

DOI:10.16788/j.hddz.32-1865/P.2024.01.006

引用格式:赵文志,谢旭,张兵兵,等. 深共晶溶剂在生态地质样品分析中的应用研究[J].华东地质,2024,45(1):78-87.(ZHAO W Z,XIE X,ZHANG B B,et al. Application of deep eutectic solvent extraction in eco-geological sample analysis[J].East China Geology, 2024, 45(1):78-87.)

深共晶溶剂在生态地质样品分析中的应用研究

赵文志^{1,2,3}, 谢旭^{1,3}, 张兵兵^{1,3}, 张锦涛^{1,3}, 何添^{1,3}

(1. 中国地质调查局哈尔滨自然资源综合调查中心, 黑龙江 哈尔滨 150039;

2. 东北地质科技创新中心, 辽宁 沈阳 110034;

3. 自然资源部哈尔滨黑土地地球关键带野外科学观测研究站, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要: 新型绿色溶剂的开发和利用是当前的研究热点。将绿色溶剂替代传统溶剂用于生态地质样品前处理过程,可以减少对实验人员及环境的危害。深共晶溶剂因其具有可生物降解性、低环境影响、低成本和易于合成等优点,逐渐被应用于生态地质样品中分析物的提取和分离。文章在介绍深共晶溶剂的概念、制备方法和主要理化特性的基础上,综述了该技术在水、土壤和生物样品检测中的最新研究进展,并对其应用前景进行了展望,认为深共晶溶剂是一类有望替代传统有毒有害溶剂的新型绿色溶剂,但仍需要解决其高黏度的缺点,同时要加强提取机理研究和与多种检测方法联用技术的研究。

关键词: 深共晶溶剂;生态地质样品;绿色化学;样品制备;提取技术

中图分类号: O658.2

文献标识码: A

文章编号: 2096-1871(2024)01-078-10

地质样品前处理是检测分析技术的重要环节。目前,地质样品中元素的提取大多使用危险化学品试剂(如浓硫酸、氢氟酸、盐酸、有机溶剂等),这些试剂对分析人员的健康构成严重威胁,同时也可能对环境造成破坏。为了实现发展绿色分析化学的目标,分析方法的准确度和精密性不足以作为评价其适用性的唯一标准,而资源节约、环境友好应该作为评判方法适应性的基本前提^[1-2]。目前,开发更具成本效益和绿色环保的元素提取方法是分析化学研究人员的一项重要任务^[3]。

在绿色提取技术中,开发新的绿色溶剂是最重要的主题之一。深共晶溶剂(Deep eutectic solvents, DESs)被认为是一类可以替代传统有毒有害溶剂的新型绿色溶剂^[4]。DESs 不仅具备易合成、成本低、绿色无毒等特点,还拥有良好的溶解能力以及可调的物理化学性质,被称为“21 世纪的新型绿色溶剂”^[2,4]。自 2003 年 ABBOTT A P^[5] 等发现了深共晶溶剂以

来,深共晶溶剂已经开始应用于各个领域,如金属电沉积^[6]、有机化合物合成^[7]、电化学^[8]、生物催化^[9]、医药学^[10]等,并且在水、土壤、植物等生态地质样品中分析物的提取和分离等领域也得到了广泛应用^[11-13]。本文简要介绍了 DESs 的概念、性质,综述了其在地质样品检测中的应用及其未来趋势,以期为该技术领域的人员提供参考。

1 深共晶溶剂概述

DESs 对分析物进行增溶/提取符合绿色化学的原则,所使用的试剂无毒、生物相容性好、可生物降解^[14],因而近年来 DESs 已被引入分析化学中用于样品的前处理,并成为研究的热门领域^[15]。DESs 主要是氢键供体(Hydrogen Bond Donor, 简称 HBD)和氢键受体(Hydrogen Bond Acceptor, 简称 HBA)以一定的摩尔比混合加热所形成的共熔混合物,通常 DESs 溶剂的熔点会低于单一 HBD 或

* 收稿日期:2023-12-28 修订日期:2024-03-04 责任编辑:袁静

基金项目: 中国地质调查局东北地质科技创新中心区创基金(编号:QCJJ2022-7)和自然资源综合调查指挥中心科技创新基金(编号:KC20220022)项目联合资助。

第一作者简介: 赵文志,1987 年生,男,高级工程师,博士,主要从事岩石矿物测试分析工作。E-mail: zhaowenzhi817@163.com

HBA 组分的熔点^[1,16]。目前,HBD 研究最多的主要为以下几类:醇类、酰胺类、羧酸类和酚类,而 HBA 研究最多的主要为氯化胆碱(图 1)。由于构成 DESs 的 HBD 与 HBA 的种类不同,所形成

DESs 的理化性能也存在很大差异。改变 HBD 与 HBA 的组合以及比例,均可设计合成出不同类型的 DESs。根据其在水中溶解度的不同,可分为疏水性 DESs 和亲水性 DESs 两大类^[17]。

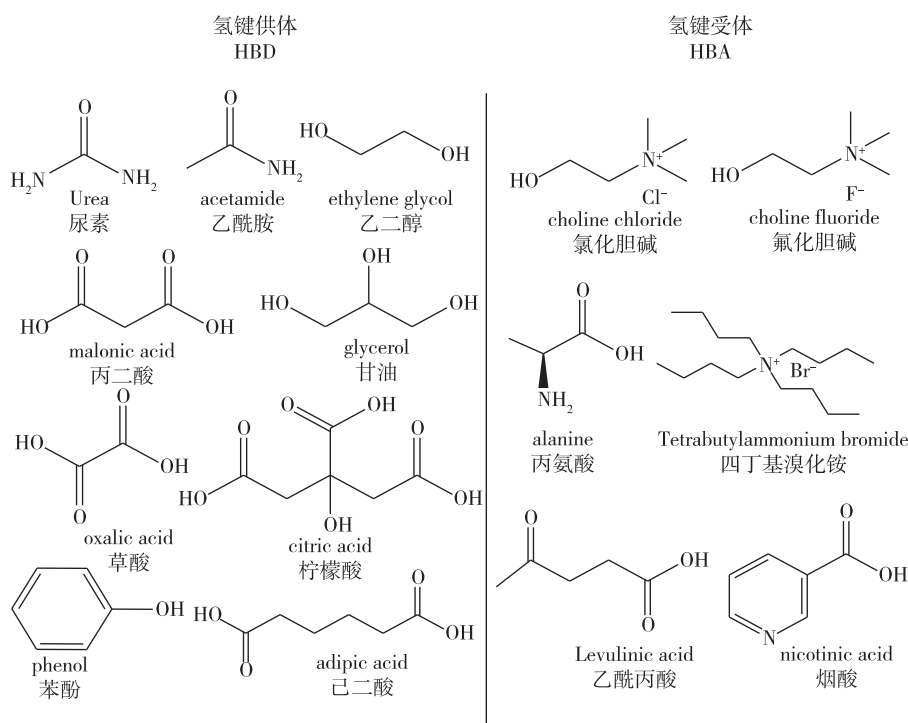


图 1 常见的氢键供体与氢键受体结构式

Fig. 1 Structural formulas of common hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor

DESs 的制备可以通过加热、研磨、冷冻干燥等多种方式实现^[18]。其中,加热制备法操作简便、对设备要求低,是目前最常用的方法,该方法将 HBD 与 HBA 直接混合,在一定温度(通常为 60~90 °C)下加热搅拌,直到形成均一稳定的透明 DESs 液体(通常为 1~3 h)。例如,氯化胆碱和草酸加热可形成典型的 DESs(图 2)。然而,有些组分黏度大、熔点高,很难通过直接加热制备得到理想的 DESs,需要在加热前加入一定比例的水来降低黏度^[19]。

2 深共晶溶剂的性质

目标分析物和 DESs 之间的相互作用力(即氢键和离子键)取决于 HBD 和 HBA 的组合,不同的 HBD 和 HBA 组合则是影响 DESs 理化性质的最重要因素。DESs 理化特性的主要评价指标为黏度、熔点、密度、电导率和表面张力等^[20],现简述如下。

(1)黏度。大多数 DESs 在室温下具有较高的

黏度(>100 cP),DESs 体系中的 HBD 组分是导致黏度显著变化的主要因素。例如,由乙二醇和丙二醇等小分子醇作为 HBD 制备的 DESs 黏性较低,而由尿素、糖类或羧酸类组成的 DESs 黏度较高。较高黏度限制了 DESs 分子的迁移,导致提取效率变低,需要加水 and 升高温度降低 DESs 黏度^[21]。

(2)熔点。HBA 和 HBD 之间的氢键和范德华力是调节 DESs 熔点的主要因素,可通过改变 HBA 与 HBD 的摩尔比或选择合适的 HBD 来改变其相互作用。多数 DESs 的熔点在 20 °C 以下,室温下仍为液态,因此适合作为提取剂。

(3)密度。DESs 的密度一般高于水的密度,浓度为 1.041~1.63 g/cm³,且受 HBA 与 HBD 摩尔比的影响较大。另外,DESs 的密度也受温度变化的影响,密度随温度升高而降低。

(4)电导率。由于 DESs 具有较高的黏度,大多数 DESs 表现出较低的离子电导率(室温下低于 2 mS/cm)。此外,DESs 的电导率通常随温度的升

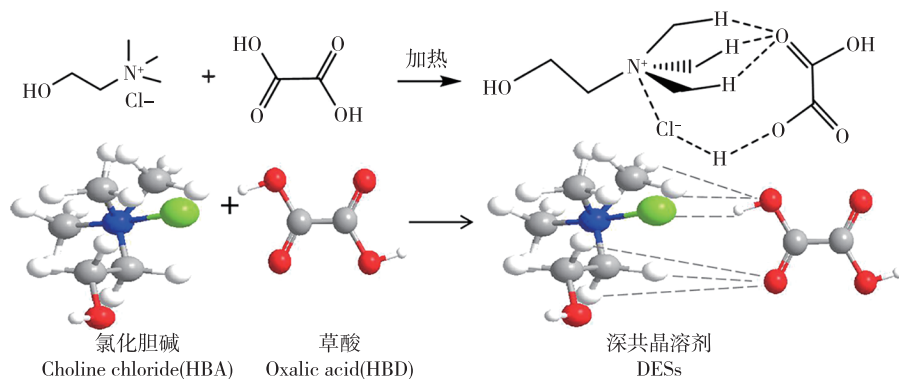


图 2 深共晶溶剂(DESs)的合成路线图

Fig. 2 Synthesis routes of deep eutectic solvents (DESs)

高而显著增加,同时也可受到 HBA 与 HBD 摩尔比变化的显著影响。

(5)表面张力。与黏度相似,DESs 的表面张力受组分分子间相互作用的影响,并且随着 HBA 浓度的增加而降低,这是由于过多的 HBA 破坏了 DESs 的氢键体系^[22]。

3 深共晶溶剂在生态地质样品分析中的应用

基于 DESs 良好的理化特性,其可应用于分析科学的许多领域,如色谱分离、电化学分析、液体和固体样品的分解、新型吸附材料的合成和改性等。在生态地质样品的测试方面,DESs 主要应用于水、土壤和动植物等样品的分解和提取。目前尚未发现 DESs 应用于岩石样品的测试中,可能由于岩石样品具有复杂的基体和矿物组成,影响了 DESs 的提取效果。

3.1 DESs 在水质样品分析中的应用

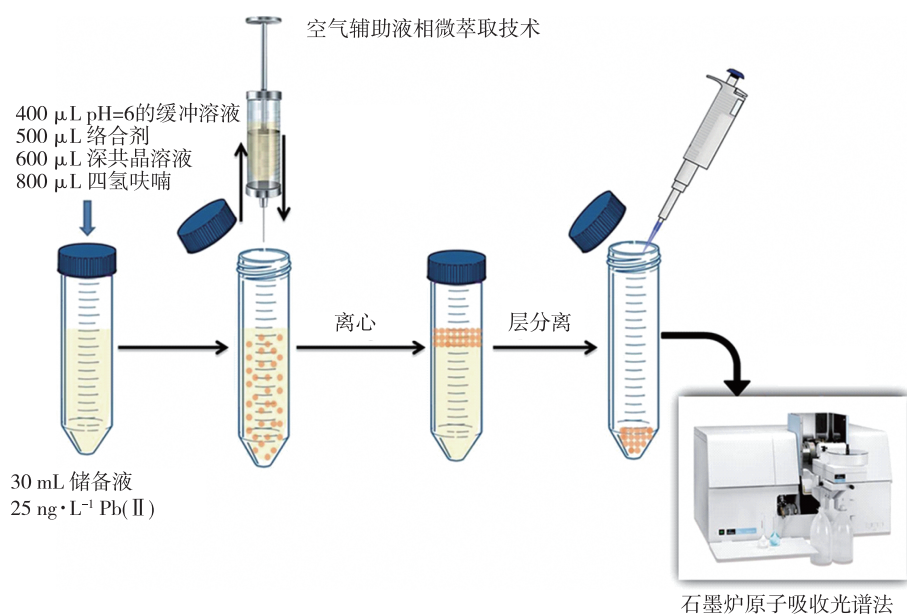
由于大多数 DESs 是由水溶性化合物合成的,因此 DESs 在水质分析的应用中还存在一些困难,目前主要采用的解决方法有液相微萃取技术、分散固相萃取技术。

DESs 液相微萃取技术是将 DESs 在分散剂的作用下形成细小液滴,均匀分散在样品溶液中,构成样品溶液-分散剂-DESs 乳浊液体系,分析物不断被萃取到 DESs 相中并快速达到平衡。例如,AYDIN F 等^[23]利用 DESs 结合超声辅助液相微萃取技术对水样中的孔雀石绿进行紫外-可见光谱分析(UV-VIS),其检出限(LOD)为 3.6 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差(RSD)为 2.7%,回收率为 96%~99%。ZOUNR R A 等^[24]建立了一种基于 DESs 的空气气

助液相微萃取方法(图 3),用于铅的分离和预富集,利用氯化胆碱和苯酚合成 DESs,通过石墨炉原子吸收分光光度法(GF-AAS)进行测定,其 LOD 为 0.60 ng/L,RSD 为 2.9%,该方法简单、高效、毒性小,可适用于复杂基质的水样品检测。EI-DEEN A K 等^[25]以 2-十二醇为萃取剂,四丁基溴化铵醋酸为分散溶剂,利用 DESs 有效富集了水中 9 种甾体,其 LOD 为 1.0~9.7 ng/mL,预富集因子为 44~112。ARAIN MB 等^[26]基于 DESs-超声辅助液相微萃取技术用于水样中钴的富集,采用火焰原子吸收分光光度法(FAAS)进行测定,其回收率为 97%~105%。

DESs 分散固相萃取技术是将纳米颗粒和 DESs 的混合物注入水样中,由于萃取吸附剂与水相之间的接触面积较大,从而大大缩短了萃取时间。例如,YOUSEFI S M 等^[27]采用氯化胆碱-氯酚合成的 DESs 与纳米复合材料相结合,建立了一种简便的顶空单滴微萃取方法。该方法成功地与气相色谱(GC)联用,用于水样中苯、甲苯、乙苯和二甲苯等有害化合物的测定,富集系数为 520~587,LOD 为 0.05~0.90 ng/mL,RSD <10%。YOUSEFI S M 等^[28]采用氯化胆碱-尿素合成的 DESs 与纳米复合材料相结合,利用 GC 实现了水样中有机氯农药超痕量分析,预富集因子为 270~340,LOD 为 0.04~0.27 ng/L,RSD <10%;该方法重现性好,回收率高,适用于水样中痕量有机氯农药的分析。LIU Q 等^[29]采用 DESs 修饰的纳米 Fe_3O_4 颗粒作为吸附剂,用于富集和分离水样中的铜和铅;该方法对铜和铅的 LOD 分别为 0.29 $\mu\text{g/L}$ 和 0.51 $\mu\text{g/L}$,RSD 分别为 3.55%和 2.62%。

另外,一些学者利用不溶于水的化合物(薄荷醇和脂肪酸等)为基体合成了疏水 DESs,从而有效地从

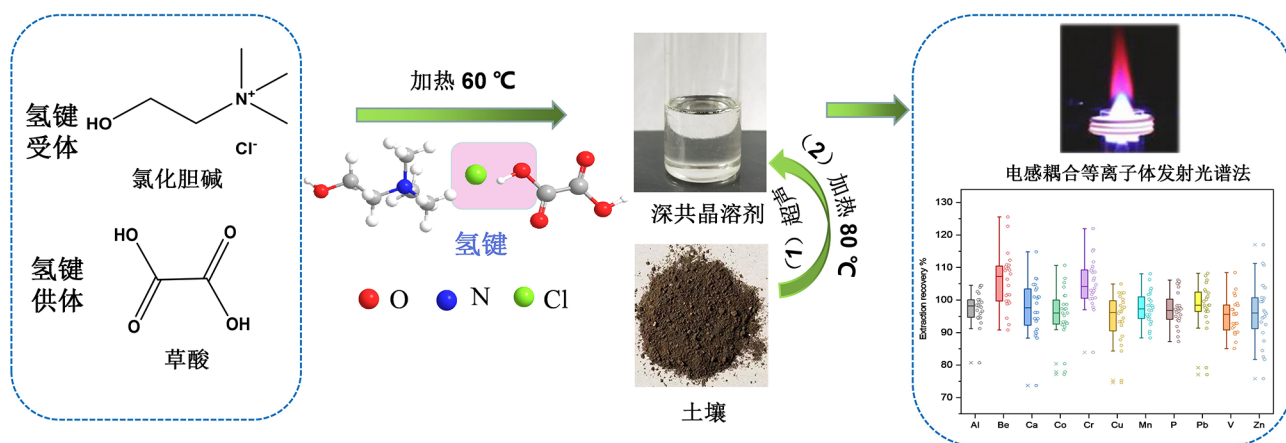
图 3 DESs-空气辅助液相微萃取技术提取水样中的痕量铅^[24]Fig. 3 Extraction of trace lead from water samples by DESs-Air assisted liquid phase microextraction^[24]

水中提取了非极性化合物。FLORINDO C 等^[30]开发了一种基于薄荷醇和有机酸为基础的疏水 DESs,通过连续循环提取的方式,从水中提取了 4 种杀虫剂,其提取率高达 80%;合成的 DESs 可重复使用,突出了其在地质样品测试中作为可持续溶剂的潜力。

3.2 DESs 在土壤样品分析中的应用

在土壤样品的分析中,DESs 的选择不受其在水相中的不稳定性的限制;但是 DESs 的高黏度会降低分析物的扩散系数,显著增加了分析时间。解决这一问题的主要方法是升高温度,如加热、超声辅助和微波消解等,加速目标分析物从固体样品相向 DESs 相的传质,从而减少平衡时间。例如,MA-TONG J M 等^[31]采用氯化胆碱-草酸合成的 DESs 作为提取剂,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对土壤中的 As、Cr、Mo、Sb、Se 和 V 进行定量分析,其 LOD 为 0.009~0.1 $\mu\text{g/g}$,RSD 为 0.9%~3.7%。与传统消解方法相比,该方法具有操作简单、成本低、环境友好等优点。ZHAO W 等^[11]采用氯化胆碱-羧酸类 DESs 结合超声辅助 ICP-OES 法测定了土壤中 Al、Be、Ca、Co、Cr、Cu、Mn、P、Pb、V 和 Zn,其中 LOD 为 0.006~0.51 $\mu\text{g/g}$,RSD 为 2.4%~5.5%。该方法避免了大量酸的使用,具有提取简单、成本低、环保等优点,是传统方法的一个很好的替代方法(图 4)。ZAREI A R

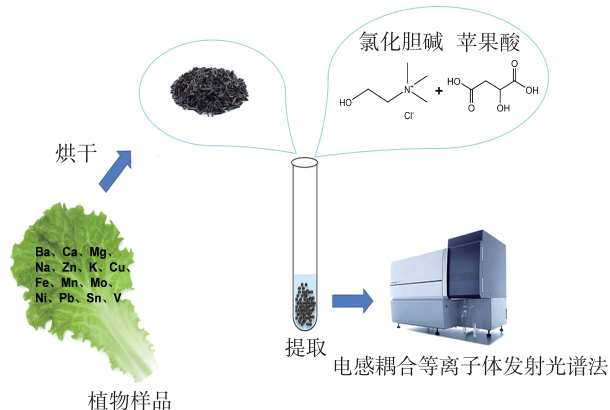
等^[32]采用薄荷醇-羧酸类 DESs 作为提取剂,成功地应用于土壤样品中炸药的提取和预富集,并通过高效液相色谱-紫外检测器(HPLC-UV)对其进行测定,LOD 为 0.22~0.91 $\mu\text{g/L}$,RSD<10%,回收率为 88%~104%,这表明 DESs 在土壤样品中新兴物质的提取方面具有潜在的应用前景。HABIBOL-LAHI M H 等^[33]采用 10-辛基-3-甲基咪唑氯和 1-十一醇组成的 DESs 作为提取剂,用石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)测定了土壤中 Hg、Pb 和 Cd,其 LOD 为 0.01~0.03 $\mu\text{g/kg}$,RSD 为 2.3%~6.6%。NEDAEI M 等^[34]开发了一种小型化的基质固相分散方法,以冰片和薄荷醇合成的 DESs 为提取剂,成功地从土壤样品中提取了 5 种硝基甲苯,LOD 为 0.12~0.33 $\mu\text{g/g}$,RSD<9.3%,回收率为 78%~96%。KACHANGOON R 等^[35]以氯化胆碱-苯酚合成的 DESs 为分散剂,测定土壤中新烟碱类杀虫剂,LOD 为 0.3~1.0 $\mu\text{g/L}$,回收率为 80%~115%。KARIMI M 等^[36]利用 DESs 修饰磁性纳米颗粒,用于土壤样品中痕量铅和镉的测定,LOD 分别为 0.4 $\mu\text{g/L}$ 和 0.1 $\mu\text{g/L}$,RSD 分别为 1.8% 和 2.1%。ZOUNR R A 等^[37]以氯化胆碱-苯酚合成的 DESs 为提取剂,建立了一种超声辅助液相微萃取方法,用于土壤中 As(III)和 As(V)的形态分析,其 LOD 为 10 ng/L ,RSD<4.3%。该方法简便、环保、选择性好、成本低。

图 4 DESs-超声辅助 ICP-OES 法测定土壤中目标元素^[11]Fig. 4 Determination of target elements in soil by DESs-ultrasonic-assisted ICP-OES^[11]

3.3 DESs 在生物样品分析中的应用

利用 DESs 提取植物样品分析物时, DESs 的黏度依然是最主要的制约因素, 目前主要采用加热、超声辅助和微波消解等方式提高温度以降低体系黏度。例如, SANTANA A P R 等^[38]以木糖醇、柠檬酸和苹果酸为原料(HBA:HBD:水=1:1:10)合成了 DESs, 利用超声辅助提取, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和 ICP-OES 测定了植物样品中 As、Ca、Cd、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、P 和 Zn 的含量, 回收率为 80%~120%, 证实了 DESs 是一种很有应用前景的植物样品元素提取剂。TANG B 等^[39]以氯化胆碱和乙二醇为原料合成了 DESs, 利用超声辅助提取, 采用顶空-溶剂微萃取法(HS-SME)提取了青叶中 3 种萜类化合物, 回收率为 79.4%~103%。SANTANA A P R 等^[13]以柠檬酸、苹果酸和木糖醇为原料合成了 DESs, 结合超声辅助提取, 利用 ICP-MS 测定了 As、Cd、Hg、Pb、Se 和 V, 其中大多数元素的提取回收率为 80%~120%。SHISHOV A 等^[40]以氯化胆碱、羧酸、尿素和多元醇为原料合成 DESs, 通过加热板加热至 70 °C, 采用 ICP-OES 测定了烟草和生菜叶片中的 Ba、Ca、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Na、K、Ni、Pb、Sn、V 和 Zn, 回收率为 73%~88%, 认为羧酸作为 DESs 的前驱体对金属的有效分离起着关键作用(图 5)。ZHAO W 等^[12]采用氯化胆碱-羧酸类 DESs 结合超声辅助 ICP-OES 法测定玉米、小麦中 Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、S 和 Zn, 回收率为 95%~106%, RSD < 6.3%。陈佳楠等^[41]建立了基于 DESs 的液-液微萃取技术, 采用超声辅助提取结合液相色谱-串联质谱法, 测定了枸杞中 10 种农药残留, LOD 为 0.008 8~

0.595 2 $\mu\text{g/kg}$, 回收率为 79.8%~99.4%, RSD < 15.0%。HABIBI E 等^[42]合成了基于氯化胆碱和草酸的 DESs, 通过加热板加热至 100 °C, 利用 FAAS 测定了鱼样品中的 Cu、Zn 和 Fe, 元素的提取回收率均 > 95.3%。GHANEMI K 等^[43]建立了一种微波消解-DESs-ICP-OES 测定海洋鱼样品中 Cu、Fe、Ni 和 Zn 的方法, 各元素的回收率均 > 96.1%。PANHWAR A H 等^[44]合成了氯化胆碱和草酸的 DESs, 利用电热原子吸收光谱法(ETAAS)成功地应用于鱼样品中硒和砷的同时提取与测定。HELALAT-NEZHAD Z 等^[45]合成了基于氯化胆碱和草酸的 DESs, 通过加热板加热至 50~70 °C, 结合高效液相色谱-荧光检测(HPLC-FLD)快速高效地提取和测定了生物样品中 8 种多环芳烃, LOD 为 0.50~3.08 ng/g, 回收率为 71.6%~109.6%。

图 5 DESs-ICP-OES 法测定植物中 14 种金属元素^[41]Fig. 5 Determination of 14 metal elements in plants by DESs-ICP-OES^[41]

另外,相关研究表明,向 DESs 中加入溶剂(通常是水)可以显著降低黏度,从而减少提取时间。ZHANG W 等^[46]利用氯化胆碱、葡萄糖和 15%的水制备了 DESs,采用静态顶空气相色谱-质谱联用技术(SHS-

GC-MS)成功鉴定了 77 种挥发物,验证了 DESs 是 SHS-GC-MS 直接分析植物挥发性成分的高效绿色提取剂。然而,过量水的加入也将促使氢键供体和受体的离解,导致 DESs 的稳定性降低,提取能力减弱^[46]。

表 1 DESs 在生态地质样品测定中的应用
Table 1 Application of DESs in the determination of ecological geological samples

样品	参数	提取剂-DESs 类型	前处理方法	仪器方法	检出限	线性范围	回收率	精密度	参考文献
水	孔雀石绿	氯化胆碱:苯酚=1:4	超声辅助液相微萃取	UV-VIS	3.6 μg/L	—	96%~99%	2.7%	[23]
河水、海水	Pb	氯化胆碱:苯酚=1:1、1:2、1:3、1:4	空气辅助液相微萃取	GF-AAS	0.60 ng/L	0.12~2.5 μg/L	—	2.9%	[24]
河水	地塞米松等 9 种甾体	四丁基溴化铵:(丙酸、乙酸、甲酸、乙二醇)=1:2	分散液液微萃取	HPLC-DAD	1.0~9.7 ng/mL	0.01~20 μg/mL	44%~112%	<5%	[25]
井水、地表水	苯、甲苯、乙苯、二甲苯	氯化胆碱:苯酚=1:2	顶空单滴微萃取	GC-ECD	0.05~0.9 μg/mL	0.2~2 000 μg/L	—	2.6%~4.0%	[27]
农田水、湖泊水	有机氯农药	氯化胆碱:(苯酚、乙酸、尿素、甘油)=1:2	分散固相萃取	GC-ECD	0.04~0.27 ng/L	0.2~2 000 μg/L	—	<10%	[28]
农业土壤	As、Cr、Mo、Sb、Se、V	氯化胆碱:草酸=1:1、1:1.5、1:2、2:1	超声辅助萃取	ICP-OES	0.009~0.1 μg/g	—	98.5%~102%	0.9%~3.7%	[31]
暗棕壤、红壤、黄土	Al、Be、Ca、Co、Cr、Cu、Mn、P、Pb、V、Zn	氯化胆碱:草酸=1:1、1:1.5、1:2、1:2.5	超声辅助萃取	ICP-OES	0.006~0.51 μg/g	10~20 000 μg/g	—	2.4%~5.5%	[11]
土壤	TNT 等爆炸物	薄荷醇:(乳酸、丙酸、丙烯酸、月桂酸)=1:2	悬浮液滴微萃取	HPLC-UV	0.22~0.91 μg/L	—	88%~104%	<10%	[32]
土壤、蔬菜	Pb、Cd、Hg	1-辛基-3-甲基咪唑氯化铵:1-十一醇=1:2	分散液-液微萃取	GFAAS	0.01~0.03 μg/kg	0.02~200 μg/kg	90%~110%	2.3%~6.6%	[33]
土壤	硝基甲苯	冰片:薄荷醇=1:1	基质分散固相萃取	LC-MS	0.12~0.33 μg/g	—	78%~96%	<9.3%	[34]
土壤、河水、井水	Pb、Cd	氯化胆碱:(乙二醇、草酸、尿素)=1:2.5	固相萃取	GFAAS	0.4 μg/L、0.1 μg/L	2~250 μg/L	95%~103%	1.8%、2.1%	[36]
土壤、河水、湖水	As(Ⅲ)、As(V)	氯化胆碱:苯酚=1:1、1:2、1:3、1:4	超声辅助分散液-液微萃取	ETAAS	10 ng/L、33 ng/L	—	96.4%~99.2%	<4.3%	[37]
番茄叶、菠菜叶	As、Ca、Cd、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、Zn	柠檬酸:苹果酸:水=1:1:10	超声辅助提取	ICP-OES ICP-MS	—	—	80%~120%	—	[38]
烟草、生菜叶	Ba、Ca、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Na、K、Ni、Pb、Sn、V、Zn	氯化胆碱:苹果酸=1:1	微波辅助提取	ICP-OES	0.02~17 mg/kg	0.6~1 500 mg/kg	73%~88%	<8.5%	[40]
玉米、小麦	Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、S、Zn	氯化胆碱:(草酸、苹果酸、柠檬酸、丙二酸)=1:1、1:1.5、1:2、1:2.5	超声辅助提取	ICP-OES	—	—	95%~106%	<6.3%	[12]
鱼	Cu、Zn、Fe	氯化胆碱:草酸=1:2	加热板加热 100℃	ICP-OES	—	—	95.3%~99.6%	—	[42]
鱼	Cu、Fe、Ni、Zn	氯化胆碱:草酸=2:1、1:1、1:1.5、1:2、1:2.5	微波辅助提取	ICP-OES	—	—	96.1%~98.06%	<6.3%	[43]
海鱼	多环芳烃	氯化胆碱:草酸=1:1、1:2、1:3	索氏提取	HPLC-FL	0.50~3.08 ng/g	1.0~250 ng/g	71.6%~109.6%	<12.6%	[45]

4 存在的问题

DESs 与传统挥发性和有毒溶剂相比具有显著的优势,如蒸气压低、成分范围广、易于合成、不易燃、低毒和可生物降解等。然而,目前 DESs 提取技术仍存在一些局限性:①DESs 复杂的氢键网络使其具有很高的黏度,而高黏度阻碍了溶解物质的运动,从而显著改变了溶剂的导电性、传质性能和传热速率,导致提取效率较低。如何通过选择 HBA、HBD 和调节温度、含水量以及组分摩尔比等降低黏度,仍需要进行大量的研究。②有关不同 DESs 的提取机理、动力学数据模型和稳定性的研究较少。例如在体系中加入适量的水可以降低黏度,但过多的水会导致体系的氢键网络破裂,因此起到提取剂作用的是 DESs 还是其成分的水溶液,有待进一步研究。③关于 DESs 提取特异性的研究较少,大多数研究集中在 DESs 的提取效果上,考虑到土壤、植物等生态地质样品的成分复杂,如何精确地提取目标化合物是一个重要的课题。

5 结论

DESs 由于其理化性质(极性、蒸气压、熔点、密度、电导率和黏度等)的高度可调性,使其成为生态地质样品中农药、营养元素、重金属等分析的合适提取剂。DESs 提取技术为生态地质样品检测提供了新思路,在减少有害试剂用量、节约成本和可降解性等方面比常规提取技术具有明显优势。随着科技的进步和研究的逐渐深入,相信 DESs 提取技术在未来的应用将会更加环保、自动化和微型化。为了促进 DESs 在生态地质分析领域的应用,今后应加强以下研究:①开发更低黏度的 DESs,以提高提取效率;②针对不同基质中不同目标物的性质,设计无毒、可生物降解、定向提取的商用 DESs;③研究 DESs 在不同基质中不同目标物的提取机理,完善动力学数据模型;④加强 DESs 与 DLLME、UAME、MAE 等微萃取技术的结合,同时加强与不同检测器和仪器之间的联用。

参考文献

[1] POLLET P, DAVEY E A, UREÑA-BENAVIDES E, et al. Solvents for sustainable chemical processes [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16 (3): 1034-1055.

- [2] 陶春军,李明辉,马明海,等.皖南某典型富硒区土壤-水稻重金属生态风险评估[J].*华东地质*, 2023, 44(2): 160-171.
- TAO C J, LI M H, MA M H, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in soil-rice in a typical selenium-rich area of southern Anhui Province [J]. *East China Geology*, 2023, 44(2): 160-171.
- [3] CHEN T L, KIM H, PAN S Y, et al. Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: challenges and perspectives [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 716: 136998.
- [4] HALDER A K, CORDEIRO M N D S. Probing the environmental toxicity of deep eutectic solvents and their components: an in silico modeling approach [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7 (12): 10649-10660.
- [5] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (29): 9142-9147.
- [6] GÓMEZ E, COJOCARU P, MAGAGNIN L, et al. Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a deep eutectic solvent [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 658 (1): 18-24.
- [7] KHANDELWAL S, TAILOR Y K, KUMAR M. Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations [J]. *Journal of Molecular Liquids* 2016, 215: 345-386.
- [8] DI MARINO D, SHALABY M, KRIESCHER S, et al. Corrosion of metal electrodes in deep eutectic solvents [J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 90: 101-105.
- [9] XU P, ZHENG G W, ZONG M H, et al. Recent progress on deep eutectic solvents in biocatalysis [J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2017, 4 (1): 34.
- [10] ZHUANG B, DOU L L, LI P, et al. Deep eutectic solvents as green media for extraction of flavonoid glycosides and aglycones from *Platycladi Cacumen* [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2017, 134: 214-219.
- [11] ZHAO W, XU L, WANG, H, et al. Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted extraction in soil samples preparation and elemental determination by ICP-OES [J]. *Analytical Sciences*, 2023, 40 (2):

- 263-270.
- [12] ZHAO W, SUN Y, WEI X, et al. Determination of major and trace elements in plant samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with deep eutectic solvent extraction based on choline chloride and carboxylic acids [J]. *Analytical Methods*, 2023, 15 (34): 4275-4281.
- [13] SANTANA A P R, ANDRADE D F, GUIMARÃES T G S, et al. Synthesis of natural deep eutectic solvents using a mixture design for extraction of animal and plant samples prior to ICP-MS analysis [J]. *Talanta*, 2020, 216: 120956.
- [14] TANG B, ROW K H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences [J]. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2013, 144 (10): 1427-1454.
- [15] HUANG J, GUO X, XU T, et al. Ionic deep eutectic solvents for the extraction and separation of natural products [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1598: 1-19.
- [16] WAGLE D V, ADHIKARI L, BAKER G A. Computational perspectives on structure, dynamics, gas sorption, and bio-interactions in deep eutectic solvents [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, 448: 50-58.
- [17] VAN OSCH D J G P, DIETZ C H J T, VAN SPRONSEN J, et al. Search for natural hydrophobic deep eutectic solvents based on natural components [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7 (3): 2933-2942.
- [18] MARTINS M A R, PINHO S P, COUTINHO J A P. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2019, 48(7): 962-982.
- [19] FRANCISCO M, VAN DEN BRUINHORST A, KROON M C. Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52 (11): 3074-3085.
- [20] MJALLI F S, NASER J. Viscosity model for choline chloride-based deep eutectic solvents [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2015, 10 (2): 273-281.
- [21] ALKHATIB I I I, BAHAMON D, LLOVELL F, et al. Perspectives and guidelines on thermodynamic modelling of deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 298: 112183.
- [22] HANSEN B B, SPITTLE S, CHEN B, et al. Deep eutectic solvents; a review of fundamentals and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121 (3): 1232-1285.
- [23] AYDIN F, YILMAZ E, SOYLAK M. A simple and novel deep eutectic solvent based ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction method for malachite green in farmed and ornamental aquarium fish water samples [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 132: 280-285.
- [24] ZOUNR R A, TUZEN M, KHUHAWAR M Y. A simple and green deep eutectic solvent based air assisted liquid phase microextraction for separation, preconcentration and determination of lead in water and food samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 259: 220-226.
- [25] EL-DEEN A K, SHIMIZU K. Deep eutectic solvent as a novel disperser in dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet (DLLME-SFOD) for preconcentration of steroids in water samples; Assessment of the method deleterious impact on the environment using Analytical Eco-Scale and Green Analytical Procedure Index [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 149:10415.
- [26] ARAIN M B, YILMAZ E, SOYLAK M. Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 224: 538-543.
- [27] YOUSEFI S M, SHEMIRANI F, GHORBANIAN S A. Enhanced headspace single drop microextraction method using deep eutectic solvent based magnetic bucky gels; application to the determination of volatile aromatic hydrocarbons in water and urine samples [J]. *Journal of Separation Science*, 2017, 41 (4): 966-974.
- [28] YOUSEFI S M, SHEMIRANI F, GHORBANIAN S A. Deep eutectic solvent magnetic bucky gels in developing dispersive solid phase extraction; Application for ultra trace analysis of organochlorine pesticides by GC-micro ECD using a large-volume injection technique [J]. *Talanta*, 2017, 168: 73-81.
- [29] LIU Q, HUANG X, LIANG P. Preconcentration of copper and lead using deep eutectic solvent modified magnetic nanoparticles and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Atomic Spectroscopy-Norwalk Connecticut*, 2020, 41: 36-42.

- [30] 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.
- [31] MATONG J M, NYABA L, NOMNGONGO P N. Determination of As, Cr, Mo, Sb, Se and V in agricultural soil samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after simple and rapid solvent extraction using choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 135: 152-157.
- [32] ZAREI A R, NEDAEI M, GHORBANIAN S A. Ferrofuid 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.
- [33] HABIBOLLAHI M H, KARIMYAN K, ARFAEINIA H, et al. Extraction and determination of heavy metals in soil and vegetables irrigated with treated municipal wastewater using new mode of dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidified deep eutectic solvent followed by GFAAS [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99 (2): 656-665.
- [34] NEDAEI M, ZAREI A R, GHORBANIAN S A, et al. Miniaturized matrix solid-phase dispersion based on deep eutectic solvent and carbon nitride associated with high-performance liquid chromatography: a new feasibility for extraction and determination of trace nitro-toluene pollutants in soil samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1601: 35-44.
- [35] KACHANGOON R, VICHAPONG J, SANTALAD-CHAIYAKIT Y, et al. Cloud-point extraction coupled to in-situ metathesis reaction of deep eutectic solvents for preconcentration and liquid chromatographic analysis of neonicotinoid insecticide residues in water, soil and urine samples [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 152: 104377.
- [36] KARIMI M, SHABANI A M H, DADFARNIA S. Deep eutectic solvent-mediated extraction for ligandless preconcentration of lead and cadmium from environmental samples using magnetic nanoparticles [J]. *Microchimica Acta*, 2015, 183 (2): 563-571.
- [37] ZOUNR R A, TUZEN M, KHUHAWAR M Y. Ultrasound assisted deep eutectic solvent based on dispersive liquid liquid microextraction of arsenic speciation in water and environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 242: 441-446.
- [38] SANTANA A P R, ANDRADE D F, MORA-VARGAS J A, et al. Natural deep eutectic solvents for sample preparation prior to elemental analysis by plasma-based techniques [J]. *Talanta*, 2019, 199: 361-369.
- [39] TANG B, BI W, ZHANG H, et al. Deep eutectic solvent-based HS-SME coupled with GC for the analysis of bioactive terpenoids in chamaecyparis obtusa Leaves [J]. *Chromatographia*, 2013, 77 (3-4): 373-377.
- [40] SHISHOV A, GERASIMOV A, BULATOV A. Deep eutectic solvents based on carboxylic acids for metals separation from plant samples: elemental analysis by ICP-OES [J]. *Food Chemistry*, 2022, 366: 130634.
- [41] 陈佳楠, 李丹, 周一冉, 等. 基于深共晶溶剂的液-液微萃取法结合液相色谱-串联质谱法检测枸杞中的 10 种农药残留 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(12): 4793-4800.
- CHEN J N, LI D, ZHOU Y R, et al. Determination of 10 pesticide residues in Lycium barbarum by liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on deep eutectic solvent [J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2021, 12(12): 4773-4800.
- [42] HABIBI E, GHANEMI K, FALLAH-MEHRJARDI M, et al. A novel digestion method based on a choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, and Zn in fish samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 762: 61-67.
- [43] GHANEMI K, NAVIDI M A, FALLAH-MEHRJARDI M, et al. Ultra-fast microwave-assisted digestion in choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, Ni and Zn in marine biological samples [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(6): 1774-1781.
- [44] PANHWAR A H, TUZEN M, KAZI T G. Choline chloride-oxalic acid as a deep eutectic solvent-based innovative digestion method for the determination of selenium and arsenic in fish samples [J]. *Journal of AOAC International*, 2018, 101 (4): 1183-1189.
- [45] HELALAT-NEZHAD Z, GHANEMI K, FALLAH-MEHRJARDI M. 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.
- [46] ZHANG W, LIANG X. Headspace gas chromatography-mass spectrometry for volatile components analysis in Ipo-

moa cairica (L.) Sweet leaves: natural deep eutectic solvents as green extraction and dilution matrix [J]. *Foods*, 2019, 8 (6): 205.

Application of deep eutectic solvent extraction in eco-geological sample analysis

ZHAO Wenzhi^{1,2,3}, XIE Xu^{1,3}, ZHANG Bingbing^{1,3}, ZHANG Jintao^{1,3}, HE Tian^{1,3}

(1. *Harbin Center for Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Harbin 150039, Heilongjiang, China*;

2. *Northeast China Center for Geoscience Innovation, Shenyang 110034, Liaoning, China*;

3. *Observation and Research Station of Global Black Earth Critical Zone, Ministry of Natural Resources, Harbin 150086, Heilongjiang, China*)

Abstract: The development and utilization of innovative green solvents is currently a hot topic of research. Substituting conventional solvents with environment friendly alternatives in the pretreatment of ecological geological samples can effectively mitigate potential risks to both researchers and the environment. Deep eutectic solvents (DESs) have garnered increasing attention due to their biodegradability, minimal environmental impact, cost-effectiveness and facile synthesis, rendering them suitable for extraction and separation in eco-geological sample analysis. This paper comprehensively overviews the deep eutectic solvents (DESs) from the perspectives of its conceptual framework, preparation methodologies, and essential physicochemical properties. Additionally, it summarizes latest research advances on applying DES technology to water quality assessment, soil analysis, and biological sample characterization with the discussion of its prospects. As a new type of green solvent, DESs offers a promising alternative to replace conventional toxic solvents; however, it is crucial to address challenges related to high viscosity along with further investigation in extraction mechanisms and integration with various detection techniques.

Key words: deep eutectic solvent; ecological geological samples; green chemistry; sample preparation; extraction technique