

## جداسازی مشتق‌های نیترو تولوئن به روش کروماتوگرافی گازی

محمد رضا سویزی<sup>۱\*</sup>، علیرضا مادرام<sup>۲</sup>، فاطمه تاج‌آبادی<sup>۳</sup>، مهناز جعفری<sup>۴</sup>

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۹/۶/۴، تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۰/۳۰)

### چکیده

در این کار تحقیقاتی عوامل موثر بر جداسازی مشتقات مختلف تک استخلافی و دو استخلافی نیترو تولوئن به روش کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط جداسازی ترکیب‌های ۲-نیتروتولوئن (2NT)، ۴-نیتروتولوئن (4NT)، ۲،۳-دی‌نیترو-تولوئن (2,3DNT)، ۲،۴-دی‌نیتروتولوئن (2,4DNT) و ۲،۴،۶-تری‌نیتروتولوئن (2,4,6DNT) در این روش مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط جداسازی ترکیب‌های ۲-نیتروتولوئن (2NT)، ۴-نیتروتولوئن (4NT)، ۲،۳-دی‌نیترو-تولوئن (2,3DNT)، ۲،۴-دی‌نیتروتولوئن (2,4DNT) و ۲،۴،۶-تری‌نیتروتولوئن (2,4,6DNT) در این روش مورد بررسی قرار گرفته است. مقدار بهینه پارامترهای جداسازی گزارش شده است. مقدار بهینه سرعت جریان گاز حامل برابر ۲۰-۳۰ ml/min و مقدار تزریق ۰/۳۱۱ می‌باشد. برای حصول جداسازی مناسب، برنامه حرارتی هم‌دما مناسب نمی‌باشد بنابراین از سیستم برنامه‌ریزی حرارتی (T<sub>۱</sub>=۸۰ °C، T<sub>۲</sub>=۲۴۰ °C، T<sub>۳</sub>=۶S، ۳۰ °C/min) استفاده گردید.

**واژه‌های کلیدی:** کروماتوگرافی گازی، جداسازی، تری نیترو تولوئن، ۲-نیتروتولوئن (2NT)، ۴-نیتروتولوئن (4NT)، ۲،۳-دی‌نیترو-تولوئن (2,3DNT)، ۲،۴-دی‌نیتروتولوئن (2,4DNT)، ۲،۴،۶-تری‌نیتروتولوئن (2,4,6DNT)، ۴-نیتروتولوئن (4NT)، ۲،۳-دی‌نیترو-تولوئن (2,3DNT)

### ۱- مقدمه

فرآیند تولید تری نیترو تولوئن<sup>۶</sup> بوده و عاملی مشکوک به مختل کننده فعالیت بعضی از هورمون‌های موجودات زنده است. به دلیل سمی بودن این ماده، تخریب آن الزامی است لذا تخریب پارا نیترو تولوئن توسط فوتوکاتالیست‌ها، تبدیلات زیستی و اکسیداسیون تخریبی توسط کاتالیزور و ... توسط پژوهشگران مختلفی گزارش شده است [۵].

نیتراسیون ترکیب‌های آروماتیک به منظور تولید مواد پراثرژی و دیگر حد واسط‌های مهم، مدت‌هاست که توسط روش‌های شیمیایی انجام شده و

تولوئن و مشتقات نیترو آن به طور گسترده‌ای در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد در صنایع دفاعی، تهیه مواد شیمیایی، صنایع لاستیک، تهیه حشره کشها، صنایع پارچه و کاغذ، صنایع رنگ سازی و ... کاربرد دارند [۱ و ۲]. این ترکیب‌ها اغلب به عنوان آلوده‌کننده‌های محیط زیست، مخصوصا در پساب‌های صنعتی نیز شناخته شده‌اند [۳ و ۴]. از جمله این مواد، ترکیب پارا نیترو تولوئن<sup>۵</sup> می‌باشد. این ترکیب محصول جانبی تولیدی در

\* E-mail: mrsovizi@yahoo.com

5- p-Nitrotoluene (PNT)

6- Trinitrotoluene (TNT)

۱- استادیار

۲- استادیار

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

در این تحقیق مشتقات نیترو تولوئن حاصله در فرآیند تولید تری نیتروتولوئن به روش الکتروشیمیایی، توسط روش کروماتوگرافی گازی جداسازی شده و پارامترهای موثر در فرآیند جداسازی مثل سرعت جریان گاز حامل، مقدار تزریق نمونه و ... مورد بررسی قرار گرفته‌است. پارامترهای مذکور از طریق رسم معادله وان دیمتر<sup>۱</sup> جهت بررسی میزان عدم تقارن و محاسبه‌ی فاکتور عدم تقارن آن<sup>۲</sup> و نیز تکرار جداسازی مخلوطی از مشتقات نیتروتولوئن تحت شرایط دمایی مختلف بهینه‌یابی شده‌است.

## ۲- روش کار

### ۲-۱- مواد

تمامی مواد مورد استفاده شامل ۲- نیترو تولوئن (2NT) و ۴- نیتروتولوئن (4NT)، ۳ و ۲- دی‌نیتروتولوئن (2,3DNT)، ۳ و ۴- دی‌نیتروتولوئن (2,4DNT)، ۲ و ۶- دی‌نیتروتولوئن (2,6DNT)، ۳ و ۴- دی‌نیتروتولوئن (3,4DNT)، پاراکلرو- بنزن و استون با خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک (Darmstadt, Germany, Merck) تهیه شده است.

### ۲-۲- تجهیزات

دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد استفاده از نوع پرکین المر (Prkin-Elmer, Norwalk, CT, USA) سری ۷۸۰۰ بوده و جداسازی‌ها بر روی ستونی فولادی از نوع پرشده به ابعاد ۲m×۲/۲ mm دارای فاز ساکن OV-1 ۶٪ پوشش داده شده بر روی کروموزورب W با مش ۱۲۰-۱۰۰ انجام گرفته است. گاز هلیوم بعنوان گاز حامل و آشکارساز یونیزاسیون شعله ای<sup>۴</sup> برای آشکارسازی ترکیبات جداسازی شده مورد استفاده قرار گرفته‌است.

### ۲-۳- محلول سازی‌ها

برای بهینه سازی سرعت جریان گاز حامل، مخلوطی از ترکیب‌های ۴- نیتروتولوئن، ۲ و ۶- دی‌نیتروتولوئن، ۲- نیتروتولوئن، ۳ و ۴- دی‌نیتروتولوئن هر کدام به غلظت ۰/۱M در استون تهیه گردید (محلول A). برای بهینه‌سازی مقادیر تزریق، ۶ محلول استاندارد به غلظت ۰/۱ M در استون، از ترکیب‌های ۴- نیتروتولوئن، ۲ و ۶- دی‌نیتروتولوئن، ۲- نیتروتولوئن، ۳ و ۴- دی‌نیتروتولوئن،

مقالات علمی متعددی در این زمینه منتشر گردیده است [۷ و ۸]. همچنین پژوهش‌های زیادی بر روی فرآیند نیتراسیون این ترکیب‌ها به روش‌های الکتروشیمیایی انجام گرفته و یا در حال انجام است [۹ و ۱۰]. برای نیتراسیون پیوسته تولوئن به روش شیمیایی از محلول ۷۵٪-۴۰ اسیدنیتریک و ۹۵٪ (وزنی) اسید سولفوریک استفاده می‌شود. مخلوط محصولات مونو نیترو تولوئن شامل سه ایزومر ارتو، متا و پارا نیتروتولوئن می‌باشد [۳].

معمولاً در واکنش‌های نیتراسیون ترکیب‌های آروماتیک چه از طریق شیمیایی یا الکتروشیمیایی، محصولات نیترو شده‌ی مختلفی تولید می‌گردد که از نظر تعداد گروه‌های نیتروی استخلاف شده، موقعیت گروه‌های نیترو بر روی حلقه آروماتیک و نیز بازده هر کدام با یکدیگر تفاوت دارند. این ترکیب‌ها علاوه بر اینکه باعث ایجاد ناخالصی و همچنین تغییر خواص محصول نهایی می‌شوند از سمیت بالایی نیز برخوردار می‌باشند [۱۱ و ۱۲]. بنابراین ابداع روشی ساده و دقیق برای جداسازی و آنالیز این ترکیب‌ها ضروری به نظر می‌رسد.

روش‌های مختلفی برای جداسازی و شناسایی این ترکیب‌ها، مانند روش‌های اسپکتروسکوپی [۱۳ و ۱۴]، تقطیر [۱۵]، الکتروشیمیایی [۱۶-۱۹]، روش‌های آبی و پیوسته [۲۰]، روش‌های کروماتوگرافی [۲۱-۲۴] گزارش شده است. روش‌های کروماتوگرافی گازی [۲۵-۲۸] از مطلوبترین روش‌های تجزیه‌ای برای مطالعه جداسازی این ترکیب‌ها است که علاوه بر سرعت عمل بالا از دقت مطلوبی نیز برخوردار هستند [۲۹ و ۹].

استفاده از کروماتوگرافی گازی در آنالیز ترکیب‌های نیترو که در دام‌های بالا دچار تخریب و تجزیه می‌شوند، مشکل‌هایی را به همراه دارد. در این‌گونه موارد می‌توان به جای کروماتوگرافی گازی از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا استفاده کرد [۳۰]. برای جداسازی ترکیبات نیترو آروماتیک‌ها توسط کروماتوگرافی گازی علاوه بر گزینش فاز ساکن مناسب لازم است پارامترهایی چون سرعت جریان گاز حامل، مقدار تزریق و برنامه حرارتی مورد استفاده در جداسازی، نیز بهینه شوند [۲۹].

در فرآیند تهیه نیترو تولوئن به روش الکتروسنتز، احتمال تشکیل انواع مختلف از مشتقات منو، دی و تری نیترو تولوئن وجود دارد. بنابراین ابداع روشی جهت جداسازی و اندازه گیری جداگانه هر کدام بسیار با اهمیت می‌باشد به علاوه به علت نزدیکی خواص بعضی از این ایزومرها جداسازی و اندازه گیری آنها در حضور یکدیگر بسیار اهمیت دارد.

1 - Van Demeter  
2 - Asymmetry factor (AF)  
3 - Chromosorb W  
4 - Flame ionization detector (FID)

جریانهای گاز حامل انجام شد (جدول ۱) و مقادیر H بر حسب سرعت جریانهای مختلف برای هر یک از ترکیبها ترسیم گردید (شکل ۱)، ملاحظه می شود که اگر مقادیر f در محدوده تقریبی ۳۰-۲۰ ml/min باشد H برای تمام ترکیبها کمترین مقدار را خواهد داشت در نتیجه کارایی ستون برای جداسازی این ترکیبات در این محدوده، زیاد می باشد.

نمونه‌ای از جداسازی‌های انجام گرفته در دو سرعت جریان ۲۰ و ۴۰ ml/min در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می شود که با افزایش سرعت جریان گاز حامل، شدت پیکها افزایش می یابد. این رفتار تایید کننده این است که آشکار ساز یونیزاسیون شعله یک آشکار ساز وابسته به جریان گاز حامل می باشد [۳].

مقادیر تزریق بالا به ستون کروماتوگرافی سبب نامتقارن شدن پیکها می گردد که خود می تواند در میزان تفکیک پیکها و تعیین کیفی آنها و نیز نحوه‌ی انتگرال گیری از پیکها و تعیین کمی هر کدام مزاحمت ایجاد کند و خطاهای فاحشی را به همراه داشته باشد. از سوی دیگر پاسخ آشکار ساز نسبت به ترکیبات خارج شده از ستون کروماتوگرافی تا یک مقدار قابل تعیین، خطی می باشد و برای مقادیر بیش تر از آن بصورت غیرخطی است، لذا تعیین مقادیر مناسب برای تزریق به ستون کروماتوگرافی ضروری می باشد.

۳ و ۲- دی نیتروتولون و ۴ و ۲- دی نیتروتولون تهیه گردید (به ترتیب محلولهای B1 تا B6). همچنین برای تعیین برنامه دمایی مناسب برای جداسازی ترکیبهای نیترو تولون، مخلوطی از ۶ ترکیب ذکر شده هر کدام به غلظت ۰/۱M در استون تهیه و مورد استفاده قرار گرفته است (محلول C).

### ۳- بحث بررسی نتایج

کارایی یک ستون کروماتوگرافی برای جداسازی، به عوامل مختلفی بستگی دارد. یکی از این عوامل میزان سرعت خطی گاز حامل است که ارتباط آن با کارایی ستون کروماتوگرافی توسط رابطه‌ی وان دیمتر تعیین می گردد.

$$H=A+B/U+CU \quad (1)$$

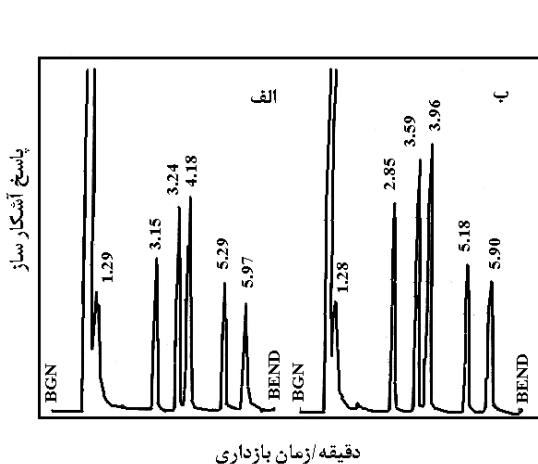
در معادله‌ی (۱)، H ارتفاع بشقابهای تئوری موجود در ستون است که رابطه معکوس با کارایی ستون دارد، U سرعت خطی گاز حامل و A، B و C مقادیر ثابت هستند. از ترسیم H بر حسب U، می توان مقدار بهینه U ( $U_{opt}$ ) را بدست آورد. در  $U_{opt}$ ، H کمترین مقدار خود را داشته ( $H_{min}$ )، لذا کارایی ستون بیشترین مقدار را خواهد داشت. موارد مذکور در مورد سرعت خطی گاز حامل (U) کاملاً برای سرعت جریان حجمی گاز حامل (f) صدق می کند. برای تعیین  $f_{opt}$  در جداسازی مشتقات نیتروتولون، محلول A در سرعت جریانهای مختلف هلیوم شامل ۵، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۵۵ ml/min جداسازی گردید. سپس محاسبات H برای هر ترکیب و در هر یک از سرعت

جدول ۱- داده‌های مربوط به بهینه‌یابی سرعت جریان گاز حامل.

f (ml/min)	H (mm)			
	۲- نیتروتولون	۴- نیتروتولون	۲ و ۶- دی نیتروتولون	۳ و ۴- دی نیتروتولون
۵	۳/۳	۳/۰	۱/۳۶	۱/۶۵
۱۵	۰/۸۵	۰/۷۹	۰/۴۷	۰/۳۸
۲۰	۰/۵۳	۰/۴۵	۰/۲۸	۰/۲۷
۲۵	۰/۳۸	۰/۳۸	۰/۲۳	۰/۲۲
۳۰	۰/۳۹	۰/۳۹	۰/۲۳	۰/۲۲
۳۵	۰/۴۷	۰/۳۹	۰/۲۳	۰/۲۳
۴۰	۰/۴۸	۰/۴۰	۰/۲۳	۰/۲۹
۵۵	۰/۴۸	۰/۵۱	۰/۳۰	۰/۳۳

جدول ۲- مقادیر فاکتور عدم تقارن برای مشتقات نیترو تولوئن در مقادیر مختلف تزریق (μl).

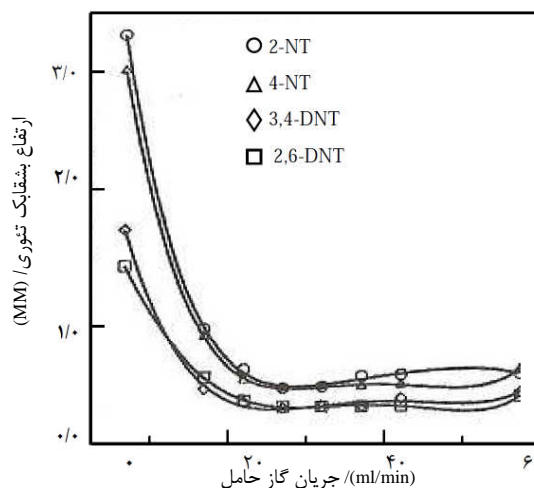
		(AF=B/A)10%h						
		مقدار تزریق (μl)						
نام ترکیب		۰/۱	۰/۲	۰/۳	۰/۴	۰/۶	۰/۸	۱/۰
۲-نیتروتولوئن	۱	۱	۱/۲	۱/۸	۲/۵	۲/۶	۲/۷	
۴-نیتروتولوئن	۱	۱	۱	۱/۸	۲/۲	۲/۵	۲/۷	
۲و۴-دی‌نیتروتولوئن	۱	۱/۱	۱/۵	۱/۶	۲/۰	۵/۴	۸/۱	
۲و۶-دی‌نیتروتولوئن	۱	۱/۱	۱/۴	۱/۶	۲/۱	۵/۹	۸/۵	
۲و۳-دی‌نیتروتولوئن	۱/۱	۱/۲	۱/۵	۱/۹	۲/۸	۶/۱	۸/۵	
۳و۴-دی‌نیتروتولوئن	۱	۱/۰	۱/۱	۱/۷	۲/۵	۴/۵	۷/۵	



شکل ۲- جداسازی ترکیب‌های موجود در محلول A در سرعت جریان الف: ۲۰ ml/min و ب: ۴۰ ml/min.

به استثنای دو پیک اول و دوم که مربوط به حلال و ناخالصی‌های آن می‌باشد، پیک‌های سوم تا هفتم به ترتیب مربوط به پارا دی کلرو بنزن (استاندارد داخلی) ۲- نیترو تولوئن، ۴- نیترو تولوئن، ۲و۴- دی نیترو تولوئن و ۳و۴- دی نیترو تولوئن هستند.

در مورد برنامه ۲ میزان تفکیک کمی بهبود پیدا کرده و ترکیب‌های مونونیترو از ترکیب‌های دی‌نیترو جدا شدند ولی میزان تفکیک بخصوص بین دو ایزومر مونونیترو تولوئن رضایت بخش نبوده است. انجام جداسازی تحت برنامه شماره ۳، بدلیل کاهش دمای ستون کروماتوگرافی و فرصت دادن بیشتر به ترکیبات موجود در ستون، منجر به کروماتوگرافی با میزان تفکیک نسبتاً مناسب شده است (شکل ۳). به هر حال کروماتوگرام حاصله هر چند دارای پیکهایی با میزان تفکیک مناسب می‌باشد ولی در مورد پیکهای مربوط به



شکل ۱- منحنی وان دیمتر برای ترکیب‌های نیترو موجود در محلول A.

یکی از راه‌های تعیین مقدار مناسب تزریق، محاسبه میزان عدم تقارن مربوط به هر یک از پیک‌های ترکیبات جداسازی شده می‌باشد. برای تعیین میزان عدم تقارن در مورد ترکیبات نیتروتولوئن، مقادیر ۰/۱ تا ۱ μl از هر یک از محلول‌های B<sub>1</sub> تا B<sub>6</sub> جداگانه به ستون کروماتوگرافی گازی تزریق گردید و کروماتوگرام هر یک تهیه شد، سپس مقدار فاکتور عدم تقارن هر پیک محاسبه گردید. این محاسبه با اندازه‌گیری نسبت انحراف هر یک از یال‌های پیک نسبت به خط عمود بر خط پایه<sup>۱</sup> آن انجام گردید (جدول ۲).

1 - Base line

جدول ۳- نمونه هایی از برنامه دمایی انتخاب شده برای جداسازی ترکیب های محلول C.

شماره برنامه	Oven temp 1 (°C)	Iso term1 (min)	Ramp (°C/min)	Oven temp2 (°C)	Iso term2 (min)	زمان کل (دقیقه)
۱	۲۲۰	۵	۰	-	-	۵
۲	۲۰۰	۷	۰	-	-	۷
۳	۱۵۰	۱۰	۰	-	-	۱۰
۴	۵۰	۰/۲	۳۰	۲۰۰	۱/۲	۶/۴
۵	۵۰	۰/۱	۳۰	۲۰۰	۱/۲	۶/۳
۶	۸۰	۰/۱	۳۰	۲۰۰	۱/۲	۵/۳
۷	۸۰	۰/۱	۳۰	۲۴۰	۰/۵	۵/۹
۸	۸۰	۰/۱	۲۰	۲۴۰	۱	۹/۱
۹	۱۰۰	۰/۱	۳۰	۲۴۰	۱	۵/۸

گزینش پذیری لازم بین ترکیب های موجود در محلول C بوده است، همچنین تمامی ترکیب ها همزمان از ستون خارج شدند.

با توجه به عدم نتایج مناسب از جداسازی های همدم، جداسازی تحت یک شرایط دمایی برنامه ریزی شده، تکرار گردید. برنامه های ۴ تا ۹ در جدول ۳ نشان دهنده شرایط دمایی این جداسازی ها می باشد.

بهترین شرایط دمایی که علاوه بر حصول میزان تفکیک مناسب بین پیک ها و پیک های متقارن و تیز، در زمانی حدود ۶ دقیقه جداسازی انجام شده، برنامه دمایی شماره ۷ در جدول ۳ بوده است (شکل (۴)). برنامه های دمایی دیگر هر چند از نقطه نظر میزان تفکیک، تفاوت چندانی با این برنامه دمایی نداشته اند، ولی زمان آنالیز را افزایش داده اند.

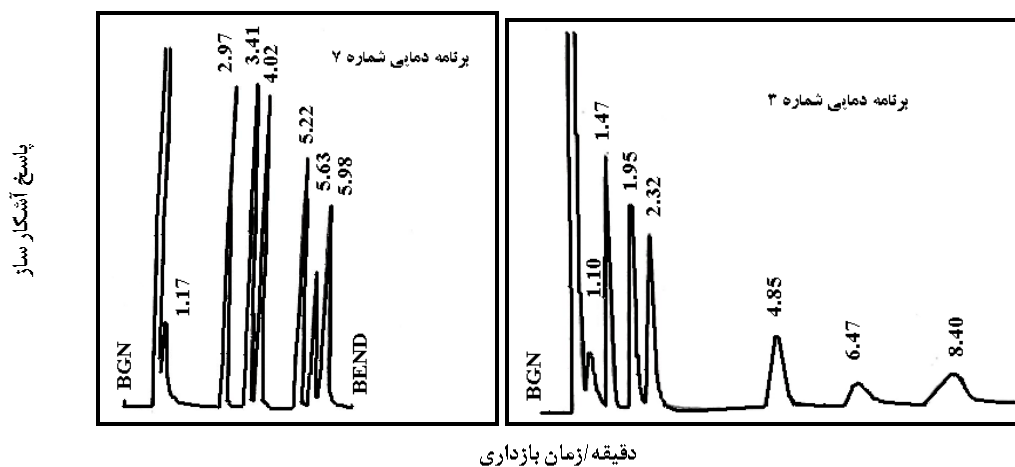
لازم به ذکر است به دلیل شباهت زیاد نقطه جوش و فشار بخار دو ترکیب ۳ و ۲-دی نیترو تولوئن و ۴ و ۲-دی نیترو تولوئن، هیچ یک از برنامه های دمایی آزمایش شده، موفق به جداسازی آنها نشده اند. به هر حال برای جداسازی این دو ترکیب از یکدیگر احتمالاً استفاده از فازهای ساکن دیگری با قطبیت بیشتر ضروری می باشد که تحقیقات بیشتری را نیاز دارد.

ایزومرهای دی نیترو تولوئن، پیک های خیلی پهن و فاقد تقارن کافی، حاصل گردید. زمان کل کروماتوگرام این جداسازی ۱۰ دقیقه بوده است. لازم به ذکر است که دو ترکیب ۳ و ۲-دی نیترو تولوئن و ۴ و ۲-دی نیترو تولوئن نیز در تمامی سه برنامه دمایی ذکر شده، تفکیک نشده و همزمان از ستون خارج شده اند.

بر طبق داده های جدول ۲، مقادیر تزریق کمتر از ۰/۳ μl برای ایزومرهای مونو و دی نیترو تولوئن تقریباً منجر به پیک هایی با تقارن مطلوب می گردد. معمولاً در جداسازی های انجام شده با کروماتوگرافی گازی، برنامه های دمایی نقش بسیار مهمی در تفکیک مناسب پیک ها، افزایش کارایی ستون کروماتوگرافی، گزینش پذیری ستون، شدت پیک ها و زمان جداسازی دارد. برای تعیین یک برنامه دمایی مناسب لازم است عواملی چون دمای اولیه ستون<sup>۱</sup>، زمان ثابت بودن دمای اولیه<sup>۲</sup>، سرعت افزایش دما<sup>۳</sup>، دمای نهایی ستون<sup>۴</sup> و زمان ثانویه ثابت بودن دما<sup>۵</sup> بهینه یابی گردند. مخلوط C تحت شرایط مختلف دمایی جدا سازی گردید (جدول ۳).

همان گونه که در جدول ۳ مشاهده می شود، سه برنامه اول مربوط به انجام جداسازی ترکیب های محلول C، تحت شرایط همدماً بوده است. کروماتوگرام حاصل از برنامه ۱ فاقد تفکیک لازم بین پیک ها بوده و ستون تقریباً فاقد

- 1- Oven temperature 1
- 2- Iso time 1
- 3- Ramp
- 4- Oven temperature 2
- 5- Iso time 2
- 6- Iso thermal



شکل ۳- جداسازی ترکیب‌های محلول C تحت برنامه دمایی شماره ۳ و ۷.

به استثنای دو پیک اول که مربوط به استون و ناخالصی‌های آن می‌باشد، پیک‌های دیگر به ترتیب مربوط به پارادی کلروبنزن، ۲-نیتروتولون، ۴-نیتروتولون، ۲ و ۶-دی نیتروتولون، ۲ و ۴-دی نیتروتولون و پیک آخر مربوط به ۳ و ۴-دی نیتروتولون می‌باشد. حجم تزریق ۰/۳ میکرو لیتر و سرعت جریان گاز حامل ۲۵ ml/min بوده‌است.

#### ۴- نتیجه گیری

جداسازی مشتقات نیتروتولون یکی از چالش‌های پیش روی محققان می‌باشد. در این کار تحقیقاتی سعی شد با بهینه‌سازی عوامل مؤثر در این جداسازی، بهترین شرایط جداسازی توسط کروماتوگرافی گازی تعیین شود. عواملی همچون سرعت جریان گاز حامل و برنامه حرارتی و مقدار تزریق در جداسازی نیتروتولون‌ها توسط کروماتوگرافی گازی تأثیر دارد. مشتقات نیتروتولون مورد بررسی در این تحقیق عبارت بودند از ۲-نیتروتولون، ۴-نیتروتولون، ۲ و ۶-دی نیتروتولون، ۳ و ۴-دی نیتروتولون، ۲ و ۴-دی نیتروتولون و ۳ و ۴-دی نیتروتولون. مقادیر بهینه سرعت جریان گاز حامل برابر ۳۰-۲۰ ml/min و مقدار تزریق ۰/۳ μl می‌باشد. برای جداسازی برنامه حرارتی هم دما مناسب نبود. بنابراین از سیستم برنامه‌ریزی حرارتی تحت شرایط ۸۰ °C = t<sub>1</sub> به مدت ۶ ثانیه با سرعت پیمایش ۳۰ °C/min تا دمای ۲۴۰ °C به مدت ۳۰ ثانیه استفاده شده و بهترین جداسازی حاصل گردید.

#### مراجع

- [4]. Sarasa, J.; Roche, M. P.; Ormad, M. P.; Gimeno, E.; Puig A.; Ovelleiro, J. L. "Treatment of a Wastewater Resulting From Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation."; Water Res. 1998, 32, 2721.
- [5]. MRC Institute for Environment and Health, IEH, "Chemicals Proposed to be Endocrine Disrupters: A Compilation of Published Lists, <http://www.le.ac.uk/ieh>.
- [6]. Sadik, O. A.; Witt, D. "Monitoring Endocrine-Disrupting Chemicals."; Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 368A-374A.
- [7]. Vassena, D.; Kogelbauer, A.; Prins, R. "The Highly Selective Conversion of Toluene into 4-Nitrotoluene and 2,4-Dinitrotoluene Using Zeolite H-beta."; Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, 130, 515-520.
- [8]. Kogelbauer, A.; Vassena, D.; Prins R.; Armor, J. N. "Solid Acids as Substitutes for Sulfuric Acid in the Liquid Phase Nitration of Toluene to Nitrotoluene and Dinitrotoluene."; Catalysis Today, 2000, 55(1-2), 151-160.
- [9]. Perrin, C. L. "Necessity of Electron Transfer and a Radical Pair in the Nitration of Reactive Aromatics."; J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 5516-5518.
- [10]. Ebersson, L.; Jonsson L.; Radner, F. "Nitration of Aromatics Via Electron Transfer; The Relevancy of Experiments Involving Generation of Naphthalene Radical Cation in the Presence of Nitrogen Dioxide."; Acta. Chem. Scand 1978, B32, 749-753.
- [11]. Rocheleau, S.; Kuperman, R. G.; Simini, M.; Hawari, J.; Checkai, R. T.; Thiboutot, S.; Ampleman G.; Sunahara, G. I. "Toxicity of 2,4-Dinitrotoluene to Terrestrial Plants in Natural Soils."; Science of the Total Environment 2010, 408(16), 3193-3199.

- [1]. Srour, R. "Mononitrotoluenes and Derivatives." ; Chapter A, Paris, 2002.
- [2]. Dunnick, J. K.; Elwell, M. R.; Bucher, J. R. "Comparative Toxicities of o-, m- and p-Nitrotoluene."; Fundam. App. Toxicol. 1994, 22, 411-421.
- [3]. Chen, W. S.; Juan, C. N.; Wei, K. M. "Recovery of High Purity 2,4-Dinitrotoluene From Spent Mixed Acid in Toluene Nitration Process."; Separation and Purification Technology 2005, 41, 57-63.

- Spectrometry.”; International Journal of Mass Spectrometry 2010, 29(3), 133-139.
- [22]. Giordano, B. C.; Burgi, D. S.; Collins, G. E. “Direct Injection of Seawater for the Analysis of Nitroaromatic Explosives and Their Degradation Products by Micellar Electrokinetic Chromatography.”; Journal of Chromatography A 2010, 1217(26), 4487-4493.
- [23]. Tripathi, A. M.; Mhalas, J. G.; Rama Rao, N. V. “Determination of 2,6- and 4,6-Dinitrocresols by High-Performance Liquid Chromatography on a  $\beta$ -Cyclodextrin Bonded Column.”; Journal of Chromatography A 1989, 466, 442-445.
- [24]. Oehrle, S. A. “Analysis of Nitramine and Nitroaromatic Explosives by Capillary Electrophoresis.”; Journal of Chromatography A 1996, 745(1-2), 233-237.
- [25]. Tsikas, D.; Schwedhelm, E.; Frölich, J. C “Unusual Collision-Induced Dissociation of Fluorated and Non-Fluorated  $\alpha$ -Nitrotoluene Analogs in a Gas Chromatograph Triple-Stage Quadrupole Mass Spectrometer Under Electron-Capturing Negative-ion Chemical Ionization Conditions.”; Journal of Chromatography A 2005, 1067(1-2), 337-345.
- [26]. Feltes, J.; Levsen, K.; Volmer, D.; Spiekermann, M. “Gas chromatographic and Mass Spectrometric Determination of Nitroaromatics in Water.”; Journal of Chromatography A 1990, 518, 21-40.
- [27]. Krull, I. S.; Swartz, M.; Hilliard, R.; Xie, K.-H.; Driscoll, J. N. “Trace Analysis for Organic Nitro Compounds by Gas Chromatography-Electron-Capture/Photoionization Eetection Methods.”; Journal of Chromatography A 1983, 260, 347-362.
- [28]. Jönsson, S.; Gustavsson, L.; van Bavel, B. “Analysis of Nitroaromatic Compounds in Complex Samples Using Solid-Phase Microextraction and Isotope Dilution Quantification Gas Chromatography – Electron-Capture Negative Ionisation Mass Spectrometry.”; Journal of Chromatography A 2007, 1164(1-2), 65-73.
- [29]. Grob, R. L. “Modern Practice of Gas Chromatography.”; John Wiley & Sons, 1985.
- [30]. Yoshikawa, M.; Bessho, J.; Arashidani, K. “Separation of Major Mononitro-Aromatic Compounds by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography.”; Industrial Health 1996, 34, 177-183.
- [12]. Dunnick, J. K.; Burka, L. T.; Mahler, Robert Sills, J.; “Carcinogenic Potential of o-Nitrotoluene and p-Nitrotoluene.”; Toxicology 2003, 183(1-3), 221-234.
- [13]. Ramalingam, S.; Periandy, S.; Govindarajan, M.; Mohan, S. “FT IR and FT Raman Spectra, Assignments, Ab Initio HF and DFT Analysis of 4-Nitrotoluene.”; Spectro. Chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2010, 75(4), 1308-1314.
- [14]. Tomkinson, J. “Comment on FT IR and FT Raman Spectra, Assignments, Ab Initio HF and DFT Analysis of 4-Nitrotoluene.”; Spectro Chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010, 77(2), 539-540.
- [15]. Zhao Q.; Ye Z.; Zhang, M. “Treatment of 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) Red Water by Vacuum Distillation.”; Chemosphere 2010, 80(8), 947-950.
- [16]. Schmalz, L.; Weber, A.; Tränckner, S. “Determination of Polar Nitroaromatic Compounds in Soils and the Impact of the Soil Properties on the Extraction Results.”; Analytica Chimica Acta, In Press, Accepted Manuscript, 2010.
- [17]. Núñez-Vergara, L. J.; Bonta, M.; Navarrete-Encina, P. A.; Squella, J. A. “Electrochemical Characterization of Ortho and Meta-Nitrotoluene Derivatives in Different Electrolytic Media Free Radical Formation.”; Electro. Chimica. Acta. 2001, 46(28), 4289-4300.
- [18]. Grabarić, Z.; Grabarić, B. S.; Esteban, M.; Casassas, E. “Resolution of Global Signals Using Ratio Differential Pulse Polarograms: Determination of p-Nitroaniline and p-Nitrotoluene in Their Mixture.”; Journal of Electroanalytical Chemistry 1997, 420(1-2), 227-234.
- [19]. Sadek, H.; Abd-El-Nabey, B. A. “Polarographic Behaviour of p-Nitrotoluene and p-Nitroaniline in Water-Alcohol Mixtures.”; Electro Chimica Acta 1971, 16(6), 739-746.
- [20]. Crescenzi, C.; Albiñana, J.; Carlsson, H.; Holmgren, E.; Battle, R. “On-line Strategies for Determining Trace Levels of Nitroaromatic Explosives and Related Compounds in Water.”; Journal of Chromatography A 2007, 1153(1-2), 186-193.
- [21]. Bečanová, J.; Friedl, Z.; Šimek, Z. “Identification and Determination of Trinitrotoluenes and Their Degradation Products Using Liquid Chromatography–Electrospray Ionization Mass