

# A Brief Discussion on the Effect of Solvent on Analysis and Detection

Sibo Zhu

Liaoning Donghui New Material Co., Ltd., Panjin, Liaoning, 124000, China

## Abstract

It is very important to select suitable solvents for analysis and detection. The solvent can not only affect the solute dissolution effect, at the same time, the electron cloud distribution, ionization state and geometry of solute molecule can be affected by the hydrogen bond, Johannes Diderik van der Waals force and electrostatic gravity between solute and solute or between solute and solvent, and then affect the sensitivity, precision and accuracy of detection. The causes of solvent effect, its influence on spectral analysis and chromatographic analysis, and the methods of eliminating solvent effect in chromatography were introduced. Mastering and utilizing the influence of solvent effect on analysis and detection can improve the sensitivity and selectivity of analysis, and it will have great significant for sample testing.

## Keywords

Solvent effects; Ultraviolet spectroscopy; Infrared spectroscopy; Gas chromatography; liquid chromatography;

## 浅谈溶剂效应对分析检测的影响

朱思博

辽宁东辉新材料有限公司, 中国·辽宁 盘锦 124000

## 摘要

选择合适的溶剂对分析检测至关重要。溶剂不仅可以影响溶质的溶解效果, 同时可以通过溶剂与溶质或着溶剂与溶剂之间的氢键、范德华力、静电引力等影响溶质分子的电子云分布、电离状态、几何构型等, 进而影响检测的灵敏度、精密度和准确性等。主要介绍了溶剂效应的产生原因、对光谱分析检测和色谱分析检测的影响, 以及消除色谱中溶剂效应的方法。掌握和利用溶剂效应对分析检测的影响, 可以提高分析的灵敏度和选择性, 对样品测试工作意义重大。

## 关键词

溶剂效应; 紫外光谱; 红外光谱; 气相色谱; 液相色谱

## 1 引言

溶剂和溶质二者之间的溶剂化作用——溶剂效应, 会改变溶质电子云密度、几何构型、能谱以及其他化学性质。溶剂效应发生的难易程度和稳定性, 取决于溶剂分别与溶剂和溶质之间的相互作用强弱, 这些相互作用包括氢键、范德华力、偶极与偶极之间的静电引力等。溶剂效应对研究有机化学反应机理<sup>[1]</sup>、检测结果分析、生物化学等方面均起着非常重要的作用。

本文主要总结溶剂效应在紫外吸收光谱, 红外光谱, 荧光光谱、核磁共振波谱、气相色谱和液相色谱中的影响, 以及相应的解决措施。研究溶剂化效应对分析检测的影响,

实际上是研究环境对溶质分子的影响, 为化学反应机理、物质性质等的探究提供依据, 对分析检测筛选溶剂、提高分析检测的灵敏度和选择性具有现实意义。

## 2 溶剂效应的基本原理

溶剂效应主要是由于溶剂分子和溶质分子之间的相互作用力和空间排列不同, 同时溶剂分子自身的热力学性质, 如极性、酸碱性、极化性等都会对分子相互作用和分析检测结果产生影响。溶剂与溶质之间形成得氢键, 影响溶质分子的电子云分布, 进而改变待测物分子几何构型、特征官能团振动频率等; 另外, 溶剂作为环境也影响溶质分子的行为, 可看作某种场改变溶质的化学物理性质。因此研究溶剂效应对分析检测、有机合成、化工材料的制备等至关重要。

## 3 溶剂效应对光谱分析的影响

### 3.1 溶剂效应对紫外吸光光谱的影响

紫外吸光光谱由于其可靠、准确、操作简单, 且测定

【基金项目】国家市场监督管理总局重点实验室“石油产品检测与质量控制”开放基金资助(项目编号: 2025TQCP002)。

需要时间极短,使它广泛应用于化工生产、化工检测以及环境检测等行业<sup>[2]</sup>。通常所说的紫外光谱是指对有机共轭分子有吸收的200 nm~400 nm的近紫外区。紫外吸收光谱中的溶剂效应是指酸碱性或极性的导致溶质与溶质或溶质与溶剂形成氢键,或极性溶剂分子的偶极使溶质分子的极性巩固,导致溶质的波长发生不同程度的变化。在极性溶剂中,对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁来说,随着溶剂极性的增强 $\pi^*$ 中的电子与溶剂结合的稳定性增强, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级差降低,吸收波长红移;而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量增大,吸收波长蓝移<sup>[3]</sup>。因此,紫外吸收光谱中被测样品的波长随着溶剂极性的增加K带红移,而R带发生蓝移。极性溶剂不仅改变溶质的吸收波长,还会影响吸收强度和峰形。一般在气态或者非极性溶剂中,尚能观察到振动跃迁的精细结构,当改变极性溶剂后,由于二者的相互作用增强,导致谱带的精细结构变得模糊,甚至完全消失成为平滑的吸收谱带。值得注意的是溶剂本身在紫外光谱区也有吸收波长范围,因此在选用紫外光谱吸收检测时,需要考虑溶剂本身的干扰。

徐海<sup>[4]</sup>研究发现金属卟啉可以与一些路易斯碱性溶剂发生轴向配位作用,形成的轴向加合物的紫外可见吸收光谱 $\alpha$ 和 $\beta$ 吸收带的相对吸收强度比减小,如图1所示。Bayliss<sup>[5]</sup>研究了溶剂极性对波长大小改变的影响。Rao等<sup>[6]</sup>指出有机化合物的紫外吸收光谱的特征峰以及强度在不同溶剂中有较大变化。

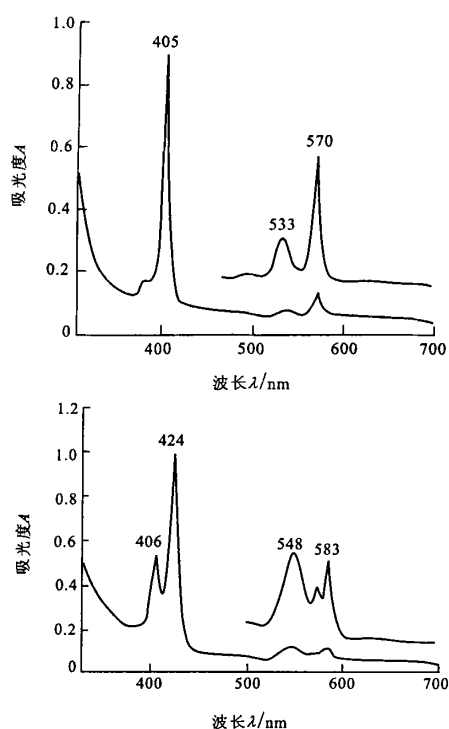


图1 氧钒-2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基卟啉在环己烷和正丁胺中的紫外可见吸收光谱图<sup>[8]</sup>

### 3.2 溶剂效应对红外光谱的影响

红外光谱在研究物质结构方面具有重要的作用,红外

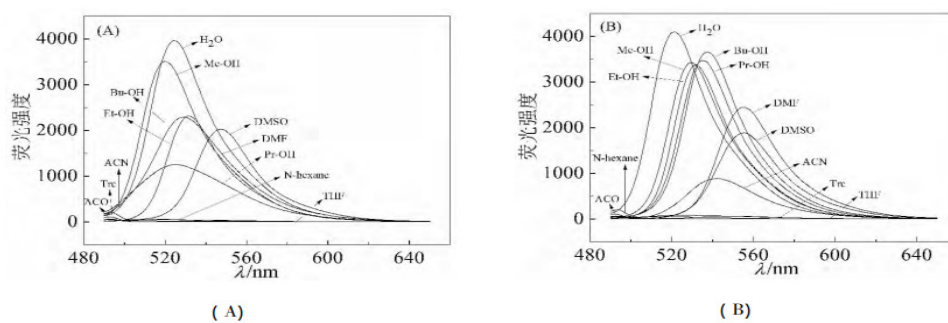
光谱检测方法在化学检验、环境检验等多个领域已被普遍使用<sup>[7]</sup>。结合待测物振动吸收峰以及红外光谱的解析,能进一步的认识待测物及溶剂环境。当极性溶剂和待测样品缔合时,分子之间存在着范德华力、氢键等非键相互作用,使分子中特征基团电子云发生改变,电子云的变化导致键长发生变化,从而影响待测样品吸收带的位置和强度。同一物质在不同极性溶剂间的相互作用不同,会使待测物的特征频率和强度发生变化。因此,为了避免极性溶剂对红外光谱检测的干扰,在测量时应尽可能采用非极性溶剂。

Engberts等人<sup>[8]</sup>用红外光谱法分析了N-环己基-2-吡咯烷酮在二元溶剂中的羰基伸缩振动频率,结果表明,羰基与溶剂之间存在两种类型的氢键。Perjessy等人<sup>[9]</sup>研究了吡咯烷酮及其衍生物在二元溶剂中红外光谱测试时溶质-溶剂相互作用,提出了溶质和溶剂间同时存在线性氢键、成角度氢键和环状氢键。Richard等人<sup>[10]</sup>探讨了在 $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 混合溶液中烯酸酯的羰基和碳碳双键的红外吸收频率。随着 $\text{CHCl}_3$ 含量增加, $\text{CHCl}_3$ 与 $\text{C}=\text{O}$ 形成氢键,氢键作用的增加使 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 降低。

### 3.3 溶剂在分子荧光光谱中的影响

荧光光谱测得物质性能主要是指在激发状态下发出荧光信号的强度和特性。荧光信号的强度和特性主要受分子结构、环境条件和溶剂等影响。溶剂的影响通常分为一般溶剂效应和特殊溶剂效应,前者是普遍存在的;后者指的是溶质和溶剂分子间的特殊化学作用,包括氢键和化学作用。若溶剂和荧光体作用形成了化合物,或者溶剂改变了荧光物质的电离状态,则荧光峰强度和位置会发生较大改变。溶剂的极性和极化度也会影响分子的电子状态产生改变。分子激发态的稳定性随溶剂的极性增强而增大,随着溶剂极性的增加电子跃迁能量下降,荧光物质发生吸收波长的红移。极化度较高的溶剂可以改变分子中的电子云形态,进而影响荧光强度和特性。总的来说,溶剂效应对荧光光谱测试有着很大的影响。有的物质本身没有荧光,但是物质和溶剂产生氢键或者生成配合键,增强了物质的共轭度会显现出荧光特征。因此在讨论物质的荧光发射波长时,应指出荧光光谱测试使用溶剂。通过精细控制溶剂的筛查和使用,可以有效地优化荧光性能,从而更好地发挥荧光光谱在环境监测、材料科学和精细化工等行业的应用。

方梓秋等人<sup>[11]</sup>研究发现溶剂效应引起的电子重新分布,导致核黄素在极性溶剂中第一激发单重态能级的发生变化,其荧光光谱峰值随着溶剂极性的增大而红移。同时指出,核黄素与水之间氢键的形成提高了分子的刚性,延长了荧光寿命。陈鹏<sup>[12]</sup>探究了溶剂效应对染料的荧光强度和发射波长的影响,如图2所示。朱冬华<sup>[13]</sup>实验也得到相似结论,荧光分子的发射峰位置随着溶剂极性的增大发生红移,而荧光强度随着溶剂极性的增大而减少。

图2 荧光素类染料在不同溶剂中的荧光光谱<sup>[12]</sup>

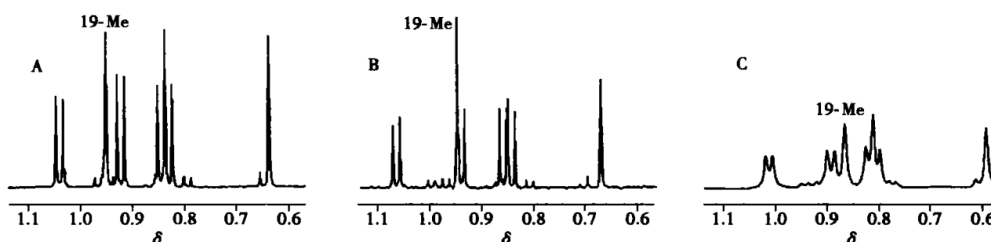
(A)FL (B) DFF

### 3.4 溶剂效应在核磁共振波谱中的影响

在核磁共振检测中凡是能够改变氢核外电子云密度的因素都能影响化学位移。溶剂效应产生的主要原因是溶剂的磁各向异性或者极性不同，溶剂与溶质分子形成复合物或氢键等。对于-OH、-SH和-NH等活泼氢而言，溶剂效应非常强烈。但 $\text{CCl}_4$ 和 $\text{CDCl}_3$ 等溶剂对化学位移值基本上没有影响。与碳相连的质子用核磁共振仪器测定时，在 $\text{CCl}_4$ 中仅差6 Hz，而选用芳香性试剂则能引起值30 Hz的变化，

这是由于部分质子位于芳香环的去屏蔽区，而某些质子位于屏蔽区，从而使化学位移发生变化。

孙世国<sup>[20]</sup>研究发现分别溶解在 $\text{DMSO-d}_6$ 和 $\text{CDCl}_3$ 中的2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸乙酯测得的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图具有很大的差异。孟志凌<sup>[14]</sup>发现了溶剂极性和溶剂引起的兰索拉唑互变异构，导致化学位移发生变化。李厚金<sup>[15]</sup>指出甾醇羟在不同溶剂中羟基氧附近的氢质子受到空间位阻的屏蔽效应导致化学位移发生变化，如图3。

图3 溶质在不同溶剂中的甲基氢化学位移 $[\text{CDCl}_3(\text{A}), \text{CD}_3\text{COCD}_3(\text{B}), \text{DMSO-d}_6(\text{C})]$ <sup>[15]</sup>

## 4 溶剂效应在色谱分析中的影响

溶剂效应对色谱分析是不利的，根据受影响的程度大小，色谱的表征行为也不同。色谱中溶剂效应最直观和最常见的表现形式是峰型异常，有峰分叉、前沿、拖尾等，但是在积分的时候会有一些研究者忽略后部分，而只积分较尖锐部分。

### 4.1 溶剂效应在气相色谱中的影响

气相色谱结果的精密度和准确度受流动相以及样品稀释剂影响。气相色谱中溶剂效应产生的原因是溶剂在溶液与色谱柱填料接触时起着两个作用：一是作为溶剂本身溶解样品；二是在色谱柱中充当流动相的作用。即进样过程中，样品并非同时到达色谱柱，导致后进入色谱柱的样品溶剂在色谱柱的局部范围成为先到达待测物分子的流动相，这是溶剂效应对气相色谱分离影响的主要原因。在色谱柱入口，在短暂时间内溶剂对溶质的浓度分布产生很大影响，造成色谱峰展宽、前延，甚至分叉。

杨玉芳等<sup>[16]</sup>发现以乙醇为稀释剂时，邻苯二甲酸酯在

气相色谱中的峰形不佳。张晓然<sup>[17]</sup>指出溶质在气相色谱中的响应随着溶剂极性的增强而减弱。王美飞<sup>[18]</sup>发现溶剂的极性直接影响目标化合物的定性和定量结果。在气相色谱分析测定中，尽可能的使用极性弱的有机溶剂作为稀释剂，以提高检测过程中的精密度和准确性。

### 4.2 溶剂效应在液相色谱中的影响

高效液相色谱是精细化学品、药物化学等领域使用频率最高的检测手段。为了得到峰形对称、分离度高的色谱峰，通常对分析条件进行优化，如色谱柱、流动相、进样量、色谱柱温箱、梯度升温等，而很少考察稀释剂。溶剂组成、进样体积等均会对色谱峰、保留时间、峰形等产生影响。溶剂选择不合适容易导致溶剂效应。液相色谱检测中溶剂效应的几种常见原因和现象：溶剂极性强度大于流动相极性造成峰形前延；溶剂中的某种基质导致的溶剂效应引起色谱峰变差，甚至出现肩峰；溶剂效应引起杂质的峰面积变化导致积分不准确；溶剂效应导致杂质峰保留时间漂移。

徐静<sup>[9]</sup>发现同一份待测样品连续进样的峰面积值逐渐变化、峰形变差等现象。徐作刚等<sup>[20]</sup>研究发现用流动相替

代水作为盐酸环丙沙星溶剂时,会改变原方法中色谱峰扭曲,峰面积重现性差,定量测试结果准确度低的情况,能够提高测定结果的可信度。

#### 4.3 溶剂效应在色谱中的危害及消除方法

溶剂效应在色谱分析中是不利的。主要包括以下几点:柱效下降影响分离效果;峰形不稳定引起定量不准确;溶剂不一致,影响定性结果;更严重的是强洗脱溶剂在基质中提取出的杂质遇流动相会析出,堵塞针座、柱前管路或色谱柱。

为了避免溶剂效应对气相色谱分析的影响,在配置溶液时,选用与溶质极性相近的溶剂;另外在进行定量分析时,标准溶液与待分析液所用稀释剂尽可能相同。在高效液相色谱定性定量过程中,通过减少进样体积、用强溶剂溶解样品后再用流动相稀释样品或者更换 HILIC 色谱柱等手段可以有效的减少甚至避免溶剂效应,实现分析结果的准确性和重现性。

## 5 结语

本文论述了溶剂效应的基本原理、产生原因,以及溶剂效应对光谱检测和色谱检测的影响以及色谱检测中溶剂效应的危害和消除办法。溶剂效应的存在不仅影响检测结果的准确性、精密性和稳定性,甚至影响分析检测结果。掌握和利用溶剂效应对分析检测的影响,进而提高分析的稳定性和选择性,对样品测试工作会有所帮助。

### 参考文献

- [1] 李港,代岩,赵文凯.不同溶剂对Pebax混合基质膜的CO<sub>2</sub>分离性能影响[J].现代化工,2024,44(02),171-179.
- [2] 肖源,王琦,刘佳,等.紫外-可见光谱在工业重金属检测中的应用研究进展[J].应用化工,2023,52(09),2660-2664.
- [3] 孟昭瑞,高宁.有机化合物的紫外光谱分析[J].资源综合,2017,6:179-182.
- [4] 徐海,于道永,阙国和,等.金属卟啉在不同溶剂中紫外可见吸收光谱的研究[J].石油大学学报(自然科学版),2003,27(2):110-113.
- [5] Bayliss N S, Mcrae E G. Solvent Effects in Organic Spectra: Dipole Forces and the Franck-Condon Principle[J]. Physical Chemistry, 1954, 58(11): 1002-1006.
- [6] Rao C N R, Singh S, Senthilnathan V P. Spectroscopic Studies of Solute-Solvent Interactions[J]. Chemical Society Reviews, 1976, 5: 297-316.
- [7] 刘佳,庄丹玲,蔡开聪,等. Gaussian软件在红外光谱教学中的应用——溶剂效应[J].化学教育,2018,39(10):65-68.
- [8] Engberts J B, Alexander P, Michael J B, et al. Carbonyl Stretching Frequency Characteristics for the Strongly Hydrophobic Solute, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone in Binary Aqueous Mixtures at 298.15 K. Evidence for a Two-domain Model for 2-butoxyethanol-water Mixtures[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1992, 88(17): 2493-2495
- [9] Perjessy A, Engberts J B. Infrared Study of Solvent-solute Interactions of 1-substituted 2-pyrrolidinones and Related Compounds [J]. Monatshefte Fur Chemie, 1995, 126(8): 871-888.
- [10] Richard A N, Roman S. Infrared Solution Study of Alkyl Acrylates and Alkyl Methacrylates in CHCl<sub>3</sub> and/or CCl<sub>4</sub> Solutions[J]. Vibrational Spectroscopy, 1994, 8(1): 71-85.
- [11] 方梓秋,陈国庆,吴亚敏.核黄素在不同极性溶剂中的光谱特性研究[J].光谱学与光谱分析,2020,40(4):1132-1136.
- [12] 陈鹏,葛凤燕,蔡再生.卤素取代与溶剂效应对荧光素荧光光谱的影响[J].化学通报,2014,77(3):243-249.
- [13] 朱冬华,张唯舟,王筱梅.溶剂对荧光分子发光行为的影响[J].信息记录材料,2010,11(4):34-39.
- [14] 孟志凌,孙建民.兰索拉唑在不同溶剂中的核磁共振波谱研究[J].河南科技,2011,29(1):25-27.
- [15] 李厚金,林永成.麦角甾醇及其衍生物的氢化学位移溶剂效应[J].分析测试学报,2004,23(3):26-30.
- [16] 杨玉芳,穆强,鄢德利.气相色谱法测定邻苯二甲酸酯[J].化学研究,2010,21(5):48-50.
- [17] 张晓然. PAHs标准物质的时效性及典型有机标准物质的溶剂效应研究[D].北京:中国地质大学,2008.
- [18] 王美飞,胡恩宇,杨丽莉,等.气相色谱法测定邻苯二甲酸酯结果的影响因素[J].化学分析计量,2015,24(1):94-96.
- [19] 徐静,刘天强,彭衡阳,等.不同样品溶剂对高效液相色谱—蒸发光散射检测器测定黄芪甲苷的影响[J].医药导报,2014,33(12):1624-1627.
- [20] 徐作刚,段萍,邓巧云,等.盐酸环丙沙星片含量测定中使用不同稀释溶剂对峰面积的影响[J].黔南民族医学学报,2005,18(2):71-72.