

低共熔溶剂在化工分离方面的研究进展

黄荷梦, 王海荣*, 朱艳青, 张芳

华北水利水电大学环境与市政工程学院, 河南 郑州

收稿日期: 2023年4月23日; 录用日期: 2023年5月25日; 发布日期: 2023年5月31日

摘要

随着绿色化学的发展, 开发和应用符合绿色化学要求的溶剂和方法备受关注。作为一类新兴的绿色溶剂, DES在化合物的分离方面受到广泛关注, 其作为萃取溶剂具有独特的优势, 可以获得较高的萃取效率且对分析过程的影响较小, 因此逐渐成为绿色化学领域的研究重点。DES可以捕集气体, 分离有机物, 分离共沸物, 萃取复杂基质中的残留药物、金属离子和生物活性成分等。该文整合了DES在化工分离方面的研究进展, 介绍了DES的定义、性质和分类, 对DES在化工分离过程中的应用进行了总结和归类, 并展望了DES在化工分离技术中的应用前景。

关键词

低共熔溶剂, 化工分离, 绿色溶剂

Research Progress in the Chemical Separation of Deep Eutectic Solvents

Hemeng Huang, Hairong Wang*, Yanqing Zhu, Fang Zhang

School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou Henan

Received: Apr. 23rd, 2023; accepted: May 25th, 2023; published: May 31st, 2023

Abstract

With the development of green chemistry, the development and application of solvents and methods that meet the requirements of green chemistry have attracted much attention. As a kind of emerging green solvent, DES has been widely concerned in the separation of compounds. As an extraction solvent, DES has unique advantages, which can obtain high extraction efficiency and have little influence

*通讯作者。

on the analysis process, so it has gradually become the research focus in the field of green chemistry. DES can capture gas, separate organic matter, separate azeotrope, and extract residual drugs, metal ions and bioactive ingredients in a complex matrix. The paper integrates the research progress of DES in chemical separation, introduces the definition, properties and classification of DES, summarizes and classifies the application of DES in the process of chemical separation, and prospects the application prospect of DES in chemical separation technology.

Keywords

Deep Eutectic Solvent, Chemical Separation, Green Solvent

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

低共熔溶剂(DES)是指由一定化学计量比的氢键受体(HBA) (如季铵盐)和氢键供体(HBD) (如酰胺、羧酸和多元醇等化合物)组合而成的两组分或三组分低共熔混合物,理论上在制备 DES 时,任何类型的 HBD 和 HBA 之间相互作用均可制备[1]。2003 年, Abbott 及其团队[2]首次发现了由季铵盐和酰胺化合物形成的低共熔溶剂,并提出 DES 可以成为离子液体的替代物,自此,该领域的研究逐渐得到广泛关注。

2. 低共熔溶剂的分类和性质

2.1. 分类

根据 DESs 组成中所用氢键供体的性质,可以把 DESs 大致分为四类[3],见表 1。

Table 1. Classification of DES

表 1. DES 的分类

类型	组成	特点
第 I 类	卤化物/咪唑鎓盐体系	能够形成这种类型 DESs 的无水金属卤化物的范围很有限
第 II 类	水合金属卤化物与 CHCl ₃ 形成	具有合适的低熔点,原料便宜,且对空气湿度不敏感[4]
第 III 类	CHCl ₃ 和氨基化合物、羧酸以及醇类化合物等氢键供体分子	易制备、成本低、可生物降解、与水不反应等优点[5]
第 IV 类	过渡金属和尿素	可以形成熔点低于 150℃ 的 DES

2.2. 性质

① 熔点:多数熔点在 70~150℃ 之间,其熔点比任何一个单一组分都低[6]; ② 密度:大部分 DESs 的密度都略大于水的密度[7]; ③ 表面张力:表面张力较大,与咪唑型离子液体和高温熔融盐的表面张力相当; ④ 粘度:粘度较大,会随 HBA 与 HBD 摩尔比的变化而变化,一般随温度的升高而降低[8]; ⑤ 凝固点:相较于其组成成分而言,有很大的降低,大多在-38~150℃ 之间。

3. 低共熔溶剂在化工分离过程中的应用

由于低共熔溶剂具有环境友好、制备简单、成本低、可生物降解等优点,在很多领域均有越来越广

泛的应用,尤其在化工分离领域,近些年来取得了一些重要进展,显示出良好的工业化前景。

3.1. 在气体捕集过程中的应用

化石燃料燃烧后产生的 CO_2 (引起全球气候变暖的主要温室气体)和 SO_2 (形成酸雨和雾霾的罪魁祸首)是大气排放物中主要的酸性气体,传统吸收方法有二次污染、再生能耗大和腐蚀设备等缺点。因此,开发可再生、价格低、更高效的吸收剂具有重要意义。

连少翰[9]设计三类氨基酸类 DES 吸收 CO_2 。氨基酸和多元醇通过分子间氢键连接成氢键网络进而形成氨基酸类 DES,DES 再通过异化自身氢键网络实现 CO_2 高效捕集,分子间氢键越弱, CO_2 捕集量越高,L-Arg/EG DES (1:5)在 30°C ,气速为 200 mL/min 时,捕集量最高为 $0.81\text{ mol CO}_2/\text{mol DES}$,此时碳捕集性能最好,但其热稳定性较弱,仅适用于 150°C 以下;谷彦雪[10]以多元胺盐酸盐和百里香酚设计合成了多元胺盐酸盐类疏水功能化 DES,使用多元胺与百里香酚制备了多元胺类疏水功能化 DES。多元胺类 DES 比同类多元胺盐酸盐类 DES 多了一个氨基,从而具有更高的饱和摩尔吸收量。

Wang 等[11]设计基于吡啶衍生物的 DES 有效吸收低分压 SO_2 ,有活性氢的取代基的吡啶衍生物可以用于 HBD 以形成相应的 DES。得到结论,吡啶氮的碱性可以通过改变吡啶环上的取代基来调节;Zhu 等[12]设计并合成了一系列由不同摩尔比的 DETA、EG 和 [Emim]Cl 组成的三元 DES 用于 SO_2 捕获,随着压力的升高和温度的降低,三元 DESs 对 SO_2 的吸收能力明显增强。摩尔比为 2:1:2 时, 293.15 K 和 1 bar 下可以接受 1.02 g/g 的吸收容量。

孙颖[13]设计了多元胺氯盐基 DESs 化学吸收低浓度 NO,其中 EG-[TEPA]Cl DES 摩尔比为 3:1 时,有最大的质量吸收量,反应为可逆放热反应且水不干扰其反应,适量水分还能有效降低 DES 粘度,提高 DES 吸收 NO 的速率。

Zhu 等[14]研究了 HCl 气体在氯化胆碱基 DESs 中的吸收行为,在 0.457 K 和 0.255 kPa 时,HCl 在 CHCl-Urea、CHCl-Gly 和 CHCl-GA 中的气溶度分别为 0.457 、 0.255 、 $0.214\text{ g-HCl/g-DESs}$,与碱度的降低一致。HCl 与 DES 的孤对电子(-NH、C=O、Cl⁻和-OH)的碱性基团之间的 H 键和伪化学相互作用是 HCl 高溶解度的原因。

文献中对气体的研究多使用氨基酸类、多元胺盐酸盐类,多元胺氯盐类,吡啶类,氯化胆碱类 DESs,多数属于第 III 类 DES,含有氨基具有易制备、成本低、可生物降解、与水不反应等优点,DES 作为吸收气体的溶剂,其再生利用和可回收性使此方法更加绿色,且方便、高效,对于环境中气体的检测和净化更有意义。

3.2. 在有机物萃取过程中的应用

最近几年,DESs 在分离共沸混合物,芳烃-烷烃体系,和在油中分离酚类化合物等方面得到广泛关注。

萃取酚类化合物,张月[15]使用胆碱衍生物 $[\text{N}_{1,1,n}\text{C}_2\text{OH}]\text{Cl}$ ($n = 1, 4, 6, 8$)作为萃取剂,通过与酚类化合物形成 DESs,从而将酚类化合物从甲苯 + 26 种酚类化合物中萃取出来。结果表明,胆碱衍生物盐的阴离子与酚类化合物形成的氢键是酚类化合物萃取的主要驱动力;邱舜国[16]制备甜菜碱-葡萄糖/山梨醇/木糖醇三种天然 DESs,并与正丙醇、异丙醇、叔丁醇这三种小分子醇构建双水相体系。Bet-Glu/NPA 双水相体系对丁香酚的萃取效果最好,萃取率最高可达 96.37% ;付娜静[17]选用氯化胆碱类 DES 及其修饰的聚醚微球分离纯化四种多酚化合物。以氯化胆碱-咖啡酸-乙二醇三元 DES 为单体和模板,制备分子印迹聚合物,模板量与交联剂摩尔比 1:3, 360 min , 20°C , $\text{pH} = 2$,氯化钠浓度 10 mmol/L 时,吸附量最大,即特异性识别能力最强;么聪菲[18]利用羧酸根内盐萃取剂可以与酚类化合物形成 DES,从而实现油中酚类化合物的高效分离。选取 15 min , 25°C ,左旋肉碱与苯酚摩尔比为 0.4 时,萃取率最高为 94.6% 。

芳烃-烷烃体系的分离, Mulyono 等[19]利用三种以乙二醇为氢键供体的氨基 DESs, 在室温常压下, 以苯乙烯浓度为(10~80) wt%的条件下, 通过液-液萃取法从乙苯中分离苯乙烯; Wang 等[20]、王艳虹[21]合成的 TBAB:EG (1:2)、TBAB:LA (1:2)、CHCl:LA (1:2)、CHCl:Ur (1:2)、CHCl:MA (1:2)五种低共熔溶剂(DES)为萃取剂, 通过萃取精馏分离苯-环己烯共沸体系。

共沸物的分离, 谭亚龙[22]设计了甘油 + 氯化胆碱、醇 + 氯化胆碱萃取精馏分离水-乙醇-异丁醇的实验, 结果表明, 利用 DESs 分离时, 乙醇和异丁醇对水, 以及异丁醇对乙醇的相对挥发度都得到显著提高, 并且随着氯化胆碱量的增加, 这种趋势不断增强, 有利于脱水。甘油 + 氯化胆碱 2:1 时的效果最好; Sharepour 等[23]制备了三种 DESs, 氯化胆碱:丙二酸/苹果酸/苹果酸、丙二酸(1:1/1:1/1:1), 并首次用于乙醇-己烷共沸混合物的分离, 丙二酸:氯化胆碱(1:1) DES 在乙醇的低协调范围内表现出最高的选择性值; Sa 等[24], 设计了不同摩尔比(1:3/1:4/1:5)的氯化胆碱(CHCl)与 1,4-丁二醇 DESs 进行正己烷-乙醇-DES 的液液萃取。实验值显示了在乙醇浓度低于 3 wt%时, DES2 (1:4) > DES1 (1:3) > DES3 (1:5), 但在较高浓度范围(> 3 wt%)下 DES3 的顺序显示最佳值。

以上文献多采用氯化胆碱合成 DES, 因氯化胆碱价格低廉且无毒好用, 可以有效地分离有机物, 且考虑到 DES 价格低廉、制造方法简单、环保、低毒等特性, DESs 在有机物分离中具有替代 ILs 的可能性。DES 可用于从不同样品中萃取分离不同种类的目标化合物, 不仅可以用于二元或三元体系, 现今还采用制备分子印迹聚合物等新方法进行分离, 环境友好, 分离效果好, 具有独特的优势和较好的应用前景。

3.3. 在生物大分子分离过程中的应用

生物大分子是重要的生命物质, 核酸、蛋白质等是生命体内不可或缺的物质基础[25], 主导着生命活动的进行, 其分离纯化在生命分析、临床诊断、疾病预防等方面有重要意义。色素在纺织工业和食品工业等方面应用广泛, 准确快速地检测违禁色素含量是保证食品安全的重要措施。因此, 开发温和高效的生物大分子分离分析技术具有重要意义。

蛋白质的分离, 张红梅[26]选用四甲基氯化铵(TMAC)作为 HBA 合成了四种二元和四种三元 DES 萃取分离牛血清白蛋白。四甲基氯化铵-尿素和四甲基氯化铵-甘油-尿素的双水相体系的萃取能力更佳; 李娜[27]以 HBA (甜菜碱)和 HBD (尿素、甲脲、D-(+)葡萄糖、D-山梨醇、乙二醇、甘油), 建立了基于 DES 的双水相体系, 应用于牛血清白蛋白萃取。使用甜菜碱-尿素 1.4 g, 盐浓度 0.75 g/mL, 12 min, 30°C, 蛋白质 15 mg, 超纯水时萃取效率最大可达 99.82%。

DNA 与 RNA 的分离, 张红梅[26]选用聚乙二醇(PEG)和季铵盐的新型 DES 结合双水相体系萃取分离 RNA, EG 含量和分子量越小、季铵盐碳链长度越长和成相盐的疏水性越强越有利于萃取。结果表明, 静电作用是萃取 RNA 的主要驱动力; 李娜[27]探究了一系列双水相体系对 RNA 的萃取能力, 选择四丁基溴化铵(TBAB) /K₂HPO₄为最佳萃取体系, 32°C, 12 min, 超纯水。RNA 和 DES 之间通过静电相互作用结合。

色素的分离, 张红梅[26]选用聚丙二醇 400 (PPG 400)和四丁基溴化铵(TBAB)合成 DES, 不同种类的新型盐(季铵盐、氨基酸和多元醇等)作为成相剂构建双水相体系萃取分离苋菜红, 结果表明, 疏水性是萃取色素的主要驱动力; Huang 等[28]利用 DES/醇双水相体系, 采用超声辅助纤维素酶(BBD)从南瓜皮中提取色素。结果表明, 在纤维素酶用量为 2.10%、料液比为 1:40 g/mL、超声功率为 300 W、提取时间为 40 min 的条件下, 提取溶剂为 DES (氯化胆碱:三甘醇 = 1:3)和乙醇 = 6:4, 色素得率为 2.460% ± 0.037%。

以上文献中对生物大分子的分离多采用新型低共熔溶剂, 多使用四丁基卤化铵和一些新型盐制备 DES, 或利用 DES 双水相体系进行分离, 以及使用辅助技术帮忙如超声波辅助提取[29], 今后的生物大

分子分离发展方向会越来越向新型技术以及新型溶剂靠拢。DES 萃取分离生物大分子具有独特的优势, 萃取时接近生物物质的生理环境, 萃取后生物大分子依然保持生物活性, 且萃取效率高、设备操作简单、容易放大、不存在有机溶剂残留问题。

3.4. 在提取天然产物过程中的应用

随着化石资源的短缺和能源需求的增加, 利用可再生的生物质为原料制备生物基材料、能源以及化学品的研究日渐受到研究者的关注, DESs 成功地用于从不同的植物材料中提取各种生物活性化合物 [30]-[35], 使用 DES 萃取实现生物质资源高效利用是一个非常好的途径。

提取黄酮, 李吉超[36]利用超声辅助 DES 提取银杏叶中黄酮, 制备了氯化胆碱-多元醇类 DESs, 最优为氯化胆碱/乙二醇 1:4, 含水量 20 vol%, 39 min, 65°C, 液固比 18 mL/g, 黄酮提取量可达 17.42 mg/g, 提取率为 96.88%。结果表明, 合适的极性、较低的粘度以及强的氢键网络结构是影响提取量的主要原因; Duan 等[37]基于大孔树脂柱色谱法从毛茛中回收黄酮-C-糖苷, 最佳提取条件为 ChCl-ZnBr DES, 液固比 101 mL/g, 含水量 75%, 提取时间 4 分钟, 提取效率优于常规有机溶剂(甲醇和 48%甲醇)。

提取木质素, 李腾飞[38]选用氯化胆碱与不同的氢键供体(乳酸、尿素和甘油等)组成 DES, 与主流生物质原料反应分离提取木质素。最优条件为氯化胆碱与乳酸为 1:10, 120°C, 12 h; 李利芬[39]对比不同氢键受体(氯化胆碱、甘氨酸)的乳酸基低共熔溶剂对杨木中木质素的提取率, 甘油/氯化胆碱处理木质素得率略高, 最优的处理工艺为 236°C、18 min、固液比 15 wt%; Varilla-Mazaba 等[40]使用 CHCl-Gly 和 CHCl-Urea DES 优化甘蔗渣脱木质素, 在最佳条件下, ChCl-Gly 和 ChCl-Urea 可以分别去除甘蔗渣中 81.1% (13.12 h, LSR 23.4:1 和 160°C)和 82% (14.04 h, LSR 17:1 和 160°C)的木质素。此外, 用 DES 处理后可以将甘蔗渣中 50~80%的纤维素转化为甘蔗渣。

3.5. 在其他化工分离过程中的应用

农药有益于作物生产, 但过度使用可能对人类健康和环境有害[41] [42] [43], 农药残留问题日益严重, 传统的样品前处理技术程序繁琐耗时, 且会导致环境污染对健康造成危害。新型分离富集技术分散液相微萃取具有富集倍数高、萃取时间短、操作简便、经济、便于实现联用等优点, 赵桐桐[44]建立低共熔溶剂液相微萃取高效液相色谱法测定 5 种杀菌剂的农药残留分析方法, 以苯酚作为氢键给体, 氯化胆碱作为氢键受体, THF 作为分散剂, 经过超声形成浑浊小液滴, 目标分析物被萃取入微量的 DES 相中, 经过离心, 吸取 DESs 相进行高效液相色谱分析。

食品在生产、加工、储存、运输等环节可能会引入污染物, 一些食品添加剂材料过度使用会有毒性, 因为它们的结构中存在官能团例如芳基和偶氮(-N=N-) [45] [46] [47], 因此加强其品质的监测意义重大。何婷婷[48]以丙二酸为氢键供体分别与不同的氢键受体(氯化胆碱、四甲基氯化铵和甜菜碱)制备 DESs, 结合高效液相色谱-荧光检测法建立了大米中四种黄曲霉毒素分析方法。结果表明, 四种黄曲霉毒素的线性范围为 0.03~20 µg/L, 相关系数 $R^2 > 0.997$, 检测限为 0.005~0.06 µg/kg, 加标回收率为 78.93~113.26%, 表明方法可有效地实现大米中四种黄曲霉毒素的分离分析; Kizil 等[49]研究了一种简单快速的 UA-DLLME-DES (紫外可见分光光度计-分散液液微萃取-低共熔溶剂)法, 将其应用于饮料、药物以及饮用水中的日落黄 FCF 分析中, 使用的 DES 由四丁基溴化铵和癸酸组成, 在最佳条件 pH、DES 体积、THF 体积和样品体积分别为 2.0、200、400 µL 和 20 mL 下, 获得了高于 95%的定量回收率值。

与其他分离环境样品中金属离子的方法相比, DES 成本低、合成简单且更加环保。部分 DES 溶剂可以同时作为络合剂与萃取剂, 省去了络合剂的使用, 生物可降解性高, 可以作为环境废水净化的有效手段。Olga 等[50]提出了一种不使用螯合剂, 从模型盐酸和氯化物介质中选择性分离富集铂族金属到以四

辛溴化铵和羧酸为基础 DES 中的技术, 并进一步用氢氧化铵和硝酸溶液重新提取金属; 电动汽车、笔记本电脑和手机高度依赖锂离子电池(LIB) [51] [52] [53] [54], 而 LIB 含有大量有害金属, Jafari 等[55]开发了一种三元(氯化胆碱(CHCl):尿素:乙二醇(EG))无毒 DES, 结果表明, 温度直接影响有价金属的提取且提取性能为 Li: 97%, Co: 41%, Ni: 40%, Mn: 34%。

4. 结论

作为一类新型的绿色溶剂, 低共熔溶剂具有良好的溶解性、热稳定性、可生物降解性及合成过程的简便性, 使得其在分离、有机合成、电化学等众多领域具有广泛的应用前景, 特别是在化工分离领域, 已经展现出了较大的潜力。纵观文献, DES 在生物活性成分、金属离子、有机物的分离方面仍然处于不断探索的阶段, 还有许多问题需要深入探究。当前对 DES 的研究大多集中在新型 DES 的设计与开发以及对新的应用领域的探索上, 着重设计并合成了环境友好及生物相容性较好的新型 DES。然而, 对于 DES 的理论机制、物质之间的微观结构及分离机理等方面的研究较为缺乏。此外, 借助于其他分离技术, DES 可以发挥更好的分离效果, 同时, 其他技术在 DES 的辅助下, 分离效率成倍提高, 能够达到一加一大于二的效果。因此, 应继续探索 DES 与其他技术联合使用的研究道路, 促进 DES 的化工分离技术深入发展。

基金项目

河南省科技公关项目: 222102320438。

参考文献

- [1] Zhou, X.L., Huang, T.J., Liu, J., *et al.* (2021) Recyclable Deep Eutectic Solvent Coupling Sodium Hydroxide Post-Treatment for Boosting Woody/Herbaceous Biomass Conversion at Mild Condition. *Bioresource Technology*, **320**, Article ID: 124327. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124327>
- [2] Abbor, A.P., Capper, G., Davies, D.L., *et al.* (2003) Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures. *Chemical Communications*, No. 1, 70-71.
- [3] Smith, E.L., Abbott, A.P. and Ryder, K.S. (2014) Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, **114**, 11060-11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- [4] Han, X.F., Chen, J., Zhang, H.J., *et al.* (2018) Application of Deep Eutectic Solvents in Sample Preparation. *Scientia Sinica Chimica*, **48**, 1548-1560. <https://doi.org/10.1360/N032018-00192>
- [5] Hu, P.C., Jian, W. and Zhong, L.J. (2018) Study on Properties of Deep Eutectic Solvents and Their Applications. *Modern Chemical Industry*, **38**, 53-57.
- [6] Wang, S., Song, H.Y., Zhang, N., *et al.* (2019) Property and Application of Deep Eutectic Solvents. *Applied Chemical Industry*, **48**, 3017-3021.
- [7] Hou, Y.C., Wang, Z., Ren, S.X., *et al.* (2015) Application of Deep Eutectic Solvent in Separation of Mixtures. *Science Bulletin*, **60**, 2490-2499. <https://doi.org/10.1360/N972015-00385>
- [8] Zhao, J.J., Liu, B.Y. and Wei, F.X. (2012) Property and Application of Eutectic Ionic Liquid. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, **29**, 184-189.
- [9] 连少翰. 氨基酸类低共熔溶剂的合成及捕集 CO₂ 性能研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
- [10] 谷彦雪. 疏水功能化低共熔溶剂用于吸收烟气中 CO₂ 的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [11] Wang, Q., Wu, H.W., Zhang, T., *et al.* (2022) Efficient Absorption of Low Partial Pressure SO₂ by Deep Eutectic Solvents Based on Pyridine Derivatives. *Chemical Engineering Research and Design*, **177**, 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.10.006>
- [12] Zhu, Q., Wang, C., Yin, J., Li, H., Jiang, W., Liu, J. and Zhu, W. (2021) Efficient and Remarkable SO₂ Capture: A Discovery of Imidazole-Based Ternary Deep Eutectic Solvents. *Journal of Molecular Liquids*, **330**, Article ID: 115595. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115595>
- [13] 孙颖. 功能化离子液体和低共熔溶剂的设计及用于吸收一氧化氮的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2020.

- [14] Zhu, J., Shao, H., Feng, L., Lu, Y.Z., Meng, H. and Li, C.X. (2021) Absorptive Separation of HCl Gas by Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. *Journal of Molecular Liquids*, **341**, Article ID: 116928. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116928>
- [15] 张月. 低共熔溶剂对某些有机化合物的萃取分离性能研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2016.
- [16] 邱舜国. 新型低共熔溶剂/醇双水相体系的构建及其萃取酚类化合物的研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [17] 付娜静. 氯化胆碱低共熔溶剂功能化分离材料的制备及其性能评价[D]: [硕士学位论文]. 保定: 河北大学, 2018.
- [18] 么聪菲. 离子液体和低共熔溶剂的设计及用于分离煤转化油中酚和芳烃的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [19] Mulyono, S., *et al.* (2019) Liquid-Liquid Equilibria Data for the Separation of Ethylbenzene/Styrene Mixtures Using Ammonium-Based Deep Eutectic Solvents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **135**, 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.04.003>
- [20] Wang, Y.H., Hua, C., Yin, M., Lu, P., Bai, F. and Li, H. (2022) Extractive Distillation of Benzene-Cyclohexene Azeotrope with Deep Eutectic Solvents. *Journal of Process Engineering*, **22**, 909-916.
- [21] 王艳虹. 苯—环己烯体系低共熔溶剂筛选及在萃取精馏中的应用[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
- [22] 谭亚龙. 萃取精馏分离水-乙醇-异丁醇体系[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- [23] Sharepour, F., Bakhshi, H. and Rahimnejad, M. (2021) Separation of Ethanol Azeotropic Mixture Using Deep Eutectic Solvents in Liquid-Liquid Extraction Process. *Journal of Molecular Liquids*, **338**, Article ID: 116637. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116637>
- [24] Sa, E.J., Lee, B.-S. and Park, B.H. (2023) Separation of n-Hexane-Ethanol Azeotropic Mixture Using Choline Chloride + 1,4-Butanediol Deep Eutectic Solvents. *Chemical Engineering Research and Design*, **192**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.02.011>
- [25] 孟姣姣. 低共熔溶剂绿色萃取技术用于生物大分子的分离分析研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2020.
- [26] 张红梅. 低共熔溶剂双水相体系用于生物大分子的分离分析研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [27] 李娜. 新型低共熔溶剂双水相体系用于生物大分子的分离分析方法研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- [28] Huang, L.T., Zuo, S.Y., Gao, X.F., Li, Z.Q., Wang, S., Chen, B.Q., *et al.* (2023) Extraction and Functional Properties of Pigment from Pumpkin Peels by a Novel Green Deep Eutectic Alcohol Two-Phase System. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **33**, Article ID: 101067. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101067>
- [29] Yang, Q., Song, J., Li, D. and Liu, C. (2018) Optimization of Ultrasonic Extraction Process for Lutein from Pumpkin Peel by Response Surface Methodology. *Science and Technology of Food Industry*, **39**, 149-155.
- [30] Duan, L., Dou, L.L., Guo, L., Li, P. and Liu, E. (2016) Comprehensive Evaluation of Deep Eutectic Solvents in Extraction of Bioactive Natural Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**, 2405-2411. <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.6b00091>
- [31] Li, P., Zhao, P., Liu, W., Jiang, Y., Wang, W., Bao, L., Jin, Y. and Li, X. (2018) Determination of Common Ginsenosides in Kang' ai Injection by Aqueous Two-Phase Extraction with Deep Eutectic Solvents and HPLC-UV/DAD. *Microchemical Journal*, **137**, 302-308. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.007>
- [32] Nam, M.W., Zhao, J., Lee, M.S., Jeong, J.H. and Lee, J. (2015) Enhanced Extraction of Bioactive Natural Products Using Tailor-Made Deep Eutectic Solvents: Application to Flavonoid Extraction from Flos Sophorae. *Green Chemistry*, **7**, 1718-1727. <https://doi.org/10.1039/C4GC01556H>
- [33] Dai, Y., Witkamp, G.J., Verpoorte, R. and Choi, Y.H. (2013) Natural Deep Eutectic Solvents as a New Extraction Media for Phenolic Metabolites in *Carthamus tinctorius* L. *Analytical Chemistry*, **85**, 6272-6278. <https://doi.org/10.1021/ac400432p>
- [34] Wang, T., Jiao, J., Gai, Q.Y., Wang, P., Guo, N., Niu, L.L. and Fu, Y.J. (2017) Enhanced and Green Extraction Polyphenols and Furanocoumarins from Fig (*Ficus carica* L.) Leaves Using Deep Eutectic Solvents. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **145**, 339-345. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.07.002>
- [35] Zhuang, B., Dou, L.L., Li, P. and Liu, E.H. (2017) Deep Eutectic Solvents as Green Media for Extraction of Flavonoid Glycosides and Aglycones from Platycladi Cacumen. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **134**, 214-219. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.11.049>
- [36] 李吉超. 低共熔溶剂提取银杏叶中黄酮及纯化研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [37] Duan, L., Zhang, W.-H., Zhang, Z.-H., Liu, E.-H. and Guo, L. (2019) Evaluation of Natural Deep Eutectic Solvents for

- the Extraction of Bioactive Flavone C-Glycosides from Flos Trollii. *Microchemical Journal*, **145**, 180-186. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.031>
- [38] 李腾飞. 低共熔溶剂分离提取竹柳木质素研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2018.
- [39] 李利芬. 基于氯化胆碱低共熔溶剂的木质素提取改性和降解研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015.
- [40] Varilla-Mazaba, A., Raggazo-Sánchez, J.A., Calderón-Santoyo, M., Gómez-Rodríguez, J. and Aguilar-Uscanga, M.G. (2022) Optimization of Lignin Extraction by Response Surface Methodology from Sugarcane Bagasse Using Deep Eutectic Solvents (DES). *Industrial Crops and Products*, **184**, Article ID: 115040. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115040>
- [41] Shamsipur, M., Yazdanfar, N. and Ghambarian, M. (2016) Combination of Solid-Phase Extraction with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by GC-MS for Determination of Pesticide Residues from Water, Milk, Honey and Fruit Juice. *Food Chemistry*, **204**, 289-297. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.090>
- [42] Siraj, J. and Ejeta, F. (2022) Analysis of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry: A Case from West Omo and Bench-Sheko Zone, Southwest Ethiopia. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.2020769>
- [43] Zaller, J.G., Kruse-Platz, M., Schlechtriemen, U., Gruber, E., Peer, M., Nadeem, I., Formayer, H., Hutter, H.P. and Landler, L. (2022) Pesticides in Ambient Air, Influenced by Surrounding Land Use and Weather, Pose a Potential Threat to Biodiversity and Humans. *Science of the Total Environment*, **838**, Article ID: 156012. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156012>
- [44] 赵桐桐. 低共熔溶剂液相微萃取技术在内分泌干扰类农药分析中的应用[D]: [硕士学位论文]. 张家口: 河北北方学院, 2019.
- [45] Ozkantar, N., Yilmaz, E., Soylak, M. and Tuzen, M. (2019) Separation, Enrichment and Spectrophotometric Determination of Erythrosine (E127) in Drug, Cosmetic and Food Samples by Heat-Induced Homogeneous Liquid-Liquid Microextraction Method. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **99**, 1135-1147. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1616718>
- [46] Moghaddam, M.A. and Seyyedi, K. (2022) Optimization of the Sunset Yellow Dye Removal by Electrocoagulation Using a Response Surface Method. *Water Science & Technology*, **85**, 206-219. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.500>
- [47] Benrighi, Y., Nasrallah, N., Chaabane, T., Belkacemi, H., Bourkeb, K.W., Kenfoud, H. and Baaloudj, O. (2022) Characterization and Application of the Spinel CuCr_2O_4 Synthesized by Sol-Gel Method for Sunset Yellow Photodegradation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **101**, 390-400. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05697-6>
- [48] 何婷婷. 低共熔溶剂在食品中黄曲霉毒素和多环芳烃分析的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- [49] Kizil, N., Basaran, E., Erbilgin, D., Yola, M.L., Uzman, F. and Soylak, M. (2022) Deep Eutectic Solvent (DES) Based Dispersive Liquid-Phase Microextraction of Sunset Yellow FCF in Food and Pharmaceutical Products. *Microchemical Journal*, **181**, Article ID: 107734. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05697-6>
- [50] Olga, M., et al. (2023) Separation of Platinum Group Metals Using Deep Eutectic Solvents Based on Quaternary Ammonium Salts. *Separation and Purification Technology*, **305**, Article ID: 122427. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122427>
- [51] Gissey, G.C., Dodds, P.E. and Radcliffe, J. (2018) Market and Regulatory Barriers to Electrical Energy Storage Innovation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **82**, 781-790. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.079>
- [52] Liu, F., Peng, C., Porvali, A., Wang, Z., Wilson, B.P. and Lundström, M. (2019) Synergistic Recovery of Valuable Metals from Spent Nickel-Metal Hydride Batteries and Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 16103-16111. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02863>
- [53] Jafari, M., Shafaie, S.Z., Abdollahi, H. and Entezari-Zarandi, A. (2022) A Green Approach for Selective Ionometallurgical Separation of Lithium from Spent Li-Ion Batteries by Deep Eutectic Solvent (DES): Process Optimization and Kinetics Modeling. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **44**, 218-230. <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2042282>
- [54] Lu, J. and Lee, K.S. (2016) Spinel Cathodes for Advanced Lithium Ion Batteries: A Review of Challenges and Recent Progress. *Materials Technology*, **31**, 628-641. <https://doi.org/10.1080/10667857.2016.1208957>
- [55] Jafari, M., Shafaie, S.Z., Abdollahi, H. and Entezari-Zarandi, A. (2022) Green Recycling of Spent Li-Ion Batteries by Deep Eutectic Solvents (DESs): Leaching Mechanism and Effect of Ternary DES. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article ID: 109014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109014>