

有机化学蒸馏实验基本操作规范建议

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

¹ 中山大学化学学院, 广州 510006

² 湖南大学化学化工学院, 长沙 410082

³ 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

⁴ 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

⁵ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

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 华中师范大学化学学院, 武汉 430079

⁸ 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

⁹ 吉林大学化学学院, 长春 130012

¹⁰ 大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024

¹¹ 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

¹² 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

¹³ 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

¹⁴ 山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 分析比较了常压普通蒸馏、空气冷凝的蒸馏、低沸点易燃易爆有机物的蒸馏、减压蒸馏、分馏、水蒸气蒸馏、旋转蒸发等蒸馏操作的共性及各各自特点, 明确不同实验操作的适用范围和条件, 给出了各蒸馏实验的详细规范操作建议, 同时指出了常见的不规范或者错误操作。本蒸馏操作规范建议具有科学性、合理性, 有助于提高实验效率和成功率, 提升实验的本质安全, 适用性强。

关键词: 有机化学实验; 蒸馏; 操作规范

中图分类号: G64; O6

Basic Operations and Standardization Suggestions for Organic Chemistry Distillation Experiments

Houjin Li^{1,*}, Shuanglian Cai², Yuan Zheng³, Zhanxiang Liu⁴, Chengshan Yuan⁵, Lin Wu⁶,
Guangao Yu⁷, Jie Han⁸, Qingwen Liu⁹, Xin Du¹⁰, Ying Xiong¹¹, Qihan Zhang¹², Xingwen Sun¹³,
Jianrong Zhang⁶, Shuyong Zhang¹⁴

¹ School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China.

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China.

³ 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.

收稿: 2024-11-13; 录用: 2024-12-04; 网络发表: 2025-03-13

*通讯作者, Email: ceslhj@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 广东省本科高校教学质量与教学改革工程建设项目(化学实验教研室); 广东省高等教育教学改革项目; 中山大学本科教学质量工程项目; 教育部化学实验教学改革创新研究虚拟教研室项目

- ⁴ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Zhejiang University), Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China.
- ⁵ College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.
- ⁶ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nanjing University), School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.
- ⁷ College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China.
- ⁸ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nankai University), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.
- ⁹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Jilin University), College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.
- ¹⁰ School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, China.
- ¹¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Wuhan University), College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.
- ¹² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Peking University), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.
- ¹³ National Demonstration Center for Experimental Chemistry (Fudan University), Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China.
- ¹⁴ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: This paper analyzes and compares the commonalities and specific characteristics of various distillation techniques, including normal pressure distillation, air-condensation distillation, distillation of flammable and explosive low-boiling organics, reduced pressure distillation, fractional distillation, steam distillation, and rotary evaporation. The scope and conditions for applying each experimental operation are clarified, and detailed standard operating recommendations are provided for each type of distillation. Additionally, common non-standard or incorrect practices are highlighted. These standardization suggestions are scientific, reasonable, and highly applicable, contributing to improved experimental efficiency, success rates, and overall safety.

Key Words: Organic chemistry experiment; Distillation; Standard operating procedure

在有机化学实验中，蒸馏是一种常用分离纯化技术。但不同版本的教材对蒸馏操作的描述不尽相同^[1-3]，教师在实验指导中的侧重点也不一样。与此同时，网络上流传的大量蒸馏实验视频、图片以及文字描述等往往不够规范，对初学者带来不好的影响。而蒸馏操作规范与否，与产物纯度、产率高低、实验是否能够顺利完成密切相关。蒸馏涉及到溶剂加热，由于大部分溶剂可燃，一旦溶剂蒸气和空气的混合气与火焰接触即可能发生闪燃，甚至可能发生爆炸。因此，不规范的蒸馏操作可能危及人员及设备的安全。

针对以上情况，对常压普通蒸馏、空气冷凝的蒸馏、低沸点易燃易爆有机物的蒸馏、减压蒸馏、分馏、水蒸气蒸馏、旋转蒸发等蒸馏操作的特点和操作要求进行了总结，使初学者能够正确理解和规范操作，培养良好的实验技能和实验习惯。

1 蒸馏实验的原理

液体物质在一定的温度下均有一定的蒸气压。蒸气压是液体表面的分子进入气相趋势大小的客观度量，当液体的温度不断升高时，蒸气压也随之增加，待蒸气压达到与大气压或所给压力相等时液体沸腾，这时的温度称为该液体的沸点。将液体加热至沸腾，使液体变为蒸气，然后使蒸气冷却再凝结为液体，这个过程就称为蒸馏。

当一个纯净的液体加热到沸腾时，液体上的蒸气组成与液体相同。而液体混合物沸腾时，液体上面的蒸气组成与液体混合物的组成不同，低沸点易挥发组分在蒸气中的占比较大。此时如果把液

体上面的蒸气冷凝, 则收集到的液体组成与蒸气组成相同, 即低沸点组分占比提高。随着低沸点组分的蒸出, 混合物的低沸点组分将变少, 因而混合物的沸点也随之逐渐升高。当温度相对稳定时, 收集到的蒸出液将是原来混合物中的一个纯组分。

凡加热到沸点而不分解的化合物, 都可以进行蒸馏。蒸馏操作主要有以下几方面用途: ① 分离液体混合物。可以使混合物中低沸点和高沸点物质得到部分或全部分离, 但只有当混合物中各成分的沸点相差 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时才能有效地进行分离; ② 测定化合物的沸点(常量法); ③ 提纯液体及低熔点固体, 除去不挥发的杂质; ④ 回收溶剂, 或浓缩溶液。

通常可将蒸馏操作分为普通蒸馏、空气冷凝的蒸馏、低沸点易燃易爆有机物的蒸馏、分馏、减压蒸馏、水蒸气蒸馏、旋转蒸发。这些实验的本质都是利用物质的蒸气压以及沸点差异来实现混合物的分离, 其适用对象有所差异(表1)。

表1 各种蒸馏的原理与适用对象比较

蒸馏类型	原理	适用对象
普通蒸馏	液体混合物中各组分沸点的差异	沸点在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的液体
空气冷凝的蒸馏	沸点差异	沸点在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的液体
低沸点易燃易爆有机物的蒸馏	沸点差异	低沸点易燃易爆有机物的分离和提纯
分馏	沸点差异, 利用分馏柱实现多次蒸馏。通过加热、蒸发、冷凝和热交换等过程, 可将混合物中的不同组分分离出来, 得到纯净的单一成分	分离和提纯沸点相差较小或沸点相近的液体混合物
减压蒸馏	沸点差异。液体的沸点随外界压力的变化而变化, 压力降低时, 液体的沸点也相应降低	沸点较高或在常压蒸馏时未达到沸点就已受热分解、氧化或聚合的化合物
水蒸气蒸馏	基于道尔顿分压定律和拉乌尔定律, 不溶(或微溶)于水的液体混合物中各组分挥发度的差别, 易挥发的有机物随水蒸气一起被蒸馏出来, 而难挥发的组分则留在液相中	可用于从植物材料中提取精油、从生物质中提取生物油、从固体废弃物中提取挥发性有机物、分离和提纯沸点较高的有机化合物等
旋转蒸发	旋转的作用是增加蒸发面积, 使液体样品在瓶壁上形成薄膜, 提高蒸发效率	除去大量较低沸点溶剂, 尤其适用于浓缩萃取液及色谱分离时的接收液。具有高效、节能、操作简单等优点

2 蒸馏实验基本仪器及其通用操作规范要求

蒸馏装置包括蒸馏瓶、冷凝管和接收器三部分。除旋转蒸发外, 装置用到的玻璃仪器有: 蒸馏瓶、蒸馏头、温度计(含温度计套管)、直形冷凝管、接引管、接收瓶、长颈漏斗等。仪器及辅助器材有: 加热热源、铁架台、烧瓶夹、冷凝管夹、升降台、橡皮管、塑料接口夹等。

2.1 仪器的选择与使用

(1) 热源

通常有机液体化合物具有易燃易爆特性, 要杜绝用明火直接加热。实验室常用热源有加热磁力搅拌器、电热套、水浴锅、油浴锅(图1)等。可视液体沸点高低选用合适的加热方式。

通常加热温度需高于液体沸点 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。样品沸点在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下可使用水浴。当要求被加热物质受热均匀, 加热温度又要高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 可选择使用油浴加热。油浴用的油有硅油、甘油和液体石蜡等。油浴所能达到的最高温度取决于所用油的沸点。在实验过程中, 使用油浴要小心, 防止着火。对于高沸点液体, 蒸气温度越高, 散热越严重, 加热温度要更高。例如: 蒸馏沸点为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 热源温度往往需要达到 $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$; 高温蒸馏时为了减小散热, 还需在蒸馏瓶及蒸馏头部分加裹保温材料。

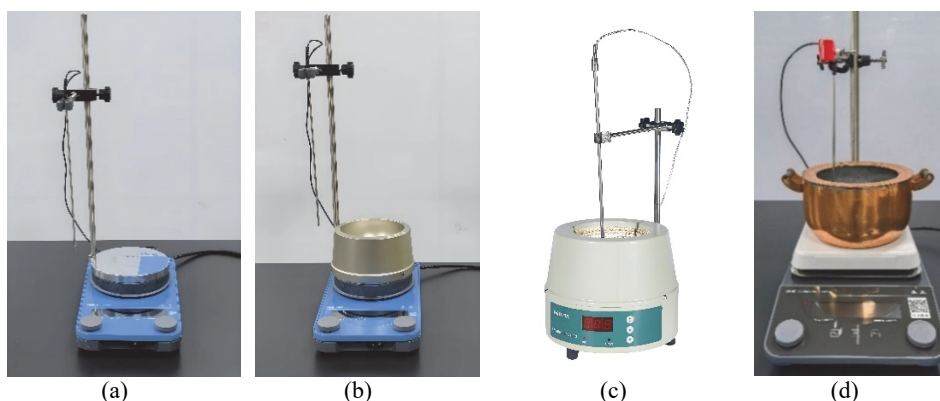


图1 加热热源

(a, b) 加热磁力搅拌器(可配烧瓶加热套); (c) 电热套; (d) 水浴或油浴

根据实际需要,可以在热源下方放置升降台或木块,便于停止加热时能顺利、快速地撤除热源。使用水浴或油浴加热时,应使加热介质的液面与烧瓶内部液体液面基本持平。使用电热套或电热板加热时,由于电加热部件实际温度较高(如电热套内部电炉丝温度可高达 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上),需避免玻璃仪器与高温热源直接接触,可通过空气传热来加热,考虑到加热效率和能耗,建议蒸馏瓶底部应与电热板或电热套之间间隔 0.5 cm 左右。

(2) 蒸馏瓶

根据待蒸馏样品的体积,选取适当容量的蒸馏瓶。通常用圆底烧瓶做蒸馏瓶。普通蒸馏圆底烧瓶内部装载液体体积,通常为其容量的 $1/3\text{--}2/3$ 。蒸馏瓶体积过小,则在蒸馏时由于液体沸腾同时气化产生大量气泡,体积大大增加,可能导致冲料。若蒸馏瓶体积过大,由于有机蒸气比重大于空气,有机分子首先从下至上逐渐将烧瓶中的空气逐出,然后进入冷凝管,当蒸馏结束时,由于蒸馏头支管以下位置的有机分子冷凝后将流回蒸馏瓶,不可能进入冷凝管,形成滞留体积。滞留体积越大,蒸馏收率就越低。

水蒸气蒸馏不宜超过烧瓶容量的 $1/3$,减压蒸馏液体体积宜为烧瓶容量的 $1/3\text{--}1/2$ 。

(3) 冷凝管

应根据待蒸馏样品的蒸气温度选取合适的冷凝管。蒸馏冷凝管中最常用的冷却介质为水,常见玻璃材质的直形冷凝管,其内部蒸气温度与夹套中常温水之间的温差上限约为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,如蒸气温度高于 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,需选用空气冷凝管,以避免冷凝管玻璃因内外温差过大而爆裂。

安装直形冷凝管时,需提前连接好橡皮管,避免在整个装置安装完成后,再安装橡皮管,由于安装角度的限制,导致安装过松易脱落,或用力过猛将冷凝管玻璃嘴折断而导致人员受伤。橡皮管内径与玻璃嘴外径应基本相匹配,过松容易脱落。安装时由于橡胶摩擦阻力较大,不可强力推进,可先用少量水润滑橡皮管,再一边旋转一边推进;拆卸橡皮管时,同样应一边旋转一边退出。冷凝水应下进上出。直形冷凝管的安装方向应为进水管在冷凝管的下侧,出水管在冷凝管的上侧,保证整个冷凝内管被冷却水完全浸没(图2)。冷凝管夹应夹在冷凝管的中部偏下位置。

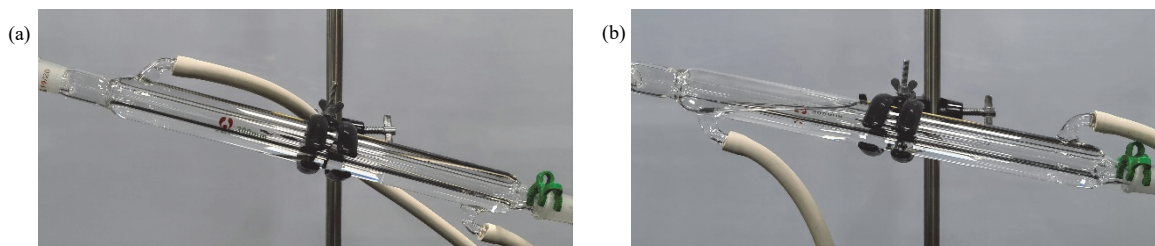


图2 直形冷凝管的冷凝水进水方向安装示意图

(a) 进水管在下侧,出水管在上侧,冷凝管充满水; (b) 进水管在上侧,出水管在下侧,冷凝管顶部未充满水

另外,若蒸馏对象为低温气体(如元素有机化合物三甲基硼,沸点 20°C),常温水介质不能冷凝其蒸气时,可使用低温冷却循环系统,在冷凝管内导入低温冷却介质,如特定浓度的乙二醇-水溶液等。

(4) 蒸馏夹具

蒸馏烧瓶和冷凝管应分别使用烧瓶夹和冷凝管夹固定在铁架台上。铁架台的放置方向应保证装置整体在铁架台的重心支撑面内。铁夹的内部贴有橡胶,用铁夹夹玻璃仪器时,应用左手手指将双钳夹紧,右手拧紧铁夹螺丝,待夹钳手指感到螺丝触到双钳时,即可停止旋动。玻璃仪器应夹得不松不紧,稍用力能转动但不会滑脱为宜。烧瓶夹应夹在烧瓶颈的最细部分;冷凝管夹应使固定的一边在下,活动的一边在上;用来固定烧瓶夹和冷凝管夹的十字夹两个凹口方向要求向上向前(朝向操作者)(图3)。



图3 蒸馏夹具的安装示意图

(5) 温度计

蒸馏头上应安装一支温度计。若标准磨口温度计长度不合适,可改用温度计套管或者带硅胶塞的温度计。温度计液球的上端应在蒸馏头支管管口下方的水平延长线上(图4)。目前还有部分教材要求液球的中部应在蒸馏头支管管口下方的水平延长线上,这应予以纠正。蒸馏时蒸气上升,当部分蒸气凝结在蒸馏头支管口的温度计液球上时,温度计显示温度上升;当整个液球被液体包裹,达到

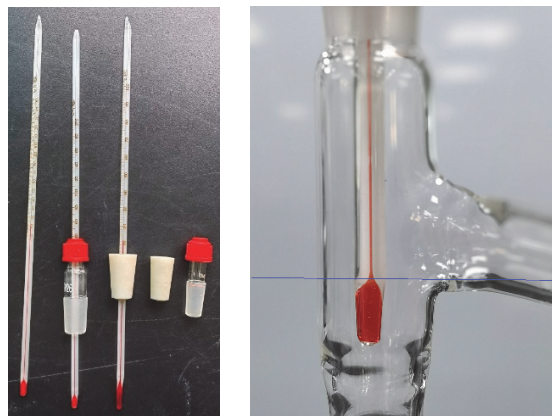


图4 蒸馏温度计及其安装位置图

气液平衡, 此时温度计显示出该液膜的温度, 也是此时蒸气的温度。不同沸点的蒸气通过蒸馏头支管口依次进入冷凝管冷凝成液体, 可以在不同的加热温度下收集到不同沸点的液体。若蒸馏温度较高, 由于温度计位置的上下偏差, 或温度计未经校正, 或实际大气压与标准大气压存在偏差, 都可能导致温度计显示温度与蒸气标准沸点温度存在偏离。因此, 当温度计读数稳定在预期温度附近(可能相差 $\pm 1-2$ °C), 即可认为是其沸点。

(6) 搅拌子或者沸石

搅拌子或者沸石必须在开始加热前加入。大多数液体在加热时往往都会发生过热现象, 即液体虽然达到甚至超过沸点温度, 但由于缺乏气化中心, 仍不沸腾。这种过热的液体受到外界干扰(如振动)时, 会突然且猛烈地沸腾起来形成大量的蒸气, 并带着液体向上冲, 发生所谓的“暴沸”现象。加入搅拌子或者沸石的目的是为了阻止液体产生过热现象。在加热时, 搅拌子或者沸石的微孔不断放出微小的气泡, 成为液体的气化中心, 可以使液体平稳沸腾。如果事先忘记加搅拌子或者沸石, 绝不能在液体接近沸点时补加, 而应先停止加热, 待液体冷却至沸点以下后再进行补加。若中途停止蒸馏需要重新蒸馏时, 由于原有的沸石可能失效, 应重新加入新鲜沸石。

2.2 蒸馏装置安装的通用操作规范

蒸馏装置安装顺序要求: 从下到上, 从左到右。装置要求美观、稳固, 横平竖直, 即横看一个面, 纵看一条线。总体流程: 仪器选择→仪器安装并检查气密性→先通冷凝水后加热→结束蒸馏再按安装相反的顺序拆除装置。

整套装置位置应当靠近水源和电源。首先确定好加热热源的位置, 在加热热源正上方相应位置安装蒸馏烧瓶(同时加入搅拌子或者沸石)、蒸馏头, 再从左到右依次安装冷凝管、接引管、接收瓶。

直形冷凝管需先安装好胶管。安装冷凝管时, 应先用固定在铁架上的冷凝管夹夹住冷凝管中部, 然后调节铁架位置及冷凝管夹角, 使冷凝管和蒸馏头支管处于同一轴线上, 再稍微松开一点冷凝管夹, 沿轴线平推冷凝管使之与蒸馏头支管连接, 调节冷凝管夹的螺旋夹使之刚好夹紧冷凝管且无上下应力为宜。此时, 冷凝管夹的固定点应在冷凝管中间偏下的位置(重心)上。最后依次装上接引管和接收瓶, 冷凝管与接引管、接引管与接收瓶的连接处用塑料接口夹加固连接。需预留更换接收瓶的操作空间, 可在接收瓶下方放置升降台或软木块进行支撑, 切不可将接引管和接收瓶悬空, 防止脱落破损。应提前准备好多个接收瓶, 分别接收前后馏分。接引管的尾管必须保证与外部连通, 不能密闭, 防止蒸馏体系受热后, 内压增高而爆裂。若蒸馏过程中有有害气体逸出, 接引管的尾管需串联气体吸收装置。

蒸馏装置搭建完成后, 要再确认装置的整体稳固性, 检查各磨口连接处连接是否紧密, 无松动。安装好的装置要求横平竖直, 无论从正面或侧面观察, 全套仪器的轴线都要在同一平面内。

3 普通蒸馏

3.1 蒸馏装置

装置图5a适用于蒸馏沸点低于130 °C的液体, 若液体沸点高于130 °C, 应改用空气冷凝管(图5b); 若蒸馏乙醚、石油醚(30–60 °C)等低沸点且易燃易爆液体, 则应使用图5c所示装置。

3.2 蒸馏操作

安装好蒸馏装置, 在烧瓶中需加入搅拌子或者数粒沸石。将待蒸液体经长颈漏斗从蒸馏头上口缓慢加入蒸馏瓶中(注意勿让液体从支管流出), 装液量不得超过瓶容量的2/3, 亦不应少于1/3, 一般以一半为宜。将温度计安装到位。在冷凝管夹套中通入冷却水, 保持流速缓慢平稳, 避免因水压过高导致橡皮管崩落。

选用合适的热源加热, 并控制升温速度。当液体温度上升到沸点时开始沸腾, 蒸气上升时, 在瓶壁上被冷凝形成液膜环(冷凝液面), 并逐步上升。当蒸气接触到温度计的液球时, 温度计的读数开始上升。此时, 调节热源的温度, 使得在整个蒸馏过程中, 温度计的液球上应始终附有冷凝的液滴,

以保持气液两相平衡，并控制从冷凝管流出液滴的速率为每秒1–2滴。如果馏出液温度变化较大，则需要更换接收瓶，以收集不同温度的蒸出物。若收集馏分的温度范围已有规定，可按规定范围收集。所使用的接收瓶均应事先称量，便于称量各蒸出馏分的质量，并准确、及时做好记录。

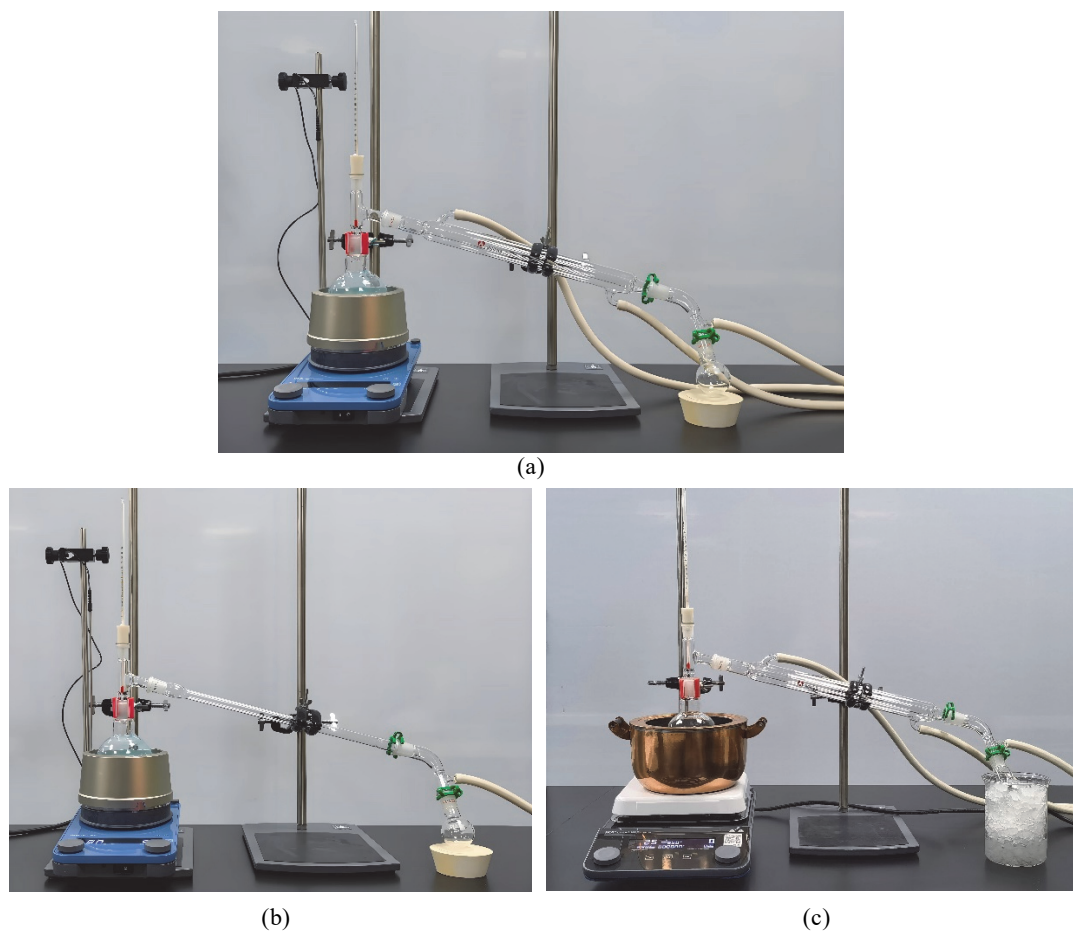


图5 几种蒸馏装置图

(a) 普通蒸馏装置图；(b) 空气冷凝的蒸馏装置图；(c) 低沸点易燃易爆有机物的蒸馏装置图

待蒸馏组分基本蒸完，没有足够的蒸气及冷凝液维持温度计热交换平衡时，温度计读数开始下降；或蒸馏液流速显著下降，较长时间才有一滴时；或蒸馏瓶中的液体接近蒸干，即可认为蒸馏接近完成。此时应停止蒸馏。不要把液体完全蒸干，更不能蒸至冒烟、碳化发黑。

蒸馏完毕，应先停止加热，移开热源，待稍冷却后关闭冷凝水。拆卸仪器前需待蒸馏瓶温度降至接近室温，把冷凝管夹套中的水排空。拆卸仪器的顺序和安装时相反，即先取下温度计，接着取下接收瓶，再拆下接引管、冷凝管和蒸馏瓶，并及时清洗、整理、归位所使用的玻璃仪器和公用器材。

4 空气冷凝的蒸馏

如果蒸气温度超过 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，需用空气冷凝管。此时由于蒸气温度与室温温差大，利用空气也可将蒸气冷凝成液体。如果待蒸馏液体中既有低沸点组分，又有超过 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高沸点组分，应先用普通蒸馏装置蒸馏出低沸点组分，当温度超过 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后，移除热源或者关闭电源，稍冷后，将直形冷凝管换成空气冷凝管。如果使用沸石，换管后需补加沸石。

5 低沸点易燃易爆有机物的蒸馏

比较常见的低沸点易燃易爆有机物是乙醚，在空气中容易达到爆炸极限，故蒸馏过程中需要特别注意安全，包括严格控制温度和压力，保持通风良好，杜绝使用一切明火等。安全的做法是使用水浴加热，且水浴的温度通常只比蒸馏液体的沸点高出10–15 °C，避免温度过高导致液体剧烈沸腾。

一定要确保蒸馏装置磨口连接处严密不漏气。冷凝管应保持有良好的冷却效果，以确保蒸气能够充分冷凝为液体。在条件允许的情况下，可将冷凝管连接低温冷却循环器，确保更好的冷凝效果及更高的蒸馏收率。如果使用低温冷却循环，蒸馏前应先打开低温冷却循环器，使循环液冷却至所需温度，再开始加热蒸馏。

应在接收器支管上连接胶管，并连接尾气吸收装置或通风良好处。接收瓶外要用冰水或冰盐浴冷却。

6 分馏

6.1 分馏的原理

分馏技术采用分馏柱实现液体混合物的多次气化和冷凝，从而达到更好的分离效果。

蒸馏圆底烧瓶里的液体混合物沸腾后，蒸气上升进入分馏柱，在分馏柱内与下降的冷凝液接触时，发生热量交换。上升的蒸气部分冷凝，放出的热量使下降的冷凝液部分气化，其结果是上升蒸气中低沸点组分增加，而下降的冷凝液中高沸点组分增加。蒸气在分馏柱内的上升过程中，反复经过这样的气液平衡过程，相当于进行了多次的简单蒸馏，导致靠近分馏柱顶部的低沸点组分比例高，而在烧瓶里的高沸点组分的比例高。由此可见，在分馏过程中分馏柱是关键装置，如果选择适当的分馏柱，当分馏柱的效率足够高时，从分馏柱顶部出来的几乎是纯净的低沸点组分，而最后在烧瓶里残留的则几乎是纯净的高沸点组分。

实验室最常用的分馏柱，包括填充式分馏柱和刺形分馏柱等，如球形分馏柱、赫姆帕分馏柱和维氏分馏柱等。填充式分馏柱中填充了各种惰性材料，通常为玻璃珠、玻璃管、陶瓷或螺旋形、马鞍形、网状等各种形状的金属片或金属丝等，其作用是增加表面积，使气液相充分接触，有利于热量交换。常用的刺形分馏柱(维氏分馏柱)结构简单，比填充式分馏柱黏附的液体少，但分离效率较低，适合于分离少量且沸点差距较大的液体。若要分离沸点相差很小的液体混合物，则必须使用精密分馏装置。需要根据被分馏混合物的沸点差选择合适的分馏柱种类和长度。

蒸馏和分馏都利用了有机物沸点的不同，在蒸馏过程中将低沸点的组分先蒸出，高沸点的组分后蒸出，从而达到分离提纯的目的。两者的不同之处是：分馏是借助于分馏柱一次完成多次蒸馏，而不需多次重复；另外，应用范围也不同，蒸馏时混合液体中各组分的沸点要相差30 °C以上才可以得到良好的分离效果，而现在最精密的分馏设备能够将沸点相差仅1–2 °C的混合物分开。分馏在化学工业和实验室中被广泛应用。例如，石油通过分馏可以得到汽油、煤油、柴油、石蜡油、重油、沥青等产物；发酵法制乙醇，所得发酵液中乙醇含量只有9%左右，通过分馏可以得到95.6%的乙醇，还可除去甲醇等有害杂质。

6.2 分馏操作

安装好的分馏装置应处于同一平面，分馏柱要垂直台面。为减少分馏柱的热量损失，通常需要在分馏柱外裹以保温棉等保温材料(图6)。

待分馏样品的体积以烧瓶容积的1/3–2/3为宜。分馏常用直形冷凝管，若蒸气温度高于130 °C时，需选用空气冷凝管。

根据待分馏液体的沸点范围，选择合适的加热方式，使温度缓慢而均匀上升。选择好合适的回流比和蒸发速率，使柱内保持稳定的温度梯度。要得到好的分馏效果，分馏的速度不能太快或太慢，馏出液的流速要控制在每2–3秒钟一滴。



图6 分馏装置图

7 减压蒸馏

7.1 减压蒸馏的原理

液体的蒸气压与外界大气压相等时的温度即是该物质的正常沸点。如果降低蒸馏系统的压力，则液体可在较低的温度下沸腾。例如，当压力降低至2.666 kPa时，大多数有机化合物的沸点会比正常沸点降低约100 °C。

减压蒸馏适用于高沸点或常压蒸馏时容易氧化、分解或聚合的有机物的分离，是分离有机化合物常用方法之一。如硝基甲苯会在高温下分解爆炸、苯乙烯则易在高温下聚合，而减压蒸馏可以降低蒸馏物的沸点，降低蒸馏温度，从而增加安全性。通常，控制体系的压力使蒸馏物的沸点在70 °C左右为宜，此时可用自来水充分冷凝，且此温度下通常不会导致待蒸馏物发生分解等化学反应。减压蒸馏时化合物的沸点不应低于40 °C，否则会由于冷凝不充分而导致产品损失。注意，乙醚沸点是34.5 °C，不能利用减压蒸馏来处理含有乙醚的溶液，否则会因冷凝不充分，使大量乙醚抽入真空泵中或者排到空气中，有极大的安全隐患。

7.2 减压蒸馏的实验装置

减压蒸馏装置如图7所示，包括蒸馏系统、保护和测压系统、真空系统三部分。

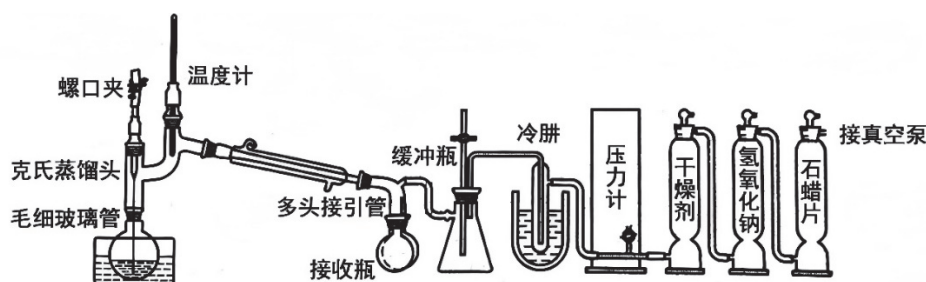


图7 减压蒸馏的实验装置图

由于实验开启后装置内处于高真空状态，故不能使用破损仪器，所有仪器均需严格检查其完整度，尤其注意玻璃仪器不得有任何细小十字纹损伤。

使用标准磨口仪器，磨口连接处均需涂抹真空脂，磨口应连接紧密且能轻轻转动，防止实验完毕后仪器无法拆解。

由于减压蒸馏时需要旋转多头接引管变更接收瓶，安装蒸馏装置的高度需预留旋转接收瓶的操作空间。可在接收瓶下方放置升降台进行支撑，不可将接引管和接收瓶悬空，以防止蒸馏产品过多时折断、砸碎玻璃仪器。

缓冲瓶的作用：① 缓冲系统压力变化，调节系统压力，使之平稳地达到并维持所需的真空度；

② 在实验结束或需中途暂停时, 可从活塞缓缓放进空气以解除真空; ③ 防止油泵中的泵油倒吸进入接收瓶而污染产品; ④ 防止蒸馏产物进入减压系统。

压力计与测量系统连接的管路要尽可能粗短, 使压力计测量结果与系统实际压力接近, 减小测量误差。现在电子数字压力计已经取代了传统的水银压力计, 消除了水银可能对环境的污染。在数字式压力计长期不用或者出现偏差时, 应按照说明书进行压力校正。

常用的循环水真空泵是粗真空泵, 降低液体沸点的能力有限, 故减压蒸馏通常采用能达到更高真空度的油泵, 但泵油的好坏会影响油泵的效能。在使用过程中要注意油泵的防护保养, 尽可能减少水、酸、有机溶剂等的蒸气进入泵内。在泵前面安装不同的吸收塔, 依次放入干燥剂粗粒状无水氯化钙或变色硅胶或分子筛、片状氢氧化钠和石蜡, 以除去水蒸气、酸气和有机物蒸气。实验前, 需仔细检查吸收装置的内容物是否存在板结、过期或有液体的情况, 如有, 应及时更换。现在大多数实验室都将真空泵和吸收塔一起安装在推车上, 方便使用和维护。

7.3 减压蒸馏操作

(1) 仪器安装

减压蒸馏装置的安装按照从下而上、从左至右的顺序。先确定加热热源的位置, 在热源中心位置安装蒸馏烧瓶, 再依次安装克氏蒸馏头、磨口减压毛细管(如用搅拌子助沸, 则加磨口真空塞)、温度计、直形冷凝管、多头接引管、接收瓶、缓冲瓶、冷阱、(电子)真空压力计、无水氯化钙吸收塔、氢氧化钠吸收塔、固体石蜡吸收塔、真空泵。安装过程中仪器各连接部位不要存在张力、扭力等。

(2) 装置气密性检查

减压蒸馏装置安装好后, 必须严格检查装置的气密性, 检查时先关闭缓冲瓶上的旋塞。如果用毛细管调节真空度及产生气化中心, 也应旋紧毛细管上的螺旋夹。在减压蒸馏操作中, 也可采用磁子搅拌使液体温度均匀并产生气化中心, 通过缓冲瓶上的旋塞调节真空度。以下以毛细管调节真空度为例进行介绍。

首先开启真空泵, 观察密闭系统能否达到要求的真空度。如果压力稳定后, 压力计(表)的读数没有达到所要求的压力, 说明装置漏气。可以用手捏紧真空接引管与缓冲瓶连接处的橡胶管, 观察压力计的变化, 如果压力下降, 说明装置漏气, 应该仔细检查装置, 排除漏气点; 如果压力不变, 说明缓冲瓶后面的真空系统漏气, 则应依次检查安全瓶、冷阱、保护系统和油泵。

(3) 加料

确认装置气密性良好后, 缓慢打开安全瓶旋塞, 解除真空度。取下克氏蒸馏头左侧装有毛细管的磨口塞, 用长颈漏斗向蒸馏瓶内加入待蒸馏液体。注意减压蒸馏的样品需要用常压蒸馏或水泵减压蒸馏先除去低沸点组分。装入的量为蒸馏瓶容量的1/3-1/2。加料后重新装好毛细管。

(4) 蒸馏

旋紧毛细管上的螺旋夹, 打开安全瓶上的双通活塞, 打开电源, 启动真空泵进行抽气。慢慢关闭缓冲瓶上的双通活塞, 调整毛细管上的螺旋夹使毛细管下端有成串的小气泡冒出, 仔细调节安全瓶活塞使压力计读数稳定在所需真空度。

开启冷凝水, 控制水流量, 避免因水压过高导致橡皮管崩落。

待系统中压力稳定, 根据估算所得减压后的沸点调节加热器温度, 开启加热电源。随温度上升, 液体出现气泡。如果含有易起泡杂质或者低沸点溶剂过多, 气泡会带着液体溢到冷凝管, 因此, 应小心加热, 防止蒸馏过于剧烈。必要时需要更换更大体积的蒸馏瓶。

如有多个馏分, 在蒸馏过程中, 随温度升高低沸点的前馏分先蒸出, 蒸气进入冷凝管冷凝后流入接收瓶中。当低沸点组分蒸馏完毕, 温度计读数会有降低。当温度计读数再次上升并接近估算的减压后沸点并趋于稳定后, 转动多头接引管, 用另一个接收瓶接收馏分。调整加热温度, 控制馏出液速度稳定在每秒1-2滴, 记录此时的温度计读数和真空压力表压力。温度计读数发生显著变化或蒸馏液流速显著下降或蒸馏瓶内仅剩余少量液体时, 即可认为蒸馏完毕。

(5) 结束蒸馏, 拆卸仪器

停止加热, 调节升降台, 移去热源。拧开毛细管上的螺旋夹。缓慢打开缓冲瓶上的双通活塞放气, 严防空气突然进入热的装置。一定要当体系内外压力平衡后再关闭压力计活塞, 关闭真空泵, 避免系统仍有内压力时关闭油泵, 导致泵油倒吸。关闭冷凝水, 取下接收瓶。

待蒸馏瓶温度降至接近室温时, 按照与安装时相反的顺序拆卸蒸馏装置。及时清洗、整理、归位所使用的玻璃仪器、油泵车和公用器材。

7.4 注意事项

(1) 减压蒸馏有一定的危险性, 操作时应配戴护目镜, 不要长时间近距离观察。蒸馏过程中放下通风橱挡板, 避免可能的意外伤害。

(2) 安装前检查所有玻璃仪器是否有气泡、裂纹。不可用锥形瓶接收蒸馏产物, 以免内向爆炸。

(3) 减压蒸馏装置所有磨口均需涂抹真空脂, 以确保气密性。蒸馏结束后, 若要将产品从接收瓶中转移出来, 应使用干净的滴管移取, 以免倾倒时被真空脂污染。

(4) 蒸馏瓶内装载液体应为其容量的1/3–1/2。蒸馏瓶体积过小, 液体沸腾时内部易产生大量气泡, 导致蒸馏过于剧烈甚至冲料。

(5) 需要用导气管将真空泵出气口排出的气体通入通风橱。

(6) 不能使用沸石助沸。

(7) 减压蒸馏结束时, 不可突然打开安全瓶活塞。

8 水蒸气蒸馏

8.1 水蒸气蒸馏的原理

根据道尔顿分压定律, 混合气体的总压等于混合气体中各组分气体的分压之和, 某组分气体的分压大小则等于其单独占有与气体混合物相同体积时所产生的压强。对于水和有机物两种互不相溶的液体混合物, 则 $p_{\text{总}} = p_{\text{水}} + p_{\text{A}}$, 式中 $p_{\text{总}}$ 为总蒸气压, $p_{\text{水}}$ 为水的蒸气压, p_{A} 为不溶于水的有机物的蒸气压。当总蒸气压等于大气压力时, 混合物沸腾, 此时的温度为共沸点。这样, 高沸点的有机物可在低于100 °C时和水一起被蒸馏出来。

采用水蒸气蒸馏分离有机化合物有以下要求:

(1) 有机物不溶或微溶于水;

(2) 在沸腾下与水不起化学反应;

(3) 近于100 °C时有一定的蒸气压, 一般不少于1.33 kPa。

水蒸气蒸馏是分离提纯液体或固体有机物的常用方法, 常用于以下情况:

(1) 从大量树脂状杂质或不挥发性杂质中分离有机物, 且采用蒸馏、萃取等方法都难以分离的。如从天然物质中提取精油、樟脑等挥发性化合物。

(2) 在有机合成中除去不挥发性的有机杂质, 如, 制备三苯甲醇时, 利用水蒸气蒸馏除去未起反应的原料(溴苯和苯甲酸甲酯)以及副产物联苯, 从而达到初步纯化三苯甲醇的目的。

(3) 从固体反应混合物中分离被吸附的液体产物。

(4) 分离沸点很高且高温易分解、易变色的挥发性物质。

8.2 水蒸气蒸馏的装置

水蒸气蒸馏的装置由水蒸气发生装置和蒸馏装置两部分组成(图8)。具体仪器有: 水蒸气发生器、加热器、三口或两口圆底烧瓶、蒸馏头、直形冷凝管、接引管、接收瓶、T形管、导气管, 温度计(可选, 或者用空心塞)、升降台等。

水蒸气蒸馏装置要尽可能紧凑, 以防蒸气在通过较长的管道后部分冷凝成水, 影响蒸馏效率。水蒸气发生器的盛水量以其容量的1/2–2/3为宜, 可通过其侧面的玻璃水位管察看水位。如果太满, 沸腾时水将冲至烧瓶。如果水位太低, 且安全管底部离器底又偏高, 蒸气将从安全管喷出。



图8 水蒸气蒸馏的装置图

长玻璃管为安全管，管的下端接近器底，根据管中水柱的高低，可以估计水蒸气压力的大小。当容器内气压太大时，水可沿着玻管上升，如果水从管的上口喷出，意味着装置中有堵塞现象，此时应立即打开止水夹，移去热源(或关闭电源)，使水蒸气发生器与大气相通，避免发生事故，待故障排除后再行蒸馏。

水蒸气导出管与蒸馏部分导管之间由T形管相连接，T形管安装位置应相对水平。应尽量缩短水蒸气发生器与蒸馏烧瓶之间的距离，以减少水气的冷凝。气温较低时，可用保温材料包裹水蒸气发生器与蒸馏烧瓶间的导管，防止水蒸气冷凝。在T形管的支管上套一段短的橡皮管，蒸馏前将T形管上的螺旋止水夹打开，当T形管的支管有水蒸气冲出时，用螺旋夹旋紧，通冷凝水，开始通水蒸气进行蒸馏。在蒸馏过程中，如发现T形支管处水积聚过多，超过支管部分，应打开止水夹，将水放掉，否则将影响水蒸气通过。当安全管水位异常升高时，需打开螺旋夹，使水蒸气发生器与大气相通。停止蒸馏时，应首先打开螺旋止水夹，然后再移去热源。

导入蒸气的玻璃管下端应伸入液面下并接近瓶底，以便水蒸气和蒸馏物质充分接触并起搅动作用。蒸馏头应接在圆底烧瓶的中间口，若接在侧口，会导致直形冷凝管、接引管倾斜太厉害，装置不美观，且操作不方便。若空间允许，整个装置最好安装得平直。

8.3 水蒸气蒸馏操作

装置安装好后，应先检查确认各连接处是否漏气。开始蒸馏时，先把T形管上的螺旋夹打开，把发生器里的水加热到沸腾。当有大量水蒸气从T形管的支管冲出时，再旋紧夹子。直形冷凝管通水。让水蒸气通入烧瓶中，这时可以看到瓶中的混合物翻腾不息，不久在冷凝管中就出现有机物和水的混合物，慢慢流入到接收瓶中。调节加热温度，使瓶内的混合物不致翻滚得太厉害，并控制馏出液的速度约为每秒钟2-3滴。

为了避免水蒸气在烧瓶内过多地冷凝，可用加热器(如电热套等)温和地加热蒸馏瓶。

如果随水蒸气挥发的物质在冷凝后析出固体堵塞冷凝管，则应调小冷凝水流速，使其冷凝后仍呈液态。如已有固体析出且接近阻塞时，要暂停冷凝水，必要时需将冷凝水暂时放去，使物质熔融后随水流入接收器中。

当被蒸物质全部蒸出后，蒸出液会由混浊变澄清，此时不要立即结束蒸馏，要再多蒸出几毫升的透明馏出液，通过检验确认不再有有机物蒸出后，方可停止蒸馏。中断或结束蒸馏时，一定要先打开T形管上的螺旋夹，使体系通大气，然后再停止加热，拆下接收瓶后，再按顺序拆除各部分装置。

9 旋转蒸发

当需要蒸馏的溶液体积较大，使用普通蒸馏法需时较长时，最好使用旋转蒸发仪。它具有操作简便及速度快等特点。

9.1 旋转蒸发的原理

加热锅对蒸发瓶内的样品进行加热，同时电机带动蒸发瓶缓慢旋转，以保证蒸发瓶各部分均匀

受热，由于液体样品和蒸发瓶间的离心力和摩擦力的作用，液体样品在蒸发瓶内表面形成一层液体薄膜，受热面积大，加快蒸发；而且旋转所产生的离心力可部分抑制液体样品的沸腾涌出。通过抽真空降低旋转蒸发仪系统的气压，可快速、温和地对绝大多数样品进行蒸馏。溶剂受热气化后进入冷凝管，在冷凝管内冷凝液化后落入接收瓶，从而使溶质和溶剂快速分离。

9.2 旋转蒸发仪

旋转蒸发仪由主机、加热锅、低温冷却系统、减压系统(真空泵)组成(图9)。



图9 旋转蒸发仪

9.3 旋转蒸发的操作步骤

旋转蒸发仪的操作步骤为：

- (1) 连接装有待蒸馏液体的蒸馏瓶并用塑料接口夹固定，将真空接头与减压泵连接。
- (2) 开启旋转蒸发仪电源开关，通过升降按钮调节蒸馏瓶与热浴锅内的加热介质接触。
- (3) 开冷却循环系统开关，开启减压泵开关，开启旋转至1-2转/秒(在减压条件下一定要开旋转，否则容易导致暴沸)，关闭放空阀门，调节真空度至基本稳定。因为溶剂中都含有一定的气体，在减压过程中经常可以看到起泡现象，如有起泡可适当打开放空阀门泄压，然后再次关闭，如此反复几次至压力稳定且不起泡。
- (4) 打开热浴锅加热开关，根据蒸馏液体的沸点及真空度调节加热温度，开始进行蒸馏。
- (5) 当蒸馏瓶内不再有液体蒸出时，蒸馏结束。关闭加热开关，关闭电动旋转。
- (6) 抬升旋转臂，打开放气开关解除真空，取下蒸馏瓶，关闭减压泵，关闭旋转蒸发仪电源及冷却液循环系统电源。

9.4 注意事项

- (1) 热浴锅应选用去离子水或低黏度的干净硅油，应定期更换、补加确保热浴锅的加热介质足够浸没蒸发瓶的2/3。
- (2) 玻璃磨口连接处每周用乙醇清洁并涂抹真空硅脂。
- (3) 清洁维护仪器时需断开电源。使用含表面活性剂的清洁剂或异丙醇清洁惰性污渍。
- (4) 蒸馏物的量勿超过蒸发瓶体积的一半。
- (5) 在真空控制器上设定真空度，以让样品蒸气上升到冷凝管的3/4处为宜。若真空度达不到要求时需注意检查各接头、真空管、玻璃瓶的气密性。在常压状态下操作时，玻璃组件应保持通气。使用时先抽小真空，再开旋转，以防蒸馏烧瓶滑落，然后逐渐调节至合适的真空度，要防止真空度下降得过快过低导致暴沸；停止时，先停旋转，手扶蒸馏烧瓶，通大气，再停真空泵，以防蒸馏瓶脱落及倒吸。
- (6) 玻璃蒸发瓶不可一面受热，加热阶段，旋转蒸发瓶必须保持转动。

(7) 若样品黏度很大, 应放慢旋转速度, 以形成新的液面利于溶剂蒸出。

10 蒸馏安全操作规程和常见错误操作

蒸馏存在一定的安全风险, 必须严格遵守安全操作规程。

(1) 实验前应查阅待蒸馏化合物的安全数据表(Safety Data Sheet, SDS), 熟悉化合物的理化参数、燃爆性能、毒性、环境危害、安全使用方式、存储条件、泄漏应急处理等信息, 编制详细的实验安全操作规程。

(2) 蒸馏操作人员应佩戴适当的个人防护装备, 如护目镜、手套(防溶剂手套、防烫伤手套)、实验服等。如蒸馏操作涉及到高温, 样品具有易燃易爆性质, 必须采取防火防爆措施, 实验室应配备消防器材, 并确保其可正常可用。蒸馏设备周围不得存放易燃物品, 必须保持通风良好。

(3) 蒸馏实验前, 应先检查蒸馏仪器设备的完整性和无损坏情况, 确保所有仪器和连接件都完好。若发现仪器设备有问题, 应及时修复或更换。

(4) 必须牢记每一个蒸馏操作步骤的规范要点, 以及各种蒸馏方式常见的错误操作, 并对照检查(表2)。严格控制温度、压力, 确保实验顺利且高效完成, 有效防范事故的发生, 确保人员和设备的安全。

表2 各种蒸馏方式常见的错误操作

蒸馏方式	常见错误操作
普通蒸馏、空气冷凝蒸馏、低沸点易燃易爆有机物的蒸馏、分馏	蒸馏瓶大小选择不当, 装液量太多或者太少; 圆底烧瓶加热紧贴加热板或者电热套, 导致受热不均匀 铁架台安置方向不对, 支撑面未正对操作者; 十字夹方向装反, 凹口未朝上朝前; 冷凝管夹和烧瓶夹混用; 冷凝管未固定或夹错位置 使用的仪器未洗净干燥; 仪器安装顺序错误; 仪器安装歪斜, 没有横平竖直; 仪器安装后接口不紧密, 磨口连接处有脱离; 冷凝管与接引管、接引管与接收瓶的连接处未用塑料接口夹扣紧 温度计最大刻度小于待蒸馏液体的沸点; 温度计安装位置不正确 蒸馏时用球形冷凝管; 直形冷凝管没有先接胶管再安装固定, 而是先安装固定后再接冷凝水的胶管; 直形冷凝管安装方向错误或进水方向错误; 冷凝水开得过大或未通冷凝水; 先加热后通冷凝水 使用磁力搅拌没有加搅拌子; 使用沸石助沸但忘记加沸石, 中途停止实验未补加新沸石 蒸馏装置为密闭体系 蒸馏加热温度过高, 馏分滴速太快, 冷却不充分; 馏出物沸点相差较大未分前馏分、后馏分, 馏分收集错误 蒸馏蒸至完全干, 甚至冒烟、残渣焦化结垢 仪器拆卸次序错误
空气冷凝蒸馏	待蒸馏物中同时含有沸点低于和高于130 °C的组分, 在蒸馏初期即使用空气冷凝管; 或先用球形冷凝管, 馏出物沸点温度高于130 °C后未能及时更换空气冷凝管; 换管后未补加沸石
低沸点易燃易爆有机物的蒸馏	蒸馏加热不是热水浴; 用敞口容器作接收瓶; 接收瓶未用冰水浴冷却; 接引管支管未接通通风良好处
分馏	分馏柱未保温, 蒸气一直上不到蒸馏头支管, 无馏出液; 馏出液流速太快或者太慢
减压蒸馏	未使用克氏蒸馏头; 未使用多头接引管; 未检验装置密封性; 磨口连接处未使用真空脂; 安全瓶使用错误; 使用锥形瓶作接收瓶
水蒸气蒸馏	水蒸气发生器水量过多或过少; 安全管底部玻璃管位置过高, 高于液面, 导致蒸气从安全管中喷出; 导气管未伸入蒸馏瓶的液面下; 烧瓶中的液体量超过其容量的1/3; 未生成大量蒸气时T形管中的螺旋夹已提前关闭; 蒸馏完毕后, 先停止加热, 再打开螺旋夹通大气
旋转蒸发	浴温太高, 减压太快, 导致暴沸, 待蒸馏液体冲到接收瓶中

11 结语

蒸馏是最基本的有机分离提纯技术，要做好该实验必须严格遵守操作规范。本文分析比较了常压普通蒸馏、空气冷凝蒸馏、低沸点易燃易爆有机物蒸馏、减压蒸馏、分馏、水蒸气蒸馏、旋转蒸发等蒸馏操作的共性及各自身特点，明确不同实验操作的适用范围和条件，给出了各蒸馏实验的操作规范，同时指出了常见的不规范或者错误操作及可能造成的危害。希望对提高实验效率和成功率，提升实验的本质安全有所帮助。

谨以此文献贺中山大学及中山大学化学学科百年华诞。“世纪中大，山高水长”“百年化学，风华正茂”。祝愿中山大学越办越好，再谱华章，再创辉煌！

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [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.