

# 疏水深共熔溶剂在绿色化学工艺中的应用

姚贤锐, 黄睿\*, 虞育杰, 唐瑜慕, 何禹, 李剑烽

(贵州大学 电气工程学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 疏水深共熔溶剂因制备简单、毒性低、热稳定性及生物降解性高, 被认为是传统有毒有害有机溶剂和离子液体的潜在替代品。其良好的疏水性、高度可调的物理化学特性及其对有机和无机化合物的优异溶解能力可满足许多工业应用需求。疏水深共熔溶剂通过静电作用、离子交换和氢键的协同作用实现了对目标物的高效分离、定向催化和改性。该文总结了疏水深共熔溶剂的结构组成及其性能影响因素, 综述了疏水深共熔溶剂在分离提取、气体污染物捕获、生物催化、材料改性及食品安全检测中的研究进展。疏水深共熔溶剂能够通过结构组成变化实现溶剂特性的定向调控, 在宽 pH 范围内高选择性地提取了各种目标成分, 简化了催化和改性的工艺过程, 其高度的循环稳定性极大地减少了溶剂消耗量, 在绿色化学工艺中展现出可替代传统溶剂的巨大潜力。但疏水深共熔溶剂各组分间的协同机制尚不明晰, 仍需在后续研究中进一步阐明其作用机理, 以期实现疏水深共熔溶剂的精准定制及高效应用。

**关键词:** 疏水深共熔溶剂; 绿色化学; 结构组成; 分离; 提取

**中图分类号:** TQ413 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 05-0953-15

## Application of hydrophobic deep eutectic solvents in green chemical technology

YAO Xianrui, HUANG Rui\*, YU Yujie, TANG Yumu, HE Yu, LI Jianfeng

(The Electrical Engineering College, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

**Abstract:** Hydrophobic deep eutectic solvents are recognized as potential substitute for traditional toxic and harmful organic solvents and ionic liquids due to their simplicity in preparation, low toxicity, high thermal stability and high biodegradability. Their hydrophobicity, highly adjustable physical and chemical properties and excellent solubility of organic and inorganic compounds can meet the needs of many industrial applications. The hydrophobic deep eutectic solvents achieve efficient separation, directional catalysis and modification of the target through the synergistic effect of electrostatic interaction, ion exchange and hydrogen bonding. In this review, the structure composition and performance influencing factors of hydrophobic deep eutectic solvents were summarized, followed by discussions on the application progress of hydrophobic deep eutectic solvents in separation and extraction, gas pollutant removal, biocatalysis, material modification and food safety detection. Hydrophobic deep eutectic solvents could achieve targeted regulation of the solvent properties by changing their structure composition, selectively extract various target components in a wide pH range, and simplify the process of catalysis and modification. Meanwhile, their excellent recycling stability greatly reduced the amount of solvent consumed, and showed great potential to replace traditional solvents in green chemical technology. However, the synergistic mechanism between the compositions of the hydrophobic deep eutectic solvents was not clear, it was necessary to

收稿日期: 2022-07-29; 定用日期: 2022-10-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220710

基金项目: 国家自然科学基金 (52266006); 贵州省省级科技计划项目 (ZK[2022]一般 061、ZK[2022]一般 139); 贵州省教育厅自然科学研究项目 (黔教技[2022]043 号); 贵州大学自然科学专项 (特岗) 科研基金项目 (贵大特岗合字[2021]10 号); 贵州大学培育项目 (贵大培育[2020]20 号)

作者简介: 姚贤锐 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: xryao0711@163.com. 联系人: 黄睿 (1990—), 男, 副教授, E-mail: rhuang3@gzu.edu.cn.

further clarify their function mechanism to achieve the precise customization and efficient application of the hydrophobic deep eutectic solvents.

**Key words:** hydrophobic deep eutectic solvents; green chemistry; structure composition; separation; extraction

溶剂在化学工艺过程中无处不在,在一定程度上决定了化学工艺的可持续性与安全性。传统有机溶剂如乙醚、己烷、氯仿、丙酮及石油醚等存在挥发性强、毒性大且难以回收等缺点,在一定条件下会对人体健康带来危害并对生态环境造成不利影响。为实现可持续发展目标,开发新型绿色溶剂以替代传统有毒有害有机溶剂一直是研究热点。离子液体因具有热稳定性好、低挥发性和可回收性被认为是绿色溶剂,并引起广泛关注<sup>[1-3]</sup>。然而,近年来相关报道指出,离子液体制备复杂,合成过程涉及有害试剂的使用,可降解性差,并且使用过程中的抗热解性、毒性和水解性等尚不确定<sup>[4-6]</sup>,限制了离子液体的进一步应用。

为了克服离子液体的缺点,相关研究提出了一系列名为深共熔溶剂(DES)<sup>[7]</sup>的离子液体替代品,因其制备简单、低成本、低毒性和高生物降解性、物理化学性质可调<sup>[8]</sup>,被认为是下一代绿色溶剂。DES是由一定化学计量比的两种或三种组分通过氢键等非共价相互作用形成的一种共晶混合物,其熔点显著低于各个组分纯物质<sup>[9-10]</sup>。作为深共熔溶剂的一个子类,疏水深共熔溶剂(HDES)较高的热稳定性、独特的疏水性和良好的对有机和无机化合物的溶解能力,可满足许多工业应用需求,在绿色化学工艺过程中受到了广泛关注。VAN OSCH等<sup>[11]</sup>在2015年首次提出了由长烷基链季铵盐和癸酸形成疏水深共熔溶剂,与水混合后形成稳定的疏水相,展现出从水相中提取化合物的巨大优势。RIBEIRO等<sup>[12]</sup>报道了另一种由两种中性成分(薄荷醇和天然羧酸)组成的HDES,实现了对不同极性的有机化合物成分的高效选择性提取,表现出疏水深共熔溶剂作为传统溶剂和离子液体的可替代溶剂的巨大潜力。此后,疏水深共熔溶剂逐渐成为新型绿色溶剂的研究热点,并且被广泛应用于多个领域<sup>[13-14]</sup>。疏水深共熔溶剂目前的主要应用领域如图1所示。

本文概述了近年来疏水深共熔溶剂在绿色化学过程中的研究和应用现状,重点关注了疏水深共熔溶剂的结构组成及其在分离提取、气体污染物捕获、生物催化、材料改性和食品安全检测等领域的研究和应用的总体趋势,简要总结了目前疏水深共熔溶剂的研究及应用中存在的问题,展望了疏水深共熔溶剂未来的研究方向。

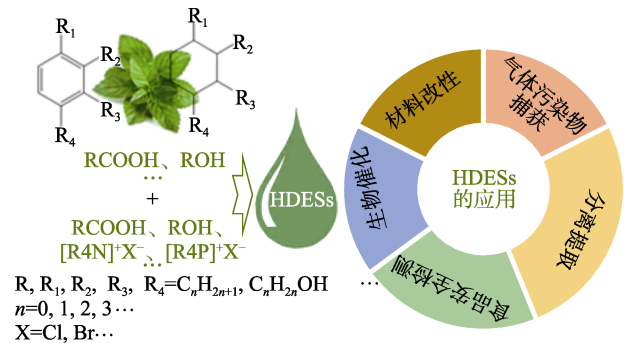


图1 疏水深共熔溶剂目前的主要应用领域

Fig. 1 Main application fields of hydrophobic deep eutectic solvents in present

## 1 疏水深共熔溶剂的结构组成及性能影响因素

### 1.1 疏水深共熔溶剂的结构组成

HDES 通常是将氢键受体(HBA)和氢键供体(HBD)以特定的物质的量比混合,在一定温度下连续<sup>[15]</sup>或间歇<sup>[16]</sup>搅拌,直至形成均质液体,其制备温度一般在50~80℃这一较低的温度范围内,有的HDES即使在常温下也能成功合成<sup>[17-18]</sup>。通过改变HDES的结构组成和HBA/HBD物质的量比,可以调控HDES的溶剂特性,以满足实际应用需要。如图2所示,许多研究已经开发了多种HDES结构组分。尽管HBA和HBD的组合很多,但到目前为止,研究最多的主要是以薄荷醇、麝香草酚或季铵盐作为氢键受体,中长链有机脂肪酸作为氢键供体的HDES。

HDES主要可以分为两种类型。第一种由具有长烷基链的季铵盐组成的离子型HDES,例如VAN OSCH等<sup>[11]</sup>首次报道的HDES就是由多种不同烷基链长的季铵盐和癸酸组成。除季铵盐外,离子型HDES还可以通过磷盐合成。第二种由中性化合物混合形成,即以疏水性天然化合物作为HBA,以疏水性羧酸或长烷基醇作为HBD。RIBEIRO等<sup>[12]</sup>首次提出了基于薄荷醇和一些天然羧酸组成的中性HDES。该类型HDES还有萜类化合物-羧酸、薄荷醇-羧酸、利多卡因-羧酸和麝香草酚-羧酸等。还有一种中长链脂肪酸同时作为HBA和HBD的HDES<sup>[19]</sup>,例如可利用正壬酸、正辛酸、正癸酸和月桂酸等以不同的物质的量比组合而形成。纯羧酸基HDES黏度低且化学性质相对稳定。

长烷基链结构减少了亲水基团(羧基、羟基等)

或离子盐电荷在 HDES 整体化学结构上的比重, 从而削弱了 HDES 的亲水性, 这是 HDES 表现出疏水性的重要原因。HDES 化学结构上的差异会导致其理化性质发生显著变化。

### 1.2 影响疏水深共熔溶剂性能的因素

疏水深共熔溶剂具有高度可调的理化特性, 可

按需调控溶剂性能以满足实际应用需求, 增加了它们在众多领域替代传统溶剂的可能性, 引起研究者的广泛关注。如图 3 所示, HDES 的极性、疏水性、黏度、熔点和密度等特性与 HDES 组分结构密切相关, 可以通过不同的结构组合灵活调整以满足特定需求。

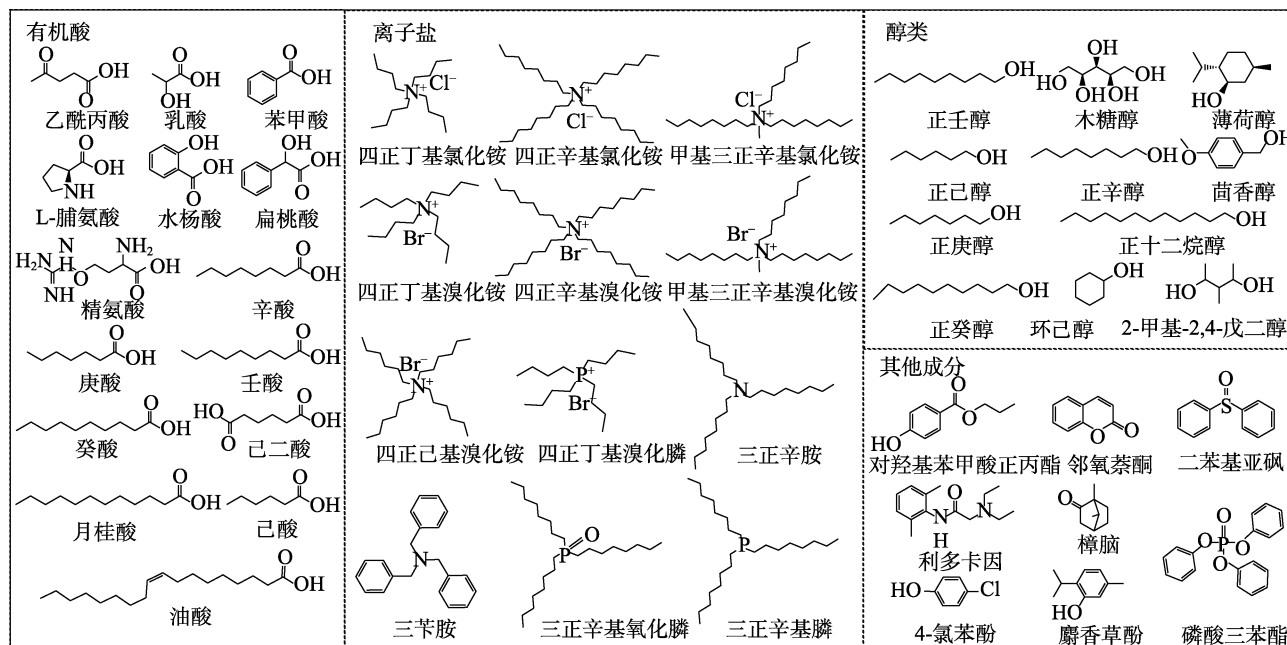


图 2 疏水深共熔溶剂的主要组成

Fig. 2 Main composition of hydrophobic deep eutectic solvents

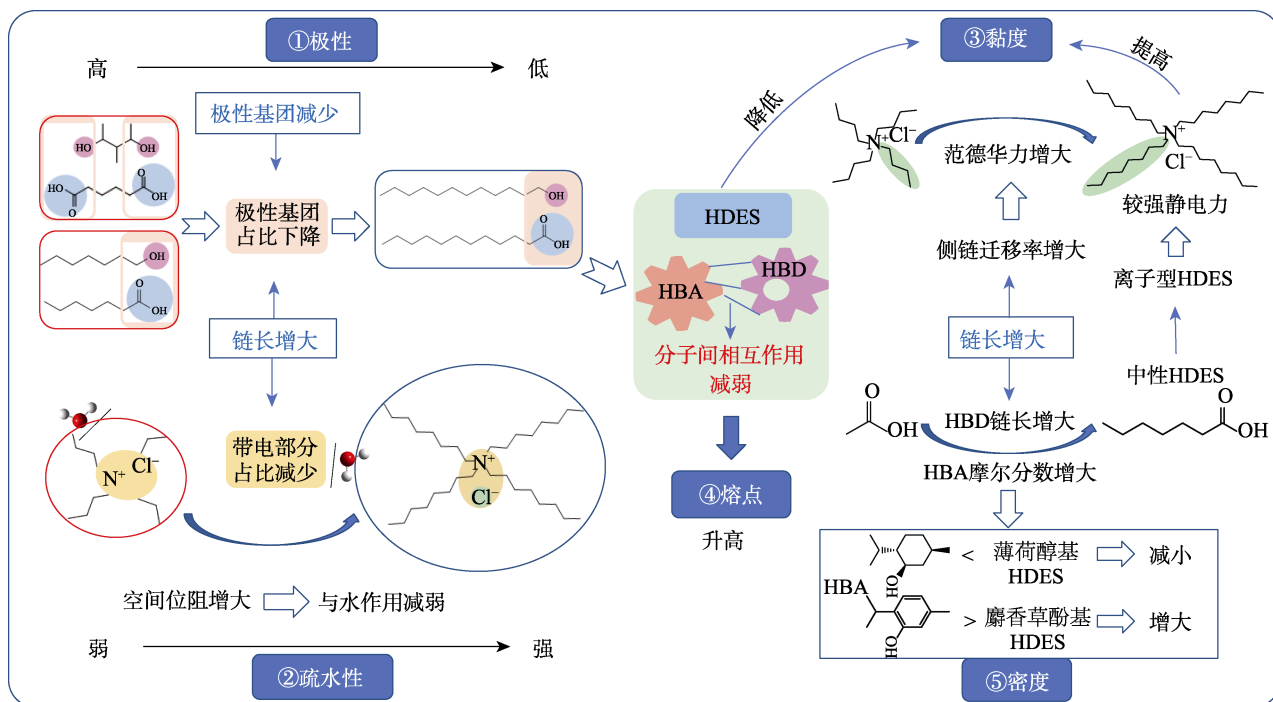


图 3 组分结构变化对疏水深共熔溶剂特性的影响

Fig. 3 Effect of component structure change on characteristics of hydrophobic deep eutectic solvents

#### 1.2.1 极性与疏水性

HDES 的极性是决定其萃取能力及其与其他溶

剂混溶性的重要参数, 因此极性通常也反映溶剂的整体溶解能力。一般而言, 极性随着分子间吸引力

的增加而增加, 主要与分子结构有关<sup>[20]</sup>。HDES 的极性从小到大顺序为离子型 HDES<中性 HDES。这是因为中性 HDES 的组分中通常包含较多羟基和羧基等极性基团, 容易形成氢键相互作用, 导致极性较高。HDES 极性基团和带电部分的减少会降低 HDES 整体极性<sup>[21]</sup>, 随着烷基链长度的增加, 极性基团在 HDES 整体结构中的占比下降, 分子间作用减弱, 并且电荷分布趋于均匀, 从而导致极性下降。由相似相溶原理, 可根据极性预测化合物在 HDES 中的溶解度, 通过改变初始组分材料或组成 HDES 的氢键受体 (HBA) 与氢键供体 (HBD) 的物质的量比调整 HDES 组分间氢键相互作用, 进而调控 HDES 极性, 实现目标化合物的选择性提取。

HDES 的疏水性与极性密切相关, 通常低极性的 HDES 具有较高的疏水性, 使其可从水性介质中分离提取高价值成分或去除污染物。通过测量 HDES 与水的接触角<sup>[22]</sup>或用 Karl Fisher 滴定法<sup>[23]</sup>测定 HDES 中的含水量可以表征 HDES 的疏水性, 与水的接触角 $>40^\circ$ 或 HDES 中饱和含水量低于 10% 的 HDES 具有良好的疏水性<sup>[24-25]</sup>。此外, 还可以通过核磁共振波谱法 (NMR) 分析 HDES 的疏水性, 根据各基团的振动吸收峰变化趋势, 分析水相对 HDES 的亲合力<sup>[26]</sup>。与短链季铵盐相比, 长链季铵盐表现出更高的疏水性, 随着链长的增加, 季铵盐的饱和含水量从四正丁基氯化铵 ( $N_{4444}-Cl$ ) 的 6.94% 降低至四正辛基氯化铵 ( $N_{8888}-Cl$ ) 的 1.78%。大多数中性 HDES 的饱和含水量低于 2.41%, 比离子型 HDES 具有更高的疏水性。这可能是因为离子型 HDES 中的季铵盐组分引起了分子间交联结构, 涉及水分子的参与<sup>[8,19]</sup>。HDES 的疏水性受 HBA 和 HBD 结构影响, 随着碳链的增加而增强, 这是由于较长碳链结构的空位阻较强, 减弱了水与带正电荷的氮、磷原子或其他亲水基团的相互作用<sup>[11]</sup>。高疏水性的 HDES 不易与水混溶, 在水溶液中表现出稳定的溶剂性能<sup>[26]</sup>。疏水性不足会使得 HDES 中的部分氢键被水破坏, 组分渗透到水相中造成溶剂损失与交叉污染。因此应用于水性介质, 特别是在去除水中的污染物时, 需要注意 HDES 应具备强疏水性, 即较低的极性, 以确保 HDES 不会与水混溶而成为新的污染物来源。

### 1.2.2 黏度

低黏度 HDES 因其良好的传质能力在分离提取领域受到广泛关注, 高黏度 HDES 较强的黏附性易与材料结合, 更适用于材料改性且有利于溶剂回收。HDES 通过 HBA 与 HBD 之间的氢键相互作用形成, 这种相互作用影响 HDES 分子的运动, 从而导致 HDES 黏度变化。HDES 的黏度主要取决于 HBA 的化学结构, 如黏度从小到大顺序为长链脂肪酸<麝香

草酚<薄荷醇<季铵盐。与离子型 HDES 相比, 大多数中性 HDES 的黏度较低。离子型 HDES 的高黏度是由于季铵盐中存在较强的静电力<sup>[27]</sup>, 强静电力提供了极大的抗剪切力。而具有相同 HBA 的 HDES 的黏度随着 HBD 链长的减小而降低<sup>[24]</sup>。长烷基链意味着更大的相对分子质量和更高的侧链迁移率, 这可能会导致范德华力增大, 从而提高了 HDES 的黏度。此外, 含较大阴离子 ( $Br^-$ ) 的 HDES 比含较小阴离子 ( $Cl^-$ ) 的 HDES 黏度更高。

### 1.2.3 熔点

熔点决定了 HDES 的液态稳定性, 即是否能保持稳定的溶剂能力。大多数 HDES 熔点低于  $25^\circ C$ <sup>[28-29]</sup>, 可在室温下用作反应介质或溶剂, 并且有利于 HDES 的回收再利用。HDES 的熔点明显低于初始组分的熔点, HBA 与 HBD 的结构是影响 HDES 熔点的重要因素, 组分间相互作用越强, 形成的 HDES 熔点越低。HDES 的熔点与 HBA 和 HBD 的烷基链结构密切相关。一般而言, HDES 的熔点随着 HBD 的烷基链长度的增加而升高。对于离子型 HDES, HBA 的阳离子和阴离子都对其熔点有重要影响, 熔点随着阳离子烷基链长度的增加而升高, 如四正丁基氯化铵 ( $N_{4444}-Cl$ )<三正辛基甲基氯化铵 ( $N_{8881}-Cl$ )<四正辛基氯化铵 ( $N_{8888}-Cl$ ); 随着阴离子电负性的增大而降低, 如四正丁基氯化铵 ( $N_{4444}-Cl$ )<四正丁基溴化铵 ( $N_{4444}-Br$ ), 三正辛基甲基氯化铵 ( $N_{8881}-Cl$ )<三正辛基甲基溴化铵 ( $N_{8881}-Br$ ), 四正辛基氯化铵 ( $N_{8888}-Cl$ )<四正辛基溴化铵 ( $N_{8888}-Br$ )<sup>[11,30]</sup>。

### 1.2.4 密度

密度是液体的基本物理性质之一。HDES 的密度随组分性质及物质的量比的变化而变化, 通常随着烷基链长度的增加而降低, 如密度从大到小顺序为: 薄荷醇-乙酸>薄荷醇-辛酸>薄荷醇-癸酸<sup>[31]</sup>。但基于麝香草酚的 HDES 的密度随着烷基链长度的增加而增大<sup>[32]</sup>。这是因为, 麝香草酚的密度高于其与羧酸合成的 HDES, 当羧酸烷基链长度增加时, 麝香草酚的摩尔分数随之增加, HDES 的密度增大。HDES 的密度影响其与水之间的相分离, HDES 与水之间的密度差较小时, 会形成乳液而难以实现相分离, 导致 HDES 整体性能受损。可通过调整组分结构及物质的量比调控 HDES 的密度, 研究表明, HDES 与水的密度差大于  $0.05\text{ g/cm}^3$  时可更好地实现相分离<sup>[33]</sup>。

## 2 在分离和提取过程中的应用

开发用于目标化合物的绿色分离和提取溶剂始终是化学工业的热点。疏水深共熔溶剂因其高热稳定性、强疏水性和对化合物优异的溶解能力, 有效替代



了有毒的传统疏水性有机溶剂和离子液体, 已被广泛应用于各种有机和无机化合物的分离提取过程中(图 4)。

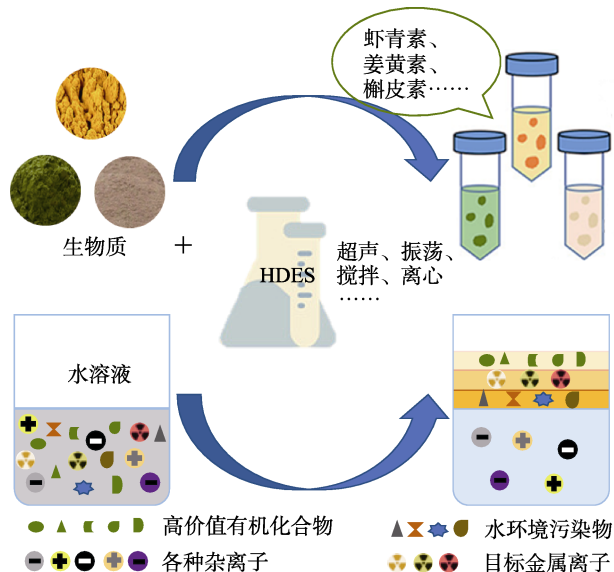


图 4 疏水深共熔溶剂分离和提取目标化合物

Fig. 4 Separation and extraction of target compounds by hydrophobic deep eutectic solvents

## 2.1 提取有机化合物

HDES 在有机化合物分离提取过程中表现出比常规有机溶剂更优异的性能。许多研究者在从天然植物中提取生物活性化合物方面开展了广泛研究。NADIA 等<sup>[34]</sup>将基于正十二烷醇和聚乙二醇制备的 HDES 用于提取藜二醛, 得到了与常规提取溶剂乙醇相当的提取效率。并且与乙醇相比, HDES 在保护藜二醛不被降解方面表现出明显更好的稳定性, 还具有更好的可循环利用性。KŘÍŽEK 等<sup>[35]</sup>首次评估了薄荷醇基 HDES 对植物大麻素的提取性能, 结果表明, 与传统有机溶剂相比, HDES 对所有评估的植物大麻素具有更优异的提取效率。HUANG 等<sup>[36]</sup>设计了新型长链烷醇-羧酸基 HDES, 建立了一种基于 HDES-水两相系统的一锅萃取酸水解方法, 从大黄原植物中有效提取了蒽醌类成分, 提取效率高达 21.52 mg/g, 其高提取效率主要归因于该提取系统对大黄原植物细胞壁的破坏以及 HDES 对蒽醌的优异溶解能力。基于 HDES 优越的提取性能, 大量关于应用 HDES 从植物材料中提取生物活性化合物的研究不断涌现(表 1)。

表 1 疏水深共熔溶剂在生物活性化合物提取中的应用

Table 1 Application of hydrophobic deep eutectic solvents in extraction of bioactive compounds

生物活性化合物	来源	HDES	提取/分离方法	提取效率/产率	参考文献
酚酸	蒲公英	樟脑/对氯苯酚	涡旋离心	14.0 mg/g	[37]
虾青素	雨生红球藻	麝香草酚/油酸	搅拌	75.0%±0.7%	[38]
姜黄素	姜黄茶	薄荷醇/乳酸	搅拌	4.7 mg/g	[39]
总酚化合物	麦卢卡树	薄荷醇/乳酸	搅拌	(79.8±0.8) mg/g	[40]
银杏黄素等	银杏叶等	薄荷醇/乳酸	超声	40.1 mg/g	[41]
奎宁	金鸡纳树皮	薄荷醇/小茴香醇	搅拌	96.1%±1.8%	[42]
异石竹烯	麦卢卡树	薄荷醇/乳酸	搅拌	10.3 mg/g	[43]
银杏酸	银杏叶	薄荷醇/正己醇/月桂酸	振荡、离心	74.4%±1.6%	[44]
姜黄素	姜黄	薄荷醇/乳酸	超声	~121.0 mg/g	[45]
槲皮素	万寿菊	薄荷醇/丙酮酸	摇晃、离心	78.8%	[46]
枸杞红素	枸杞	薄荷醇/正辛醇	高速剪切	>94.0%	[47]

除了从天然植物中提取生物活性化合物外, HDES 在从水溶液中回收高价值有机化合物的应用也受到广泛关注。VAN DEN BRUINHORST 等<sup>[48]</sup>设计了三辛基氧化膦 (TOPO) 基疏水深共熔溶剂用于从稀水溶液中提取挥发性脂肪酸 (VFA), 发现随着 VFA 疏水性的增加, HDES 提取效率提高, 并证实了 VFA 与 HDES 之间的相互作用是影响提取效率的主要原因。RIVEIRO 等<sup>[49]</sup>使用 TOPO 基疏水深共熔溶剂从水中分别提取了 97.67% 的己二酸、88.07% 的琥珀酸和 80.37% 的乙酰丙酸, TOPO 基 HDES 在水中的稳定存在证实了其作为水溶液中组分提取剂的潜力。CAÑADAS 等<sup>[50]</sup>首次将基于氯化铵盐的

HDES 用于从酒厂废水或水样中回收酚类化合物, 提取率达 90% 以上, 明显高于正己烷等传统疏水溶剂。这是因为, 正己烷极性极低, 限制了其与溶质间相互作用, 而 HDES 通过改变结构组成调节溶剂极性突破了这一限制。LALIKOGLU 等<sup>[51]</sup>用薄荷醇和 TOPO 制备的疏水深共熔溶剂从水溶液中提取了 90% 以上的丙烯酸。该课题组进一步研究了 TOPO 和羧酸作为氢键供体对薄荷醇基 HDES 性能的影响, 结果表明, 用活性剂 TOPO 制备的 HDES 是比用羧酸制备的溶剂更好的替代品<sup>[52]</sup>。然而, 尽管这些研究提出了经济简单的有机化合物提取方法, 但目前还没找到一种有效的方法来回收提取的有机酸以实

现 HDES 的循环使用,这可能成为下一步研究的重点。

FAN 等<sup>[53]</sup>基于薄荷醇和茴香醇制备了新型疏水深共熔溶剂,系统研究了其对骆驼蓬碱的提取能力。结果表明,该 HDES 可以在高相体积比〔 $V(\text{水}):V(\text{HDES})=50:1$ 〕条件下从水中快速(5 min)高效提取 97.5%以上的骆驼蓬碱,提取过程主要由氢键驱动,并可通过 HCl 溶液反萃取至少重复利用 5 次,为 HDES 的循环再利用提供了思路。LALIKOGLU<sup>[54]</sup>基于长链羧酸和薄荷醇制备的 HDES 通过反萃取法成功从稀溶液中提取了 90%以上的甲酸,发现 HDES 的疏水性对提取效率有重要影响。ZHU 等<sup>[55]</sup>设计了 15 种酸性疏水深共熔溶剂,成功应用于提取不同水样中的羟苯磺酸钙。HDES 酸性可调,其与羟苯磺酸钙间的静电与氢键相互作用使其在宽 pH 范围内表现出优异的提取性能,提取效率高达 504 mg/g,并通过反萃取实现了 HDES 的循环再利用。

大量研究表明,HDES 的高水稳定性和可通过结构变化调控极性,使其在有机化合物提取方面具有广泛适用性,在目标物分离提取过程中有巨大潜力<sup>[14,56]</sup>。基于薄荷醇的 HDES 是用于提取生物活性化合物的有广阔前景的高效提取溶剂,尤其对于含有酸性组分的薄荷醇基 HDES,其酸性成分可有效破坏生物物质结构,并且薄荷醇与活性化合物结构具有高度相似性,因而在生物活性化合物提取中表现优异。离子盐、长链羧酸或长烷基链醇类 HDES 较低的极性使其具有较高的疏水性能,在水中保持高度稳定性,更有利于从水性介质中分离提取有机化合物,并可通过反萃取方法实现良好的循环利用,在水性介质中提取高价值化合物方面有巨大潜力。但目前对于如何从 HDES 中分离目标成分的研究还鲜有报道,后续研究中应进一步阐明利用反萃取方法分离 HDES 和目标化合物的机理,以期指导 HDES 在其他领域的高效循环利用。

## 2.2 提取金属离子

湿法冶金是工业上常用的金属分离提取方法,选择适当的萃取溶剂可以从各种资源中高效提取高价值金属。近年来,由于 HDES 独特的溶剂特性,正在逐渐被用于金属的分离提取过程中<sup>[57]</sup>。

PHHELPS 等<sup>[58]</sup>用基于四烷基铵或四烷基磷卤化物与一元羧酸合成的疏水深共熔溶剂从存在大量阴离子竞争的水介质中高效选择性提取了痕量镉离子。但在提取过程中卤化物离子通过阴离子交换机制释放到水相会导致 HDES 的完整性受到损失,难以实现循环利用。SCHAEFFER 等<sup>[59]</sup>研究了以麝香草酚和癸酸制备的疏水深共熔溶剂,用于从弱酸性溶液中提取 Cu(II),结果表明,该类 HDES 具有比离子液体更高的选择性,并且其高疏水性减少了在

水中的溶剂损失。该研究还通过 0.1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液反萃取实现了 HDES 的循环使用。SADEGHI 等<sup>[60]</sup>使用 HDES 从水和岩石样品中微量提取 Th(IV),首次结合 HDES 和分散液-液微萃取方法,证明了 HDES 可作为传统有机溶剂和离子液体的潜在替代品。GENG 等<sup>[61]</sup>筛选出 3 种由季铵盐和正己酸构成的低黏度 HDES,从盐酸介质中高效选择性地提取了约 95%的 Au(III),并提出阴离子交换是 HDES 提取金属离子过程中的主要驱动力。SHI 等<sup>[24]</sup>以三正辛基甲基氯化铵作为氢键受体,不同碳链长度的对羟基苯甲酸酯作为氢键供体合成的疏水深共熔溶剂用于从水中分离/提取重金属 Cr(VI)。HDES 对超微量 Cr(VI)也能达到 90%以上的提取效率,并且大多数金属离子、有机分子和二价阴离子不干扰 Cr(VI)的提取。该研究指出静电相互作用、离子交换和氢键的协同作用是影响提取性能的主要原因。RAJPUT 等<sup>[62]</sup>使用氯化胆碱和麝香草酚合成的新型绿色疏水深共熔溶剂结合液-液萃取方法,从污染水中去除了 95%以上的 Cr(VI)。并且以 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液作为反萃取剂实现 HDES 再生,但氯化胆碱的水溶性导致 HDES 部分损失,因而二次使用仅有 50%~60%的提取效率。HANADA 等<sup>[63]</sup>首次将三正辛基氧化膦、磷酸三苯酯和  $\beta$ -二酮合成的新型疏水深共熔溶剂用于提取金属锂,基于 HDES 与  $\text{Li}^+$  之间的协同作用,可从含有高浓度  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的溶液中选择性地提取金属锂,提取能力达到 4.4 g/L。CHEN 等<sup>[64]</sup>报道了由四正丁基氯化铵和油酸形成的一类疏水深共熔溶剂,从高  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  质量比的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  母液中选择性回收了 76.8%的  $\text{Li}^+$ ,并提出了  $\text{Li}^+$ 、 $\text{TBA}^+$  (四正丁基氯化铵阳离子)阳离子交换和  $\text{Li}^+$  配位的提取机理。YU 等<sup>[65]</sup>用三正辛基甲基氯化铵和癸酸合成的新型 HDES 进一步将碱性稀水溶液中  $\text{Li}^+$  的提取效率提高到 80%以上,并具有优异的循环性能,表明 HDES 可在广泛的 pH 范围内发挥作用。

基于 HDES 的优异提取性能,研究者开发了一系列提取金属离子的创新方法,并深入探讨了 HDES 分离提取金属的作用机理。SHAHREZAEI 等<sup>[66]</sup>设计了一种基于疏水深共熔溶剂的新型支撑液膜(SLM),用于选择性促进  $\text{Ag}^+$  的无载体传输,不仅提高了  $\text{Ag}^+$  的提取效率和对其他金属离子(包括  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$ )的选择性,并且与之前报道的 SLM<sup>[67]</sup>相比,它还进一步缩短了输运时间。NI 等<sup>[68]</sup>首次提出了正十二烷醇-三正辛基氧化膦和癸酸-月桂酸两种 HDES 分步分离策略,综合回收废钎钴磁体中的 Fe(III)、Co(II)、Cu(II)和 Sm(III)等高价值元素,回收率高达 96%,并具有 98.5%以上的纯度,高效替代了具有潜在毒性的有机溶剂和离子

液体。LIU 等<sup>[69]</sup>合成了新型 HDES (三正辛基氧化膦/1-正丁醇), 用于从 HCl 介质中提取 Pt(IV), 其具有很好的 Pt(IV) 选择性提取能力和循环性能。提取的 Pt(IV) 可用 0.5 mol/L NaOH 溶液进行反萃取实现完全分离, 回收的 HDES 具有优异的循环性能。TANG 等<sup>[70]</sup>通过将三正辛基甲基氯化铵作为氢键受体, 饱和脂肪酸或脂肪醇作为氢键供体合成的新型 HDES 从酸溶液中回收了 99% 以上的 Pd(II)。该研究阐明了 Pd(II) 的萃取机理为阴离子交换反应, 即水相中的  $\text{PdCl}_4^{2-}$  取代 HDES 中的  $\text{Cl}^-$  通过静电作用与三正辛基甲基氯化铵阳离子  $[\text{N}_{8881}^+]$  形成离子对。基于此, HDES 被广泛应用于从稀溶液中高效提取  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  等多种金属成分<sup>[71-73]</sup>。ZHU 等<sup>[74]</sup>通过将正癸醇 (DEO) 和 *N,N*-二异辛基乙酰胺 (DOA) 组合制备新型 HDES, 用其从钛铁矿盐酸浸出液中回收 Ti(IV) 和 Fe(III)。结果表明, 在 HDES 中只有 DEO 中—OH 提供一个 O 来提取  $\text{TiOCl}_2$ 。与 Ti(IV) 提取机理不同, DEO 和 DOA 首先与氢分别形成正癸醇-氢复合阳离子 ( $\text{DEO-H}^+$ ) 和 *N,N*-二异辛基乙酰胺-氢复合阳

离子 ( $\text{DOA-H}^+$ ), 然后通过离子缔合提取  $\text{FeCl}_4^-$ , 如图 5 所示。MILEVSKII 等<sup>[75]</sup>用基于三正辛基甲基氯化铵和薄荷醇的疏水深共熔溶剂从盐酸溶液中分离了 Li(I)、Co(II)、Ni(II)、Mn(II) 和 Fe(III) 等多种金属离子, 并通过紫外-可见光谱和斜率分析建立了提取多种金属的离子缔合机制。

HDES 在金属提取中得到了广泛应用, 离子缔合机制保证了目标金属的高效选择性提取, 并可通过转换 pH 实现 HDES 的循环利用, 是传统溶剂和离子液体的高效替代品, 为湿法冶金中高价值金属的开采提供了绿色可持续的溶剂选择。溶液中金属成分通常以离子形式存在, 离子型 HDES 中的阴离子和金属络阴离子间形成强阴离子络合作用, 通过离子交换可从复杂基质中高效选择性置换各种金属离子或金属络阴离子。并且离子型 HDES 通常具有较高的黏度及较低的极性, 有利于从水性介质中分离出来, 在金属提取过程中有巨大优势。但通过离子交换分离金属的同时可能损失部分 HDES, 导致 HDES 的循环利用率难以提高。

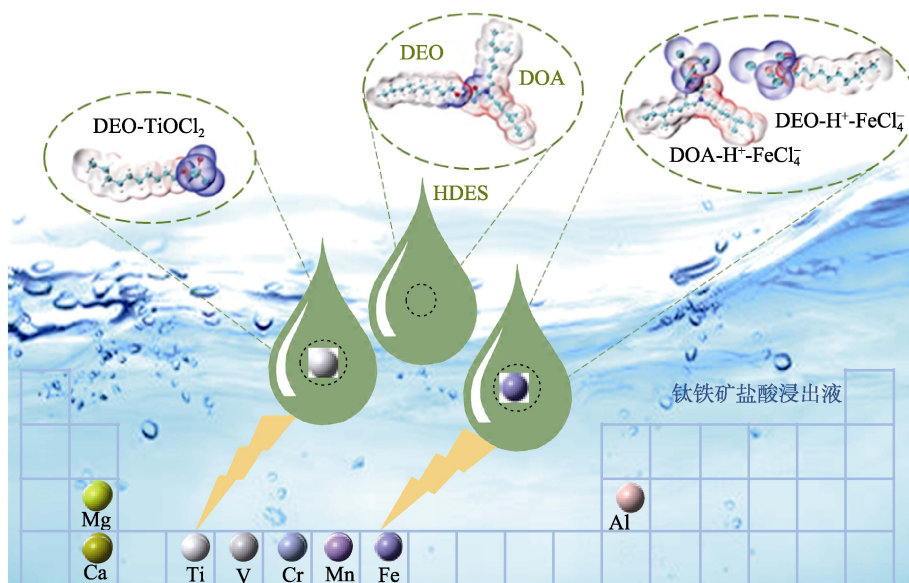


图 5 用疏水深共熔溶剂从钛铁矿盐酸浸出液中回收 Ti(IV)<sup>[74]</sup>

Fig. 5 Recovery of Ti(IV) from ilmenite HCl leachate by hydrophobic deep eutectic solvents<sup>[74]</sup>

### 2.3 去除水环境污染

尽管地球拥有巨大的天然水资源, 但纯净饮用水仍然稀缺。水中微污染物的检测、鉴定和高效去除仍然是水环境科学面临的主要挑战。疏水深共熔溶剂在水中的高度稳定性及高效的分离提取性能, 使其在水环境治理领域受到广泛关注。

MAKOŚ 等<sup>[76]</sup>通过疏水深共熔溶剂结合超声辅助分散液-液微萃取方法, 从具有复杂基质特征的水样中高效分离了多环芳烃。FLORINDO 等<sup>[77]</sup>以薄荷醇和脂肪酸制备 HDES, 用于分离提取水中的环丙

沙星, 并通过活性炭实现了 HDES 的回收和再利用。ARCON 等<sup>[78]</sup>提出了一种使用基于中长链脂肪酸的疏水深共熔溶剂, 对孔雀绿、甲基紫和亚甲基蓝等有毒工业染料进行简单高效的微萃取。结果表明, 不同染料污染物提取效率受脂肪酸成分特性尤其是疏水性的影响。RABHI 等<sup>[79]</sup>评估了 3 种关于疏水性羧酸的疏水深共熔溶剂从水溶液中萃取 1-正丁醇和乙腈的性能, 发现由于溶剂与溶质间的强氢键相互作用, 薄荷醇基 HDES 对提取 1-正丁醇或乙腈特别有效。FAN 等<sup>[80]</sup>合成了一系列基于薄荷醇和不同链



长有机酸的 HDES, 用于从水中提取三苯甲烷 (TPM) 染料微污染物, 通过实验和模拟验证了 HDES 对 TPM 的出色提取能力。该研究利用密度泛函理论计算和分子动力学模拟, 分析了 HDES 组成对 TPM 分布的影响, 证明了极性差异和分子间相互作用是影响 HDES 对目标成分提取性能的主要因素, 为 HDES 的进一步应用提供了充分的理论指导。

随着 HDES 的发展, 许多研究者将 HDES 应用到更多水环境污染物的分离提取中。酚类化合物作为原生有害物, 具有来源多、毒性高、降解难等特点<sup>[81]</sup>, 对环境产生负面影响。LI 等<sup>[82]</sup>合成了一系列基于 L-脯氨酸和正癸酸的疏水深共熔溶剂, 将其用于去除废水中的苯酚, 但去除率仅有 62%, 这可能是因为 L-脯氨酸的高水溶性使 HDES 完整性受到损失, 导致 HDES 的总体提取能力不足。于是, SAS 等<sup>[83]</sup>研究了高疏水性的薄荷醇和麝香草酚疏水深共熔溶剂, 成功去除了水体系中 90% 以上的硝基酚类污染物, HDES 在水中的稳定性和自身疏水性是影响其分离提取性能的重要原因。砷是有毒非必需元素 (As、Hg、Cd、Pb 等) 之一, 被世界卫生组织 (WHO) 认定为第一类危害物<sup>[84]</sup>。RAJPUT 等<sup>[85]</sup>通过混合麝香草酚 (THY) 和正癸酸 (DA) 制备了 HDES, 用于从人工污染的天然水系统中高效去除有毒物质  $As^{3+}$ 。该研究提出了  $As^{3+}$  与 THY-DA 的相互作用机制, 即 HDES 去除水中的  $As^{3+}$  污染物主要通过 THY 中的一 OH 与  $As^{3+}$  相互作用实现, 而 DA 在此过程中的作用尚不明晰。YASIR 等<sup>[86]</sup>用基于水杨酸和三正辛胺的 HDES 从水中提取了 98.2% 的茜素污染物, 与传统溶剂和离子液体相比, 该 HDES 在温度高达 320 °C 时仍具有出色的热稳定性, 并且具有低水平的细胞毒性, 在去除污染物方面危害较小且更有效。YAKUBU 等<sup>[87]</sup>以四正丁基溴化铵和正癸酸为原料合成疏水深共熔溶剂, 从污染水样中去除芳烃, 去除效率高达 92.71%。并且每次提取后 HDES 可以有效再生和重复使用连续 5 个循环, 提高了 HDES 在污染物去除过程中的整体性能。

HDES 的高稳定性和疏水性使其在水中仍能保持良好的溶剂特性, 有利于与目标溶质间相互作用, 实现水环境污染物的高效去除。薄荷醇、麝香草酚与长链羧酸合成的 HDES 中含有大量的羧基与羟基官能团, 有利于 HDES 与溶质分子间形成相互作用, 同时长烷基链结构使 HDES 具有较高的疏水性, 可避免其与水分子间的相互作用, 更容易与污染物结合, 促进污染物从水相扩散至 HDES 相, 是去除水中污染物的良好溶剂选择。此外, 与传统溶剂和离子液体相比, HDES 不仅毒性低, 还具有一定的循环利用性能, 减少了溶剂消耗, 在水环境治理方面前景广阔。

### 3 气体污染物捕获

HDES 的另一潜在应用在于它们对气体污染物的吸收能力。ZUBEIR 等<sup>[88]</sup>首次测量了  $CO_2$  在癸酸基疏水深共熔溶剂中的溶解度, HDES 良好的溶剂化特性及其与  $CO_2$  之间的相互作用, 表现出作为  $CO_2$  捕获溶剂的良好潜力。HAIDER 等<sup>[89]</sup>将二元脂肪酸和四正丁基溴化铵合成的三元疏水深共熔溶剂用于  $CO_2$  捕获, 在 15 kPa 的压力条件下,  $CO_2$  的吸收效率为 20% (以 HDES 的物质的量为基准), 并发现 HDES 对  $CO_2$  吸收量随着温度的升高而降低。GU 等<sup>[90]</sup>合成了一系列以盐酸多胺为氢键受体、麝香草酚为氢键供体的 HDES, 用其从模拟烟气中吸收  $CO_2$ 。HDES (盐酸四乙胺-麝香草酚) 在 40 °C 和 101.3 kPa 时  $CO_2$  的吸收效率可以达到 135.5% (以 HDES 的物质的量为基准)。该研究发现, 降低温度和增加分压可以增强  $CO_2$  的捕获, 这与 HAIDER 等<sup>[89]</sup>的结论相反, 说明不同结构组成的 HDES 具有截然不同的溶剂特性, 需要在后续研究中进一步探索 HDES 在  $CO_2$  捕获过程中的作用机制。疏水深共熔溶剂捕获  $CO_2$  的过程如图 6 所示。

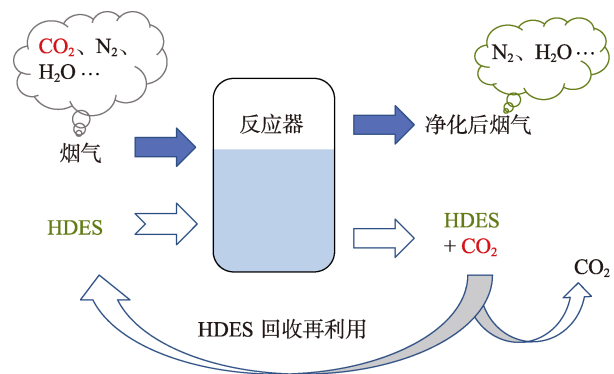


图 6 疏水深共熔溶剂高效可逆地捕获  $CO_2$

Fig. 6 Efficient and reversible capture of  $CO_2$  by hydrophobic deep eutectic solvents

与  $CO_2$  类似, 挥发性有机化合物 (VOCs) 是一类引起巨大环境问题的大气污染物。QIAO 等<sup>[91]</sup>报道了以四正丁基溴化铵和三甘醇制备的 HDES 对苯、甲苯和乙苯表现出较高的增溶性能, 溶解率分别达到了 67.43%、56.18% 及 42.53% (以 HDES 的物质的量为基准), 表明 HDES 可有效捕获挥发性有机化合物。CHEN 等<sup>[92]</sup>进一步研究了 HDES 对甲苯的吸收性能, 发现 HDES 中脂肪酸组分和甲苯之间的疏水相互作用对于提高 HDES 的 VOCs 吸收能力至关重要, 甲苯在 HDES 中的溶解度随着脂肪酸的烷基链长度的增加而增加。该课题组还研究了 HDES 对丙酮的吸收性能, 发现基于麝香草酚的 HDES 对丙酮的吸收性能最好<sup>[93]</sup>。这是由于丙酮的氢键受体性质与麝香草酚中一 OH 的氢键供体特征



增强了分子间相互作用, 从而保证了吸收能力。VILLARIM 等<sup>[94]</sup>还以长链脂肪酸制备的疏水深共熔溶剂作为沼气中挥发性有机化合物杂质的吸收剂, 实现了沼气的品质升级。

HDES 有着良好的吸附效果, 在 CO<sub>2</sub> 和 VOCs 等气体污染物捕获方面得到了有效应用。长烷基链 HDES 由于其高度疏水性和由长烷基链引起的范德华相互作用有利于吸收疏水性 VOCs, 是捕获疏水性气体污染物的首选。离子盐类 HDES 在 CO<sub>2</sub> 捕获方面初有成效。一方面由于离子盐较强的内聚力促进了吸附过程; 另一方面 CO<sub>2</sub> 可能与离子盐反应生成羧酸盐被 HDES 吸收。总之, 长烷基链离子型 HDES 在气体污染物捕获方面有良好前景。但目前 HDES 用于捕获气体污染物的研究还处于起步阶段, 相关报道较少, 吸附机理尚不明晰, 需要在后续研究及应用中进一步理清 HDES 在气体污染物捕获过程中的影响因素及作用机理。

#### 4 生物催化

酶促酯化是一种有助于分离外消旋混合物的有效途径, 对于制药、食品和化妆品行业具有重要意义。HÜMMER 等<sup>[95]</sup>以基于薄荷醇和脂肪酸的疏水深共熔溶剂作为脂肪酶催化酯化的底物及反应介质, 研究了 HDES 的催化作用。结果表明, HDES 的酯化在水存在条件下能有效进行, 有效解决了酯化过程必须去除水才能进行的难题。但 HDES 反应系统中脂肪酶和水的复杂相互作用尚不清楚, 仍需进行详细研究。LOZANO 等<sup>[96]</sup>首次报道了泛醇和脂肪酸形成的 HDES 用于脂肪酶催化的无溶剂直接酯化选择性合成泛酰单酰基酯 (PME)。该方法反应产率高达 83.9%, PME 选择性达到 93%~99%, 是制备泛酰单酰基酯的有效方法。CRAVEIRO 等<sup>[97]</sup>报道了 HDES 在酶促酯化中的应用, 薄荷醇和月桂酸既作为 HDES 组分, 又作为底物, 在脂肪酶催化作用下促进了酯化反应 (图 7, 其中,  $ee_p$  为产物的对映体过量值), 但外消旋-薄荷醇的转化率仅为 44%。

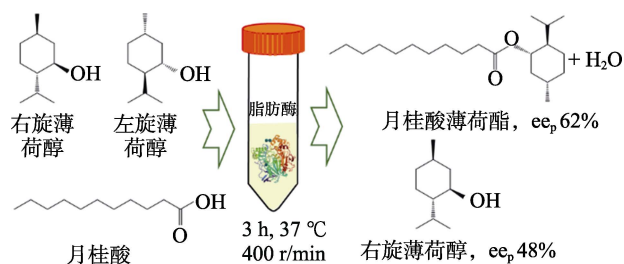


图 7 疏水深共熔溶剂用于酶促酯化消旋薄荷醇合成月桂酸薄荷酯<sup>[97]</sup>

Fig. 7 Hydrophobic deep eutectic solvent for enzymatic esterification of racemic menthol to produce menthyl laurate<sup>[97]</sup>

OLANESCU 等<sup>[98]</sup>以薄荷醇和脂肪酸甲酯合成的 HDES 进一步将反应底物的转化率提高至 53%。HDES 与酶的结合使用为高效和可持续的生物催化过程提供了参考。PÄTZOLD 等<sup>[99]</sup>深入研究了薄荷醇和月桂酸在酶促酯化过程中的影响因素。一方面适当的水含量可增强酶在 HDES-水界面处的活性; 另一方面, 适当升高温度有助于降低 HDES 反应介质的黏度, 改善酶与底物之间的传质。在最佳水含量 (质量分数 0.77%) 和温度 (45 °C) 条件下, 可达到 96% 的酯化转化率, 反应时间缩短了 7 倍 (与含水质量分数 10% 和 35 °C 条件相比), 并可通过减压蒸馏分离 HDES, 实现循环利用<sup>[100]</sup>。

HDES 在生物催化领域主要应用于酶促酯化过程中, 已取得较好的酯化转化效果。由低极性组分薄荷醇和长链脂肪酸合成 HDES 可同时作为底物和反应介质, 并且与高极性介质相比, 脂肪酶在低极性 HDES 中可维持较高的活性, 促进了酶促酯化过程, 此类 HDES 作为无溶剂反应介质的优异特性在生物催化领域具有巨大优势。但主要停留在纯物质之间的催化酯化作用, 没有进一步开展将 HDES 应用于复杂样品催化过程的研究, 还需要系统地评估 HDES 催化的适用性。

#### 5 材料改性

随着科技的发展, 现有材料已难以满足工业对高性能功能材料日益增长的要求。改善材料的性能并开发新材料是解决这一问题的重要途径, HDES 的物理化学性质表明其可以在一定程度上应用于功能材料的改性。目前, HDES 已成功应用于铁磁流体 (FFs)、三聚氰胺海绵和电极等材料的改性, 如图 8 所示。

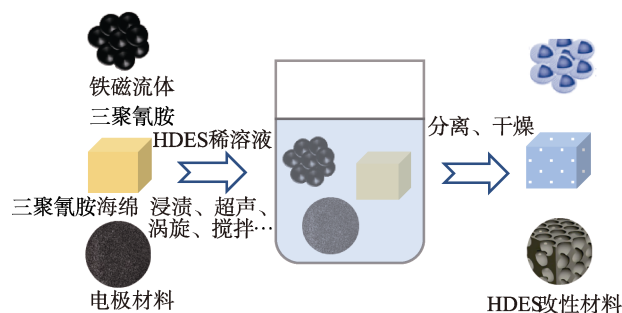


图 8 疏水深共熔溶剂用于材料改性

Fig. 8 Hydrophobic deep eutectic solvents for material modification

铁磁流体是一种特殊的功能材料, 是磁性纳米粒子的稳定胶体悬浮液, 具有液体的流动性和固体的磁性。磁性纳米粒子、稳定剂和涂层材料是 FFs 的重要组成部分, 许多研究致力于寻找替代的绿色

溶剂以改善 FFs 的性能。ZAREI 等<sup>[101]</sup>采用薄荷醇和正癸酸制备的 HDES 来修饰由蒙脱石 (MMT) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  合成的铁磁流体的表面性质,用于硝基化合物等物质的特异性吸附。通过解吸附溶剂进行反萃取,防止了硝基化合物在 MMT 上的不可逆吸附,FFs 可通过磁棒从溶液中分离出来。基于 HDES 高度可调的物理化学特性,可以根据实际需要定制 HDES 改善 FFs 性能,相关研究通过混合磁性纳米粒子和不同的 HDES 制备铁磁流体,应用于目标化合物提取<sup>[102-103]</sup>。JOUYBAN 等<sup>[104]</sup>使用三正辛基甲基氯化铵、氯化胆碱和硬脂酸合成了三元 HDES,并将其与碳粉相结合,制备了一种新型廉价铁磁流体,应用于空气辅助液-液微萃取,在简化萃取程序的同时提高了萃取效率。FAN 等<sup>[105]</sup>研究了基于薄荷醇、冰片和樟脑的 HDES 改性纳米铁磁流体,用于从复杂样品中选择性微提取多环芳烃,并通过量子化学计算深入阐明了基于 HDES 改性纳米铁磁流体的选择性微提取机理,即 HDES 改性增强了其与多环芳烃之间的相互作用。

HDES 在其他材料改性方面也表现出优异的性能,并逐渐在机理和应用方面对 HDES 的改性作用进行了研究。MENG 等<sup>[106]</sup>合成了由乳酸基 HDES 和磁性金属有机骨架 (UiO-66- $\text{NH}_2$ ) 组成的复合材料 (HDES-UiO-66- $\text{NH}_2$ ),并阐明了该复合材料的吸附机理。即通过螯合作用、静电作用、疏水作用和氢键作用实现对目标物的选择性吸附。基于此,该课题组进一步合成了多种基于季铵盐、乳酸或羟基乙酸的 HDES 和磁性金属有机骨架 (MUiO-66- $\text{NH}_2$ ) 组成的复合材料 (HDES-MUiO-66- $\text{NH}_2$ )<sup>[107]</sup>。这些复合材料的选择性吸附实验结果表明,HDES 的结构直接决定了 HDES-MUiO-66- $\text{NH}_2$  的特异性,在选择性吸附中起决定性作用。GISSAWONG 等<sup>[108]</sup>提出了一种使用四正丁基溴化铵和脂肪酸混合制备的 HDES 嵌入三聚氰胺海绵去除水和土壤样品中有机污染物的新处理方法。结果表明,目标污染物与 HDES 之间的强疏水相互作用,促进了目标污染物被吸附到海绵中,可以省去液-液萃取过程的离心步骤,在提高污染物去除效率的同时,更加节能环保。MAKOŚ-CHELSTOWSKA 等<sup>[109]</sup>将桉树醇和薄荷醇混合制备的 HDES 浸渍在三聚氰胺海绵表面,制备了一种基于 HDES 的新型超疏水和超亲油三聚氰胺海绵,油性污染物去除能力可达 96.1~132.2 g/g。HDES 在电极材料改性方面也受到了一定关注,LI 等<sup>[110]</sup>以各种 HDES 为反应介质,通过偶联聚合反应合成了氢取代石墨烯 (HsGYs),结果表明,HDES 对 HsGYs 的形态有很大影响。同时,以低密度的 HDES 为溶剂,可以获得更大比表面积的 HsGYs,

从而对小分子具有更强的吸附能力。该研究揭示了 HDES 作为反应溶剂对 HsGYs 形貌和性能的影响规律,为炔基碳材料的合成及其在吸附和电化学中的应用提供了参考。DE LIMA AUGUSTO 等<sup>[111]</sup>报道了 HDES 改性碳糊电极的合成和应用,发现 HDES 增强了电极石墨颗粒之间的联系,从而有效改善了电极动力学参数及电分析性能,进一步证明了 HDES 适合用作电极改性剂。

HDES 对原材料有优异的改性效果,大幅改善了功能材料的性能。当前研究主要针对吸附性材料的改性,用于促进目标物提取过程。季铵盐或薄荷醇基 HDES 具有较高的黏度和良好的疏水性,并且离子盐较强的静电力有利于附着到改性材料上,为吸附材料提供屏蔽层阻止磁性纳米粒子积累,提高了吸附材料的性能稳定性。同时,离子型 HDES 较高的黏度使其自由离子运动受阻,具有较低的离子电导率,可在宽电位窗口保持良好的电化学稳定性,在改善电极材料性能方面也有巨大潜力。

## 6 食品安全检测

人类活动排放到环境中的污染物在全世界范围内造成了严重的健康问题,尤其是食品安全问题对人类生活造成了严重威胁,食品污染物的检测是保证食品质量的重要环节。基于在分离提取方面的优异性能,疏水深共熔溶剂被广泛应用于食品安全检测过程中。疏水深共熔溶剂在食品安全检测过程中的应用过程如图 9 所示。

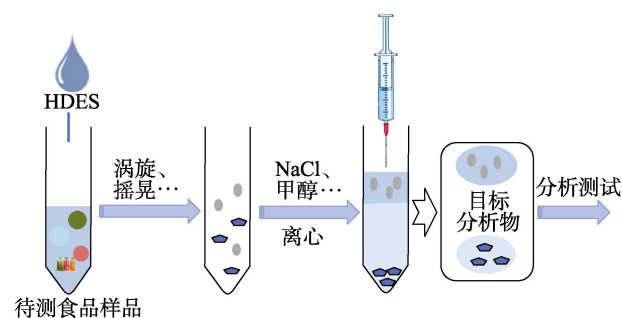


图 9 疏水深共熔溶剂在食品安全检测过程中的应用过程  
Fig. 9 Application process of hydrophobic deep eutectic solvents in food safety detection

农药是威胁许多国家食品安全的污染物之一,在食品和环境样品中测定低浓度水平的农药十分有必要。相关研究通过 HDES 结合分散液-液微萃取 (DLLME) 方法从番茄、绿茶和蜂蜜等农产品中提取并测定了多种农药残留物<sup>[112-114]</sup>,证明了 HDES 在农药残留检测方面的适用性。DENG 等<sup>[115]</sup>以六氟异丙醇为氢键供体,左旋肉碱/甜菜碱为氢键受体,合成了一系列 HDES,用于从茶饮料和果汁中提取拟

除虫菊酯残留物。LIU 等<sup>[116]</sup>使用 HDES 从饮料中高效提取了苯甲酰胺类杀虫剂, QIAN 等<sup>[117]</sup>以 HDES 作为提取剂测定了环境水和茶饮料样品中的拟除虫菊酯, 但受到检测条件限制, 其无法同时检测不同种类的农药。SERESHTI 等<sup>[118]</sup>基于氯化胆碱和 4-氯苯酚合成了 HDES, 结合分散液-液微萃取方法, 成功应用于果汁中 7 种农药的提取及测定, 为复杂基质中的农药提取和测定提供了一种简单、低成本且可重复的技术。与此同时, JOUYBAN 等<sup>[119]</sup>将氯化胆碱亲水深共熔溶剂与薄荷醇基疏水深共熔溶剂结合起来, 提出了一种基于深共熔溶剂的分散液-液微萃取方法, 提取并测定了牛奶中的多种农药含量。FENG 等<sup>[120]</sup>进一步提出的基于沉积固化 HDES 的涡流辅助分散液-液微萃取方法, 将 DLLME 的液-液分离转变为固-液分离, 减少了目标分析物在转移过程中的损失, 不使用特殊的提取设备或吸附材料, 也不需要过滤、蒸发或浓缩操作, 进一步简化了牛奶中农药残留的测定程序。

食品中可能还含有如药物残留物、四环素等多种危害人体健康的有毒污染物, 过量摄入可能对人体健康构成严重风险, 因此迫切需要可靠的检测方法。SERESHTI 等<sup>[121]</sup>合成了多种 HDES, 结合 DLLME 从不同脂肪水平的生牛奶样品中提取四环素, 提取回收率达到了 70%~113%。麝香草酚的强  $\pi$ - $\pi$  相互作用及其与目标分析物之间形成氢键, 促进了 HDES 对四环素的有效提取。GE 等<sup>[122]</sup>首次设计和制备了基于丁香酚和苜蓿胺盐的新型 HDES, 作为萃取溶剂应用于涡流辅助分散液-液微萃取测定食品中的苏丹红添加剂。SHIRANI 等<sup>[123]</sup>将 HDES 结合漂浮有机液滴固化的超声辅助分散液-液微萃取方法 (USA-DLLME-SFO), 成功应用于鸡肉、鸡蛋和蜂蜜中目标抗生素的测定, 相对回收率超过 97.0%, 证实了 HDES 在复杂基质中的应用能力。HOU 等<sup>[124]</sup>建立了基于薄荷醇基 HDES 的铁磁流体结合涡流辅助液-液微萃取方法, 融合了 HDES 和铁磁流体的强萃取能力和易分离等优点, 成功应用于牛奶中喹诺酮类药物的测定, 为食品中抗生素的分析检测提供了参考。

HDES 在食品安全检测领域主要作为常规测定方法中萃取溶剂的绿色可持续替代溶剂, 简化了食品中微量成分的检测过程。HDES 通常作为目标分析物的提取溶剂, 结合液-液微萃取方法应用于食品安全检测领域。与水不混溶、高密度的 HDES 在水溶液中可实现良好的相分离, 同时通过自然沉积省去了蒸发、浓缩等复杂过程; 熔点在室温范围内的可沉积固化 HDES 的应用将液-液分离转变为固-液

分离, 减少了目标分析物在转移过程中的损失, 提高了检测准确性。总之, 具有较高疏水性、密度大于水且熔点在室温范围内的 HDES 在食品安全检测领域有巨大优势。

## 7 结束语与展望

传统化工生产过程大量使用挥发性强、毒性大且难以回收的有机溶剂, 严重制约着中国化工行业的可持续发展, 开发无毒、低挥发及可再生的绿色溶剂是碳中和目标下化学工业绿色低碳发展的必然要求。疏水深共熔溶剂拥有制备简单、成本低廉、毒性低、可生物降解及来源广泛等优点, 并具备较高的原子经济性, 满足绿色化学 12 条原则<sup>[125]</sup>和环保“5R”原则<sup>[126]</sup>, 展现出替代传统有毒挥发性有机溶剂的巨大潜力。

疏水深共熔溶剂自 2015 年提出以来, 作为新型绿色溶剂在绿色化学发展中引起广泛关注。与国际相比, 中国对于 HDES 的研究起步较晚, 直到 2019 年才逐渐成为研究热点, 研究基础比较薄弱, 关于 HDES 的溶剂特性及作用机理尚不明确。近年来, HDES 已被有效应用于分离提取、气体污染物捕获、生物催化、材料改性和食品安全检测等领域中, 但中国在污染物控制及生物催化等领域还没有开始进行系统研究, 应用领域还相对较窄。并且关于 HDES 的研究大都还处于实验室阶段, 为了推动 HDES 进一步发展, 需要在后续研究中进一步挖掘 HDES 的潜力, 主要包括以下 3 个方面:

(1) HDES 的作用机理还需要更深入的研究。大多数研究仅针对 HDES 与目标物的作用机理展开讨论, 而忽略了 HDES 自身的溶剂特性对作用过程的影响, 进一步了解 HBA 与 HBD 之间的相互作用机制将有利于定向设计 HDES, 并为实际应用提供理论指导。

(2) 还需要进一步扩展 HDES 的应用领域。目前在 HDES 的应用研究中, 主要集中在研究 HDES 的分离及提取性能, 应用范围还远不及离子液体等溶剂。基于 HDES 高度可调的物理化学特性, 可以扩大其在污染物捕获、催化转化、有机合成、分析化学和电化学等领域的应用。

(3) HDES 的循环利用性值得进一步研究。尤其对于 HDES 中目标物的回收及 HDES 在水性介质中的稳定性是目前 HDES 应用中亟待解决的问题。

### 参考文献:

- [1] FENG J J, LOUSSALA H M, HAN S, *et al.* Recent advances of ionic liquids in sample preparation[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 125: 115833.
- [2] HUANG Y (黄煜), ZHOU X W (周贤威), FANG L S (房连顺), *et al.*

- Catalytic synthesis of alkyl glycosides by HZSM-5 supported ionic liquid and its kinetics[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2312-2321.
- [3] GAO P X (高鹏翔), WANG Y T (王亚婷), ZHAO D S (赵地顺) *et al.* Synthesis of *n*-butyl acetate catalyzed by Brønsted-Lewis diacidic ionic liquids[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2053-2059.
- [4] JORDAN A, GATHERGOOD N. Biodegradation of ionic liquids—A critical review[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(22): 8200-8237.
- [5] YUAN X (袁祥), QIAN M S (钱茂升), GUO W (郭琬), *et al.* Research progress of biodegradation of ionic liquids[J]. *Henan Chemical Industry (河南化工)*, 2021, 38(10): 1-4.
- [6] BYSTRZANOWSKA M, PENA-PEREIRA F, MARCINKOWSKI L, *et al.* How green are ionic liquids? A multicriteria decision analysis approach[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 455-458.
- [7] EL ACHKAR T, GREIGE-GERGES H, FOURMENTIN S. Basics and properties of deep eutectic solvents: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(4): 3397-3408.
- [8] TANG W Y, AN Y N, ROW K H. Emerging applications of (micro) extraction phase from hydrophilic to hydrophobic deep eutectic solvents: opportunities and trends[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 136: 116187.
- [9] HUANG W R (黄文睿), TANG C F (唐超凡), TAO Y F (陶雨峰), *et al.* Extraction of flavonoids from *Chrysanthemum indicum* L. by green deep eutectic solvents[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 569-576.
- [10] CHENG P (程鹏), GUO Z W (郭宗伟), XU Y L (许阳蕾), *et al.* Mild and efficient fractionation of moso bamboo lignin based on formic acid/guanidine hydrochloride deep eutectic solvent[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(2): 345-351.
- [11] VAN OSCH D J, ZUBEIR L F, VAN DEN BRUINHORST A, *et al.* Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(9): 4518-4521.
- [12] RIBEIRO B D, FLORINDO C, IFF L C, *et al.* Menthol-based eutectic mixtures: Hydrophobic low viscosity solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(10): 2469-2477.
- [13] LI T M (李铁梅). Synthesis of novel hydrophobic deep eutectic solvents and their chromatographic applications in sample pretreatment technology[D]. Xinxiang: Henan Normal University (河南师范大学), 2020.
- [14] ZAINAL-ABIDIN M H, HAYYAN M, WONG W F. Hydrophobic deep eutectic solvents: Current progress and future directions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97: 142-162.
- [15] MAKOŚ P, SŁUPEK E, GĘBICKI J. Hydrophobic deep eutectic solvents in microextraction techniques—A review[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 152: 104384.
- [16] SOROURADDIN S M, FARAJZADEH M A, DASTOORI H, *et al.* Development of an air-assisted liquid-liquid microextraction method based on a ternary solidified deep eutectic solvent in extraction and preconcentration of Cd(II) and Zn(II) ions[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021, 101(11): 1567-1580.
- [17] OLA P D, MATSUMOTO M. Use of deep eutectic solvent as extractant for separation of Fe(III) and Mn(II) from aqueous solution[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(5): 759-765.
- [18] ZHANG K, LI S, LIU C, *et al.* A hydrophobic deep eutectic solvent-based vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with HPLC for the determination of nitrite in water and biological samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2019, 42(2): 574-581.
- [19] FLORINDO C, ROMERO L, RINTOUL I, *et al.* From phase change materials to green solvents: Hydrophobic low viscous fatty acid-based deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 3888-3895.
- [20] ZHANG M, ZHANG X, LIU Y, *et al.* Insights into the relationships between physicochemical properties, solvent performance, and applications of deep eutectic solvents[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(27): 35537-35563.
- [21] FLORINDO C, MCINTOSH A, WELTON T, *et al.* A closer look into deep eutectic solvents: Exploring intermolecular interactions using solvatochromic probes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(1): 206-213.
- [22] LI T M, SONG Y, DONG Z, *et al.* Hydrophobic deep eutectic solvents as extractants for the determination of bisphenols from food-contacted plastics by high performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1621: 461087.
- [23] TIECCO M, CAPPELLINI F, NICOLETTI F, *et al.* Role of the hydrogen bond donor component for a proper development of novel hydrophobic deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 281: 423-430.
- [24] SHI Y Y, XIONG D Z, ZHAO Y Y, *et al.* Highly efficient extraction/separation of Cr(VI) by a new family of hydrophobic deep eutectic solvents[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125082.
- [25] QIAO L Z, SUN R T, YU C M, *et al.* Novel hydrophobic deep eutectic solvents for ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of trace non-steroidal anti-inflammatory drugs in water and milk samples[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 170: 106686.
- [26] FLORINDO C, BRANCO L C, MARRUCHO I M. Development of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of pesticides from aqueous environments[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, 448: 135-142.
- [27] FLORINDO C, LIMA F, RIBEIRO B D, *et al.* Deep eutectic solvents: Overcoming 21st century challenges[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019, 18: 31-36.
- [28] FLORINDO C, BRANCO L C, MARRUCHO I M. Quest for green-solvent design: From hydrophilic to hydrophobic (deep) eutectic solvents[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(8): 1549-1559.
- [29] LONGERAS O, GAUTIER A, BALLERAT-BUSSEROLLES K, *et al.* Deep eutectic solvent with thermo-switchable hydrophobicity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(33): 12516-12520.
- [30] YOUSEFI S M, SHEMIRANI F, GHORBANIAN S A. Hydrophobic deep eutectic solvents in developing microextraction methods based on solidification of floating drop: Application to the trace HPLC/FLD determination of PAHs[J]. *Chromatographia*, 2018, 81(8): 1201-1211.
- [31] VAN OSCH D J G P, DIETZ C H J T, WARRAG S E E, *et al.* The curious case of hydrophobic deep eutectic solvents: A story on the discovery, design, and applications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(29): 10591-10612.
- [32] MARTINS M A R, CRESPO E A, PONTES P V A, *et al.* Tunable hydrophobic eutectic solvents based on terpenes and monocarboxylic acids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8836-8846.
- [33] ADEYEMI I, SULAIMAN R, ALMAZROUI M, *et al.* Removal of chlorophenols from aqueous media with hydrophobic deep eutectic solvents: Experimental study and COSMO RS evaluation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 311: 113180.
- [34] NADIA J, SHAHBAZ K, ISMAIL M, *et al.* Approach for polygodial extraction from *Pseudowintera colorata* (horopito) leaves using deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 862-871.
- [35] KRÍŽEK T, BURSOVÁ M, HORSLEY R, *et al.* Menthol-based hydrophobic deep eutectic solvents: Towards greener and efficient extraction of phytocannabinoids[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 193: 391-396.
- [36] HUANG A Q, DENG W W, LI X, *et al.* Long-chain alkanol-alkyl carboxylic acid-based low-viscosity hydrophobic deep eutectic solvents



- for one-pot extraction of anthraquinones from Rhei Radix et Rhizoma[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2022, 12(1): 87-95.
- [37] LIAO M C, ZHAO Y, YANG X Y, *et al.* A greener and sustainable route for medicinal plant analysis: Recycle utilization of hydrophobic deep eutectic solvent[J]. Microchemical Journal, 2022, 178: 107372.
- [38] PITACCO W, SAMORÌ C, PEZZOLESI L, *et al.* Extraction of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* with hydrophobic deep eutectic solvents based on oleic acid[J]. Food Chemistry, 2022, 379: 132156.
- [39] YANG L, XIE L Y, CHEN X, *et al.* Solvent terminated natural deep eutectic solvent microextraction for concentration of curcuminoids in *Curcuma Longae Rhizoma* and turmeric tea[J]. Journal of Separation Science, 2022, 45(13): 2252-2261.
- [40] ALSAUD N, SHAHBAZ K, FARID M. Antioxidant and antibacterial evaluation of Manuka leaves (*Leptospermum scoparium*) extracted by hydrophobic deep eutectic solvent[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2021, 174: 96-106.
- [41] WANG T, WANG Q, GUO Q, *et al.* A hydrophobic deep eutectic solvents-based integrated method for efficient and green extraction and recovery of natural products from *Rosmarinus officinalis* leaves, *Ginkgo biloba* leaves and *Salvia miltiorrhiza* roots[J]. Food Chemistry, 2021, 363: 130282.
- [42] FAN Y C, LUO H, ZHU C Y, *et al.* Hydrophobic natural alcohols based deep eutectic solvents: Effective solvents for the extraction of quinine[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119112.
- [43] ALSAUD N, SHAHBAZ K, FARID M. Evaluation of deep eutectic solvents in the extraction of  $\beta$ -caryophyllene from New Zealand Manuka leaves (*Leptospermum scoparium*)[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2021, 166: 97-108.
- [44] DONG Q H, CAO J, WU R, *et al.* Efficient removal of ginkgolic acids from *Ginkgo biloba* leaves crude extract by using hydrophobic deep eutectic solvents[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 166: 113462.
- [45] OLIVEIRA G, MARQUES C, DE OLIVEIRA A, *et al.* Extraction of bioactive compounds from *Curcuma longa* L. using deep eutectic solvents: *In vitro* and *in vivo* biological activities[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 70: 102697.
- [46] QUAN T, WANG D D, YANG L J, *et al.* Effective extraction methods based on hydrophobic deep eutectic solvent coupled with functional molecularly imprinted polymers: Application on quercetin extraction from natural medicine and blood[J]. Microchemical Journal, 2022, 174: 107076.
- [47] WEI H T (魏晗婷), XIE D M (颜东妹), WANG P B (王鹏波), *et al.* Determination of carotenoids in *Lycium barbarum* L. by high speed shear dispersing emulsifier assisted hydrophobic deep eutectic solvent extraction combined with HPLC[J]. Food Science and Technology (食品科技), 2022, 47(2): 287-293.
- [48] VAN DEN BRUINHORST A, RAES S, MAESARA S A, *et al.* Hydrophobic eutectic mixtures as volatile fatty acid extractants[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 216: 147-157.
- [49] RIVEIRO E, GONZÁLEZ B, DOMÍNGUEZ Á. Extraction of adipic, levulinic and succinic acids from water using TOPO-based deep eutectic solvents[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241: 116692.
- [50] CAÑADAS R, GONZÁLEZ-MIQUEL M, GONZÁLEZ E J, *et al.* Hydrophobic eutectic solvents for extraction of natural phenolic antioxidants from winery wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 254: 117590.
- [51] LALIKOGLU M, AŞCI Y S, SIRMA TARIM B, *et al.* Hydrophobic deep eutectic solvent effect on acrylic acid separation from aqueous media by using reactive extraction and modeling with response surface methodology[J]. Separation Science and Technology, 2022, 57(10): 1563-1574.
- [52] LALIKOGLU M. Separation of butyric acid from aqueous media using menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent and modeling by response surface methodology[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022, 12(4): 1331-1341.
- [53] FAN Y C, WU H W, CAI D X, *et al.* Effective extraction of harmine by menthol/anise alcohol-based natural deep eutectic solvents[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250: 117211.
- [54] LALIKOGLU M. Intensification of formic acid from dilute aqueous solutions using menthol based hydrophobic deep eutectic solvents[J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2022, 99(1): 100303.
- [55] ZHU W J, JIN P N, CHENG M, *et al.* Novel recyclable acidic hydrophobic deep eutectic solvents for highly efficient extraction of calcium dobesilate in water and urine samples[J]. Talanta, 2021, 233: 122523.
- [56] CABLÉ P, LE BRECH Y, MUTELET F. Liquid-liquid extraction of phenolic compounds from aqueous solution using hydrophobic deep eutectic solvents[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 366: 120266.
- [57] ZHANG H P (张鹤鹏), CHEN J Q (陈金清). Research progress of hydrophobic eutectic solvent extraction of metal ions[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering (有色金属科学与工程), 2021, 12(4): 9-18.
- [58] PHELPS T E, BHAWAWET N, JURISSON S S, *et al.* Efficient and selective extraction of  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  from aqueous media using hydrophobic deep eutectic solvents[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 13656-13661.
- [59] SCHAEFFER N, MARTINS M A R, NEVES C M S S, *et al.* Sustainable hydrophobic terpene-based eutectic solvents for the extraction and separation of metals[J]. Chemical Communications, 2018, 54(58): 8104-8107.
- [60] SADEGHI S, DAVAMI A. A rapid dispersive liquid-liquid microextraction based on hydrophobic deep eutectic solvent for selective and sensitive preconcentration of thorium in water and rock samples: A multivariate study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 291: 111242.
- [61] GENG Y Q, XIANG Z Y, LV C, *et al.* Recovery of gold from hydrochloric medium by deep eutectic solvents based on quaternary ammonium salts[J]. Hydrometallurgy, 2019, 188: 264-271.
- [62] RAJPUT M K, KONWAR M, SARMA D. Preparation of a novel environmentally friendly hydrophobic deep eutectic solvent  $\text{ChCl-THY}$  and its application in removal of hexavalent chromium from aqueous solution[J]. Water Environment Research, 2021, 93(10): 2250-2260.
- [63] HANADA T, GOTO M. Synergistic deep eutectic solvents for lithium extraction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(5): 2152-2160.
- [64] CHEN W, LI X W, CHEN L L, *et al.* Tailoring hydrophobic deep eutectic solvent for selective lithium recovery from the mother liquor of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 127648.
- [65] YU L Y, WU K J, HE C H. Tailoring hydrophobic deep eutectic solvent for selective lithium recovery from dilute aqueous solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119928.
- [66] SHAHREZAEI F, SHAMSIPUR M, GHOLIVAND M B, *et al.* A highly selective green supported liquid membrane by using a hydrophobic deep eutectic solvent for carrier-less transport of silver ions[J]. Analytical Methods, 2020, 12(38): 4682-4690.
- [67] YESIL H, TUGTAS A E. Removal of heavy metals from leaching effluents of sewage sludge *via* supported liquid membranes[J]. Science of The Total Environment, 2019, 693: 133608.
- [68] NI S N, SU J, ZHANG H P, *et al.* A cleaner strategy for comprehensive recovery of waste SmCo magnets based on deep eutectic solvents[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128602.
- [69] LIU R H, GENG Y Q, TIAN Z J, *et al.* Extraction of platinum(IV) by hydrophobic deep eutectic solvents based on trioctylphosphine oxide[J]. Hydrometallurgy, 2021, 199: 105521.

- [70] TANG N, LIU L L, YIN C, *et al.* Environmentally benign hydrophobic deep eutectic solvents for palladium(II) extraction from hydrochloric acid solution[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 121: 92-100.
- [71] AL SAYEDA B, SHAH F, ULLAH N, *et al.* Hydrophobic deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for the zinc determination in aqueous samples: Multivariate study[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021, 19(9): 8933-8944.
- [72] MILEVSKY N A, ZINOVIEVA I V, ZAKHODYAEVA Y A, *et al.* Extractive separation of Co/Ni pair with the deep eutectic solvent aliquat 336/Timol[J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2022, 56(1): 45-52.
- [73] KAUL M J, MANDELLA V, DIETZ M L. Systematic evaluation of hydrophobic deep eutectic solvents as alternative media for the extraction of metal ions from aqueous solution[J]. *Talanta*, 2022, 243: 123373.
- [74] ZHU K Y, WEI Q F, LI H Q, *et al.* Recovery of titanium from ilmenite HCl leachate using a hydrophobic deep eutectic solvent[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(6): 2125-2135.
- [75] MILEVSKII N A, ZINOV'eva I V, ZAKHODYAEVA Y A, *et al.* Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent[J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 207: 105777.
- [76] MAKÓŠ P, PRZYJAZNY A, BOCZKAJ G. Hydrophobic deep eutectic solvents as "green" extraction media for polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1570: 28-37.
- [77] FLORINDO C, LIMA F, BRANCO L C, *et al.* Hydrophobic deep eutectic solvents: A circular approach to purify water contaminated with ciprofloxacin[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(17): 14739-14746.
- [78] ARCON D P, FRANCO F C. All-fatty acid hydrophobic deep eutectic solvents towards a simple and efficient microextraction method of toxic industrial dyes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 318: 114220.
- [79] RABHI F, PIETRO T D, MUTELET F, *et al.* Extraction of butanol and acetonitrile from aqueous solution using carboxylic acid based deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 325: 115231.
- [80] FAN T T, YAN Z C, YANG C Y, *et al.* Preparation of menthol-based hydrophobic deep eutectic solvents for the extraction of triphenylmethane dyes: Quantitative properties and extraction mechanism[J]. *Analyst*, 2021, 146(6): 1996-2008.
- [81] SAS O G, SANCHEZ P B, GONZÁLEZ B, *et al.* Removal of phenolic pollutants from wastewater streams using ionic liquids[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116310.
- [82] LI M Y, LIU Y Z, HU F J, *et al.* Amino acid-based natural deep eutectic solvents for extraction of phenolic compounds from aqueous environments[J]. *Processes*, 2021, 9(10): 1716.
- [83] SAS O G, VILLAR L, DOMÍNGUEZ Á, *et al.* Hydrophobic deep eutectic solvents as extraction agents of nitrophenolic pollutants from aqueous systems[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 25: 102170.
- [84] GHOSH NATH S, DEBSARKAR A, DUTTA A. Technology alternatives for decontamination of arsenic-rich groundwater—A critical review[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2019, 13: 277-303.
- [85] RAJPUT M K, KONWAR M, SARMA D. Hydrophobic natural deep eutectic solvent THY-DA as sole extracting agent for arsenic(III) removal from aqueous solutions[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 102017.
- [86] YASIR N, KHAN A S, AKBAR N, *et al.* Amine-based deep eutectic solvents for alizarin extraction from aqueous media[J]. *Processes*, 2022, 10(4): 794.
- [87] YAKUBU A, GANO Z S, AHMED O U, *et al.* Application of hydrophobic deep eutectic solvent for the extraction of aromatic compounds from contaminated water[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39(5): 1299-1306.
- [88] ZUBEIR L F, VAN OSCH D J G P, ROCHA M A A, *et al.* Carbon dioxide solubilities in decanoic acid-based hydrophobic deep eutectic solvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(4): 913-919.
- [89] HAIDER M B, JHA D, KUMAR R, *et al.* Ternary hydrophobic deep eutectic solvents for carbon dioxide absorption[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 92: 102839.
- [90] GU Y X, HOU Y C, REN S H, *et al.* Hydrophobic functional deep eutectic solvents used for efficient and reversible capture of CO<sub>2</sub>[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(12): 6809-6816.
- [91] QIAO X H, SUN X, YANG H S, *et al.* Solubilities of benzene, toluene, and ethylbenzene in deep eutectic solvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, 66(6): 2460-2469.
- [92] CHEN C C, HUANG Y H, HUNG S M, *et al.* Hydrophobic deep eutectic solvents as attractive media for low-concentration hydrophobic VOC capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130420.
- [93] CHEN C C, HUANG Y H, FANG J Y. Hydrophobic deep eutectic solvents as green absorbents for hydrophilic VOC elimination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127366.
- [94] VILLARIM P, GENTY E, ZEMMOURI J, *et al.* Deep eutectic solvents and conventional solvents as VOC absorbents for biogas upgrading: A comparative study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136875.
- [95] HÜMMER M, KARA S, LIESE A, *et al.* Synthesis of (–)-menthol fatty acid esters in and from (–)-menthol and fatty acids—novel concept for lipase catalyzed esterification based on eutectic solvents[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 458: 67-72.
- [96] LOZANO P, ALVAREZ E, NIETO S, *et al.* Biocatalytic synthesis of panthenyl monoacyl esters in ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(12): 3353-3361.
- [97] CRAVEIRO R, MENESES L, DURAZZO L, *et al.* Deep eutectic solvents for enzymatic esterification of racemic menthol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(24): 19943-19950.
- [98] OLANESCU F, TUDORACHE M. Biocatalytic acylation of menthol with fatty acids in deep eutectic solvent as reaction environment[J]. *Chemistry Proceedings*, 2022, 7(1): 38.
- [99] PÄTZOLD M, WEIMER A, LIESE A, *et al.* Optimization of solvent-free enzymatic esterification in eutectic substrate reaction mixture[J]. *Biotechnology Reports*, 2019, 22: e00333.
- [100] PÄTZOLD M, BUREK B O, LIESE A, *et al.* Product recovery of an enzymatically synthesized (–)-menthol ester in a deep eutectic solvent[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2019, 42(8): 1385-1389.
- [101] ZAREI A R, NEDAEI M, GHORBANIAN S A. Ferrofluid of magnetic clay and menthol based deep eutectic solvent: Application in directly suspended droplet microextraction for enrichment of some emerging contaminant explosives in water and soil samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1553: 32-42.
- [102] DIL E A, GHAEDI M, ASFARAM A. Application of hydrophobic deep eutectic solvent as the carrier for ferrofluid: A novel strategy for pre-concentration and determination of mefenamic acid in human urine samples by high performance liquid chromatography under experimental design optimization[J]. *Talanta*, 2019, 202: 526-530.
- [103] ALIPANAHPOUR DIL E, GHAEDI M, ASFARAM A, *et al.* A ferrofluidic hydrophobic deep eutectic solvent for the extraction of doxycycline from urine, blood plasma and milk samples prior to its determination by high-performance liquid chromatography-ultraviolet[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1613: 460695.
- [104] JOUYBAN A, FARAJZADEH M A, NEMATI M, *et al.* Preparation of ferrofluid from toner powder and deep eutectic solvent used in

- air-assisted liquid-liquid microextraction: Application in analysis of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in urine and saliva samples of tobacco smokers[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 154: 104631.
- [105] FAN C, CAO X L, HAN T, *et al.* Selective microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using a hydrophobic deep eutectic solvent composed with an iron oxide-based nanofluid[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(8): 560.
- [106] MENG J J, WANG Y Z, ZHOU Y G, *et al.* A composite consisting of a deep eutectic solvent and dispersed magnetic metal-organic framework (type UiO-66-NH<sub>2</sub>) for solid-phase extraction of RNA[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 187(1): 58.
- [107] WEI X X, WANG Y Z, CHEN J, *et al.* Adsorption of pharmaceuticals and personal care products by deep eutectic solvents-regulated magnetic metal-organic framework adsorbents: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 124808.
- [108] GISSAWONG N, MUKDASAI S, BOONCHIANGMA S, *et al.* A rapid and simple method for the removal of dyes and organophosphorus pesticides from water and soil samples using deep eutectic solvent embedded sponge[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127590.
- [109] MAKOŚ-CHELSTOWSKA P, SŁUPEK E, MAŁACHOWSKA A. Superhydrophobic sponges based on green deep eutectic solvents for spill oil removal from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127972.
- [110] LI Y F, WANG L J, YAN H Y, *et al.* Study on the effects of deep eutectic solvents as a reaction media on the micromorphology of hydrogen-substituted graphyne and its adsorption and electrochemical properties[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 349: 118177.
- [111] DE LIMA AUGUSTO K K, PITON G R, GOMES-JÚNIOR P C, *et al.* Enhancing the electrochemical sensitivity of hydroquinone using a hydrophobic deep eutectic solvent-based carbon paste electrode[J]. *Analytical Methods*, 2022, 14: 2003-2013.
- [112] FARAJZADEH M A, SOHRABI H, MOHEBBI A, *et al.* Combination of a modified quick, easy, cheap, efficient, rugged, and safe extraction method with a deep eutectic solvent based microwave-assisted dispersive liquid-liquid microextraction: Application in extraction and preconcentration of multiclass pesticide residues in tomato samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2019, 42(6): 1273-1280.
- [113] FARAJZADEH M A, ABBASPOUR M, KAZEMIAN R, *et al.* Preparation of a new three-component deep eutectic solvent and its use as an extraction solvent in dispersive liquid-liquid microextraction of pesticides in green tea and herbal distillates[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(5): 1904-1912.
- [114] MOKHTARI N, TORBATI M, FARAJZADEH M A, *et al.* Synthesis and characterization of phosphocholine chloride-based three-component deep eutectic solvent: application in dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organothiophosphate pesticides[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(6): 2364-2371.
- [115] DENG W W, YU L, LI X, *et al.* Hexafluoroisopropanol-based hydrophobic deep eutectic solvents for dispersive liquid-liquid microextraction of pyrethroids in tea beverages and fruit juices[J]. *Food Chemistry*, 2019, 274: 891-899.
- [116] LIU X Y, CHEN M Y, MENG Z L, *et al.* Extraction of benzoylurea pesticides from tea and fruit juices using deep eutectic solvents[J]. *Journal of Chromatography B*, 2020, 1140: 121995.
- [117] QIAN H, YANG Q, QU Y, *et al.* Hydrophobic deep eutectic solvents based membrane emulsification-assisted liquid-phase microextraction method for determination of pyrethroids in tea beverages[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1623: 461204.
- [118] SERESHTI H, JAMSHIDI F, NOURI N, *et al.* Hyphenated dispersive solid-and liquid-phase microextraction technique based on a hydrophobic deep eutectic solvent: Application for trace analysis of pesticides in fruit juices[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(6): 2534-2543.
- [119] JOUYBAN A, FARAJZADEH M A, AFSHAR MOGADDAM M R. In matrix formation of deep eutectic solvent used in liquid phase extraction coupled with solidification of organic droplets dispersive liquid-liquid microextraction: Application in determination of some pesticides in milk samples[J]. *Talanta*, 2020, 206: 120169.
- [120] FENG J, ZHAO Z, LI J L, *et al.* Vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of sedimentary deep eutectic solvents for the determination of triazine and phenylurea herbicides in milk samples[J]. *Analytical Methods*, 2022, 14(4): 460-468.
- [121] SERESHTI H, SEMNANI JAZANI S, NOURI N, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction based on hydrophobic deep eutectic solvents: Application for tetracyclines monitoring in milk[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 158: 105269.
- [122] GE D D, SHAN Z Z, PANG T Q, *et al.* Preparation of new hydrophobic deep eutectic solvents and their application in dispersive liquid-liquid microextraction of Sudan dyes from food samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(15): 3873-3880.
- [123] SHIRANI M, AKBARI-ADERGANI B, SHAHDADI F, *et al.* A hydrophobic deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for determination of  $\beta$ -lactam antibiotics residues in food samples[J]. *Food Analytical Methods*, 2022, 15(2): 391-400.
- [124] HOU L J, JI Y H, ZHAO J, *et al.* Deep eutectic solvent based-ferrofluid ultrasonic-assisted liquid-liquid microextraction for determination of quinolones in milk samples[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 179: 107664.
- [125] VAN OSCH D J G P, DIETZ C H J T, VAN SPRONSEN J, *et al.* A search for natural hydrophobic deep eutectic solvents based on natural components[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(3): 2933-2942.
- [126] CAO J, SU E. Hydrophobic deep eutectic solvents: The new generation of green solvents for diversified and colorful applications in green chemistry[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 314: 127965.