

电分析化学实验教学改革探索与实践——以伏安法实验为例

赖 榕* 戴 宗 罗学军 邹小勇 陈六平

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 以伏安法实验教学为例, 分析探讨了电分析化学实验教学的改革历程。改革后的实验内容融入了先进的实验技术, 增强了其应用性和体验性; 改进后的实验项目紧扣社会需求, 实用性强, 有效地提高了学生对电分析化学实验的学习兴趣和实验教学效果。

关键词: 电分析化学实验; 实验教学; 教学改革; 伏安法

中图分类号: O657; G64

Exploration and Practice on the Teaching Reform of the Electroanalytical Chemistry Experiment: Taking Voltammetry Experiment as an Example

LAI Rong* DAI Zong LUO Xue-Jun ZOU Xiao-Yong CHEN Liu-Ping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, P. R. China)

Abstract: In this paper, the voltammetry experiment is taken as an example to explore how to reform the electroanalytical chemistry laboratory. The modified experiments involve advanced experimental techniques, have a better applicability and practicability, and can more effectively raise the learning interest of undergraduates in study of electroanalytical chemistry laboratory, as well as improve the teaching effect.

Key Words: Electroanalytical chemistry experiment; Laboratory course; Teaching reform; Voltammetry

目前, 我院为化学、应用化学、材料化学、化学生物学专业开设了基础化学实验、现代化学实验与技术和综合化学实验或化学生物学综合实验课程。作为必修内容的仪器分析实验是现代化学实验与技术课程的重要组成部分^[1], 也是许多高校化学类专业的基础必修课^[2], 主要包括光谱分析法、电分析化学法和色谱分离分析法三部分实验内容。电分析化学法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化而建立的一类分析方法, 将测定的对象构成一个化学电池的组成部分, 通过测量电池的某些物理量(如电位、电流或电量等), 求得物质的含量或测定物质的电化学性质^[3]。电分析化学实验教学虽然是仪器分析的一个重要组成部分, 但在很多高校却并没有得到足够重视, 很多人更注重于色谱、光谱、质谱等大型贵重仪器的教学。电分析化学实验教学普遍存在如下问题: ① 实验仪器落

*通讯作者, Email: lairong@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 中山大学实验教学研究(改革)基金项目(YJ201315); 中山大学首批校级课程教学团队建设项目(2014)

后。常规电化学实验(如伏安分析、电位分析、库仑滴定等)的实验仪器简单、小巧,相比于光谱、色谱等大型仪器则显得寒酸;另外,许多学校的电化学仪器常年不更新,学生无法接触到最新的仪器技术,容易使学生产生电分析化学技术比光谱或色谱分析技术档次低、重要性差的错觉。② 实验内容陈旧。传统的电分析化学实验设立的实验项目基本为验证性实验,实验内容陈旧,且多数没有涉及对实际样品的分析,导致学生认为电分析化学技术简单、没有实用性。③ 实验技术更新慢。如经典的极谱法和伏安法都使用汞电极。汞是一种典型的具有强毒性的重金属元素,长期使用对实验人员和学生的健康有害,并会对环境也造成很大的污染。虽然现在有许多技术可降低或消除伏安法中汞的污染,但由于不及时更新技术,仍然使用大量汞,给学生造成很大心理负担;更有甚者,因噎废食,取消伏安分析技术的相关实验内容,影响学生的知识完整性。这些问题严重影响了学生对电分析化学实验的认识和积极性,使学生在实验过程中应付了事,实验教学效果差,最终不能达到发展学生思维和提高学生创新实践能力的目的。

实际上,电化学分析方法具有仪器简单、微型化程度高、测定速度快、价格相对低廉等特点。相比于光谱和色谱仪器,更易于实现设备更新,让学生每人使用一台仪器。而且,电分析化学发展迅速,应用范围广泛,不仅可以进行组分的定量分析,而且可进行形态分析以及机理探讨等。要提高电分析化学实验的教学效果,就要充分发挥电分析化学的特点,改变学生对电分析化学实验的学习观念:① 丰富实验内容,加强实验体验性。实验增加样品前处理过程,实验对象尽量采用来自食品、药品、生活用品等学生感兴趣的样品。学生通过样品选择、采样、样品处理、检测和实验结果分析评价等,还原相应电分析化学技术在实际应用中的过程,可激发学生的实验积极性,加深对实验技术的理解,培养解决实际问题的能力。② 改善实验技术,践行绿色实验理念。将科研工作的最新研究成果引入实验教学,改善方法的稳定性、重现性,或克服常规方法的缺点和不足,让学生感受到电分析化学实验技术的发展和应用。③ 加强仪器联用,引入分析新技术。实验项目立足于基础,并结合现今的科研趋势,开设新仪器、新技术的实验,或加强仪器联用技术的实验项目,体现电化学实验技术的发展。

基于上述想法,我们在改革电分析化学实验的教学内容和教学手段方面进行了探索和尝试。下面以伏安法实验为例,介绍我们近几年来改革和教学实践效果。

作为一个重要的电化学分析方法,线性扫描伏安法和溶出伏安法是仪器分析实验课必开的实验项目。我院过去一直开展经典的单扫描极谱法测定废水中的镉实验,该实验采用滴汞电极作为工作电极。滴汞电极表面周期性更新,有再现性好和氢超电压大的独特优点,但教学实验都是沿用传统的电极装置,即汞池悬挂在高处,汞依靠重力作用在毛细管口生成汞滴;通过调节贮汞瓶的高度或用机械方法(敲击器)来控制汞滴的滴下时间。这种汞池是敞口结构,表层用水封住汞,实验时若稍不注意,表层水就会挥发干净,汞完全暴露在空气中,导致实验室空气中存在大量的汞蒸气,直接威胁实验人员的健康。据统计,每学期要消耗超过1000 g的汞,对环境造成了严重的二次污染。

2005学年,本课程教学小组从绿色化学实验理念出发,紧密结合国内外先进实验技术的发展,对该极谱法实验项目做了一些改进,采用屏蔽性较好的悬汞电极来替代传统实验方法中的工作电极即滴汞电极。悬汞电极是一种静止的滴汞电极,它既有滴汞电极的优点,也具有固体电极的优点。采用悬汞电极后的实验不仅能大幅降低汞污染,而且使电极维护操作更简便。然而,悬汞电极也存在一些问题:由于电磁阀的气密性和控制精度不够,难以保证汞滴大小一致;容易出现汞滴不通畅或悬挂不住等现象,最终影响实验结果的准确性和精密度。2007学年,本课程教学小组引入了汞膜修饰电极技术^[4],利用金电极表面与汞的良好亲和力,在金盘电极的端面蘸涂上一层汞膜,由此研制的金基汞膜电极能完全满足实验的要求,可以替代滴汞电极或悬汞电极作为工作电极。新的实验方法显著降低了实验对重金属试剂汞的需要量,又大幅度降低了污染。但是,在教学实验过程中也发现,有少部分学生制作的修饰汞膜电极的实验结果并不理想,学生实验成绩因此受到影响而提出不

同意见。鉴于此，我们在2010学年开始，对学生实验成绩评定方式做了修正，不仅强调实验结果的重要性，而且更强调重视实验过程，强调学生在实验过程中得到的具体训练和综合受益，提出允许适度“失败”^[5]；针对各自实验，要求学生细致分析汞膜电极的修饰过程及其测试数据不理想的原因。这种实验教学评价方式更为科学，有利于保护和提高学生实验的积极性，激发学生学习兴趣和创新意识。

以上实验是使用金基汞膜作为工作电极，而作为基电极的金盘电极需要在每次实验后用“0”号细金相砂纸将电极表面打磨抛光至镜面光亮，其损耗严重且实验重现性不够稳定。这种状况需要进一步改进。

近年来，铋膜电极^[6]作为一种绿色环保的电极材料受到化学工作者的青睐，并被广泛地用于重金属离子的检测。这是因为铋和铋盐的毒性基本可以忽略，铋能与多种重金属生成二元或多元合金，且氢在铋膜电极上的过电位高，铋膜电极背景电流几乎不受溶解氧的影响；再有，铋膜是一层稳定的固态薄膜，其稳定性也比液态的汞膜好。我们注意到铋膜电极在科研中的广泛应用和优越性，于是思考将其应用于实验教学的可行性。为此，就铋膜电极应用于伏安法实验的问题，本课程教学小组经过多次探索和预实验后，提出和实施了新的实验方案，即采用预镀铋膜玻碳电极作为工作电极，以醋酸-醋酸钠缓冲液(pH = 4.7)为底液，在-0.3 – -0.9 V进行线性电势扫描，Cd²⁺在铋膜上还原为Cd，和铋形成类似于汞齐的合金；实验所得的数据中，电流峰高与浓度成正比，据此可进行定量分析；为了更好地消除铋膜电极的记忆效应，在测试废水样品前，先做空白实验。以上实验方案于2012学年正式开始采用，迄今的实验教学情况表明，这种实验改进非常成功，修饰铋膜电极制作过程简便、电极性能稳定、实验数据重现性好，提高了实验教学质量。

进一步，我院完成了对仪器分析实验的教学体系改革，将实验教学分为两个阶段^[7]。第一阶段是以基础知识和基本训练为目标的必做实验，要求学生以实验为载体，学习基本的分析技术和仪器操作技能。第二阶段是研究性实验，要求学生选定一些与现实生活密切相关的实验题目，预先查阅文献，搜集分析方法，设计包括采样、样品前处理、测定和数据处理等各环节的实验方案，在教师的引导下完成整个实验。教学小组配合实验教学体系改革，增设了研究性实验——溶出伏安法测定食品中铅镉锌，并将微波消解技术、旋转圆盘电极技术、同位镀铋膜技术^[8-10]等引入实验。近3年的教学实践表明，改进后的实验方法更简便、快速、可靠，不仅能满足实验教学的要求，提高学生的学习兴趣 and 教学效果，而且可在食品微量元素的分析中广泛推广。学生认为这个实验很有意思，能了解到许多日常食品的品质，普遍反应实验仪器简单、分析成本低，却具有灵敏度高、结果准确、易于推广的优点。表1比较了扫描伏安法改进过程中不同工作电极的实验教学效果。

表1 扫描伏安法采用不同工作电极的比较

电极	常见问题	电极准备时间	实验后电极处理	操作难度	每学期用量
滴汞电极	毛细管经常堵塞，汞滴流速和同步敲击难控制	长，无法掌握	汞瓶降下来	难	超过1000 g
悬汞电极	汞滴不通畅或挂不住，汞滴大小不稳定	长，无法掌握	干放	难	超过500 g
汞膜电极	金基电极打磨不好，蘸涂汞膜不理想	长，无法掌握	去除汞膜，重新把电极打磨光亮	难	不超过50 g
铋膜电极	恒电压沉积方法制备，简单稳定	沉积时间240 s	电极处于+0.3 V电位下保持30 s	容易	0

近年来，在线性扫描伏安法实验中，先后采用了滴汞、悬汞、汞膜、铋膜电极，这段逐步改进实验项目的历程充分说明实验教学必须遵循绿色化学理念，紧跟科学技术的发展，及时地将新方

法、新技术引进到实验项目中,使实验教学保持活力和生命力。

伏安法实验教学的改进历程表明,将实验研究成果应用于实际教学不仅能使学生直接受益,而且在这一过程中教师也能得到进步和提高。我院电分析化学实验经过一系列的改进后,这部分实验教学得到了逐步的加强和完善,促进了学生实验操作能力的培养和独立思考能力的提升;学生做实验不再盲目跟从,开始考虑电化学实验与实际社会生活应用的关联,对电分析化学及其实验的学习兴趣也得到显著提高。我们深知,教学是一个不断发展的过程,今后将继续推进实验教学改革,如:在氟离子选择电极实验中增加对市面几种常用牙膏的含氟量测定;在重金属测定中尽可能用微型电解池,减少重金属用量,减少污染等。只有不断探索和实践,电分析化学实验教学才能保持强大的持久活力,为化学创新人才培养做出应有贡献。

参 考 文 献

- [1] 陈六平,邹世春.现代化学实验与技术.北京:科学出版社,2007.
- [2] 陈培榕,李景虹,邓 勃.现代仪器分析实验与技术.北京:清华大学出版社,2006.
- [3] 姚玉堂.赤峰学院学报, **2005**, *21* (5), 26.
- [4] 谢天尧,赖 璐,朱 芳.大学化学, **2009**, *24* (3), 53.
- [5] 戴 宗,肖小华,胡玉玲,凌连生,谢天尧,朱 芳,邹小勇,李攻科,陈六平.大学化学, **2011**, *26* (2), 19.
- [6] 李冬月,郑建波,王建国.分析化学, **2012**, *40* (2), 321.
- [7] 戴 宗,李占潮,肖小华.分析测试学报, **2010**, *29* (增刊), 41.
- [8] 赖 璐,朱 芳,谢天尧.大学化学, **2011**, *26* (2), 54.
- [9] Wang, J.; Lu, J. M.; Hocesvar, S. B.; Farias, P. A. M. *Anal. Chem.* **2000**, *72* (14), 3218.
- [10] 李建平,彭图治,张雪君.分析化学, **2002**, *30* (9), 1092.