

副品红的合成、提纯及生产废水处理

徐习习, 顾贵洲, 蒋林时, 李政*

(辽宁石油化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 采用两步催化法合成副品红。首先, 对硝基甲苯与多硫化钠在无水乙醇为有机溶剂、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)为胺基催化剂条件下生成对氨基苯甲醛, 得到最佳 $n(\text{DMA}) : n(\text{对硝基甲苯}) = 3 : 13$, 其中, 对硝基甲苯用量为 25 g(0.18 mol), 下同。然后, 对氨基苯甲醛在聚乙二醇 400 (PEG-400) 催化下与苯胺和盐酸反应生成副品红粗品, 考察了物料比、反应温度和反应时间对副品红粗品产率的影响。结果表明, 在 $n(\text{PEG-400}) : n(\text{对硝基甲苯}) = 2 : 300$ 、 $n(\text{对硝基甲苯}) : n(\text{苯胺}) : n(\text{盐酸}) = 1 : 5.9 : 2.8$ 、110 °C 下反应 4 h, 副品红粗品产率为 85.6%。最后, 考察了蒸馏温度和时间对副品红质量分数的影响。发现在 130 °C 下蒸馏 3 h, 副品红的质量分数达到 91.3%。副品红生产废水主要为苯胺, 精馏后苯胺回收率达 89.3%。

关键词: 副品红; 胺基催化剂; 醇基催化剂; 水共沸精馏; 工艺改进; 精细化工中间体

中图分类号: TQ246.31; X78 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2023)05-1149-06

Synthesis, purification and wastewater treatment of parafuchsin

XU Xixi, GU Guizhou, JIANG Linshi, LI Zheng*

(School of Environmental and Safety Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: Parafuchsin was synthesized by two-step catalytic method. Firstly, *p*-nitrotoluene and sodium polysulfide were reacted with ethyl alcohol absolute as organic solvent and *N,N*-dimethylacetamide (DMA) as amine catalyst to form *p*-aminobenzaldehyde, and the best $n(\text{DMA}) : n(\text{p-nitrotoluene}) = 3 : 13$ was obtained, herein, *p*-nitrotoluene dosage 25 g(0.18 mol), the same below. Then, *p*-aminobenzaldehyde reacted with aniline and hydrochloric acid under the catalysis of polyethylene glycol 400 (PEG-400) to produce crude parafuchsin. The effects of material ratio, reaction temperature and reaction time on the yield of crude parafuchsin were investigated. The results showed that $n(\text{PEG-400}) : n(\text{p-nitrotoluene}) = 2 : 300$, $n(\text{p-nitrotoluene}) : n(\text{aniline}) : n(\text{hydrochloric acid}) = 1 : 5.9 : 2.8$, reaction temperature of 110 °C and reaction time of 4 h, the crude product yield of parafuchsin was 85.6%. Finally, the effects of distillation temperature and time on the mass fraction of parafuchsin were investigated. It was found that the mass fraction of parafuchsin reached 91.3% after distillation at 130 °C for 3 h. The wastewater from parafuchsin production was mainly aniline, and the recovery rate of aniline reached 89.3% after rectification.

Key words: parafuchsin; amine-based catalysts; alcohol-based catalysts; water azeotropic distillation; process improvement; fine chemical intermediates

副品红是一种重要的精细化工原料和中间体, 在促进胶原纤维的吸附^[1]、降低染料-蛋白质毒性的机理研究^[2]、阻止蛋白质凝胶在水中溶解^[3]以及制造非线性光学器件^[4]等方面有重要作用, 常作为一种黏合剂用于钢铁、橡胶、塑料和纤维等行业中。传统副品红合成工艺^[5]原料耗损大、副品红产率低, 合

成过程中会产生大量苯胺污染物, 亟需开发绿色高效的副品红制备及废水处理工艺。

近年来, 已开发出多种副品红产率提升的方法, 例如: 夏春苗等^[6]在缩合反应阶段添加聚乙二醇(PEG), 但副品红产率仅提高约 5%; 王文娟等^[7]利用浓盐酸对副品红粗品精化, 虽提高了副品红质

收稿日期: 2022-08-25; 定用日期: 2022-11-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220790

基金项目: 辽宁省教育厅科研项目(2021-510-000-2691)

作者简介: 徐习习(1995—), 男, 硕士生, E-mail: 2119245135@qq.com。联系人: 李政(1983—), 女, 博士, 副教授, 电话: 024-53847679, E-mail: lizheng.zz@163.com。

量分数, 却降低了副品红产率; 李宏达等^[8]采用超声波空化法提高副品红产率, 在实际生产中会产生多余热量, 导致生产设备故障; 徐海燕等^[9]根据苯胺、水共沸的特点, 采用水共沸法去除苯胺, 此工艺活性炭消耗量大, 成本较高; 王格等^[10]采用活性炭吸附废水中苯胺, 此工艺仅适用于质量浓度约 200 mg/L 的苯胺废水。当前副品红合成工艺虽已成熟, 但原料转化率低、苯胺废水难处理等问题日益突出, 开发出一种绿色高效的副品红合成工艺具有十分重要的意义。

本文采用两步催化合成法优化副品红合成工艺。在对氨基苯甲醛合成和副品红合成阶段分别添加 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMA) 为胺基催化剂和聚乙二醇 400 (PEG-400) 为醇基催化剂, 考察物料比、反应温度和时间对副品红粗品产率的影响, 并改进副品红粗品精制工艺和生产废水处理工艺。本文改进了副品红合成工艺, 降低了副品红生产成本, 减少了原材料的浪费和产品中污染物的含量, 未来有望实现工业化大规模生产, 同时在此基础上进一步探究副品红合成工艺的改进方向, 促进副品红工业化的发展。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸 (质量分数 36%)、氢氧化钠, GR, 杭锦科技股份有限公司; 多硫化钠 (Na_2S_x), GR, 上海富蔗化工有限公司; 无水乙醇, GR, 承德避暑山庄企业集团饲料有限公司; 对硝基甲苯, GR, 朗盛化学 (中国) 有限公司; 苯胺, GR, 康乃尔化学工业股份有限公司; 活性炭, 辽阳万信活性炭有限公司; DMA, AR, 国药集团化学试剂有限公司; PEG-400, AR, 无锡市亚泰联合化工有限公司; 甲醇、乙酸铵, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

HH-S 数显恒温油浴锅, 上海锦赋实验仪器设备有限公司; SHZ-D (III) 循环水式真空泵, 上海鹰迪仪器设备有限公司; Agilent 1290 型液相色谱仪, 安捷伦科技 (中国) 有限公司; 752N 紫外-可见分光光度计, 上海佑科仪器仪表有限公司; 5221 型精馏头, 天长市康鹏试验设备有限公司。

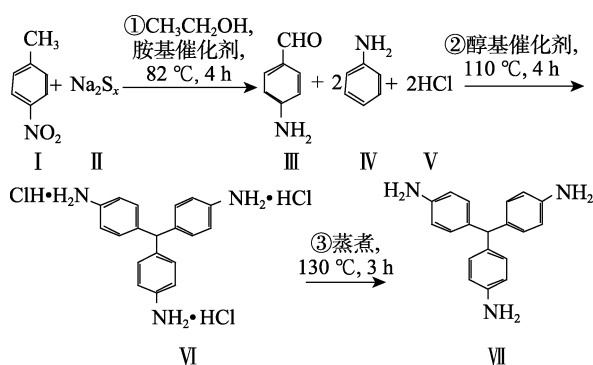
1.2 实验方法

1.2.1 副品红的合成

以对硝基甲苯 (I) 为起始物料、无水乙醇为有机溶剂, 与物料 Na_2S_x (II) ^[11-13], 在 DMA ^[14-16] 为胺基催化剂的条件下反应生成对氨基苯甲醛 (III) ^[17-19]; 然后与苯胺 (IV)、盐酸 (V) 和醇基催化剂 PEG-400 ^[20-22] 反应生成副品红粗品 (VI); 粗品经蒸煮精化后得

到副品红成品 (VII)。副品红合成路线如下所示:

(1) 对氨基苯甲醛的合成: 将 25 g (0.18 mol) 对硝基甲苯加入反应釜中, 再加入 80 g (1.74 mol) 无水乙醇和 3 g (0.042 mol) DMA, 待溶解后升温至 82 °C, 添加 32 g 多硫化钠固体, 搅拌反应 4 h。反应后静置至室温, 将反应液倒入分液漏斗中静置分层。将上层对氨基苯甲醛乙醇溶液转移到蒸馏瓶内, 在 95 °C 冷凝回收乙醇后得到橘黄色块状固体对氨基苯甲醛 (III) 15.6 g (0.128 mol), 作为下一步反应物直接使用。



(2) 副品红粗品的制备: 向装有对氨基苯甲醛 (III) 的反应釜内加入 100 g (1.07 mol) 苯胺和 3 g (0.0012 mol) PEG-400, 搅拌 0.5 h, 加入 50 g (0.5 mol) 质量分数为 36% 的盐酸, 升温至 80 °C 搅拌下 1 h, 至釜内无 HCl 挥发后, 于 110 °C 搅拌下反应 4 h。反应后静置至室温, 用质量分数为 25% 的 NaOH 水溶液调节溶液 pH=9, 溶液抽滤后, 滤饼经水洗后于 70 °C 烘干 12 h, 得到紫红色颗粒状副品红粗品 (VI) 49.9 g (0.154 mol)、产率 85.6%, 作为下一步反应物直接使用。

(3) 副品红粗品的精制: 将副品红粗品 (VI) 与 250 g (15.6 mol) 去离子水加入反应釜, 升温至 80 °C 搅拌 1 h, 待副品红粗品溶解后, 用质量分数为 25% 氢氧化钠溶液调节溶液 pH=9, 再升温至 130 °C 蒸馏 3 h, 水气经冷凝管冷凝后收集的生产废水采用蒸馏-精馏-吸附工艺回收苯胺。当釜内有粉白色固体挂壁时开始降温、抽滤, 滤饼经水洗后于 70 °C 烘干 2 h, 得到粉白色副品红产品 (VII)。

1.2.2 副品红生产废水的处理

采用蒸馏-精馏-吸附工艺处理副品红生产废水。首先, 测定副品红生产废水中苯胺质量浓度 (ρ , mg/L), 然后取 0.5 L (V) 副品红生产废水加入反应釜中加热至 120 °C 煮沸, 蒸汽冷凝后收集得到苯胺水溶液, 降至室温后苯胺水溶液静置分层, 下层为苯胺 (m_1 , mg), 回收后作为原料使用; 上层中的苯胺废水与反应釜内残留液体充分混合后再进入精馏装置 (图 1), 收集馏出液为 75 mL 时, 将馏出液降至室温分液后回

收苯胺 (m_2 , mg)。反应釜内残留液采用活性炭吸附处理掉苯胺。取釜内残留液 100 g 加入一定量活性炭吸附 2 h 后过滤, 用紫外-可见分光光度计测定在 545 nm 波长处上清液的吸光度得到苯胺质量浓度为 2.83 mg/L。苯胺回收率按下式计算:

$$\text{回收率}/\% = \frac{m_1 + m_2}{\rho V} \times 100$$

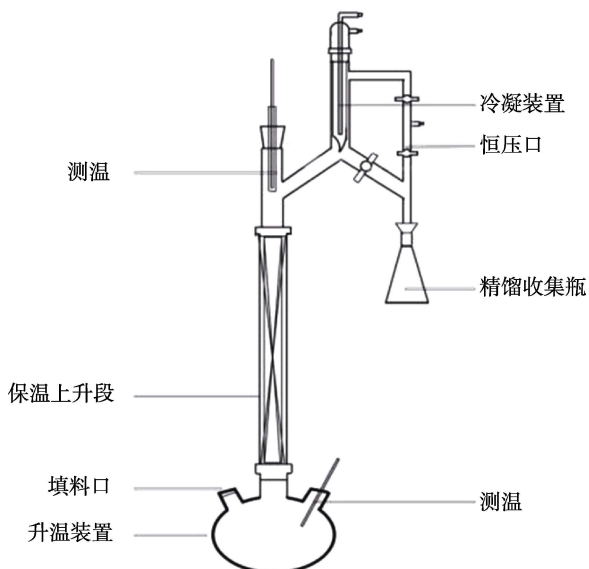


图 1 副品红粗品精馏装置示意图

Fig. 1 Diagram of distillation unit of crude parafuchsin

1.3 副品红含量测定

采用液相色谱仪外标法检测, 由色谱图出峰面积归一法得到副品红含量, 具体条件为: 柱温为 25 °C; 流动相为甲醇-乙酸铵-水 (体积比 5000 : 1 : 5000); 流速为 0.8 mL/min; 进样量为 20 μ L。

1.4 苯胺质量浓度测定

按照 GB/T 11889—1989《水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法》测定在 545 nm 波长处副品红生产废水的吸光度, 再根据苯胺标准曲线方程 [$A=0.5094 \rho - 0.0044$ ($R^2=0.9998$)] 得到苯胺的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对副品红粗品产率的影响

在 1.2.1 节条件下分别改变 DMA 和 PEG-400 添加量, 考察其对副品红粗品产率的影响, 结果如图 2 所示。

DMA 作为一种偶极型的疏质子溶剂^[23-24], 使多硫化钠与对硝基甲苯互溶, 促进对氨基苯甲醛合成。此外, DMA 可在反应完成后回收再利用^[25]。由图 2a 可知, 仅使用 DMA 催化时, 随着 DMA 添加量增加, 副品红粗品产率先增后降, 在 $n(\text{DMA}) : n$

(对硝基甲苯)=3 : 13 和 4 : 13 时, 副品红产率最高, 为 67%。基于成本考虑, 选择 $n(\text{DMA}) : n(\text{对硝基甲苯})=3 : 13$ 为胺基催化剂最佳添加量。PEG-400 可促进对氨基苯甲醛上醛基转化成游离态^[26]与苯胺缩合, 从而提高副品红粗品产率。由图 2b 可知, 在 DMA 添加量最佳条件下, 随着 PEG-400 添加量的增加, 副品红粗品产率先增后降, 当 $n(\text{PEG-400}) : n(\text{对硝基甲苯})=2 : 300$ 时, 副品红粗品产率最高。综上, $n(\text{DMA}) : n(\text{对硝基甲苯})=3 : 13$ 和 $n(\text{PEG-400}) : n(\text{对硝基甲苯})=2 : 300$ 为最佳催化剂添加量, 此时副品红粗品产量为 45 g, 产率为 85.6%。

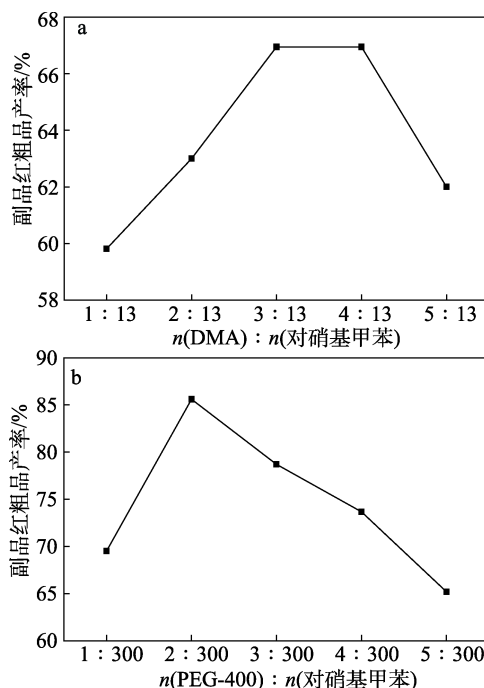
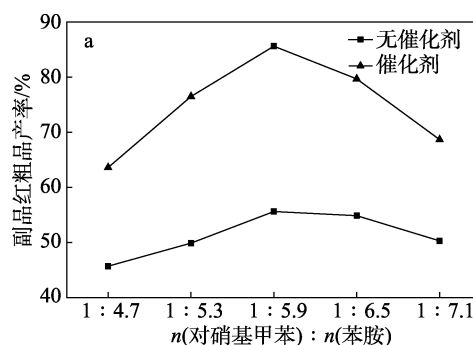


图 2 DMA (a) 和 PEG-400 添加量 (b) 对副品红粗品产率的影响

Fig. 2 Effects of DMA (a) and PEG-400 (b) dosages on yield of crude parafuchsin

2.2 物料比对副品红粗品产率的影响

$n(\text{DMA}) : n(\text{对硝基甲苯})=3 : 13$ 和 $n(\text{PEG-400}) : n(\text{对硝基甲苯})=2 : 300$, 其他条件同 1.2.1 节, 分别考察苯胺和盐酸添加量对副品红粗品产率的影响, 结果如图 3 所示。



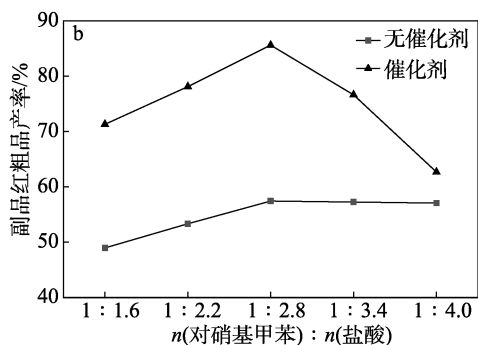


图 3 苯胺 (a) 和盐酸添加量 (b) 对副品红粗品产率的影响

Fig. 3 Effects of aniline dosage (a) and hydrochloric acid dosage (b) on yield of crude parafuchsin

由副品红合成路线可看出, 1 mol 对氨基苯甲醛与 2 mol 苯胺反应生成 1 mol 副品红。过量苯胺会促进反应正向进行, 提高副品红粗品的产率。由图 3a 可知, 当 $n(\text{对硝基甲苯}) : n(\text{苯胺}) = 1 : 5.9$ 时, 副品红粗品产率均达最高, 无催化剂时产率为 55.6%, 有催化剂时产率为 85.6%, 产率提高 30%。

由副品红合成路线看出, 生成 1 mol 副品红消耗 2 mol 盐酸。此过程中, 盐酸与苯胺上氨基结合、保护苯胺上氨基, 发生反应时, 受保护的苯胺才能和对氨基苯甲醛反应。由图 3b 可知, 当 $n(\text{对硝基甲苯}) : n(\text{盐酸}) = 1 : 2.8$ 时, 副品红粗品产率均达最高, 无催化剂时产率为 57.5%, 有催化剂时产率为 85.6%, 产率提高 28.1%。

2.3 反应温度和时间对副品红粗品产率的影响

$n(\text{对硝基甲苯}) : n(\text{苯胺}) : n(\text{盐酸}) = 1 : 5.9 : 2.8$, 其他条件同 1.2.1 节, 分别考察反应温度和时间对副品红粗品产率的影响, 结果如图 4 所示。

在对氨基苯甲醛合成副品红过程中, 高温下对氨基苯甲醛与苯胺和盐酸发生缩合反应, 提高反应温度和时间能提供反应所需活化能, 促进反应正向进行。由图 4a 可知, 随着反应温度的升高, 副品红粗品产率升高。当反应温度为 110 °C 时, 副品红粗品产率均最高, 无催化剂时产率为 58.0%, 有催化剂时产率为 85.6%, 提高 27.6%。

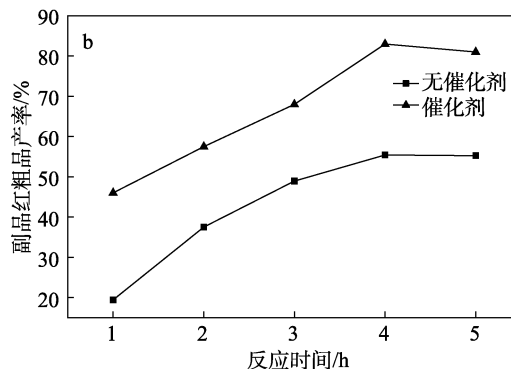
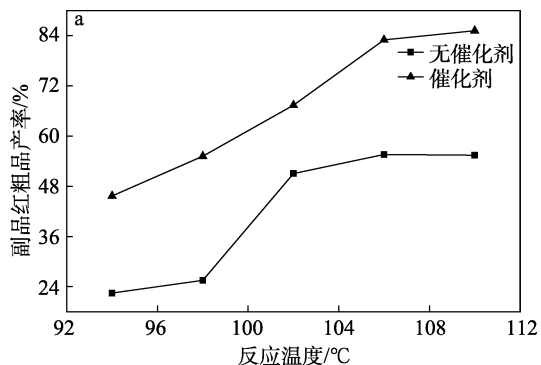


图 4 反应温度 (a) 和时间 (b) 对副品红粗品产率的影响

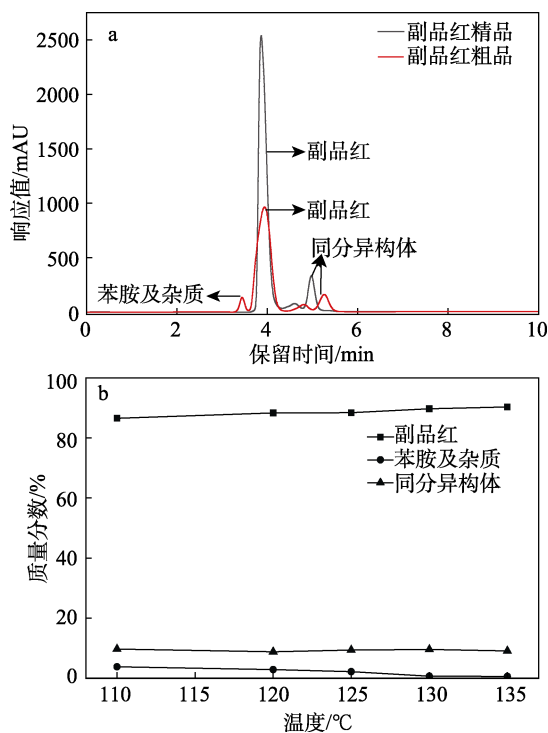
Fig. 4 Effects of reaction temperature (a) and time (b) on yield of crude parafuchsin

由图 4b 可知, 随着反应时间的延长, 副品红粗品产率呈先增后降趋势, 当反应时间为 4 h 时, 副品红粗品产率均最高, 无催化剂时产率仅为 54.5%, 有催化剂时产率为 85.6%, 产率提高 31.1%。

2.4 副品红的精制工艺条件

副品红粗品中苯胺会影响产品性能, 使副品红凝结成黏稠状颗粒, 需蒸馏去除苯胺后, 才能应用于工业生产中, 通过液相色谱法测定粗品精制前后产品质量分数; 同时, 考察蒸馏温度和时间对副品红质量分数的影响, 实验方法如 1.2.1 节, 通过液相色谱测定产品质量分数, 结果如图 5 所示。

由图 5a 可知, 副品红粗品中副品红及同分异构体质量分数为 82.9%, 苯胺及杂质质量分数为 17.1%; 精制后副品红质量分数为 91.3%。



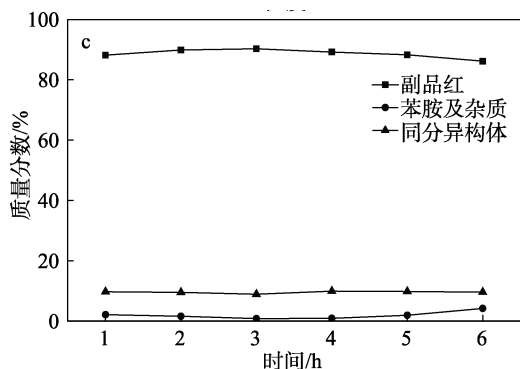


图5 副品红纯化前后液相色谱对比图(a); 蒸馏温度

(b) 和时间(c)对副品红质量分数的影响
Fig. 5 Comparison diagram of HPLC spectra of parafuchsin before and after purification (a); Effects of distillation temperature (b) and time (c) on mass fraction of parafuchsin

在副品红粗品提纯过程中, 反应液中的副品红与苯胺经蒸馏收集含苯胺的废水, 即反应釜内反应液在低于常压下苯胺沸点温度时达到沸腾, 使得苯胺随水蒸气冷凝回收。因而, 蒸馏温度越高、反应时间越长, 反应釜内苯胺及杂质质量分数越低。由图5b可知, 随着蒸馏温度的升高, 副品红中苯胺及杂质质量分数降低, 副品红质量分数增加。当蒸馏温度为 130 °C 时, 反应釜内苯胺去除效果最佳, 副品红质量分数为 91.3%。由图5c可知, 当蒸馏温度为 130 °C 时, 随着蒸馏时间的增加, 副品红的质量分数呈先增后降趋势。蒸馏时间超过 3 h, 副品红开始分解。因此, 副品红粗品的蒸馏时间为 3 h, 此时副品红质量分数为 91.3%。

2.5 副品红生产废水处理工艺条件

副品红生产废水中主要成分为苯胺, 由 1.4 节分光光度法测得废水中苯胺质量浓度约为 30 g/L。实验条件同 1.2.2 节, 考察精馏温度和馏出液体积对苯胺回收率的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6a 可知, 随着精馏温度的增加, 苯胺溶解度增加, 苯胺回收率先增后降。当精馏温度为 130 °C 时, 苯胺回收率最高, 为 89.3%。

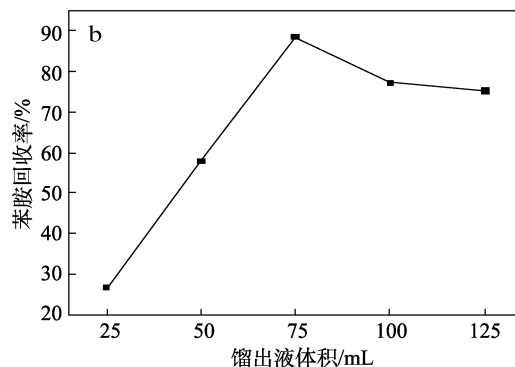
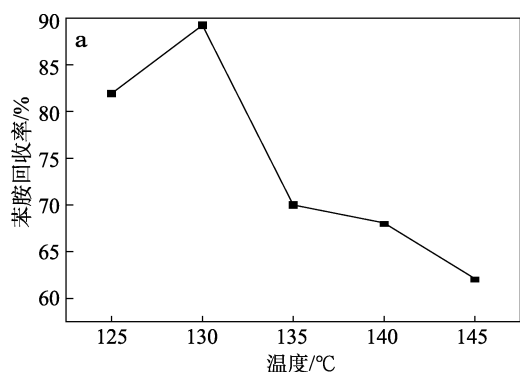


图6 精馏温度(a)和馏出液体积(b)对苯胺回收率的影响

Fig. 6 Effects of distillation temperature (a) and volume of distilled liquid (b) on removal rate of aniline

由图 6b 可知, 随馏出液体积的增加, 苯胺回收率先增后降, 馏出液体积超过 75 mL 后, 馏出液中苯胺含量降低。因而, 当馏出液体积为 75 mL 时, 苯胺回收率最高, 为 89.3%。

按照 1.4 节方法, 测得精馏后釜内残留液中苯胺的质量浓度为 220 mg/L, 考察静态吸附 2 h 后活性炭添加量对釜内废水中苯胺质量浓度的影响, 结果如图 7 所示。

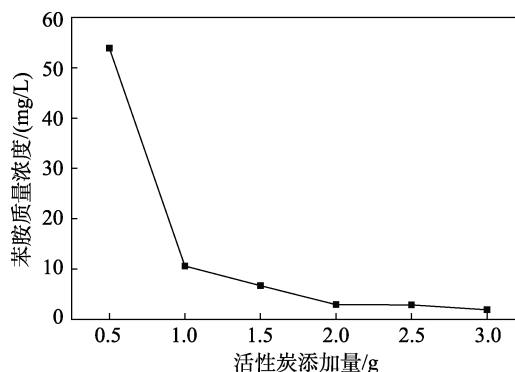


图7 活性炭添加量对釜内残留液中苯胺质量浓度的影响

Fig. 7 Effect of carbon dosage on mass concentration of aniline in residual liquid in kettle

由图 7 可知, 随着活性炭添加量的增加, 釜内残留液中苯胺质量浓度降低。当活性炭添加量为 2.0 g 时, 釜内残留液中苯胺质量浓度为 2.93 mg/L, 低于 GB 8978—1996 规定的苯胺类物质三级排放质量浓度 (5 mg/L)。

3 结论

(1) 在副品红粗品合成过程中, $n(\text{DMA}) : n(\text{对硝基甲苯}) = 3 : 13$ 、 $n(\text{PEG-400}) : n(\text{对硝基甲苯}) = 2 : 300$ 、 $n(\text{对硝基甲苯}) : n(\text{苯胺}) : n(\text{盐酸}) = 1 : 5.9 : 2.8$, 于 110 °C 反应 4 h, 副品红粗品产率为 85.6%。

(2) 将副品红粗品在 130 °C 下蒸馏 3 h, 得到质量分数为 91.3% 的副品红纯品。

(3) 副品红生产废水含有大量苯胺, 采用蒸馏-精馏-吸附工艺, 在 130 °C、馏出液为 100 mL 时, 废水中苯胺回收率达 89.3%。采用活性炭吸附进一步处理废水, 活性炭添加量为 2.0 g 时, 废水中苯胺质量浓度为 2.93 mg/L。

参考文献:

- [1] FERNANDO M, ELENA B, ALBERT M M, *et al.* Adsorbent immobilisation of organic compounds onto collagen fibres[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(2): 446-471.
- [2] TACAL O, OZER I. Adduct-forming tendencies of cationic triarylmethane dyes with proteins: Metabolic and toxicological implications[J]. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 2004, 18(5): 253-256.
- [3] KIERNAN J A. Hexazonium pararosaniline as a fixative for animal tissues[J]. *Biotechnic & Histochemistry: Official Publication of the Biological Stain Commission*, 2004, 79(5/6): 203-210.
- [4] GVINITHA G, RAMALINGAM A, PALANISAMY P K. Nonlinear studies of pararosaniline dye in liquid and solid media[J]. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006, 68(1): 1-5.
- [5] WANG Z Q (王正权), ZHOU S X (周世祥), LI B Z (李宝珠). Improvement of production technology of paramagenta leuco[J]. *Dyestuffs and Coloration (染料与染色)*, 1986, (3): 62.
- [6] XIA C M (夏春苗), SHI X (施旋). Preparation method of 4,4', 4"-triaminotriphenylmethane: CN108892620B[P]. 2021-07-06.
- [7] WANG W J (王文娟), HU X B (胡修波), XU G P (徐桂苹), *et al.* Preparation method of parafuchsine leuco: CN106977408A[P]. 2017-07-25.
- [8] LI H D (李宏达), ZHANG L H (张连红), JIANG L S (蒋林时), *et al.* Ultrasonic synthesis of tris(4-acetaminophenyl)methane[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University (辽宁石油化工大学学报)*, 2019, 39(5): 26-29.
- [9] XU H Y (徐海燕), WANG R (王瑞). Screening and simulation of aniline wastewater treatment methods[J]. *Modern Chemical Research (当代化工研究)*, 2012, 9(2): 40-43.
- [10] WANG G (王格), LU Y (卢燕), WANG L (王蕾). Study on wastewater treatment of aniline dyes[J]. *Environmental Protection Science (环境保护科学)*, 2007, (6): 58-60, 121.
- [11] SONG L F (宋丽凤), GUO L (郭林), SUN C H (孙朝辉), *et al.* Quantitative analysis method of trimaini-triphenylmethane[J]. *Dyestuffs and Coloration (染料与染色)*, 2010, 47(6): 56-57.
- [12] XIA S P (夏士朋). Preparation of sodium poly-sulfide[J]. *Sichuan Chemical Industry (四川化工)*, 1994, (2): 14-16.
- [13] XU Z S (许志石). Improvement of preparation method of *p*-aminobenzaldehyde with sodium poly-sulfide[J]. *Journal of Jilin TV & Radio University (吉林广播电视大学学报)*, 2000, (3): 61-62.
- [14] LIU X Q (刘兴泉), TANG Y (唐毅), DANG H S (戴汉松), *et al.* Production and application of *N,N*-dimethylformamide[J]. *Science & Technology in Chemical Industry (化工科技)*, 2002, (1): 46-49.
- [15] WANG L F (王乐夫), HUANG Z T (黄仲涛), PANG X M (庞先桑), *et al.* Production and application of *N,N*-dimethylformamide (DMF)[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 1993, (2): 20-24.
- [16] WANG W J (王文娟), HU X B (胡修波), XU G P (徐桂苹), *et al.* Preparation method of sodium poly-sulfide: CN108929239A[P]. 2018-12-04.
- [17] FENG Y L (冯依玲), WANG Z Y (王志远), CHEN T J (陈太杰). Study on synthesis of 4-methylaminobenzaldehyde[J]. *Journal of Anqing Normal University(Natural Science Edition) (安庆师范大学学报:自然科学版)*, 2018, 24(1): 65-68.
- [18] WU X L (吴秀玲), WANG Y C (王永昌), CHENG X D (程小冬), *et al.* Optimization of synthesis process of *p*-dimethylaminobenzaldehyde [J]. *Textile Auxiliaries (印染助剂)*, 2010, 27(12): 14-15, 18.
- [19] ZU L (祖雷), JIANG R S (姜日善). Synthesis and characterization of *p*-aminobenzaldehyde polymer[J]. *Journal of Yanbian University: Natural Science (延边大学学报:自然科学版)*, 2008, (3): 206-208.
- [20] TIAN D (田冬), CHEN Y H (陈永红), SU J K (苏加坤). Study on synthesis of *p*-nitroanisole catalyzed by polyethylene glycol 800[J]. *Henan Chemical Industry (河南化工)*, 2003, (11): 18-19.
- [21] ZHANG X S (张新胜), QI G Z (祁国珍), GU G (顾光). Study on phase transfer catalytic reaction(V) synthesis of *p*-nitroanisole with polyethylene glycol as catalyst[J]. *Dyestuffs and Coloration (染料与染色)*, 1997, (5): 29-32.
- [22] CHE Y (车阳), WANG R (王锐), LIN Z Y (林正银). Application of polyethylene glycol as solvent and catalyst carrier in organic synthesis[J]. *Chemical World (化学世界)*, 2017, 58(8): 2490-2503.
- [23] ZHOU B H (周碧荷), TAO B (陶斌), ZHANG D Y (张德宇), *et al.* Improvement of synthetic method of *p*-aminobenzaldehyde[J]. *Chemical Engineer (化学工程师)*, 1988, (1): 4-6.
- [24] CHEN Z (陈志). Preparation of *p*-aminobenzaldehyde from *p*-nitrotoluene[J]. *Liaoning Chemical Industry (辽宁化工)*, 1993, (1): 16-18.
- [25] CHEN J J (陈晶晶), JIE H M (揭会民), ZHENG H D (郑辉东). Comprehensive utilization of DMF solution containing acid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(12): 2457-2461.
- [26] DHARUVA K, JAGIR S S. Uncatalysed Knoevenagel condensation of 3-formylchromones in green media: Polyethylene glycol-400 (PEG-400) [J]. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Including Medicinal*, 2012, 51(12): 1725-1729.
- [27] hexaferrites prepared by ball milling technique[J]. *Results in Physics*, 2021, 28: 104574.
- [28] National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard Determination of peroxide value in foods: GB 5009.227—2016[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2016: 1-3.
- [29] ALNA'WASHI G A, ALSMADI A M, BSOU L, *et al.* Investigation on X ray photoelectron spectroscopy, structural and low temperature magnetic properties of Ni-Ti co-substituted *M*-type strontium hexaferrites prepared by ball milling technique[J]. *Results in Physics*, 2021, 28: 104574.
- [30] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [31] LV X W, HUANG W Y, DING X C, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Fe₃O₄@SiO₂@ZnO:La[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(12): 1288-1296.

(上接第 1122 页)