

知识体系构建的本科教学实践

郭祥群*

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 结合厦门大学本科分析化学基础课程的教学实践, 对如何在本科基础课程教学中融入知识处理和学科知识体系一体化构建进行了初浅的探讨。提出了一种基于识别诱导信号激励与信号传感的化学测量一体化知识体系, 并结合多元化创新思维教学案例对其教学意义进行了探讨。

关键词: 分析化学; 本科教学; 知识体系; 教学案例

中图分类号: G64; O6

Undergraduate Teaching Practice on Constructing Knowledge System Framework

GUO Xiang-Qun*

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University,
Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Herein the knowledge integration in undergraduate teaching is discussed. The exploratory practice of knowledge system construction in undergraduate teaching of analytical chemistry at Department of Chemistry, Xiamen University and an integrated knowledge system framework based on target-recognition signal inducing and signal sensing are introduced. Teaching cases designed to provide experience of multiple creative thinking are presented and the teaching significance is also discussed.

Key Words: Analytical chemistry; Undergraduate teaching; Knowledge system framework; Teaching cases

许多学生尽管在大学毕业时完成了学位授予所需的课程, 但仍不具备一体化的知识体系, 或者说对不同类别的信息之间是如何联系的缺乏认知。这是20世纪末美国卡耐基教育促进会研究型大学本科教育博耶委员会在分析当时美国研究型大学本科教学存在的问题时指出现象^[1]。这种现象在国内的本科毕业生中也并不鲜见。这里涉及的问题实则是如何将模块化的知识进行有效的处理, 理解其内在联系, 构建具有个性化特征的知识体系, 进而内化为个人的知识特质。美国教育与认知心理学家布鲁纳以实验证明, 相较于单纯的知识积累, 知识的组织可显著提升信息提取的有效性。布鲁纳的教育过程理论指出, 知道事实之间的联系远比知道事实本身重要, 认知过程中的归类或概念化, 以及在此基础上的系统构建具有信息超越的功能^[2]。笔者在长期的基础教学实践中, 也深刻地认识到模块化知识的系统化构建对知识的运用、发展与创新具有重要意义。本文拟就近年来厦门大学本科分析化学课程的教学实践, 结合教学案例, 对如何在课程教学中融入学科知识体系构建的理念进行探讨。

*通讯作者, Email: xqguo@xmu.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1310024)

1 从学科层面上认识分析化学

分析化学是一门关于化学测量的科学。谓其为科学,是指在众多的分析方法与技术中有其一元性的知识。举例说,分析化学以检测技术类分,有容量分析、重量分析、电分析、光分析、质谱分析等等,但这些方法都统一于化学测量的基本理论,而这种基本理论又具有普适性和发展性。在现行分析化学课程教学中,通常是以分析方法为线索依次介绍的,故常有人将分析化学定位为方法学。随着课程的进行,学生逐步积累了各种现行分析方法的知识。但由于现代科技的迅猛发展,今日的学生在未来的行业实践或科学研究中,面对的或将是新的分析仪器,也或者是商品化测量仪器无法解决的新的化学测量挑战,仅有现行分析方法知识的积累是不够的,需要的是坚实宽厚的学科知识系统与学科思想。

分析化学所面对的核心科学问题是化学测量,涉及的基本要素为靶标的识别与基于识别的信号激励与传感,实现化学测量信息流的传感与保真是其所追求的基本技术目标与质量目标。当问及“你心目中的分析化学以及你期望从分析化学课程获得什么”这个问题时,大多数刚接触分析化学课程的学生认为分析化学是进行定性定量测定为其他学科提供数据的,通过分析化学课程的学习可以掌握各种常用的分析方法。如何引导学生对分析化学学科有一个更深层次的认识,而不至于迷失于各种具体的分析方法中,在近年来的教学实践探索中,我们引入了学科知识体系一体化构建的教学思想。

每一种分析方法的建立都是基于对待测物特定属性的识别以及基于对该识别所产生的信号的检测^[3]。分析化学的基本学科知识体系可以如下的简图(图1)表示。

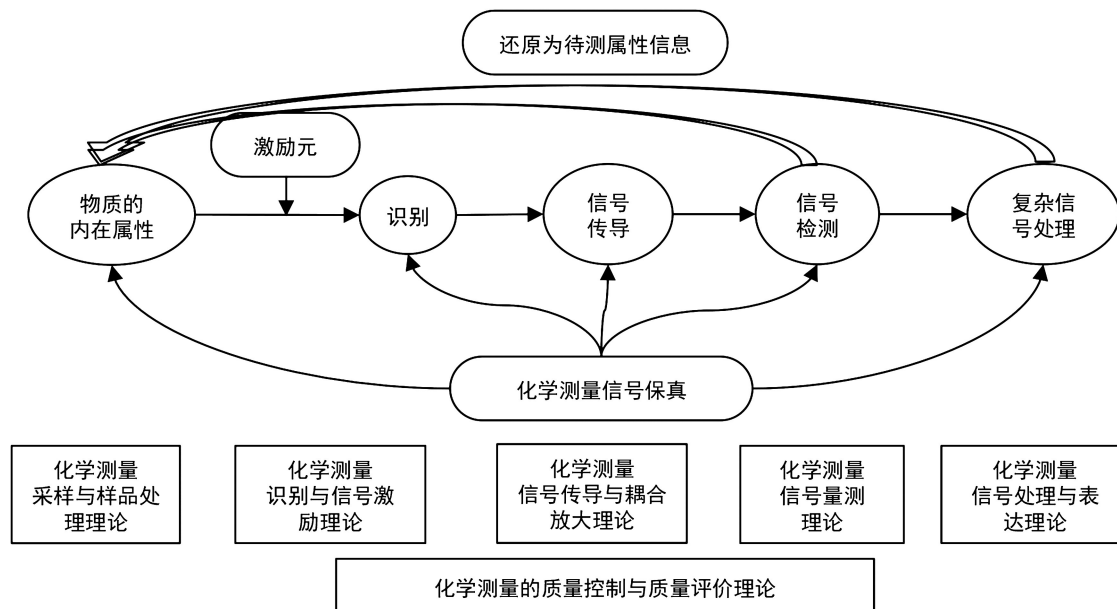


图1 分析化学学科知识体系结构简图

在目前的本科教学实践中,教学内容的重点是化学测量中各种分析方法的信号量测理论及其技术。在最新的2013-2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会制定的《化学类专业化学理论教学建议内容》^[4]中,这部分内容仍是本科分析化学课程教学的主要内容。“化学测量误差与质量保证”“样品采集与制备”也在教学建议内容之中。相对于以前的教学建议内容,新的教学建议内容对“化学信息的获取、处理和表达”有了进一步的充实,包含了数据处理、仿真模拟、数据库与常用化学软件的教学内容。化学信息获取,主要是指通过建立化学测量的新型数学模型以从可测化学信号

中提取待测体系的信息,快速发展的化学计量学为其核心理论。湖南大学的俞汝勤院士多年来一直在呼吁将化学计量学的内容纳入本科分析化学课程教学。目前这部分内容还主要是在研究生课程中。这部分内容的充实,既反映了分析化学自身的学科发展,也反映了行业实践的需求。从分析化学学科知识体系的系统性与严谨性看,在现行的教学实践以及新的教学建议内容中,仍尚缺关于化学测量基于识别的信号激励理论与化学测量信号传导理论系统。而从分析化学的学科发展看,相关研究已积累了丰富的成果。在基因工程发光菌与细胞生物传感器研究领域做出杰出贡献的 *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 期刊的前主编、美国 Miami 大学 Miller 医学院的 Sylvia Daunert 教授,曾回忆她第一次向美国 *Analytical Chemistry* 期刊投稿的经历^[5]。当时的两位评阅人中,一人认为其内容不属于分析化学,幸运的是主编认为 Daunert 教授的研究将是分析化学未来的方向。后来分析化学的发展也证明了,包括重组 DNA、核酸适配体、功能化纳米粒子、功能化超分子等各种分子探针在内的基于识别模式创新的新型识别元件发展迅猛,相关商品化器件已广泛应用于环境检测、疾病诊断、生命科学等领域中的化学测量。单分子原位实时可视化传感器领域的研究,也推进了学界对信号激励与信号传感相关理论认知的深入与系统化提升。将学科研究成果通过归类或概念化,通过“知识编码”等系统处理^[2],使其转化为教学理论体系,并转化为人才培养效应,是值得我们思考并为之努力的。

根据识别与信号激励相关研究成果积累,可将其理论归类为分子探针/识别子(元),识别/信号激励的作用机制,识别/信号激励的选择性与灵敏度,识别/信号激励的单元/多元性,识别/信号激励的差异/类通性,识别/信号激励的扰动性,识别/信号激励的稳健性,识别/信号激励的真伪性,识别/信号激励的耦合(级联),等等。同样,关于化学测量信号传导/转导以及信号的耦合放大(级联放大)相关理论,学界的研究也有很好的积累。这部分内容可归类为信号传导/转导的作用机制,信号转导的耦合机制(级联机制),转导信号的耦合放大(级联放大),信号传导通道的构建,信号转导的保真,等等。有关内容的教学实践,个别学校也有开设专门课程或在研究生课程中开设专论的,但如何在本科基础课程中引入相关内容的简介,以使从一开始就对分析化学的学科知识体系有一个整体的而不是囿于“四大平衡与四大滴定”的片面的认识,仍是一个值得探索的课题。这里分享的教学案例或许可引起同行的兴趣,以期碰撞出新的有关分析化学学科知识一体化构建的智慧。

2 教学案例探讨

2.1 酸碱滴定中蕴含的化学测量系统知识

酸碱滴定是分析化学基础课的一个基本知识点。一般的分析化学教材或本科教学实践中都会探讨用强碱滴定弱酸的案例,这也是学生有实践认识的化学测量。就是在这样一个基础且经典的化学测量案例中,却蕴含着分析化学测量的系统思想。以下用以酚酞为指示剂,以 NaOH 滴定 HAc 溶液为例进行探讨(图2)。

2.1.1 NaOH 滴定 HAc 溶液化学测量体系的信号激励与传感

在这个化学测量体系里, HAc 为待测物,具有酸的属性。 OH^- 为碱性物质,对 HAc 具有识别作用, OH^- 识别 HAc 形成 H_2O 和 Ac^- 。图2中的①是一个酸碱识别的过程。如果仅仅是发生了识别反应,还不具备化学测量的充要条件。还须关注 OH^- 识别 HAc 形成 H_2O 与 Ac^- 的过程是否形成了信号的激励。就化学测量而言,识别是否形成了信号的激励也决定于信号检测器及其灵敏度。因本例的目的是测量酸的浓度,可关注体系反应前后的 $[\text{H}^+]$ 变化②,即酸碱识别诱导了 $\text{pH}(T)$ 瞬态信号或 $\text{pH}-T\%$ 过程信号的形成。就以目视观测终点的容量分析而言,虽然初级识别①导致了初级信号②的形成,但 OH^- 与 HAc 的酸碱反应并未形成可视的检测信号,而是加入指示剂酚酞(PP)以实现信号的耦合传导③。酚酞变色共轭酸碱型体相关的 $\text{p}K_{\text{a},\text{PP}}$ 与 NaOH 滴定 HAc 的化学计量点 pH_{sp} 之差在一般常量分析容许误差范围内。当体系的初始信号达到 pH_{sp} 时,酚酞共轭酸型体 $\text{PP}(\text{A})$ 与 OH^- 反应转化为其共轭碱型体 $\text{PP}(\text{B})$ 。

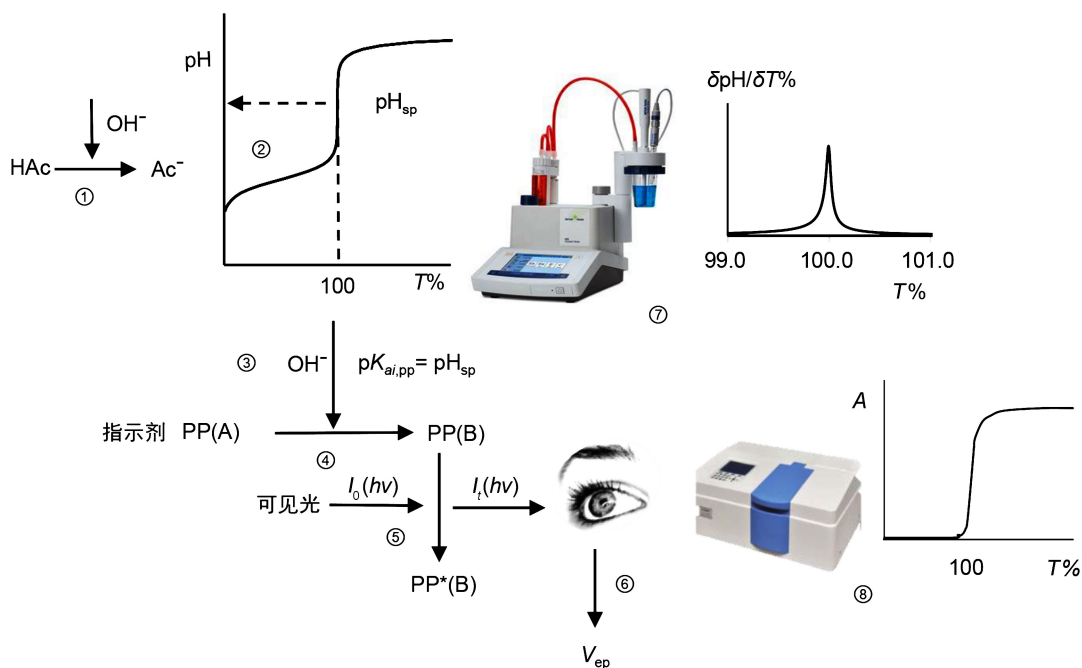


图2 以酚酞为指示剂，以NaOH滴定HAc溶液的信息流传感知识结构简图

PP(A): 酚酞(共轭酸型); PP(B): 酚酞(共轭碱型); PP*(B): 酚酞共轭碱型激发态;

pH_{sp}: NaOH与HAc酸碱反应化学计量点pH; $I_0(h\nu)$: 入射光; $I_t(h\nu)$: 透过光

这个过程可视为酚酞的 $pK_{ai,PP}$ 识别了 pH_{sp} ，导致其从共轭酸型体转化为共轭碱型体④。过程④将初级信号通过二级识别以酚酞的结构变化作了进一步的传导，即信号的耦合传导(亦可称为级联传导)。若只至此，仍未形成可视的检测信号，但二级识别导致的酚酞结构变化却提供了实现可视检测的机会。PP(B)基态与其激发态PP*(B)的电子结构使其具有吸收可见光的性质，表现为颜色突变⑤。这一颜色突变为检测器(操作者的眼睛)提供了可视信号⑥。至此完成了由初级识别激励产生初级信号并通过两次次级识别耦合，传导出可视检测信号，获得测量结果。

2.1.2 NaOH滴定HAc溶液化学测量体系的信号保真

从上面的信息流结构分析可知，从信号的激励到信号的检测经历了一系列的信号的耦合传导，每一环节的误差都将影响化学测量的结果。这些误差是源于信号激励与信号传导体自身，当属内在误差。在此例体系中，选择酚酞而非甲基橙(MO)作指示剂，是因初级信号 pH_{sp} 等于酚酞变色共轭酸碱型体转化的 $pH_{ai,PP}$ ，或者说酚酞变色共轭酸碱型体相关的 $pH_{ai,PP}$ 可识别 pH_{sp} ，形成误差允许的信号的耦合传导。甲基橙变色共轭酸碱型体相关的 $pH_{ai,MO}$ 则不能有效识别。同样，操作者若有色差(检测波长偏差)，对PP(B)特征吸收后的透过光不能正确判断，也将引入滴定终点误差。因此，应有有效的化学测量信号质量控制。值得说明的是，容量分析实际的滴定终点 pH_{ep} 与 pH_{sp} 往往存在差异，即终点误差，包含 pH_{ai} 与 pH_{sp} 之差和操作者对颜色判断之差。

2.2 探讨化学测量体系信号激励与传感的教学意义

在化学学科低年级的分析化学基础课程中探讨这样的教学案例，其初衷是引导学生从具体的分析方法中走出来，站在一个更高的层面上理解分析化学的学科思想。对这样一个最基本的容量分析方法的信息流传感的分析，可以揭示蕴含在其中的体现分析化学学科特征的学科思想。因本文重点讨论本科基础课程教学，在此不作系统阐述而只对相关内容作择要讨论。

2.2.1 化学测量中识别与信号耦合/转导在化学测量中的普遍意义与创新思维体验

次级识别耦合信号传导在化学测量体系中普遍存在, 且为优化化学测量的选择性、灵敏度与准确性, 为测量仪器的小型化、便携性乃至化学测量的实时性提供了发展的机遇。例如在本例中, 伴随着酸碱识别反应, 体系的电学性质也发生了变化, 由原来的电中性转化成了荷电性的 Ac^- , 或者是滴定剂加入引起的测量体系的 $[\text{H}^+]$ 变化。在滴定过程中若以相应的离子选择性电极进行电位滴定, 并结合数据处理, 可方便地测得滴定曲线。滴定曲线的拐点对应化学计量点, 也可以用滴定曲线的一阶导数的极大值对应的滴定剂的量确定化学计量点(图2-⑦)。这个过程实质是次级识别耦合传导出体系电位变化可测信号。就电化学检测而言, OH^- 作为碱, 具有识别酸(H^+)的功能, 同时因其具有荷电性而直接传导出可检测信号。对复杂体系的滴定, 电位滴定可望提高选择性灵敏度。 pH 相关的电位测量已发展为通用商品化 pH 计, 使酸碱滴定可采用小型化、便携式的检测器实施。同样是在本例中, 若将检测器由人眼改为紫外-可见分光光谱仪, 如图2-⑧所示以 PP(B) 最大吸收波长测量滴定曲线示意图, 其检测的分辨率与灵敏度有望得到改善。大量的学科研究成果也表明, 通过巧妙地构建信号传导通道, 不仅可以实现信号的放大, 也可实现信号检测的便捷。文献[7]便展示了这样的一个典型案例。这向学生揭示了化学测量体系的开放性与发展性。从初级识别子(信号激励元)的选择, 到次级信号耦合与转导, 再到信号的测量及至测量数据的处理与信息的提取, 皆存在发展的机遇与空间, 可藉此引导学生进行化学测量体系构建的创新思维体验。学生可以根据已积累的无机的、有机的、生化的知识, 构建新的识别模式; 也可以根据已积累的化学的、物理的、电子学的知识, 构建新的信号传导模式; 也可以根据已积累的数学的、计算机的知识, 发展新的复杂信号处理的方法。此外, 也可引导学生在阅读科研论文时对分析化学的最新研究成果中所蕴含的信号激励/传导机制进行分析, 从中发现分析化学前沿研究的动态与发展趋势。这是一个引导学生将已学过的知识进行整合提升的创新思维体验, 学生可从任何一个核心知识点发散出去, 构建属于自己的知识网络, 也可期望从中发现探索未知的空间。

2.2.2 分析化学学科基础理论知识的系统性与特征性及其教学意义

从上述教学案例的分析中, 我们可以看到化学测量的信息流传感系统中体现了分析化学学科基础理论的系统性与特征性。其系统性体现在任何一种分析方法均包含基于识别的信号激励、信号传导、信号检测、信号处理与表达等基本内容。根据其识别/信号激励、信号传导、信号检测、信号处理与表达的特征, 不同的分析方法之间, 又存在着类同性。谓其类同, 实则为同一理论基础。随着后续各类仪器分析方法的学习, 结合课外文献的研读, 学生不难发现, 同样是基于酸碱识别激励的信号, 不仅可以用电位滴定法、紫外-可见吸收光谱法检测, 还可以用荧光、核磁以及其他现代仪器分析方法检测。此例的同一性即是初始信号同源于酸碱识别的激励。所谓特征性, 实指其具有不可替代性。仍以上述酸碱滴定为例。此例的初始信号的激励源于信号激励元/识别子 OH^- 与 HAc 的酸碱识别反应。这是一个学生熟悉的无机化学反应。但就信号的激励与传感而言, 它已不是纯粹的无机化学反应了, 它须满足信号耦合传导的条件, 同时也须满足化学测量所期望的测量结果置信区间的质量要求。 OH^- 也不仅仅是一个纯粹的无机离子了, 它须具有靶标识别与信号激励的功能, 且须满足化学测量对识别的选择性与信号检测的灵敏度要求。化学测量中的靶标识别大量运用的诸如有机小分子、功能化无机纳米粒子、转基因 DNA、核酸适配体等分子探针均同此理。藉此, 不仅可引导学生关注分析化学学科知识的系统性, 关注不同分析方法之间的内在联系和特征属性, 同时也可引导学生正确理解分析化学与其他学科之间的内在联系与学科思想的本质异同。

2.3 信号耦合传导及其质量控制理论在化学测量数据处理中的意义

还是以国内教材中大家熟悉的例子进行讨论^[7,8]。

在强碱性溶液中, KMnO_4 与某些有机物反应被还原为 MnO_4^{2-} , 利用此反应, 可用高锰酸钾氧化

还原滴定法测定某些有机化合物，例如用高锰酸钾法测量甲酸的含量。此测定涉及一系列化学反应。待测物HCOOH具有还原性，氧化剂 MnO_4^- (识别子)对其具有识别功能并作为信号激励元激励形成初级信号，初级信号借助酸性介质中生成的 I_2 耦合传导出并被 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 滴定而检测。对其数据处理可分绝对测量与相对空白测量两种情况。在以下的讨论中，定义物质的量的基本单元均为分子，且讨论随机误差。

2.3.1 绝对测量

绝对测量时，可将信息流传感分为信号激励形成初级信号、信号传导与信号检测三部分(图3)。可择取还原HCOOH所消耗的 KMnO_4 的物质的量为初级信号 s_p ，即：

$$s_p = n_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{KMnO}_4, \text{T}} - n_{\text{KMnO}_4, \text{r}}$$

其中下标p和d分别代表初级与检测，T与r分别代表加入的 KMnO_4 总量与初级反应后的余量。将信号传导部分视为灰箱。谓其灰箱，指知其信号传导的作用机制只涉及电子转移的氧化还原反应，信息流实为电子流， MnO_4^- 最终失去5个电子被还原为 Mn^{2+} ，而忽略其具体的作用机制。检测信号 s_d 指滴定所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量，即：

$$s_d = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

因检测的信号由初级信号转导而来，数据的处理可只关注检测信号与初始信号的化学计量关系，即：

$$s_p = n_{\text{KMnO}_4, \text{T}} - \frac{1}{5}s_d = (cV)_{\text{KMnO}_4, \text{T}} - \frac{1}{5}(cV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

根据信号激励的作用机制，HCOOH氧化获得两个电子，据此可导出初级信号表征的待测物HCOOH的物质的量，即：

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{5}{2}s_p = \frac{5}{2}((cV)_{\text{KMnO}_4, \text{T}} - \frac{1}{5}(cV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})$$

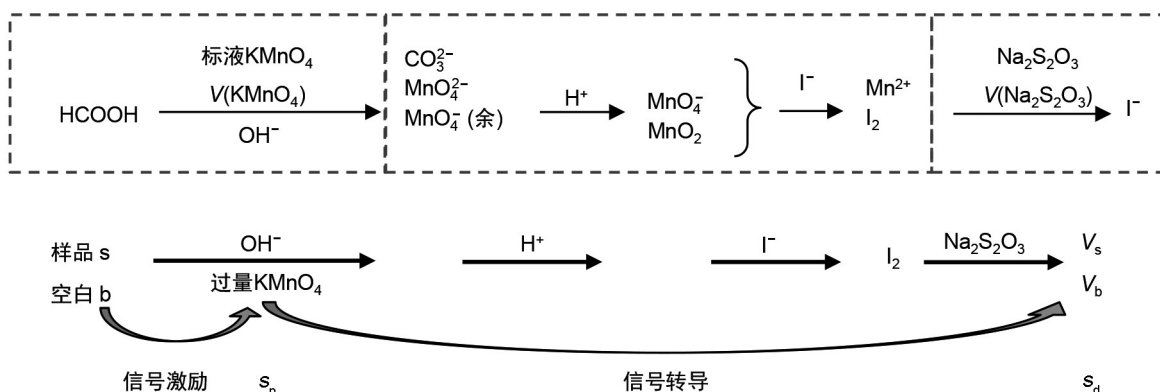


图3 高锰酸钾法测量HCOOH含量信号传感示意图

2.3.2 相对空白测量

在行业实践中，既为了控制测量过程操作中的引入误差，也为了控制信号激励与传感过程体系固有的内在误差，常以控制样或空白的平行测量进行质控。因样品(s)与空白(b)具有相同的引入误差与固有误差，待测物的物质的量的信息便体现于样品检测信号 $s_{d,s}$ 与空白检测信号 $s_{d,b}$ 之差。因本例的信号激励与传感过程均只涉及电子的转移，可根据电子转移数列出HCOOH的物质的量与检测信号的化学计量关系，即：

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{1}{2}s_d = \frac{1}{2}(s_{d,b} - s_{d,s}) = \frac{1}{2}(c(V_b - V_s))_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

在这里同样是对信号的传导进行了灰箱处理。对任意一种可在碱性介质中被 KMnO_4 氧化为 CO_3^{2-} 的有

机化合物X, 当以此法进行测量时, 若其电子转移数为 m , 则有:

$$n_X = \frac{1}{m} S_d = \frac{1}{m} (S_{d,b} - S_{d,s}) = \frac{1}{m} (c(V_b - V_s))_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

这一案例讨论的是将滴定体系根据信号激励/传感的机制作系统处理, 提供的是一种思想方法。

3 结 语

本文以本科分析化学基础课程中的两则案例, 结合信号激励/传感的信息流概念, 对如何在本科基础课程教学中融入分析化学学科知识体系一体化构建的思想进行了初浅的探讨。案例的探讨旨在提供一种知识系统化处理的思路, 以期能引导学生在知识处理的体验中洞悉学科知识点之间的内在联系, 发现学科的基本思想, 并将其内化为个人的专业特质。

参 考 文 献

- [1] The Boyer Commission on Educating Undergraduates in the Research University. REINVENTING UNDERGRADUATE EDUCATION: A Blueprint for America's Research Universities. [2015-09-25]. <http://www.sunysb.edu/boyerreport>.
- [2] 杰罗姆·布鲁纳. [2017-03-27]. 引自百度百科.
- [3] 郭祥群. 大学化学, **2008**, 23 (5), 7.
- [4] 2013-2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会. 大学化学, **2016**, 31 (11), 11.
- [5] Skooge, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *A Conversation with Sylvia Daunert, in Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th ed.; Brooks/cole Thomson: USA, 2004.
- [6] Zhu, Z.; Guan, Z.; Liu, D.; Jia, S.; Li, J.; Lei, Z.; Lin, S.; Ji, T.; Tian, Z.; Yang, C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2015**, 54, 10448.
- [7] 武汉大学. 分析化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [8] 李克安. 分析化学教程. 北京: 北京大学出版社, 2005.