

# 低共熔溶剂在萃取/萃取蒸馏分离中的研究进展

白芳<sup>1,2</sup>, 华超<sup>1,2\*</sup>, 李静<sup>1</sup>, 熊帅<sup>3</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190;

2. 河北省现代海洋化工技术协同创新中心, 天津 300130;

3. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

**摘要:**对国内外低温共熔(DES)在萃取/萃取蒸馏的研究进行了详细的综述。首先,列举了现有DES的组成,并分析DES熔点与其组成的内在联系。其次,综述了DES在天然产物、金属离子、有机物等萃取方面的研究;最后,综述了DES在芳烃与非芳烃、醇和酯、醇和水等萃取精馏方面的研究进展,从机理、条件及检测方法3个方面对DES展开讨论,为DES在未来工业应用方面提供多尺度、全过程的调控和指导。

**关键词:**低共熔溶剂;萃取;萃取蒸馏;分离

中图分类号:O65;TQ223.12

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0020-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.005

## Research progress of deep eutectic solvents in extraction/extraction distillation separation

BAI Fang<sup>1,2</sup>, HUA Chao<sup>1,2\*</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, XIONG Shuai<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, CAS,

Beijing 100190, China; 2. Hebei Collaborative Innovation Center of Modern Marine Chemical Technology,

Tianjin 300130, China; 3. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** The research progress of deep eutectic solvents (DES) in the extraction/extraction distillation at home and abroad is review in detail. The composition of the existing DES is enumerated. The intrinsic relationship between the DES melting point and its composition is analyzed. Meanwhile, the applications of DES in the extraction of natural products, metal ions, organic compounds, etc. are also summarized. In the end, The development of EDS in the extraction and distillation of aromatics and non-aromatic hydrocarbons, alcohols and esters, alcohols and water is discussed from the aspects of the mechanism, conditions and detection of DES, providing a whole process of regulation and guidance in the future industrial application.

**Key words:** deep eutectic solvent; extraction; extractive distillation; separation

## 1 概述

低共熔现象又称低温共熔,是指将2种或2种以上固体物质按一定比例混合加到一起,使混合物熔点下降的现象<sup>[1]</sup>。图1是一种典型低共熔现象T-X相图。混合物的熔点低于各纯组分的熔点。2003年英国莱斯特大学的Andrew等<sup>[2]</sup>首次报道了季铵盐与酰胺类氢键供体形成的低共熔溶剂,研究发现,当氯化胆碱与酰胺类化合物摩尔比为1:2时,所形成的低共熔物熔点最低,当氢键供体为尿素、甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1-二甲基脲、乙酰胺、苯酰胺时,低共熔溶剂的熔点介于12~149℃,这种溶剂无毒性,可生物降解,且合成简单,利用率达到100%,

是一种新型的绿色溶剂。

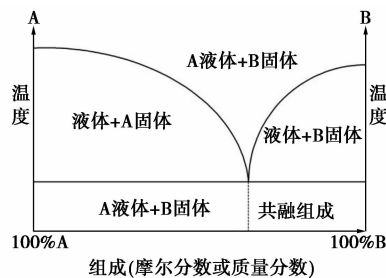


图1 低共熔溶剂T-X相图

近年来,低共熔溶剂作为萃取剂逐渐成为研究的重点。文献报道中高频出现的DES主要是由季铵盐、季膦盐等有机盐(氢键受体)和羧酸、酰胺、醇等(氢键供体)组成的体系<sup>[3]</sup>。特别是由氯化胆碱

收稿日期:2016-05-13;修回日期:2016-12-19

作者简介:白芳(1983-),女,助理研究员;华超(1976-),男,研究员,研究方向为化工传递与分离,通讯联系人,010-82544914,huachao@ipe.

组成的低共熔物含有较高的离子浓度,其性质与普通的分子溶剂有很大的不同,而且更接近于离子液体的性质。低共熔溶剂和离子液体性质类似,也具有电化学稳定窗口宽、蒸气压低、不可燃、导电性优良等特点<sup>[4]</sup>,在物理和化学性质方面,与离子液体十分相似,低共熔溶液亦称“配位离子液体”、“离子液体类似物”或“低共熔离子液体”等<sup>[5]</sup>。表1所示为低共熔溶液与离子液体优缺点对比。

表1 低共熔溶剂与离子液体性质对比表

性质	毒性	稳定性	环保性	选择性	再生性	价格
低共熔溶剂	无	更好	好	更好	容易	便宜
离子液体	有	好	坏	好	困难	昂贵

## 2 低共熔溶液的性质

### 2.1 低共熔溶液的分类

目前,学术界对这种新型液体并无明确意义,在研究中发现有多种定义,如新型的离子液体(ionic liquids, IL),低共熔溶液(deep eutectic solvents, DES),天然低共熔溶液(natural deep eutectic solvents, NADES),低相变温度混合物(low transition temperature mixtures, LTTM)<sup>[6-7]</sup>。这种新型的液体应用在电化学、生物、化工等不同的研究领域,尽管科研人员对其定义不同,但其针对的是同一类物质。例如 DES 和 NADES 与咪唑基氯铝酸盐离子液体有

相似的作用机理是阴离子与阳离子的相互作用,通过电荷离域抑制阳离子的减少,以此来降低自身熔点。尽管低共熔溶液与离子液体在许多方面有相同的作用机理,但仍有许多不同之处,对常用的溶剂水而言,离子液体存在活性,而低共熔溶剂相当稳定。目前,离子液体多是由不同独立的离子个体经过多步反应合成,而低共熔溶剂则是由2个独立的基团通过氢键桥联作用而形成<sup>[8]</sup>。同时,多数低共熔混合物存在玻璃态转化点,因此这种溶剂也被称为低相变温度混合物。如果构成低共熔溶剂的组成成分在自然界中大量存在,则被称为天然低共熔溶剂(NADES)。然而,NADES 和 DES 并没有明显的界限。二者的显著区别就是,NADES 完全由非离子物质形成,且采用 DES 的空穴理论研究 NADES 是不成立的。Nerea 等<sup>[9]</sup>对低共熔溶液的一种建议分类如图2<sup>[3]</sup>所示,在低温转变温度(液体-固体)中所产生的分子混合物是这些溶剂的独特性质。因此低相变温度混合物(LTTM)似乎是最具代表性的定义范围。因此,为了避免歧义,将这些没有理化指标的新发现的液体统称为低相变温度混合物。NADES、DES 和 IL 可以看作不同类型的 LTTM。因为它们有相似的理化性质(如饱和蒸气压、非挥发性),对其中的一些作用机理也有或多或少的联系。NADES 和 DES 很相似(有时相当),可以共享相同的属性和定义。

(上接第19页)

展中,企业应与政府共同合作,全面控制环境污染,创建资源节约、环境友好、绿色环保的社会<sup>[15]</sup>。

石油作为我国的重要支撑能源,其开采为我国经济增长、社会进步、人民富裕做出了巨大贡献,然而石油开采过程带来的各种环境问题也不容小觑。我们必须协调好经济发展与环境保护之间的关系,做好石油开采环境影响后评价工作,在获得经济增长的同时,必须兼顾好环境保护。

### 参考文献

- [1] 王大洲,胡艳,李鱼.某陆地石油开采区土壤重金属潜在生态风险评价[J].环境化学,2013,(9):1723-1729.
- [2] 邓晴雯.石化项目环境影响后评价方法及案例研究[D].大连:大连理工大学,2015.
- [3] 许营.石油勘探开发过程中的环境问题探讨[J].化工管理,2013,(24):26-27.
- [4] 韦春艳.石油勘探解释评价的要义解析[J].中国石油和化工标准与质量,2013,(7):145.
- [5] 张倩,朱华睿.油气田钻井废水处理工艺浅谈[J].资源节约与

环保,2013,(10):100-101.

- [6] 陈永红,刘光全,许毓.废弃油基钻井液处理技术概况及其应用[J].油气田环境保护,2011,(3):44-46,69.
- [7] 王志军.关于石油开采技术的研究与探讨[J].经营管理者,2015,(21):430.
- [8] 宁晓刚.浅析废压裂液的危害及处理[J].中国石油和化工标准与质量,2013,(13):268.
- [9] 周然.试析废压裂液的危害及处理[J].化学工程与装备,2014,(9):228-230.
- [10] 侯保才,刘振华,杜俊跃,等.压裂返排液处理技术现状及展望[J].油气田环境保护,2015,(1):41-43,61.
- [11] 孙振伟.油气田井下作业过程中的环境污染及防治[J].科技传播,2010,(9):92,94.
- [12] 李克纯,杨振水.石油开采后的环境地质问题分析[J].黑龙江科技信息,2009,(20):27.
- [13] 沈毅,吴丽娜,王红瑞,等.环境影响后评价的进展及主要问题[J].长安大学学报(自然科学版),2005,(1):56-59.
- [14] Frank T Anbari, Elias G Carayannis, Robert James Voetsch. Post-project reviews as a key project management competence[J]. Technovation,2008,28(10):633-643.
- [15] Zhao H Z, Ma A J, Liang X G, et al. Post-project-analysis in environmental impact of the ecological construction projects[J]. Procedia Environmental Sciences,2012,13:1754-1759. ■

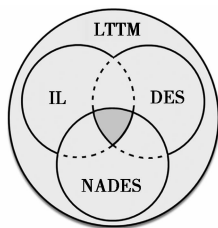


图 2 LTTM/DES/NADES/IL 分类图

## 2.2 低共熔溶液组成及应用

近年来,学术界中高频出现的 DES 的主要研究方向是由季铵盐、季膦盐等有机盐(氢键受体)和羧酸、酰胺、醇等组成的体系。本文中对已经报道的低共熔溶液的组成和提取对象做出了整理,结果如表 2 所示。

表 2 低共熔溶液组成及分离组分列表

两相 DES	摩尔比	提取物
乌头酸:氯化胆 <sup>[10]</sup>	1:1	生物成分
苹果:葡萄糖 <sup>[11]</sup>	1:1	生物成分
苹果酸:果糖 <sup>[12]</sup>	1:1	生物成分
苹果酸:蔗糖 <sup>[13]</sup>	1:1	生物成分
柠檬酸:蔗糖 <sup>[14]</sup>	1:1	生物成分
马来酸:蔗糖 <sup>[15]</sup>	1:1	芳香族
葡萄糖:果糖 <sup>[16]</sup>	1:1	生物成分
果糖:蔗糖 <sup>[17]</sup>	1:1	蛋白质
葡萄糖:蔗糖 <sup>[17]</sup>	1:1	蛋白质
马来酸:葡萄糖 <sup>[17]</sup>	4:1	蛋白质
柠檬酸:葡萄糖 <sup>[18]</sup>	2:1	蛋白质
甜菜碱:蔗糖 <sup>[19]</sup>	2:1	蛋白质
脯氨酸:葡萄糖 <sup>[20]</sup>	1:1	蛋白质
三相 DES	摩尔比	提取物
苹果酸:氯化胆碱:水 <sup>[21]</sup>	1:1:2	芳香族
甘油:氯化胆碱:水 <sup>[22]</sup>	2:1:1	芳香族
苹果酸:丙氨酸:水 <sup>[17]</sup>	1:1:3	芳香族
脯氨酸:苹果酸:水 <sup>[12]</sup>	1:1:3	芳香族
果糖:氯化胆碱:水 <sup>[22]</sup>	2:5:5	苯酚
木糖:氯化胆碱:水 <sup>[23]</sup>	1:2:2	苯酚
蔗糖:氯化胆碱:水 <sup>[24]</sup>	1:4:4	乙醇
果糖:葡萄糖:蔗糖:水 <sup>[18]</sup>	1:1:1:1	乙醇
葡萄糖:氯化胆碱:水 <sup>[18]</sup>	2:5:5	乙醇
丙二醇:氯化胆碱:水 <sup>[11]</sup>	1:1:1	乙醇
乳酸:葡萄糖:水 <sup>[25]</sup>	5:1:3	脂肪族
山梨醇:氯化胆碱:水 <sup>[15]</sup>	2:5:6	脂肪族
木糖醇:氯化胆碱:水 <sup>[20]</sup>	1:2:3	脂肪族

## 2.3 低共熔溶液的熔点

目前报道的大多数 DES 熔点都在 373 K 以下。DES 的熔点取决于氢键受体和氢键供体形成复合物的晶格能,由于氢键的作用,使它们之间的电荷发生离域,从而降低了混合物的熔点。因此,DES 熔

点的降低程度与氢键供体和氢键受体间形成的氢键键能大小密切相关。一般而言,DES 的氢键能力越强,其熔点降低程度就会越大。低共熔溶剂的熔点首先取决于组成它的分子及它们的物质的量之比。此外,官能团对熔点也有较大影响。例如季铵盐类低共熔溶剂,季铵盐的官能团对低共熔溶剂的熔点有很大影响,表 3 为文献中季铵盐 ChCl 与不同氢键供体形成的 DES 熔点对应关系。

表 3 低共熔溶剂、氢键供体、氢键受体熔点

DES	HBD/HBA(摩尔)	熔点/K
氯化胆碱(576)/尿素(407)	1:2	285
氯化胆碱(576)/草酸(374)	1:1	307
氯化胆碱(576)/乙二醇(260)	1:1	207
氯化胆碱(576)/丙三醇(291)	1:2	233
氯化胆碱(576)/柠檬酸(422)	1:1	342
氯化胆碱(576)/酒石酸(445)	1:0.5	320
氯化胆碱(576)/咖啡酸(467)	1:0.5	340
氯化胆碱(576)/苯酚(314)	1:3	253
氯化胆碱(576)/咪唑(362)	3:7	329

## 3 DES 在萃取方面的应用

### 3.1 生物活性成分萃取

2007 年,Abbott 课题组尝试了应用低共熔溶剂代替传统有机溶剂,萃取生物柴油中的有机物,萃取率高于传统有机溶剂。DES 在萃取分离生物成分(如蛋白质、核酸)方面表现优异。如表 4 所示,2014—2016 年是 DES 作为提取生物成分萃取剂最突飞猛进的几年。Wei 等<sup>[12]</sup>成功使用低共熔溶剂直接萃取木豆叶中的 14 种酚类物质,萃取剂是由氯化胆碱、麦芽糖和水组成的天然低共熔溶剂。Wei 等首次尝试采用低共熔溶剂萃取豌豆根中的异黄酮等植物成分,萃取剂组成为氯化胆碱:己二醇 = 7:1(摩尔比)、水质量分数 30%。Mehdi 等<sup>[7]</sup>利用一系列氢键供体(尿素、乙二醇、丙三醇)与氯化胆碱组合,并且以水作溶剂萃取角叉菜中的卡拉胶。研究发现,以水作溶剂,卡拉胶自身质量得到保障,且水化后的 DES 萃取卡拉胶的效率要高于无水化的 DES。Peng 等<sup>[20]</sup>采用微波辅助提取法,用 12 种

表 4 2014—2016 年低共熔溶液萃取生物成分表

年份	国家	目标产物	萃取剂
2014	中国	苯酚	葡萄糖:氯化胆碱:水
2014	德国	染料木苷/染料木素/芹黄素	乳酸:氯化胆碱
2015	伊朗	苯/甲苯/二甲苯	乙二醇:氯化胆碱
2016	英国	卡拉胶	甘油:脯氨酸

DES 萃取金银花中的5种酸,结果表明,DES 种类对酸的提取效率有显著的影响,并对提取温度和提取时间进行了优化。

另外,利用低共熔溶剂结构的可设计性,可引入萃取功能化基团,再作为萃取相使用。目前所研究的大部分低共熔溶剂萃取体系中,萃取条件会直接影响萃取率及对各种生物分子的选择性。萃取条件主要包括水含量、提取温度、液固比和时间。Yuan 课题组<sup>[6]</sup>研发一种新的 DES 微波技术(DES-mae)用于提取异黄酮、异黄素、芹菜素3种活性成分。其采用1,6-己二醇/氯仿水30%(7:1,摩尔比)为萃取剂,实验条件为:微波功率600 W,液固比14 mL/g,温度80℃,时间11 min。实验表明,DES-mae 的提取效率优于其他传统提取方法,且更绿色环保。

### 3.2 金属离子萃取

目前文献报道的大部分离子液体萃取体系中,DES 本身对金属离子的萃取能力均很弱,需要添加萃取剂以提高萃取效率。Zhao 课题组<sup>[11]</sup>首次采用液相微萃取(LPME)与DES 萃取食用油中的铅和镉,采用原子吸收光谱和ICP-MS 检测食用油中的铅离子和镉离子,计算萃取率。萃取条件的选择直接影响萃取率及对各种金属离子的选择性,主要影响萃取效果的因素有:pH、时间、温度、离子强度等。该方法简单,操作方便,精度好,萃取时间短。与常规溶剂萃取相比,离子液体萃取体系表现出了不同的萃取行为,表明DES 萃取体系可能有不同于常规萃取体系的萃取机理。目前提出的低共熔溶液萃取金属离子的机理大致分为中性复合物机理、阳离子交换机理、阴离子交换机理及三重模式机理。

### 3.3 有机物萃取

候玉翠课题组<sup>[26]</sup>利用DES 在室温条件下对芳烃/烷烃混合物进行了分离,其使用的DES 由乙酰丙酸和四丁基溴化铵(TBPB)组成。实验考察了DES 组成(乙酰丙酸与四丁基溴化铵的摩尔比)、DES/甲苯摩尔比、甲苯的摩尔分数和提取温度对DES 选择性和萃取率的影响。确定了最佳工艺条件:DES[乙酰丙酸:TBPB=6:1(摩尔比)],DES:甲苯=6:1(摩尔比)。DES 可以在减压、100℃蒸馏回收,并且重复使用4次。实验证明这是一种有效分离芳烃/脂肪烃混合物的绿色方法。

## 4 DES 在萃取精馏方面的应用

### 4.1 芳烃与非芳烃分离

芳烃抽提是萃取精馏技术的典型的工艺。节能

问题是制约行业发展的瓶颈。单纯地从萃取精馏流程和塔板结构的改进是有限的,因此选择好的萃取剂或对萃取剂进行改进和优化是提高萃取精馏塔生产能力和降低能耗的最有效途径。Kareem 课题组<sup>[23]</sup>发现甲基三苯基溴化磷(TBPB)和乙二醇形成的DES 能有效分离苯和正己烷混合物溶液,且氢键供体(乙二醇)起主要作用,而氢键受体(季磷盐)的作用次之,但高萃取率和高选择性无法同时兼具。他们还测定了甲苯和庚烷混合溶液在四丁基溴化磷和乙二醇合成的DES 中的相平衡数据。综上所述,DES 在油中芳烃类物质的分离利用领域有着潜在价值。

### 4.2 醇水分离

乙醇、正丙醇、异丙醇等均能与水形成共沸而难以分离。Nerea 课题组<sup>[8]</sup>第一次测定了低相变温度混合物(LTTM)对乙醇-水体系气液平衡的影响。所考察的LTTM 组成分别为乳酸-氯化胆碱2:1,苹果酸-氯化胆碱1:1,乙醇酸-氯化胆碱3:1和乙醇酸-胆碱氯1:1。通过对伪二元(水/LTTM 和乙醇/LTTM)气液平衡数据的测定,选用NRTL 热力学模型计算相互作用参数。使用同样的模型和这些参数预测伪三元(水/乙醇/LTTM)气液平衡数据。研究发现,以苹果酸-氯化胆碱1:1作为萃取剂,可以改变乙醇和水的相平衡,最终改变二者的相对挥发度。

### 4.3 醇酯分离

DES 在醇类和酯类的分离应用也取得了一定进展。以往醇和酯的分离主要是层析法,操作过程冗长、耗时耗力、经济效率低。DES 作为一种廉价易得的分离剂,可用于醇酯混合物的分离。Gutierrez 等<sup>[25]</sup>测定了ChCl 和丙三醇摩尔比为0.5的DES 萃取剂,分离醇(如苄醇、丁醇)和酯(如乙酸苄酯、丁酸苄酯、乙酸丁酯)的混合物,醇可溶解在DES 中,酯不溶解于DES,因此DES 将醇从醇和酯的混合物中分离。该实验中酯的回收率为70%~91%,酯的纯度为86.0%~99.6%(质量分数),溶解醇的DES 可以通过溶剂反萃取的方式再生,该过程实现了醇和酯的简单高效分离。

## 5 展望

DES 是一种高效的绿色溶剂,在混合物分离方面已经引起人们的广泛关注,主要应用于萃取和萃取精馏2个方面,并且展现出了非常广阔的应用前景。纵观文献,DES 在混合物分离方面仍然处于初始阶段,还有许多问题需要深入探究。①DES 的理

化性质:物质的理化性质是其应用的基础,目前相关数据报道较少,因此需要深入研究。②开发(设计合成)新的 DES:需要设计和合成出环境友好、生物相容性好的 DES。③DES 分离混合物的过程强化:借助一些其他技术(例如微波、超声波)可以提高 DES 的分离效果,强化分离过程,促进 DES 分离技术深入发展。

### 参考文献

- [1] 郭武杰,陈钢,吴卫泽,等. 低共熔溶剂特性及在分离过程中的应用[J]. 现代化工,2014,34(4):42-46.
- [2] Andrew P Abbott, Glen Capper, David L Davies, *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chem Commun, 2003, (1):70-71.
- [3] Erwanm D, Lecomte, Jérôme, *et al.* From green chemistry to nature: The versatile role of low transition temperature mixtures[J]. Biochimie, 2016, 120:119-123.
- [4] Kyung Min Jeong, Min Sang Lee, Min Woo Nam, *et al.* Tailoring and recycling of deep eutectic solvents as sustainable and efficient extraction media[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1424:10-17.
- [5] Huang Z L, Wu B P, Wen Q, *et al.* Deep eutectic solvents can be viable enzyme activators and stabilizers[J]. Chem Technol Biotechnol, 2014, 89:1975-1981.
- [6] Yuan S F, Zou C C, Yin H, *et al.* Study on the separation of binary azeotropic mixtures by continuous extractive distillation[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 93:113-119.
- [7] Mehdi K, Shayessteh D, Ali M H, *et al.* Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and preconcentration of lead and cadmium in edible oils[J]. Talanta, 2015, 144:648-654.
- [8] Yao Xiao-hui, Zhang Dong-yang, Duan Ming-hui, *et al.* Preparation and determination of phenolic compounds from *Pyrola incarnata* Fisch. with a green polyols based-deep eutectic solvent[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 149:116-123.
- [9] Nerea R Rodríguez, Agustín S B, Patricia M A Tijssen, *et al.* Low transition temperature mixtures (LTTMs) as novel entrainers in extractive distillation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 385:72-78.
- [10] Wen Q, Chen J X, Tang Y L, *et al.* Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents[J]. Chemosphere, 2015, 132:63-69.
- [11] Zhao H C, Zhang T D, Crittle. Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil[J]. Mol Catal B Enzym, 2013, 85/86:243-247.
- [12] Wei Zuofu, Qi Xiaolin, Li Tingting, *et al.* Application of natural deep eutectic solvents for extraction and determination of phenolics in *cajanus cajan* leaves by ultra performance liquid chromatography[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 149:237-244.
- [13] Durand E, Lecomte J, Barea B, *et al.* Evaluation of deep eutectic solvent-water binary mixtures for lipase-catalyzed lipophilization of phenolic acids[J]. Green Chem, 2013, 15:2275-2282.
- [14] Qi Xiao-lin, Peng Xiao, Huang Yu-yan, *et al.* Green and efficient extraction of bioactive flavonoids from *Equisetum palustre* L. by deep eutectic solvents-based negative pressure cavitation method combined with macroporous resin enrichment[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 70:142-148.
- [15] Dai Y, Witkamp G J, Verpoorte R, *et al.* Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications[J]. Food Chem, 2015, 187:14-19.
- [16] Xu Kaijia, Wang Yuzhi, Huang Yanhua, *et al.* A green deep eutectic solvent-based aqueous two-phase system for protein extracting[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 864:9-20.
- [17] Lindberg D, Widersten M. Deep eutectic solvents (DESs) are viable cosolvents for enzyme-catalyzed epoxide hydrolysis[J]. Biotechnol, 2010, 147:169-171.
- [18] Zahra Helalat-Nezhad, Kamal Ghanemi, Mehdi Fallah-Mehrjardi. Dissolution of biological samples in deep eutectic solvents: An approach for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons followed by liquid chromatography-fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1394:46-53.
- [19] Wu B P, Wen Q, Xu H, *et al.* Insights into the impact of deep eutectic solvents on horseradish peroxidase: Activity, stability and structure[J]. Mol Catal B Enzym, 2014, 101:101-107.
- [20] Peng Xiao, Duan Ming-hui, Yao Xiao-hui, *et al.* Green extraction of five target phenolic acids from *Lonicerae japonicae flos* with deep eutectic solvent[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 11:1383-5866.
- [21] Bi Wentao, Tian Minglei, Kyung Ho Row. Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1285(2):22-30.
- [22] Monhemi H, Housaindokht M R, Bozorgmehr M R, *et al.* How a protein can remain stable in a solvent with high content of urea: Insights from molecular dynamics simulation of *Candida antarctica* lipase B in urea: Choline chloride deep eutectic solvent[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16:14882-14893.
- [23] Kareem M A, Mjalli F S, Hashim M A, *et al.* Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties[J]. Chem Eng Data, 2010, 55:4632-4637.
- [24] Francisco M, Kroon M C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing[J]. Green Chem, 2012, 14:2153-2157.
- [25] Gutierrez M C, Ferrer M L, Mateo C R, *et al.* Freeze-drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: A suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures[J]. Langmuir, 2009, 25:5509-5515.
- [26] 侯玉翠,王震,任树行,等. 低共熔溶剂在混合物分离中的应用[J]. 科学通报, 2015, 60(26):2490-2499. ■