

阳极溶出伏安法测定微量镉实验的课程思政设计

李昆*, 高娜, 宦双燕*, 王玉枝

湖南大学化学化工学院, 化学生物传感与计量学国家重点实验室, 基础化学国家级实验教学示范中心(湖南大学), 教育部分析化学课程虚拟教研室, 长沙 410082

摘要: 阳极溶出伏安法测定微量镉是一项经典的仪器分析基础实验。然而, 该实验项目的传统教学内容较难使学生体会所学知识对实际生产生活的价值, 不能有效落实课程思政建设的要求。本文旨在通过对教学内容的创新设计, 更好地实现思政育人目标。引导学生对新闻事件、学科发展历史、科学家的故事和行业发展最新动态进行调研与讨论, 增加设计性和探索性内容, 提高本实验的高阶性。采用实际购得的大米等粮食替代以往预先配制的镉溶液, 并采用自己独立制备的汞膜电极替代商业化的极谱仪电极, 使学生在巩固实验操作技能的基础上, 了解分析仪器的现状及改造方式, 并掌握分析化学的基本研究范式。对本实验内容的优化, 有助于培养学生的科学精神与科研素养, 使学生体会专业知识对解决实际生产生活问题的意义, 帮助其树立职业追求目标并养成良好的社会责任意识。

关键词: 仪器分析实验; 阳极溶出伏安法; 电分析化学; 镉离子; 课程思政; 实验设计

中图分类号: G64; O6

Design of Ideological and Political Education for the Experiment of Detecting Cadmium with Anodic Stripping Voltammetry

Kun Li*, Na Gao, Shuangyan Huan*, Yuzhi Wang

State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, National Demonstration Center for Experimental Fundamental Chemistry Education (Hunan University), Virtual Teaching and Research Section of Analytical Chemistry Course, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China.

Abstract: The anodic stripping voltammetry method for determining trace cadmium is a classic fundamental experiment in instrumental analysis. However, the traditional teaching content of this experiment is difficult for students to appreciate the value of their acquired knowledge in practical industry and life, which fails to effectively meet the requirements for integrating ideological and political education into the course. Herein, we propose an innovative design and optimization approach for the experiment, better facilitating educational goals of curricular ideological and political education. It involves inspiring students to research and discuss recent news events, the history of the discipline, stories of scientists, and the latest trends in the industry. Additionally, design-oriented and exploratory elements are incorporated into the experiment, which improves the high-level nature of the course. Instead of using pre-prepared cadmium solutions, real-world samples like purchased rice and other grains are used. Furthermore, students independently prepare mercury film electrodes suitable for electrochemical workstations, replacing commercially available electrodes used directly in polarographs. This allows students to not only strengthen their practical skills but also understand the development and modification of analytical instruments and grasp fundamental research paradigms in analytical chemistry. The aforementioned optimizations of this experiment will help to cultivate

收稿: 2023-07-24; 录用: 2023-08-31; 网络发表: 2023-09-11

*通讯作者, Emails: kunli@hnu.edu.cn (李昆); syhuan@hnu.edu.cn (宦双燕)

基金资助: 湖南省普通高等学校教学改革研究项目(HNJG-2022-0038, HNJG-2021-0343); 教育部首批“分析化学课程虚拟教研室”“化学实验教学改革创新虚拟教研室”“化学类专业基础理论课程虚拟教研室”建设项目

students' scientific spirit and research aptitude, nurture them with the significance of academic knowledge in solving practical problems in the industry and life, and assist them in establishing professional goals and fostering a sense of social responsibility.

Key Words: Instrumental analysis experiment; Anodic stripping voltammetry; Electroanalytical chemistry; Cadmium ion; Ideological and political education; Design of experiment

1 引言

基于电分析化学的仪器分析实验是基础分析化学实验的一个重要组成部分, 众多高校开设了相关实验项目。其中, 阳极溶出伏安法^[1]是一种经典、常用, 而又历久弥新的分析方法, 因此常常出现在基础分析化学实验课程中。通过该实验, 学生能够学习到极谱仪或电化学工作站的使用、电极的选择与制备、三电极体系的构建和溶出伏安法定量分析金属离子浓度的方法等。然而, 作为一项验证性基础实验, 实验内容相对固定单一, 难以调动学生的学习兴趣以及主动参与意识。此外, 尽管对金属离子的检测具有重要的现实意义, 但这种在超纯水中预先加入镉离子的“非真实”样品^[2]难以使学生体会所学知识对生产生活的价值, 使得课程思政的育人目标难以落实^[3]。

仪器分析实验的教学目标通常涵盖三个方面, 包括使学生理解与灵活运用该分析方法所涉及的基本化学原理, 掌握相关仪器设备的发展历史、构造设计与使用技巧, 和完成分析化学实验设计并取得准确测定结果等。为解决上述课程思政目标落实受限的问题, 我们围绕真实样品中的重金属离子检测这一主题, 对本实验进行了创新性设计, 进而优化了本实验教学目标的实现策略和课程思政的呈现形式。以新闻事件作为本实验内容的背景, 引导学生调研与讨论, 启发学生对法律法规、职业道德和所学专业社会价值的思考; 在实验原理和仪器构造学习的同时, 引入科学家的故事, 使学生深刻领会科学家精神, 让学生体会老一辈科学家为解决实际生产生活问题的严谨求是与科学态度, 为促进国家科技自立自强而付出艰辛努力的奉献精神; 在实验中加入设计性和探索性内容, 增强学生的创新意识, 在巩固实验操作技能的基础上, 更好地掌握科学研究方法。基于以上设计, 使学生学思结合、知行统一, 锻炼分析解决复杂问题能力的同时, 实现情感和价值观的全面提升。

2 课程思政案例的设计与实施

2.1 案例的导入

分析化学作为科学的眼睛, 在研究物质的组成、状态和结构中扮演了关键的角色。它不仅推动着化学学科的发展, 也在人类日常的健康生活中, 如环境生态和食品安全等有关人类生存的重大社会问题方面, 发挥了重要的作用。尽管大众已普遍认知到重金属给人类健康生活带来的危害, 可如何避免受到重金属的危害呢? 这仍然不是容易的事情。如2013年2月27日, 《南方日报》发表题为“湖南问题大米流向广东餐桌”的报道^[4], 随后5月份广州市食品药品监督管理局发布的检测结果显示18批次大米及制品中8批次镉超标, 湖南大米一时成为众矢之的。其实, 这不是国内独有事件, 早在1968年发生在日本富山县的“痛痛病”, 即是由于人们食用了镉污染的稻米引起的。那如何有效避免“镉大米”流入市场, 危及人类安全健康呢? 通过系列社会问题激发学生思考环境污染导致食品安全问题的根源和防治办法, 激发学生的兴趣和探究热情, 从而引出本实验的主题——微量镉的测定。对大米等粮食产品或河湖等环境水体中的镉或其他重金属进行定量分析, 既具有非常重大的环保意义, 又贴近日常生活, 可增强学生运用所学专业知服务国家发展战略的自觉性和主动性。

其次, 注重引导学生自主查阅资料, 熟悉学习本实验中所涉及分析方法和化学原理的历史发展。极谱法是通过测定电解过程中所得到的极化电极的电流-电位曲线来确定溶液中被测物质浓度的一类电化学分析方法, 是采用表面能够周期性更新的电极的伏安法。新中国成立后, 汪尔康赴捷克斯洛伐克科学院留学, 师从著名分析化学家、诺贝尔化学奖得主海洛夫斯基教授, 主攻当时新兴的、中国科技界少有人问津的极谱学^[5]。1959年获捷克斯洛伐克科学院极谱研究所副博士学位后, 婉言

谢绝了导师的再三挽留回到祖国。回国后,他提出了界面形成汞配合物及汞盐膜理论,深化了极谱学的发展,在世界学术前沿占据一席之地;六十多年来始终致力于分析化学和电分析化学的研究,研制成功了我国第一台脉冲极谱仪等科学仪器,为发展中国的分析科学做出了重要贡献。通过介绍极谱法在世界和国内的发展历史,使学生了解该研究领域学科发展中的重要人物和突出贡献,从而促使学生深入理解实验原理和相关仪器的设计思路。

2.2 案例的研讨

学生以小组(一般为二人)为单位进行小组学习,通过课程网站提供的线上教学资源进行课前预习,并自主查阅学术论文、国家标准等其他相关文献资料。了解危害性重金属离子的种类和检测方法,掌握极谱法及相关电化学实验技术的原理。通过这两个方面的自主学习,增强对上述案例的认识和理解,带着自己的观点进入课堂学习。

在课堂上,第一部分的实验原理与实验方案的探究,主要采用基于案例的教学法(Case-based learning, CBL)和基于问题的教学法(Problem-based learning, PBL),引导学生对案例进行研讨,提出自己的设计以及依据,通过教师点评和同伴互评,选择最优方案。

2.2.1 CBL: 对“镉大米”事件进行深入剖析

(1) 认识镉对人体的危害,理解检测土壤和水中的镉的意义。

(2) 调研检测镉的国家标准方法及新近发展的行业标准和团体标准,探究用到的分析化学原理。从检测灵敏度、操作难易程度、仪器设备要求等角度辨析不同分析方法、技术的优劣,从而提出自己的实验条件选择。

2.2.2 PBL: 阳极溶出伏安法测定镉的实验原理

(1) 汞膜电极与悬汞电极有什么区别?

(2) 阳极溶出伏安法可以定量的依据是什么?

(3) 利用阳极溶出伏安法为什么可以同时测定多种金属离子?

2.3 实验的创新设计

第一,我们用市场上购得的大米代替预先配制的含镉离子待测样品。直接选用大米等粮食样品更能直观地使学生建立该分析方法与社会事件的联系^[6,7],然而却需要较为复杂的前处理过程。具体实施方式简述如下:首先通过破碎、过筛、混匀和缩分等步骤,对购得的大米进行取样;而后参考国家强制性标准GB 5009.15-2014《食品安全国家标准:食品中镉的测定》中提供的方法,采用适当优化后的干法灰化法对样品进行消解^[6]。将称量好的样品置于坩埚中,移至电热板上小火炭化至无烟后,再移入马弗炉中进行灰化(600 °C, 1 h);取出冷却后加入1 mL浓硝酸,在电热板上加热将酸蒸干后,继续于马弗炉灰化(600 °C, 1 h)至试样消化完全呈浅灰或灰白色;取出冷却后用硝酸(1.0%)将消解液洗入容量瓶中定容。空白实验和添加回收实验等同样采取此方法进行前处理。

第二,我们在原实验仅对含镉水溶液试样进行一次定量测定的基础上,完善了如何实施质量保证和质量控制的实验内容。这些内容包括空白平行样测定实验、多平行精密度实验、添加回收实验、质控样品的使用等,可以强化培养学生运用质量保证意识和质量控制技术的能力。首先,该实验分小组完成,每组配制不同浓度的一系列标准溶液,统一固定仪器测试条件后,根据峰值电流与浓度的线性关系建立线性拟合方程,合作得出工作曲线。其次,空白实验中,平行测定9组样品空白溶液的吸光度值,计算标准偏差,根据公式计算检出限和定量限。第三,精密度实验中,需称取6份已制备好的大米粉试样至坩埚中,之后按上述方法进行实验。最后,准确度实验中,利用标准加入法进行:称取3份已制备好的大米粉试样,后加入镉标准溶液至坩埚中;另外称取3份国家认证并授予标准物质证书的大米粉实物标样至坩埚中;按上述方法进行实验,计算真实样品的加标回收率。这些实验内容,可以使学生熟悉样品的采集与制备、试样前处理、分析方法的建立和数据的处理与质量控制等过程,加深学生对分析全过程的理解和掌握。以上创新设计的内容增强了基础实验的研究属性,引导学生通过上述工作掌握定量分析化学的研究方法。

第三，我们将实验仪器更换为电化学综合工作站^[8]，有助于学生了解科研活动中更常见的实验设备，加强学生从事科研探究的训练。同时，也可以通过对极谱仪的使用方式进行观摩，增强学生对不同类型仪器的工作原理的了解^[9]。本实验采用上海辰华的660e型电化学工作站，该仪器有多种工作模式，综合性与全面性超过单一功能的伏安仪或极谱仪。虽然本实验仅用到其中的线性扫描伏安法，但学生可以了解该仪器支持的多种测试技术。同时，教师示范仪器操作的过程中，实验有几分钟的自动运行时间，可利用此时与学生互动，请一两位同学介绍自己在国产电化学工作站发展历史方面的课前预习成果。教师可适当补充20世纪70年代田昭武带领团队研制“DHZ-1型电化学综合测试仪”的艰辛探索，并指出该仪器的成功投产结束了中国人未能制造电化学综合性仪器的历史，突破了一向依赖国家外汇进口设备的困境，带动了我国电化学科研水平在短短几年间迅速提升。此处设计的这一教学过程，可使学生加深体会分析仪器的发展历程，能够充分领悟科学家精神，增强民族自信。

第四，我们在该实验中引入独立制备汞膜电极的步骤(图1)。溶出伏安法使用的工作电极主要为悬汞电极、银基汞膜电极和玻碳汞膜电极。其中基于玻碳电极的汞膜电极成本较低、灵敏度高，且汞的使用量最小(汞膜厚度约0.001–0.01 μm)。制备玻碳汞膜电极的步骤简述如下：将玻碳电极在金相砂纸上小心轻轻打磨光亮成镜面，而后在蒸馏水中超声清洗1–2 min，再用蒸馏水多次冲洗后用滤纸吸去附着在电极上的水珠；将已抛光洗净的玻碳电极浸入含0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl和 1×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HgNO_3 的酸性溶液(pH 2)中，以玻碳电极为阴极，铂片电极为阳极，阴极电位–1.0 V，在搅拌条件下电解5 min即可得玻碳汞膜电极。这一过程可使学生学习掌握玻碳电极的抛光清洗处理、三电极体系的建立和电化学沉积等电化学基本操作要领，最终得到高致密的汞膜电极。避免选择直接购得的商业化汞膜电极，而是设计这些电极制备实验过程，可使学生收获实践技巧和动手能力，掌握严谨规范的实验操作，并加深对相关理论知识的认识与理解。发展新材料与研制新仪器是分析化学研究前沿的重要部分，在该实验中引入独立制备所需电极的设计可使学生初步体会这一点。特别需要指出的是，这一环节的实验中虽然汞的用量极小，但仍需要提醒学生注意含汞试剂使用中的规范操作以及废液的回收与处理，提升学生的实验室安全意识和环保理念。此外，如果有学生“谈汞色变”，则可以引导他们思考汞中毒的机制、本实验中汞的存在形态以及剂量与毒性的关系。

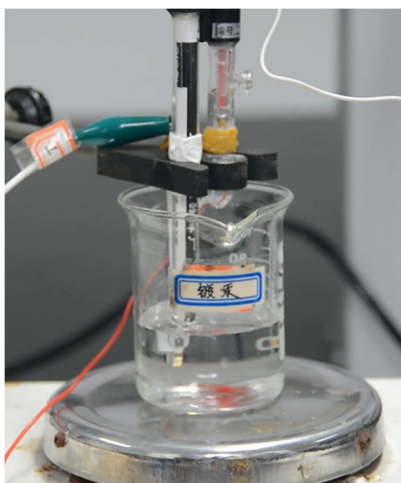


图1 制备汞膜电极的实验装置搭建

2.4 案例的实施

第一，课前研讨。在实验课前，安排学生检索“镉大米”的新闻报道和相关研究，了解粮食中镉及其他金属的检测方法，领悟社会热点问题和科学技术发展的关系；检索关于电化学分析方法发

展历史的资料，了解极谱法的发展过程，以及重要的科学家如海洛夫斯基、汪尔康等在这一领域中做出的里程碑式的贡献；调研电分析化学用到的相关仪器，了解极谱仪的发展及其与电化学工作站的区别，理解田昭武等我国老一辈科学家提出研制科学仪器的重要性。在实验课堂上，开始实验操作前由教师和学生就上述方面进行深入研讨，分小组进行简要汇报，由教师和其他小组学生点评。此环节立足科学研究的“四个面向”，引导学生思考，增强学生的道德修养和社会责任意识。

第二，实验开展。在实验过程中，先加入进行样品前处理的实验内容。通过讨论汞膜电极和滴汞电极的区别，展示科学的不断发展，以及其中蕴含的科学家的不断进取和开拓创新的精神。本实验安排多组同学分工合作，每组二人，在强化操作规范和实事求是等原则的同时，提升学生的团队合作和组织协调能力。根据每组配制的不同浓度的一系列标准溶液所得结果，合作得出工作曲线。而后，开展空白平行样测定实验、多平行精密度实验等实施质量保证和质量控制的实验内容。需要指出的是，由于目前市面上的大米基本没有镉的存在，所以采用标准加入法，通过添加回收实验计算回收率来进行准确度的探究。在课堂上突出实验课程的新理念和新要求，培养学生的专业素养和科学精神。

第三，结果分析。实验结束后，首先安排各实验组进行交流研讨，分析实验结果，共同处理数据。另外，由于不同金属与汞形成的汞齐的氧化电位不同，会在极谱图上出现不同的峰，因此可以进行多种离子的同时检测。譬如，如何实现 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 和 Cd^{2+} 的同时检测？可作为课堂思考题，进行小组讨论，师生互动，要求学生简要口述实验方案设计思路。进一步引导学生思考本实验内容与生产生活实践的结合，培养与提升学生关心环境保护和可持续发展等职业素养。

2.5 课后拓展

在前文所述的几个思政要素的基础上，课后拓展则主要注重于学生对该实验项目相关的化学原理和仪器的深入理解与应用。将之与学术创新的前沿和仪器研制的进展相结合，挖掘在科学思维养成和爱国奉献精神等方面的思政教学元素，进一步增强在引导学生扎根科学研究与为国家做贡献两个角度的教育效果。

第一，发展新型的电极材料和检测器件，仍是阳极溶出伏安法领域的重要发展方向^[10,11]；此外，目前的研究中不仅局限于对简单离子的检测，也拓展到了对材料组成和反应机制的研究之中^[12]。在近年来阳极溶出伏安法相关的最新研究成果中，哪些方面取得了新进展？这一问题作为实验报告的思考题中的论述题，要求学生调研文献资料进行综述。

第二，国产品牌的电化学综合工作站及其他电化学类仪器已经有了长足发展，部分软硬件水平已处于世界第一梯队。实验结束后，安排学生以小组为单位，进一步查阅相关学术论文、新闻报道和企业网页等资料，了解不同厂商、不同型号仪器的价格和性能参数并进行对比；调研最新的电化学和电分析化学的研究论文，关注其实验部分所述的仪器使用情况。在实验报告的思考题部分，学生以论述题的形式比较国内外电化学仪器的发展，提升民族自信。

3 实施建议与效果考核

3.1 实施过程中的注意事项

第一，在阳极溶出伏安法中，待测物质的浓度与峰电流成正比的关系。溶出峰高的测量方法因峰形不同而异，几种常用方法如图2所示。在同一次分析工作中，必须统一使用其中的一种方法。

第二，在实验过程中，应保持搅拌速度、富集时间等所有实验条件固定。每次溶出过程要保证电极上富集的金属完全溶出，即要把残余金属“吐净”。

3.2 实验课程思政目标的达成方式

在本项实验中，教师可以通过实验预习报告和课堂上实验操作开始前的案例研讨与互动讨论考查学生在课前阶段的准备情况；通过每个学生的实验操作过程和小组内部的分工合作评价学生的科研素养；通过课堂上实验完成后的讨论环节和后期提交的实验报告考核学生是否对本实验涉及的专

业教育之外的思政内容有独到见解。通过设计并完成这些环节(表1), 实现知识传授与价值引领的高度统一。

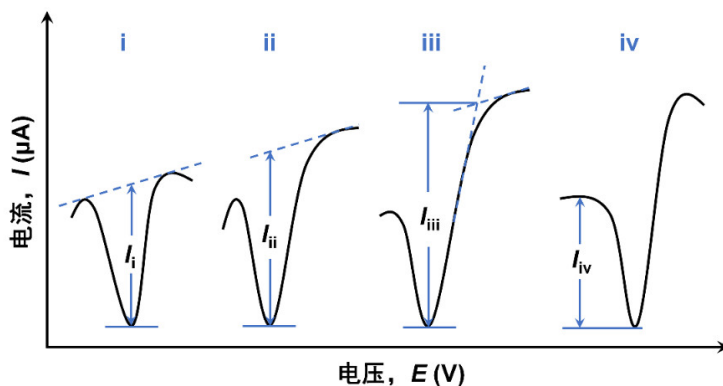


图2 测量溶出峰高的方法

表1 实验课程思政教学实施成效考核方式的设计

思政目标	考核形式	评判依据
理想信念: 坚定正确的政治立场, 具有家国情怀, 培育和践行社会主义核心价值观	课前预习报告/课堂上实验前互动	课前调研情况; 课堂互动情况; 是否对汪尔康、田昭武等大家身上体现的科学家精神有深刻认识
科研素养: 掌握科学的世界观与方法论, 实事求是的科学态度、规范严谨的实验操作、分工协作的团队意识、坚韧不拔的意志品质、勇于探索的创新精神	课堂上实验操作成绩打分/实验报告	实验操作是否规范; 实验记录是否完善; 实验数据是否可靠; 实验结果与分析是否准确; 是否掌握分析化学的基本研究范式
职业追求: 坚定职业信念, 恪守职业道德, 结合实验内容开展法治教育, 提升对本专业的认同感和使命感	课前预习报告/课堂上实验前互动/实验后拓展	课前调研情况; 课堂互动情况; 课后讨论情况; 是否对国家标准、行业标准和团体标准中体现的分析方法不断演进和不断发展的历程有所了解
社会责任: 关心科学技术在社会和产业发展中的作用, 关心国家环境保护、可持续发展和生命健康, 根植习近平生态文明思想	课堂上实验后讨论/实验报告	是否深入思考如何利用专业知识与技能服务社会; 是否了解金属离子检测对社会安全稳定、环境保护和可持续发展的意义

3.3 本实验持续改进的建议

本实验设计的基础是仪器分析实验中电分析化学领域的一项基础实验。我们在文中展示了该实验的改造方式, 通过结合真实试样的前处理过程和分析质量保证的实验内容, 给该实验带来了高阶性和创新性, 增强了其挑战度。教学内容的增加与完善也使得本实验更新为一项仪器分析化学综合实验, 建议学时为8学时。在此基础上, 改进的可行思路如下: 首先, 对大米等粮食样品进行前处理更能直观地使学生建立该分析方法与社会事件的联系, 然而却需要一定的实验时间; 如果作为基础实验(4学时)来开设, 由于学时有限, 样品前处理过程难以在课堂上完成, 可由教师在课前预备实验阶段进行处理。此外, 考虑到植物中的金属主要来自于土壤和水, 我们可以采用来自自然界水体的真实水样(如河湖水、地下水等)作为待测物^[13], 同样能使学生认识到所学知识在实际生产生活中的应用价值的同时, 也尽可能地节省了实验时间。需要注意的是, 在教师课前准备实验时, 需要将来自自然界的水样通过滤膜过滤。

4 结语

本实验课程思政案例立足于电分析化学的实验教学基础,从“镉大米”的社会热点事件出发,借助不断演进的食品行业中多种金属离子测定方法,结合溶出伏安法和电化学分析仪器的发展历史,对传统的基础仪器分析化学实验——阳极溶出伏安法测定水中微量镉进行了完善。在本案例中,实验内容的创新主要包括两个方面:采用市场上购得的大米等粮食作为样品代替以超纯水配制的镉溶液,由学生独立制备适用于电化学工作站的汞膜电极代替商业化的直接用于极谱仪的电极。在此过程中,通过对思政内涵的深入挖掘与优化,将理想信仰的塑造、科学素养的培育、职业追求的树立和社会责任的养成等丰富的思政教育目标有效融入实验课程的教学。学生通过本项实验,建立了学科内容与环境保护、乡村振兴、服务“三农”、人民生命健康和科学仪器开发的“卡脖子问题”等相关问题的紧密联系,收到了理想的学习效果。

参 考 文 献

- [1] Wang, J. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16* (2), 104A.
- [2] Gooding, J. *ACS Sens.* **2018**, *3*, 1609.
- [3] 姚奇志, 李玲玲, 金谷, 刘红瑜, 李娇. *大学化学*, **2022**, *37* (1), 2103040.
- [4] 成希. 湖南问题大米流向广东餐桌. *南方日报*, 2013.02.27.A13.
- [5] 封帆. 旁听生中走出的院士——记著名分析化学家汪尔康. *中国科学报*, 2014.06.17.4.
- [6] 刘秀红, 刘伟伟, 路贝佳, 赵墨浓, 林聪. *大学化学*, **2022**, *37* (5), 2110070.
- [7] 孟登辉, 曹慧, 徐斐, 叶泰, 袁敏, 黎燕, 于劲松, 阴凤琴, 吴秀秀. *分析实验室*, **2022**, *41* (1), 75.
- [8] 郭栋才, 蔡炳新, 陈贻文. *基础化学实验*. 第3版. 北京: 科学出版社, 2021.
- [9] 郑学平. *普通化学实验*. 武汉: 中国地质大学出版社, 1993.
- [10] Ma, S.; Zhao, G.; Elsayed, M.; Sedki, M.; Chen, X.; Wu, D.; He, X.; Mulchandani, A.; Jassby, D. *ACS EST Eng.* **2021**, *1* (11), 1509.
- [11] Huseinov, A.; Hoque, A.; Ruble, K. A.; Dec, B. J.; Alvarez, N. T. *Anal. Chem.* **2023**, *95* (24), 9297.
- [12] Han, W.; Wang, W.; Li, H.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Liu, R.; Li, M. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (51), 17393.
- [13] Jin, P.; Tan, W.; Li, X.; Fan, J.; Li, K. *Talanta* **2023**, *260*, 124619.