

有机化学萃取与洗涤实验基本操作规范建议

刘占祥^{1,*}, 袁呈山², 韩杰³, 蔡双莲⁴, 张奇涵⁵, 吴琳⁶, 郑媛⁷, 孙兴文⁸,
刘庆文⁹, 熊英¹⁰, 余广鳌¹¹, 杜欣¹², 李厚金^{13,*}, 张剑荣⁶, 张树永¹⁴

¹ 浙江大学化学系, 化学国家级实验教学示范中心(浙江大学), 杭州 310058

² 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

³ 南开大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(南开大学), 天津 300071

⁴ 湖南大学化学化工学院, 长沙 410082

⁵ 北京大学化学与分子工程学院, 化学国家级实验教学示范中心(北京大学), 北京 100871

⁶ 南京大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(南京大学), 南京 210023

⁷ 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

⁸ 复旦大学化学系, 化学国家级实验教学示范中心(复旦大学), 上海 200433

⁹ 吉林大学化学学院, 长春 130012

¹⁰ 武汉大学化学与分子科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(武汉大学), 武汉 430072

¹¹ 华中师范大学化学学院, 武汉 430079

¹² 大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024

¹³ 中山大学化学学院, 广州 510006

¹⁴ 山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 萃取、洗涤及干燥实验是有机化学实验的基本内容。熟练掌握并运用萃取和洗涤操作分离和纯化有机化合物是高校化学类专业学生必须掌握的基本实验技能。由于缺乏统一明确的操作规范, 在实际的教学与实验过程中, 可能造成实验结果的偏差、试剂的浪费, 甚至可能引发安全事故。本文针对有机化学中的萃取、洗涤及后续干燥实验提出了基本操作与规范建议, 希望能为国内同行开展实验教学以及科研实践提供参考。

关键词: 有机化学实验; 萃取; 洗涤; 干燥; 操作规范

中图分类号: G64; O6

Recommendations for Basic Operations and Standards for Organic Chemical Extraction and Washing Experiments

Zhanxiang Liu^{1,*}, Chengshan Yuan², Jie Han³, Shuanglian Cai⁴, Qihan Zhang⁵, Lin Wu⁶,
Yuan Zheng⁷, Xingwen Sun⁸, Qingwen Liu⁹, Ying Xiong¹⁰, Guangao Yu¹¹, Xin Du¹², Houjin Li^{13,*},
Jianrong Zhang⁶, Shuyong Zhang¹⁴

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry (Zhejiang University), Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China.

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

³ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nankai University), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

收稿: 2024-10-10; 录用: 2024-10-22; 网络发表: 2024-12-18

*通讯作者, Emails: liuzhanx@zju.edu.cn (刘占祥); ceslhj@mail.sysu.edu.cn (李厚金)

基金资助: 浙江省高等教育“十四五”教学改革项目(jg20220012); 浙江省高等学校课程思政示范课程; 浙江大学大学本科教学创新实践项目; “教育部化学实验教学教学改革研究虚拟教研室”项目

- ⁴ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China.
- ⁵ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Peking University), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.
- ⁶ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nanjing University), School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.
- ⁷ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.
- ⁸ National Demonstration Center for Experimental Chemistry (Fudan University), Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China.
- ⁹ College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.
- ¹⁰ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Wuhan University), College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.
- ¹¹ College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China.
- ¹² School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, China.
- ¹³ School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China.
- ¹⁴ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: Extraction, washing, and drying are fundamental components of organic chemistry laboratory. Proficiently mastering and applying extraction and washing techniques to separate and purify organic compounds is an essential experimental skill that chemistry undergraduates must acquire. Due to the lack of unified and clear operating standards, actual teaching and experimental processes may lead to deviations in results, reagent waste, and even safety incidents. This article provides basic operational guidelines and standard recommendations for extraction, washing, and subsequent drying experiments in organic chemistry, aiming to serve as a reference for domestic colleagues engaged in laboratory teaching and scientific research.

Key Words: Organic chemistry experiment; Extraction; Washing; Drying; Operational standard

萃取是有机化学实验中用来分离和提纯化合物的手段之一，通过萃取，能从固体或液体混合物中提取出所需要的化合物^[1-6]。萃取操作也广泛应用于化学、制药、材料和食品等工业领域。萃取与洗涤实验的正确操作对于获得准确的实验结果、保障实验安全以及提高实验效率有着决定性的影响。然而，在实际的教学与实验过程中，由于缺乏统一明确的操作规范，各高校乃至在不同的实验环境中，学生和实验人员进行萃取与洗涤实验时往往存在操作不规范的情况。这可能导致实验结果的偏差、资源的浪费，甚至可能引发安全事故。鉴于此，“化学101计划”《基础化学实验》教材编写组、教育部化学实验教学改革创新虚拟教研室有机化学实验操作规范建设小组经过充分调研，广泛征求意见，讨论形成了本基本操作规范建议，旨在为有机化学实验者提供详细、准确且实用的操作指南，以确保实验顺利进行，提高实验的可靠性和可重复性，希望能为同行提供参考。

1 萃取与洗涤

1.1 基本原理与应用

萃取是利用物质在两种互不相溶(或微溶)溶剂中溶解度或分配比的不同来达到分离、提取或纯化目的的一种操作。从广义上讲，将物质从被溶解或悬浮的相中转移到另一个相中的过程均可称为萃取。利用萃取方法可以从固体或液体混合物中提取出所需物质，也可以用来洗去混合物中的少量杂质，通常称前者为“抽提”“提取”或“萃取”，后者为“洗涤”。萃取的方法很多，主要分为液液萃取及固液萃取两大类。

分配定律是萃取方法的主要理论依据。物质在不同的溶剂中有不同的溶解度。同时，在两种互不相溶的溶剂中，加入某种可溶性的物质时，它能分别溶解于两种溶剂中，实验证明，在一定温度下，且该化合物与这两种溶剂不发生分解、电解、缔合或溶剂化等作用时，此化合物在两液层中的

浓度之比是一个定值, 用公式表示。

$$c_A/c_B = D$$

c_A , c_B 分别表示该化合物在两种互不相溶的溶剂中的物质的量浓度。 D 是一个常数, 称为“分配系数”。

当原溶液(体积 V_B)中被提取物质的总质量为 W_0 , 溶质的摩尔质量为 M , 经体积为 V_A 的萃取溶剂萃取一次后残留在原溶液中的物质的质量为 W_1 时, $c_A = (W_0 - W_1)/MV_A$, $c_B = W_1/MV_B$ 。

$$D = \frac{C_A}{C_B} = \frac{(W_0 - W_1)/V_A}{W_1/V_B}$$

即:

$$W_1 = W_0 \frac{V_B}{DV_A + V_B}$$

经过一次萃取后的萃取效率 E 为:

$$E = \frac{\text{被萃取物在溶剂A中的总量}}{\text{被萃取物的总量}} \times 100\% = \frac{D}{D + V_B/V_A} \times 100\%$$

同理, 如果再用相同体积的新鲜有机溶剂对原溶液中的剩余物质进行萃取, 则得到:

$$W_2 = W_1 \frac{V_B}{DV_A + V_B} \dots\dots W_n = W_0 \left(\frac{V_B}{DV_A + V_B} \right)^n$$

按此公式可知, 如果用100 mL苯萃取100 mL含正丁酸的水溶液($D = 3$), 萃取一次的萃取率 $E = 75\%$, 若把100 mL苯分成等量的三份, 则萃取后的效率为87.5%, 这就是萃取和洗涤时推荐少量多次的原因。但若分成更多次萃取(如 $n > 5$), 则被萃取物的量增加并不多, 而溶剂的消耗量则会增加较多, 回收溶剂也会既费能源又费时间, 导致萃取效率的提高几乎被繁琐操作的增加抵消, 因此一般以萃取3次为宜。

在萃取时, 若在水溶液中先加入一定量的电解质(如氯化钠), 利用所谓“盐析效应”, 可以降低有机物在水溶液中的溶解度, 常可以提高萃取效果。基于同样的道理, 在洗涤有机相时采用饱和食盐水, 也可以减少有机物在水相中的损失, 但需考虑盐溶液的后处理。

化学萃取: 利用萃取剂与被萃取物质发生化学反应而实现的萃取过程。经常用于从化合物中移除少量杂质或分离混合物, 操作方法与上面所述相同。例如, 采用碱性的萃取剂可以从有机相中除去有机酸, 或者从溶于有机溶剂的有机化合物中除去酸性物质(形成盐后溶于水中)。稀酸可以从混合物中萃取出有机碱性物质或用于除去碱性杂质。浓硫酸可以从饱和烃中除去不饱和烃, 从卤代烷中除去醇和醚。

对于碱性物质, 先将分离物溶于合适溶剂中(任何低沸点、与水不相溶的溶剂如乙醚、石油醚、二氯甲烷等均可使用), 在烧瓶中先用冷水或冰水浴降温调酸(加 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 或 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$), 然后在分液漏斗中分液操作(避免酸碱反应剧烈放热, 造成低沸点溶剂沸腾, 危险性太大), 分出水相, 再用少量新鲜的溶剂洗涤一次水相以除去少量脂溶性杂质。将水相在冰浴中冷却, 搅拌中慢慢滴加 NaOH 溶液($5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)直至析出碱性物质(油状物或固体)。然后用有机溶剂萃取这些油状物或固体, 经干燥, 蒸除溶剂, 便可得到提纯的碱性有机化合物。

酸性物质的提纯可用稀碱作萃取剂, 操作方法同上。因光学活性物质在酸、碱性条件下容易消旋化, 一般不宜使用化学萃取法分离。

1.2 试剂和仪器

主要玻璃仪器: 分液漏斗, 锥形瓶。辅助器材: 铁架台, 铁圈。萃取分液装置见图1。

1.3 液液萃取

1.3.1 仪器的选择和使用说明

分液漏斗: 根据待萃取或洗涤样品的体积选择不同的规格。一般分液漏斗的容积要比被萃取溶液的体积大一倍以上, 加入萃取剂以后, 总体积不应超过漏斗总容量的四分之三。



图1 萃取分液装置

1.3.2 萃取溶剂的选择

最常用的萃取溶剂是乙醚、异丙醚、戊烷、己烷、甲苯、二氯甲烷、石油醚和乙酸乙酯等。选择溶剂时，除了要求它对被提取物有较大的溶解度、沸点不宜太高、与被提取液的互溶度小以外，还要求其对杂质的溶解度要尽量小，且价格便宜、性质稳定、毒性小、有适宜的密度(溶剂与被提取液的密度不宜太接近，否则不易分层)等特性。如果选择不当，回收溶剂不易，还可能在回收溶剂时破坏产品。一般来说提取难溶于水的物质，宜选用非极性的溶剂如石油醚、甲苯、环己烷等；对较易溶于水的物质宜用乙醚或氯仿等；而对易溶于水的物质可选用乙酸乙酯等。

1.3.3 液液萃取操作步骤

从液相中萃取化合物，特别是从水溶液中萃取化合物是最常见的。萃取在分液漏斗中进行，常见的分液漏斗有梨形和球形的，其中以梨形效果更佳。

具体操作步骤如下：

1) 使用前需先检漏。包括旋塞和上口塞子的检漏。首先关闭旋塞，倒入少量水或溶剂，在上口塞打开的状态下，观察旋塞下端及侧面是否漏液，然后将旋塞旋转 180° ，再检查是否漏液；然后打开旋塞，检查能否正常分液。玻璃旋塞若漏液或转动不灵活，须涂真空脂或凡士林。而后盖上上口塞子，漏斗下口向上倒置，打开旋塞，观察上口塞是否漏液；而后将上口塞旋转 180° ，再检查是否漏液。由于聚四氟乙烯活塞密封性更好，一般只需调节或旋紧活塞另一端的固定螺母即可。

2) 关闭旋塞，把被萃取溶液(也可能是悬浮液)加入分液漏斗，再加入萃取剂(没有确切说明时，萃取剂体积一般为溶液的 $1/3$)，总体积不超过漏斗总容量的 $3/4$ 。

3) 塞上上口塞，把分液漏斗倾斜，漏斗的上口略朝下，右手顶住分液漏斗的上口塞，左手握住旋塞，以图2所示方法振摇。

4) 缓慢摇几次后，须将漏斗倾斜(旋塞端向上，出口朝向无人处)，慢慢打开旋塞，以解除超压，俗称“放气”。在振摇过程中应注意不断放气，以免萃取或洗涤时内部压力过大，造成漏斗的塞子被顶开导致液体喷出，严重时还可能导致分液漏斗爆炸，造成伤人事故。放气操作在萃取易气化样品时尤为重要。

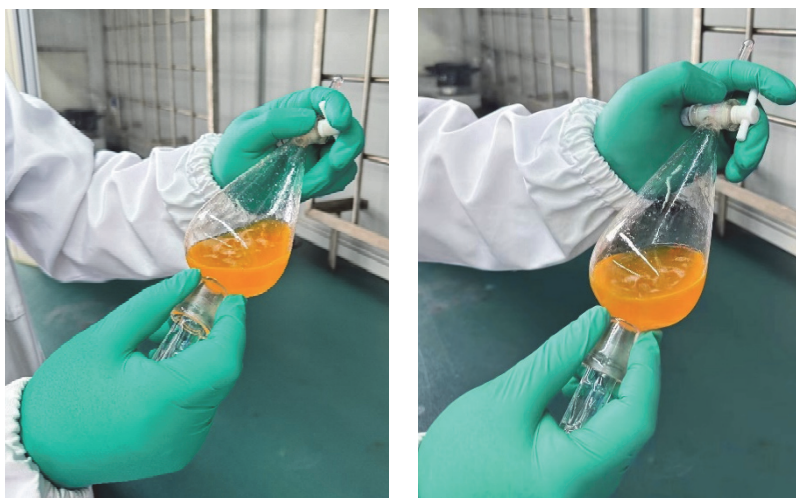


图2 分液漏斗振摇和放气姿势

5) 重复振摇和放气操作，直至分液漏斗中的气体空间为溶剂蒸气所饱和且压力保持不变为止。再振摇2-3次，将漏斗放在固定好的铁圈上静置使其分层。为了防止磨口塞与上口粘连而无法打开，可在磨口塞与上口间夹上小纸条，下口处放锥形瓶(图3)。

6) 待两层液体完全分层后，先打开上口塞，用滴管吸水后滴加入分液漏斗，通过水滴消失的位置，确定上下层哪层是水相，哪层是有机相。如果确定不了水层，则可从任一相取出几滴液体放在小试管中，加入少量水加以检验，若有小油滴漂浮在水面或沉降到底部，说明该液体是有机相。若加水后混溶，则是水相。也可以用滴管吸出一点置于小试管中，加少许水摇匀，再静置看分层还是均匀，来判断上层是水还是溶剂。当然，也可通过有机溶剂和水的密度大小粗略判断有机层和水层。打开上口塞通大气，再将分液漏斗的旋塞缓缓旋开，使下层液体经过分液漏斗下口放出，上层液体经上口倒出。

7) 后续若需继续萃取或洗涤，如果上层是水层，则让其留在分液漏斗中，继续萃取。若下层是水层则要从分液漏斗下口先分出来，再倒回分液漏斗中，加入新的萃取剂萃取。重复上述操作，萃取一般重复3-5次。

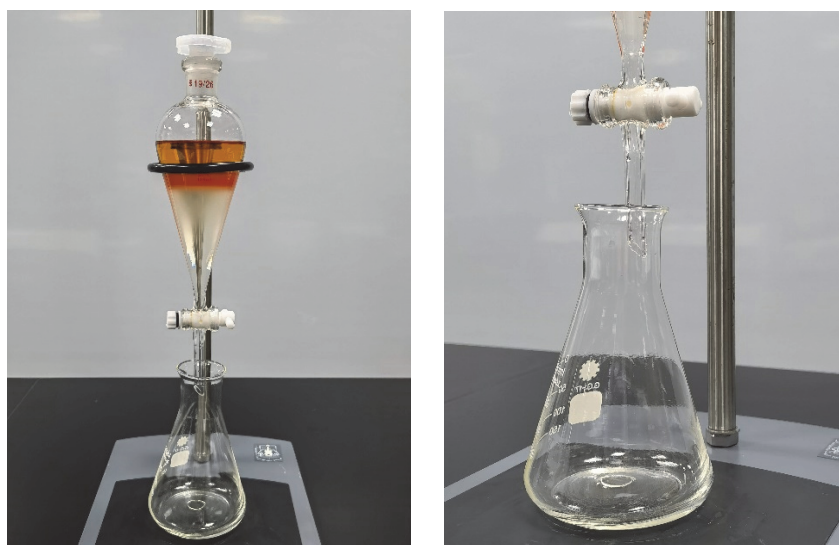


图3 静置分层

1.3.4 注意事项

1) 若萃取剂与被萃取溶液混合时放热较明显, 或者使用乙醚等低沸点溶剂做萃取剂, 以及酸碱中和洗涤或者有气体生成时, 振摇时间不要过长, 振摇1-2次就应放气, 以确保安全。若有条件, 也可先将混合体系转至烧瓶中, 磁力搅拌混合均匀后, 再倒入分液漏斗, 静置后分液。

2) 无论被提取物在哪一层, 在操作过程中累积的被弃层溶液都应该保存到整个实验结束才能弃去, 以免实验过程中因判断有误造成不可弥补的损失。

3) 接收分液漏斗的分层液体时, 水相可以用烧杯, 有机相则用窄口的锥形瓶接收, 以避免溶剂大量挥发。分液漏斗放在铁圈上时, 下面一定要放置接液容器, 以免试样直接洒落到桌面而损失(建议放一大烧杯, 可以接收不小心散落的溶液)。

4) 萃取时, 很多体系(如用二氯甲烷萃取碱性水溶液中的有机化合物时)常会产生乳化现象形成乳浊液。有时由于体系中含有少量轻质的沉淀、溶剂互溶、两相的相对密度相差较小等原因, 也可能出现分层不明显的情况。此时不能用力振摇分液漏斗, 只能采用“回旋”分液漏斗的方式使溶液与萃取剂充分接触。

如果已形成乳浊液, 一般有以下处理方法:

① 静置较长时间。
② 若是由于溶液带碱性造成的乳化, 可以加入少量酸破乳。
③ 若是由于两种溶液(水与有机溶剂)的溶解度而造成的乳化, 可以加入少量无机电解质(如硫酸铵、氯化钠等普通盐类)破乳。

④ 密度接近1的溶剂, 在萃取或洗涤过程中, 容易与水相乳化, 这时可加入少量的乙醚, 将有机相稀释, 使之密度减小, 容易分层。

⑤ 向乳化混合物中缓慢地补加水或溶剂, 再进行水平旋转摇动, 则容易分成两相, 至于补加水还是补加溶剂更有效, 可将乳化混合物取出少量, 在试管中预先进行试验。

⑥ 将乳化混合物进行高速离心。

⑦ 将乳化层过滤, 除去少量轻质固体物(必要时可加入少量吸附剂, 滤除絮状固体)。

另外, 将乳化部分取出, 小心地温热至50 °C, 或用超声进行排气, 都有利于分离。

5) 旋塞上的润滑脂应涂抹均匀且不能进入旋塞孔道。

6) 放气卸压时应注意出气口朝向。

7) 分液时注意打开顶塞。

8) 酸洗与碱洗步骤之间需加一步水洗, 这是因为酸碱中和放热。另外, 因碳酸盐遇酸会生成二氧化碳气体, 容易引起喷料或安全问题, 而加一步水洗能除去大部分的酸或碱, 后续中和时浓度较低, 操作更具安全性。

9) 分液过程中出现絮状物时, 可以悬摇使之溶解或者过滤除去, 对于特别难分离的可弃去。

10) 分液过程中析出固体时, 要分析是什么原因导致的, 并根据固体的性质、数量以及对实验的影响程度等, 选择合适的处理方法, 以确保实验的顺利进行和目标产物的有效分离。

① 如果析出的固体是目标产物且较为纯净, 只是因为温度、浓度等条件变化而析出, 需补加萃取剂使之复溶; 也可以先将上层液体通过分液漏斗的上口倒出至另一个容器中, 尽量不要让上层液体夹带固体。然后根据固体的具体性质, 选择合适的方法比如过滤、抽滤等收集固体。

② 如果析出的固体是杂质, 且不影响分液操作和后续对目标液体的处理, 可以在分液时将含有固体杂质的那一层液体尽可能地分离出去。如果杂质固体较多, 可能需要通过倾斜分液漏斗, 先将大部分固体移除, 也可以采用玻璃棒等工具辅助移除, 然后再进行分液操作。

③ 重新分液或进一步处理: 如果固体的析出对分液操作造成了较大的影响, 比如堵塞了分液漏斗的活塞或出口, 导致液体无法顺利流出, 那么需要先停止分液操作, 再根据具体情况, 考虑将分液漏斗中的混合物转移到其他合适的容器中进行处理, 比如先通过过滤等方法去除固体, 然后再重

新进行分液操作。

萃取操作中常见的错误如下：

- 1) 未检漏或检漏操作不当；
- 2) 润滑剂使用不当；
- 3) 不注意实验安全，不注重放气卸压，或者放气时出气口朝向自己或者他人；
- 4) 分液漏斗的持握方式不当或振摇方式不当；
- 5) 静置时未放置承接容器，导致漏液损失；
- 6) 分液时未打开分液漏斗上口塞，导致分液漏斗内形成负压，气泡从下口进入，使得已经分层好的两相又变浑浊；
- 7) 分层后液体转移方式不当导致损失；
- 8) 手持分液漏斗分液或未预先放置接收瓶。

1.4 微量萃取操作

进行微量制备反应时，由于溶液的体积太小无法用分液漏斗进行萃取，可采用分离量约4–10 mL 的反应器或具螺帽的离心管。一般把反应器或离心管置于合适的小烧杯中，以免溶液洒落或溅出。

萃取要求两相充分混匀，可以通过振摇反应器或试管，也可放入磁子搅拌5–10 min达到混合的目的。另一种方法是将混合液吸入滴管然后快速挤回容器。但注意不要用力过猛，防止溅出。重复操作几次，达到萃取的目的。用新鲜溶剂进行多次萃取可使产物回收达到最大程度。

分离时，可用两支滴管分别小心地吸取有机层或者水层。

1.5 固液萃取

固液萃取法常用于从干燥的固体样品中提取化合物，也可除去某些固体化合物中的特定杂质。萃取效率取决于混合物中各组分在所选用的溶剂中的溶解度、萃取温度、被萃取物的粒度以及与萃取剂的接触时间等。常分为一次萃取和连续萃取两类。

一次萃取是将固体物质和合适的溶剂一起回流(或长期浸提)，经一段时间后，固体中的化合物逐渐溶于溶剂而被萃取出来。这种方法简单但效率低，往往需重复多次(即一段时间后将溶剂与固体物质分离，再用新鲜溶剂同样处理)，费时、溶剂用量大，若在敞开容器中操作，还需防火并防止有刺激性或有毒气体逸出，故化学实验室中一般不采用。

连续萃取法是用热溶剂对固体物质进行萃取的方法，最常用的仪器是脂肪提取器(又称索氏提取器， Soxhlet extractor)，如图4所示。索氏提取器的实验操作如下。

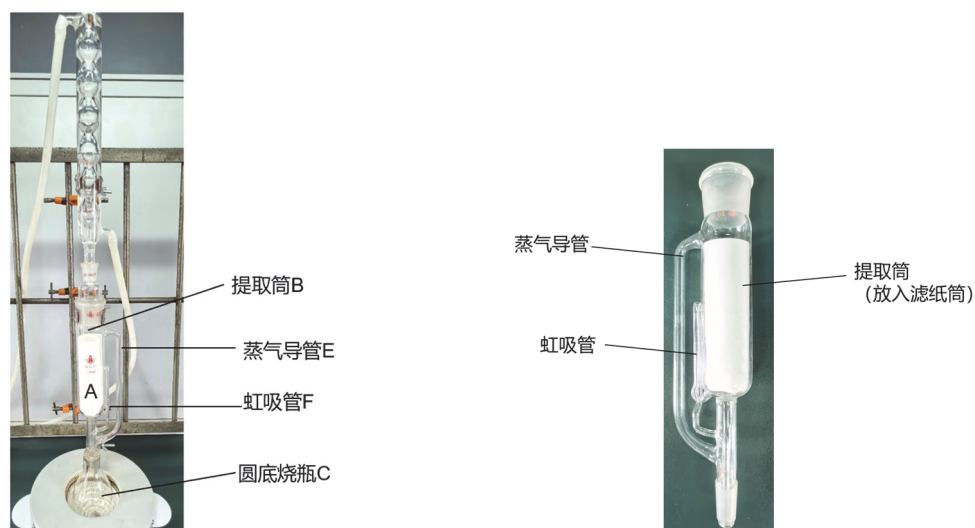


图4 索氏提取器

1) 选取的圆底烧瓶C的大小规格由索氏提取器虹吸体积确定, 因为圆底烧瓶中的最小溶剂量要满足至少完成一次虹吸的体积, 同时当蒸发的溶剂达到虹吸管顶端时, 圆底烧瓶中还要留有一定体积的液体, 这样才能保证提取过程中不会出现溶剂被蒸干的情况。例如: 虹吸体积是80 mL, 留余溶剂20 mL, 则溶剂最小量是100 mL, 圆底烧瓶C的容积至少在150 mL。

2) 仪器的安装由下向上进行。索氏提取器中的滤纸筒和样品可先装好, 样品需干燥并研细, 这样可以增加样品与溶剂的接触面积, 提高提取效率。虹吸管比较细, 在操作中要特别注意, 防止损坏。

3) 萃取前, 取适量研细的被提取物装入滤纸筒A中并放在提取筒B内, 轻轻压实, 滤纸筒的下端需仔细扎紧或折叠好, 以免固体漏出而堵住虹吸管F。固体的最大量不超过虹吸管顶端的高度。滤纸筒A的高度不超过蒸气导管E的上端口, 以免阻碍蒸气上行。

4) 根据样品的性质和实验目的选择溶解性好、沸点适中、不易挥发且对目标物质提取效果好的溶剂。在圆底烧瓶C内装入适量的溶剂, 加入搅拌子或者2~3粒沸石, 提取筒上接回流冷凝管。

5) 用适当的热浴加热, 当溶剂沸腾时, 蒸气向上通过蒸气导管E进入冷凝管, 被冷凝后回流到提取筒B内与被提取物接触, 当B中液面上升到刚超过虹吸管F的顶端时, 已萃取出部分有机化合物的溶剂会通过虹吸而流回烧瓶。

6) 如此反复萃取, 最后便可把固体中的可溶性物质富集到烧瓶中。提取时间或虹吸次数应根据样品的性质和实验要求来确定, 一般需要提取至提取液无色或达到规定的提取时间, 也可以利用薄层色谱(TLC)来检测被提取物的残留情况。提取液经浓缩后, 用重结晶、升华、色谱或蒸馏等提纯方法处理, 可得纯品。

7) 提取过程观察: 在提取过程中, 要时刻观察仪器的运行情况, 如溶剂回流是否正常、有无漏气、漏水现象等。如果发现异常, 应及时停止实验, 检查原因并排除故障后再继续进行。提取过程若由于挥发等原因导致溶剂量不足, 需要补加溶剂时, 可从冷凝管顶端用漏斗加入溶剂。

2 干燥

完成萃取操作后, 得到的液体往往还含有一定量的水分或其他杂质, 这会对后续的实验和产物的质量产生不良影响。为了确保实验结果的准确性和产物的纯净度, 接下来需要对萃取后的液体进行干燥处理。

2.1 干燥原理

除去液体中少量水分和残余溶剂的方法称为干燥。在化学实验中, 干燥是最普通又重要的基本操作之一。样品的干燥与否将直接影响有机反应、定性分析、定量分析、波谱鉴定和物理化学常数测定的结果。有机实验中几乎所做的每一步反应都会遇到试剂、溶剂和液体产品的干燥问题, 液体有机化合物在蒸馏前须先干燥; 萃取处理后的液体也需要干燥, 某些有机反应甚至需要在“绝对无水”的条件下进行, 不但原料及溶剂要干燥, 还要防止空气中的水汽和二氧化碳的侵入; 有机化合物在进行波谱分析前也必须完全干燥。

干燥方法一般可分为物理方法与化学方法两种。

物理方法有吸附(包括离子交换树脂法和分子筛吸附法)、挥发、共沸蒸馏、分馏、冷冻、加热和真空干燥等。一般无机样品可用挥发法除去水分, 有机样品中的大量水分则可利用分馏、共沸蒸馏等除去。离子交换树脂和分子筛因内部有空隙或孔穴, 可吸附水分子, 故可用作干燥剂, 并可利用加热的方法释放所吸附的水, 从而循环使用。

化学方法则是用干燥剂去水。按其去水作用的方式又可分为两类: 第一类能与水可逆地结合生成水合物, 如无水氯化钙、无水硫酸镁、硫酸钠、硫酸钙等。使用此类干燥剂, 在蒸馏前必须将干燥剂滤除, 否则被除去的水将可逆解离返回液体中。第二类则与水发生化学反应, 不可逆地生成新的化合物, 如金属钠、五氧化二磷等。此类干燥剂在蒸馏前不必滤除。实验室中应用较广的是第一类干燥剂。

2.2 液体样品的干燥

由于自然条件下呈液态又需干燥的无机物不多，故主要介绍有机样品的干燥(去水)方法。从水溶液中分离出的液体有机物，常含有许多水分，如不干燥脱水，直接蒸馏将会增加前馏分，产品也可能与水形成共沸混合物。此外，如不除去水分，还可能与有机物发生化学反应，影响产品纯度。因此，蒸馏前一般都要用干燥剂干燥。

2.2.1 干燥方法

1) 利用分馏或生成共沸混合物去水

利用液体与水的沸点差异可通过分馏方法除去水分。利用此法可除去样品中的大量水。

许多溶剂能与水形成共沸混合物，共沸点低于纯溶剂本身的沸点，因此当共沸混合物蒸完，剩下的就是无水溶剂。显然，这些溶剂不需要加干燥剂干燥。

例如，工业乙醇通过简单蒸馏只能得到95.5%的乙醇，即使用最好的分馏柱，也无法得到无水乙醇。为了将乙醇中的水分完全除去，可加入适量苯进行共沸蒸馏。先蒸出的是苯-水-乙醇共沸混合物(沸点65 °C)，然后是苯-乙醇混合物(沸点68 °C)，残余物继续蒸出即为无水乙醇(99.5%)。

2) 使用干燥剂去水

i) 干燥剂的选择

除考虑干燥剂的干燥效能外，还有以下要求：① 不溶于该有机化合物；② 不与被干燥的有机物发生化学反应或起催化作用；③ 干燥速度快，吸水量大，价格低廉。

ii) 干燥剂的效能

干燥剂的效能是指达到平衡时液体被干燥的程度。对于形成水合物的干燥剂，常用吸水后结晶水的蒸气压表示干燥效能，蒸气压越小，干燥效能越强。无水硫酸钠可形成10个结晶水的水合物，在25 °C时结晶水的蒸气压为256 Pa，吸水容量为1.25。无水氯化钙最多能形成6个结晶水的水合物，25 °C时结晶水的蒸气压为40 Pa，吸水容量为0.97，氯化钙的干燥效能比硫酸钠强，但吸水容量小。

对于含水较多的溶液，为了使干燥的效果更好，常先用吸水容量大的干燥剂除去大部分水分，再用干燥效能强的干燥剂。应当注意，金属钠通常以新切的钠片或钠丝的形式使用，并限于醚类(如乙醚)、烃类(如苯)的干燥。在干燥过程中，钠与水发生反应有氢气产生，为了使氢气逸出并防止潮气侵入，在容器上应装配氧化钙干燥管。与水发生不可逆化学反应的干燥剂，其干燥较为彻底，但使用金属钠干燥醇类时却不能除尽其中的水分，因为生成的氢氧化钠与醇钠间存在平衡。

此外，一些化学惰性的液体(如烷烃)有时也可用浓硫酸干燥。当用浓硫酸干燥时，应将硫酸缓缓滴入液体中。由于硫酸吸水会发热，所以不可将瓶口塞起来，须在瓶口安装氯化钙干燥管与大气相通。摇振容器使硫酸与液体充分接触，最后用蒸馏法收集纯净的液体。

常用干燥剂性能与应用范围见表1。

iii) 干燥剂的用量

干燥剂的用量需根据水在液体中的溶解量、液体的分子结构及干燥剂的吸水量估计。根据水在液体中的溶解量和干燥剂的吸水容量，可以计算出干燥剂的理论用量，但实际用量通常远远超过理论用量。一般操作中很难确定具体的数量，多数是凭经验加入。通常以加入后液体由浑浊变澄清或每10 mL液体中加入0.5–1 g干燥剂作为加入量的大致标准。显然，加入干燥剂不能太多，否则将吸附液体，引起较大的损失。

2.2.2 干燥实验操作

加入干燥剂前，要尽量除去待干燥液体中的水，不应有任何可见的水层及悬浮的水珠。将待干燥的液体置于干燥的锥形瓶中，根据粗略估计的含水量情况，加入干燥剂，塞紧瓶口，稍加摇振，若密度比水大的有机相，摇振时上层的水无法充分接触到干燥剂时，则需要搅拌；在室温下放置0.5 h，观察干燥剂的吸水情况。

表1 常用干燥剂性能与应用范围

干燥剂	吸水作用	吸水容量	干燥效能	应用范围
氯化钙	$\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 1, 2, 4, 6$	0.97 按 $n = 6$ 计算	中等	能与醇、酚、胺、酰胺及某些醛、酮形成配合物, 因而不能用来干燥这些化合物
硫酸镁	$\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 1, 2, \dots, 7$	1.05 按 $n = 7$ 计算	较弱	中性, 应用范围广, 可代替氯化钙, 并可用于干燥酯、醛、酮、酰胺等不能用氯化钙干燥的化合物
硫酸钠	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 7, 10$	1.25 按 $n = 10$ 计算	弱	中性, 一般用于有机液体的初步干燥
碳酸钾	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 1/2, 2$	0.20 按 $n = 2$ 计算	较弱	弱碱性, 适用于干燥醇、酮、酯、胺及杂环等碱性化合物, 不适用于酸、酚及其他酸性化合物
氢氧化钾(钠)	溶于水		中等	强碱性, 适用于干燥胺、杂环等碱性化合物, 不能用于干燥醇、酯、醛、酮、酸、酚等
金属钠	$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$		强	限于干燥醚、烃等中痕量水, 用时切成小块或压成钠丝
氧化钙	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$		强	适用于干燥低级醇类
五氧化二磷	$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$		强	适用于干燥醚、烃、卤代烃、腈等中的痕量水分, 不适用于醇、酸、胺、酮等
分子筛	物理吸附	约0.25	强	适用于各类有机物的干燥

若块状干燥剂的棱角基本完好, 或者细粒状的干燥剂无明显黏连, 或者粉末状的干燥剂无结团、附壁现象, 同时被干燥液体已由浑浊变得清亮, 则说明干燥剂用量已足, 继续放置一段时间即可完成干燥。若块状干燥剂棱角消失而变得圆润, 或者细粒状、粉末状干燥剂黏连、结块、附壁, 则说明干燥剂用量不够, 需再加入新鲜干燥剂。如果干燥剂已变成糊状或部分变成糊状, 则说明液体中水分过多, 一般需将其过滤, 然后重新加入新的干燥剂进行干燥。若过滤后的滤液中出现分层, 则需用分液漏斗将水层分出, 或用滴管将水层吸出后再进行干燥, 直至被干燥液体均一透明, 而所加入的干燥剂形态基本上没有变化为止(图5)。

干燥时如出现下列情况, 要进行相应处理: 容器下面出现水层, 须将水层分出后再加入新的干燥剂; 干燥剂互相黏结或者附在器壁上, 说明用量不够, 应补加干燥剂; 黏稠液体的干燥应先用溶剂稀释后再加干燥剂。

未知物溶液常用中性干燥剂干燥, 如硫酸钠或硫酸镁。干燥剂与水发生可逆反应的, 在蒸馏处理前需要用普通漏斗塞少量脱脂棉滤除干燥剂, 如无水氯化钙、无水硫酸镁、硫酸钠、硫酸钙等; 干燥剂与水发生化学反应不可逆地生成新的化合物, 可根据实验情况, 不用过滤去除干燥剂而直接蒸馏处理。

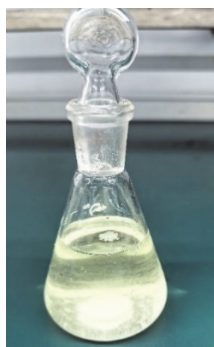


图5 液体中加入干燥剂

2.2.3 干燥操作常见错误

- 1) 用来干燥溶液的仪器本身带水;
- 2) 干燥剂用量不当;
- 3) 干燥时间不足;
- 4) 干燥后未滤除干燥剂;
- 5) 未考虑干燥剂吸附样品的回收(用干燥溶剂洗涤干燥剂)。

3 结语

萃取和干燥实验是重要的分离和纯化手段, 本文在总结实验教学以及科研实践经验的基础上, 提出萃取、洗涤和液体干燥的基本操作与规范建议, 明确实验操作的基本操作要点, 指出了操作中的注意事项, 同时注重不同情形下的操作要求等。在规范指导下, 学生能够系统学习并掌握萃取的基本原理、操作要点及注意事项, 通过实践加深对理论知识的理解, 能够帮助学生更好地掌握实验技能, 提高教学效率和学习效果, 同时培养良好的实验习惯和严谨的科研态度。这对于他们未来在科研、生产或教学等领域中独立开展实验工作具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] 王清廉, 李瀛, 高坤, 许鹏飞, 曹小平. 有机化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [2] 赵华绒, 曾秀琼, 刘占祥, 郭伟强. 大学化学基础实验. 第3版. 北京: 科学出版社, 2023.
- [3] 张奇涵, 关焯第, 关玲. 有机化学实验. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2015.
- [4] 吴美芳, 李琳. 有机化学实验. 北京: 科学出版社, 2013.
- [5] 汪志勇, 查正根, 郑小琦. 实用有机化学实验高级教程. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [6] 李厚金, 石建新, 邹小勇. 基础化学实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2015.