统计分析结果表明，粒子群优化支持向量机模型与一元校准模型相比具有较高的预测精度。通过对实际样品的分析，进一步说明了本方法的可行性，并且在环境污染物分析和食品质量安全监测方面具有较大应用空间。

(编译自: International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2017, 10 (5): 251-261, 原文篇名: PSO-SVM applied to SWASV studies for accurate detection of Cd(II) based on disposable electrode)

(上接第18页)

4 总结

草原生态系统是地球最重要的生态系统之一。我国的草原面积庞大，保护草原是每个公民义不容辞的责任。虽然在我国经济建设和发展的初期，对环境保护重视不够，对草原造成了一定的破坏，当前已经充分认识到保护草原生态环境的重要性，并已着手对草原进行治理和修复。沙化草地的治理主要是以恢复草原植被覆盖率为主，从而促进草原的可持续发展。

参考文献

[1] 税伟,白剑平,简小枚.若尔盖高原沙化草地治理区固碳能力研究[J].自然灾害学报, 2016, 25 (6): 42-50.

[2] 闫志辉.内蒙古锡林郭勒盟退化与沙化草地现状及治理对策[J].现代农业科技, 2014 (8): 232+236.

[3] 王晓栋,黄国安,敖艳红.呼伦贝尔草甸草原区沙化草地治理效果研究[J].内蒙古草业, 2012, 24 (2): 16-18.