

以正辛烷为稀释剂用不对称 *N*-甲基-*N*-癸基烷基酰胺 从硝酸中萃取 U(VI)

崔 玉 李业新 杨小凤 杨红晓 陈国柱 孙国新*
(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 高放废液中铀的提取具有重要意义。本文设计合成了系列结构相关的氮原子上具有甲基的不对称萃取剂, *N*-甲基-*N*-癸基辛酰胺(MDOA)、*N*-甲基-*N*-癸基癸酰胺(MDDA)和 *N*-甲基-*N*-癸基月桂酰胺(MDDOA), 详细研究了以正辛烷为稀释剂从硝酸介质中萃取 U(VI)的热力学, 考察了不同影响因素对萃取性能的影响, 讨论了萃取剂结构与萃取性能的关系。

关键词: 铀; 萃取; 烷基酰胺; 正辛烷

中图分类号: O652.62 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)02-0211-05

DOI: 10.11862/CJIC.2016.050

Extraction of U(VI) from Nitric Acid Media with Asymmetric *N*-methyl-*N*-decyl Alkylamide in *n*-Octane

CUI Yu LI Ye-Xin YANG Xiao-Feng YANG Hong-Xiao CHEN Guo-Zhu SUN Guo-Xin*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: The extraction of uranium from high level liquid waste is important. In this paper, a series of structural related asymmetric amide extractant bearing methyl on N atom, such as *N*-methyl-*N*-decyloctanamide (MDOA), *N*-methyl-*N*-decyl-decanamide (MDDA) and *N*-methyl-*N*-decyldodecanamide (MDDOA) was designed and synthesized. The extraction thermodynamics of U(VI) from nitric acid solutions with the aforementioned extractants in *n*-octane was investigated in detail and the various factors affected extraction properties were studied.

Keywords: uranium; extraction; alkylamide; *n*-octane

钍-铀燃料后处理工艺的一个重要环节就是将钍、铀以及稀土等与高放射性元素萃取分离, 清华大学在此方面做了大量工作^[1-2]。近年来, 除了有机磷萃取剂的研究外, 酰胺类萃取剂由于具有化学性质稳定、耐辐照、易燃尽不产生二次污染等优点备受关注^[3-5]。

萃取剂结构与萃取性能的关系是当前萃取化学领域的研究热点之一。Zhang 等研究了不同烷基苯酚结构对从拜耳法废液中提取分离钠和铝的影响, 发现 2-叔丁基-4-甲基苯酚以正辛醇为溶剂显示出

良好的萃取分离性能^[6]。Mowafy 等合成了 10 种结构相关的 3-氧戊二酰胺类萃取剂, 详细研究了从硝酸介质中萃取镅系元素的性能以及影响因素, 指出 N 上直链取代基的增大萃取性能下降明显, 但超过辛基以后, 链长增加影响不大, 取代基的支链化也会降低萃取性能, 这归于空间位阻效应^[7]。Carrott 等研究了 N 取代基不对称的 DMDOHEMA 与 TODGA 从高放废液中萃取 Pu, Am 以及放射性产物^[8]。吴宇轩等采用混合酸酐法合成了 *N,N,N',N'*-四正丁基-3-氧杂-戊二酰胺、*N,N,N',N'*-四异丁基-3-氧杂-戊二酰

收稿日期: 2015-06-09。收修改稿日期: 2015-12-26。

国家自然科学基金(No.21171069)资助项目。

*通信联系人。E-mail: chm_sungx@ujn.edu.cn

胺和 N,N,N',N' -四正辛基-3-氧杂-戊二酰胺 3 种酰胺类萃取剂。该方法条件温和,产率较高且简便易行^[9]。我们曾经研究了 4 种新型不对称酰胺类萃取剂: N,N' -二甲基- N,N' -二苯基-3-氧戊二酰胺(DMDPhDGA)、 N,N' -二甲基- N,N' -二己基-3-氧戊二酰胺(DMDHDGA)、 N,N' -二甲基- N,N' -二辛基-3-氧戊二酰胺(DMDODGA)、 N,N' -二甲基- N,N' -二癸基-3-氧戊二酰胺(DMDDDGGA)的合成以及从硝酸体系中萃取 Gd(III)的反应机理,发现较小的烷基有利于提高萃取性能^[10]。为了进一步研究烷基结构对萃取铀(VI)性能的影响规律,本文制备了 3 种新型具有甲基取代基的不对称单酰胺萃取剂并以正辛烷为稀释剂研究从硝酸介质中萃取铀(VI)性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

参照文献^[11]合成了 3 种不对称单酰胺萃取剂: N -甲基- N -癸基辛酰胺(MDOA)、 N -甲基- N -癸基癸酰胺(MDDA)和 N -甲基- N -癸基月桂酰胺(MDDOA),经 IR、元素分析及 ^1H NMR 检测,纯度高于 98%,可用于萃取试验。其他试剂均为分析纯。

752 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),SPECTRUM ONE 红外光谱仪(美国 PE),PE2400 型元素分析仪(美国 PE 公司),Agilent 1100 型液相色谱仪(美国 Agilent 公司),BrukerDPX-400 核磁共振仪(德国 Bruker 公司)。

1.2 萃取步骤

取相比为 1:1(V/V)的水相和酰胺有机相于磨口离心试管中恒温振荡 30 min,离心分离,取水相用偶氮胂Ⅲ分光光度法分析铀浓度,有机相浓度由差减法求得。除考察温度的影响外,其余实验均控制在 (298 ± 1) K。

1.3 萃合物的测试

将 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的酰胺有机溶液与铀酰水溶液($0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)混合振荡,取有机相涂于 KBr 窗片上,待溶剂挥发后摄取红外光谱,扫描次数为 16 次,分辨率 2 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 水相硝酸浓度对分配比的影响

固定萃取剂浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,考察了不同硝酸浓度下 3 种酰胺萃取 U(VI)的分配比,如图 1 所示。对于不同酰胺均呈现相同的趋势,在酸度为 1~

$4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 范围内,分配比随酸度的增加而较快增加,这表明硝酸没有明显的竞争萃取^[12],随着硝酸浓度的增加,溶液中硝酸根浓度增大,在萃取过程中产生盐析效应,有利于萃取^[13]。当酸度高于 $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,分配比增加减慢。一般酰胺类萃取剂从硝酸介质中萃取铀系元素时均有此现象^[14-15],这是由硝酸的竞争萃取等因素引起的。在较高酸度时,酰胺萃取剂能萃取硝酸^[16],使得游离萃取剂浓度降低,因而影响了萃取性能。另外有机相中萃入硝酸后溶剂的物理性质发生了很大变化,导致有机溶液非理想性增加^[17],使得酸度对萃取分配比的影响更为复杂。

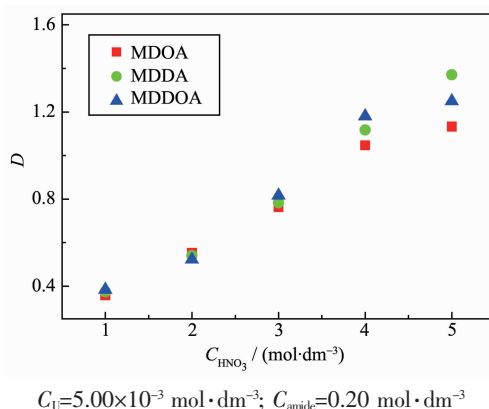


图 1 硝酸浓度对萃取 U(VI)的影响

Fig.1 Effect of HNO_3 concentration on the extraction of U(VI)

2.2 水相盐浓度对分配比的影响

盐效应在金属溶剂萃取过程中具有重要的实际意义^[18]。盐效应实际上是存在于水中的电解质对非电解质或电解质的活度系数的影响问题。实验考察了以 NaNO_3 为盐析剂时, $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 酰胺的正辛

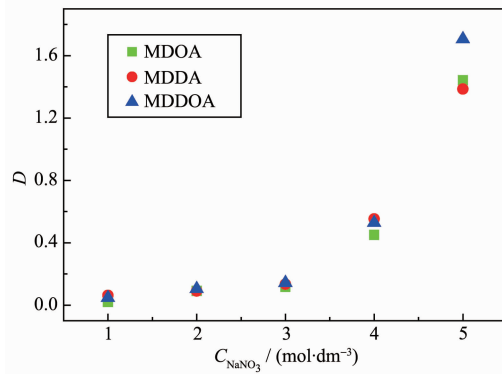


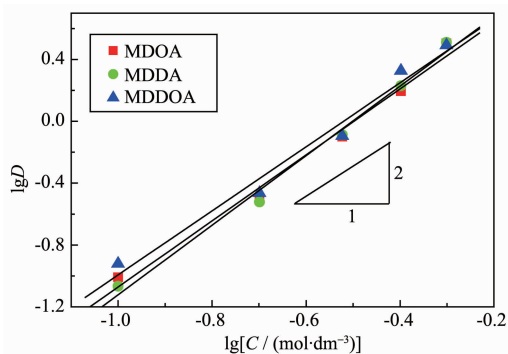
图 2 硝酸钠浓度对萃取 U(VI)的影响

Fig.2 Effect of NaNO_3 concentration on the extraction of U(VI)

烷溶液萃取 U(VI) 的性能, 结果如图 2 所示。由图可以看出盐浓度对分配比影响很大, 随着盐浓度的增加, 分配比上升速度远比硝酸浓度变化时大。首先是因为酰胺不萃取碱金属硝酸盐, 游离萃取剂浓度不变; 其次是 NaNO_3 的盐析效应强, 增大了铀的活度; 另外大量硝酸根离子的存在促进了 U(VI) 的萃取^[19]。

2.3 萃取剂浓度对分配比的影响

固定水相组成条件下, 改变萃取剂种类及浓度, 得到一系列分配比 D , 随萃取剂浓度的增加, U(VI) 的分配比增大(图 3)。

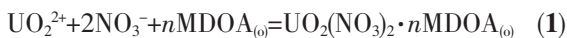


$$C_U = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; C_H = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; C_{\text{NaNO}_3} = 3.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

图3 萃取剂浓度对萃取 U(VI) 的影响

Fig.3 Effect of extractant concentration on the extraction of U(VI)

以 MDOA 为例, 假定萃合物组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{MDOA}$, 则萃取反应式为:



条件萃取平衡常数为:

$$K_{\text{ex}} = \frac{C_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{MDOA}_{(o)}}}{C_{\text{UO}_2^{2+}} C_{\text{NO}_3^-}^2 C_{\text{MDOA}_{(o)}}^n} \quad (2)$$

$$K_{\text{ex}} = \frac{D_U}{C_{\text{NO}_3^-}^2 C_{\text{MDOA}_{(o)}}^n} \quad (3)$$

$$\lg D_U = \lg K_{\text{ex}} + n \lg C_{\text{MDOA}_{(o)}} + 2 \lg C_{\text{NO}_3^-} \quad (4)$$

其中 $C_{\text{UO}_2^{2+}}$ 是水相 UO_2^{2+} 总浓度, $C_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{MDOA}_{(o)}}$ 是萃取后进入有机相的浓度, 这里 $C_{\text{NO}_3^-}$ 是一常数, 由于 MDOA 浓度远远大于有机相 UO_2^{2+} 浓度, 故计算过程中 $C_{\text{MDOA}_{(o)}}$ 可用初始 $C_{\text{MDOA}_{(o)}}$ 。在硝酸根浓度恒定情况下, 由(4)式以 $\lg D$ 对 $\lg C_{\text{MDOA}_{(o)}}$ 作图应得直线, 斜率为 n 。数据处理结果见图 3, 直线斜率均约为 2, 即正辛烷为稀释剂条件下萃合物的组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{MDOA}$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{MDDA}$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{MDDOA}$, 这与文献^[20-21]结论相似。求得萃取反应的条件平衡常数

$\lg K_{\text{ex}}$ 列于表 1。

表 1 萃取 UO_2^{2+} 的 $\lg K_{\text{ex}}$ 值

Table 1 Values of $\lg K_{\text{ex}}$ of the extraction of UO_2^{2+}

amide	MDOA	MDDA	MDDOA
$\lg K_{\text{ex}}$	1.55 ± 0.08	1.55 ± 0.09	1.60 ± 0.09

2.4 温度对萃取平衡的影响

在生产过程中, 为了消除三相、改善离子间的分离系数或进行有效的反萃, 常常升高或降低体系的温度。不同萃取反应的热效应不同, 因此温度对萃取分配平衡的影响也是不同的。

随着温度的升高, 酰胺从硝酸盐介质中萃取 U(VI) 的能力下降, 如图 4 所示。由热力学理论:

$$\Delta H = -R \frac{\partial \ln K_{\text{ex}}}{\partial (1/T)} = -2.303R \frac{\partial \lg K_{\text{ex}}}{\partial (1/T)} \quad (5)$$

温度效应研究中各物质浓度基本恒定, 根据式(4)得到:

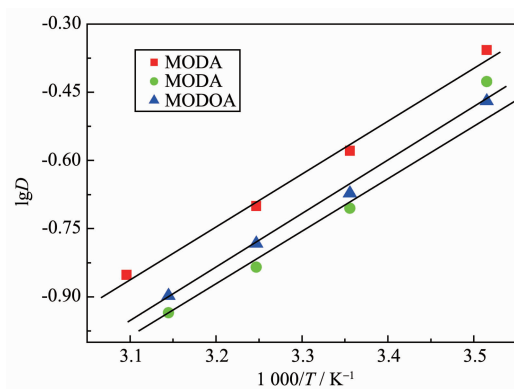
$$\frac{\partial \lg K_{\text{ex}}}{\partial (1/T)} = \frac{\partial \lg D}{\partial (1/T)} \quad (6)$$

根据式(5)和(6), 得到:

$$\Delta H = -2.303R \frac{\partial \lg K_{\text{ex}}}{\partial (1/T)} = -2.303R \frac{\partial \lg D}{\partial (1/T)} \quad (7)$$

ΔH 为萃取反应的焓变式中。

在研究体系中, 固定萃取剂浓度及水相 NO_3^- 浓度, 以 $\lg D \sim 1000/T$ 作图, 直线的斜率等于 $\frac{\partial \lg D}{\partial (1/T)}$, 由(7)式可得到以正辛烷为稀释剂时不同酰胺萃取 U(VI) 的焓变(表 2)。焓变为负值, 表明为放热反应(exothermic), 与 TOSA 萃取铀的结果类似^[22]。萃取反



$$C_U = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; C_{\text{amix}} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; C_H = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; C_{\text{NaNO}_3} = 3.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

图4 实验温度与萃取分配比的关系

Fig.4 Dependence of extraction of U(VI) on the experimental temperature

表 2 萃取反应的焓变

Table 2 Thermodynamic data of the extraction

amide	MDOA	MDDA	MDDOA
$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-22.02	-22.54	-22.20
$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-8.84	-8.82	-9.13
$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-44.23	-46.04	-43.85

应熵变为负值,焓变为负值,表明该萃取反应是焓驱动的。3 种萃取剂萃取铀热力学数值接近,进一步表明长直链烷基结构对萃取性能影响不大。

2.5 负载硝酸铀酰有机相红外光谱研究

不同的单酰胺萃取剂负载硝酸铀酰后的红外光谱如图 5 所示。 $2\ 850 \sim 2\ 950\ \text{cm}^{-1}$ 的峰相应于烷基链中甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰; $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 为自由萃取剂的羰基吸收峰,萃取后相对峰高大大降低; $1\ 582\ \text{cm}^{-1}$ 为萃取剂配位羰基吸收峰,向低波数移动了约 $70\ \text{cm}^{-1}$,表明萃取剂直接通过羰基与 UO_2^{2+} 配位。一般认为配位硝酸根的特征吸收是在 $1\ 300$ 和 $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 有一对峰(对应于 ν_1 和 ν_4),这是游离硝酸根离子(点群对称性 D_{3h})变为配位硝酸根(点群对称性 C_{2v})时 ν_3 退化为 ν_1 ($1\ 253 \sim 1\ 290\ \text{cm}^{-1}$) 和 ν_4 ($1\ 481 \sim 1\ 531\ \text{cm}^{-1}$) 而出现的^[23];对应于 N-O 伸缩振动的 ν_2 出现在 $970 \sim 1\ 034\ \text{cm}^{-1}$ 。图 5 中在 $1\ 522$ 、 $1\ 275$ 、 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 的峰与上述 ν_4 、 ν_1 、 ν_2 相对应,并且 ν_4 和 ν_1 相差 $246\ \text{cm}^{-1}$,均表明硝酸根是共价配位的^[24]。直线型的 UO_2^{2+} 有 3 种振动模式(ν_3 、 ν_1 、 ν_2), ν_2 和 ν_3 是红外活性的, ν_2 在低波数 $90 \sim 215\ \text{cm}^{-1}$,不易观察, ν_3 一般在 $895 \sim 940\ \text{cm}^{-1}$ ^[25],图 5 中 $934\ \text{cm}^{-1}$ 强而尖的峰指认为 UO_2^{2+} 的 ν_3 振动模式。

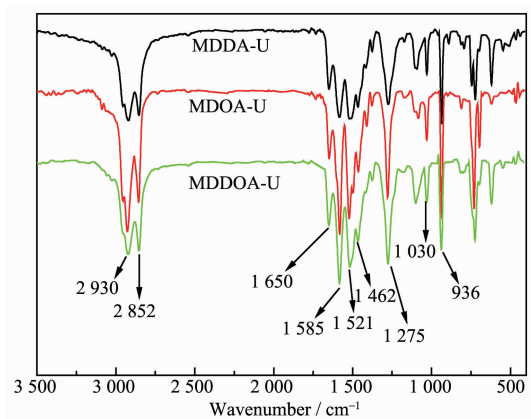
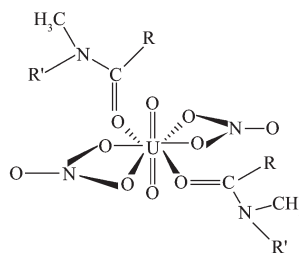


图 5 萃合物红外光谱

Fig.5 IR spectra of the extractant loaded uranyl nitrate

为了满足六方双锥的配位稳定结构,铀酰配合物中硝酸根一般是双齿配位^[26]。根据以上分析推测

萃合物的可能结构为:



R, R': alkyl substituent

图 6 单酰胺与硝酸铀酰形成萃合物的可能结构

Fig.6 Possible structure of the complex of uranyl nitrate with monoamide

2.6 萃取剂结构与性能分析

研究萃取剂的化学结构与萃取性能的关系不仅有助于高效萃取剂的研制,也是萃取化学的重要组成部分。对于酰胺类萃取剂,其官能团的碱性、分子极性及空间效应是影响萃取的主要因素。

我们曾考察了 N,N -二丁基辛酰胺、 N,N -二丁基癸酰胺、 N,N -二丁基月桂酰胺、 N,N -二乙基月桂酰胺、 N,N -二丁基月桂酰胺、 N,N -二辛基月桂酰胺从硝酸介质中萃取铀(VI)^[27-28]。发现随着 N 取代基链长的增加,萃取率略有增加,但羰基链长的变化影响不大。将本文数据与文献值^[27-28]比较发现,羰基链相同时,不对称萃取剂的萃取率比对称萃取剂的萃取率有所提高,显示出空间位阻减小有利于配位过程。但由于单酰胺与铀(VI)形成的萃合物中 2 个萃取剂分子常常位于以铀原子为中心的对位位置^[29],相互间的影响小,配合物的堆积不稳定主要源于萃取剂分子与相邻的硝酸根间的排斥,而这种排斥作用仅与配位内壳层相关,与 N 取代基的大小关系不大(见图 6)。参考晶体结构的数据^[26],固定 U-O 键长,用量化程序 MM+ 计算 N,N -二丁基辛酰胺配位情况,得到的稳定构象表明:萃取剂采用 N 取代基远离金属离子的配位方式。这种情况下,胺取代基的链长变化对空间位阻无大的贡献。这很好的说明了这样一个现象:烷基结构对分配比的降低影响程度为:羰基链 α 支链化 $> \beta$ 支链化 $>$ 氮原子上支链化 $\gg$ 长直链,这与 Ruikar^[30]和 Nair^[31]报道的结果一致。

3 结论

以正辛烷为稀释剂,研究了 3 种结构规律性变化的单酰胺 MDOA、MDDA 和 MDDOA 萃取铀酰离子的一系列影响因素,发现萃取分配比随酸度的增加而增加;硝酸钠盐析效应明显;萃取分配比随萃取

剂浓度增加而增大;随温度升高萃取率降低。萃取反应为中性配合萃取体系,萃合物组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{A}$ (A 代表萃取剂)。萃取剂通过羰基与铀酰离子配位,萃合物中硝酸根离子采用双齿螯合配位。

研究表明,单酰胺与铀(VI)形成的萃合物中 2 个萃取剂分子位于以铀原子为中心的对位位置,直链烷基的空间位阻不明显,所研制的系列萃取剂的结构对萃取性能影响不显著。单酰胺萃取剂的研究应注意结构中尽量不引进烷基支链,长链烷基有助于增大铀萃合物的有机相溶解度,有利于消除三相。

参考文献:

- [1] CHEN Jing(陈靖), JIAO Rong-Zhou(焦荣洲), ZHU Yong-Bei-Rui(朱永贝睿). *At. Energ Sci. Technol.*(原子能科学技术), **1998**,**32**(5):471-480
- [2] ZHANG Ping(张平), LIANG Jun-Fu(梁俊福), XIN Ren-Xuan(辛仁轩), et al. *Nucl. Technol.*(核技术), **2003**,**26**(12):940-945
- [3] Gujar R B, Ansari S A, Mohapatra P K. *Sep. Purif. Technol.*, **2015**,**141**:229-234
- [4] Huang H, Ding S D, Liu N, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2014**, **123**:235-240
- [5] Mahanty B N, Raut D R, Mohapatra P K, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2014**,**275**:146-153
- [6] Zhang Y, Zheng S L, Wang X H, et al. *Hydrometallurgy*, **2015**,**154**:47-55
- [7] Mowafy E A, Mohamed D. *Sep. Purif. Technol.*, **2014**,**128**:18-24
- [8] Carrott M, Geist A, Hères X, et al. *Hydrometallurgy*, **2015**, **152**:139-148
- [9] WU Yu-Xuan(吴宇轩), DING Song-Dong(丁颂东), LIU Ning(刘宁). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2014**,**35**(2):257-261
- [10] YANG Jin-Hong(杨金红), CUI Yu(崔玉), XIA Guang-Ming(夏光明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(7):1372-1376
- [11] Cui Y, Sun G X, Zhang Z W, et al. *Radiochim. Acta*, **2005**, **93**:287-290
- [12] Ren P, Yue Y Z, Wang K, et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2014**,**300**(3):1099-1103
- [13] Liu X L, Sun G X, Cai X C, et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2015**,**306**:549-553
- [14] Condamines N, Musikas C. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1992**,**10**(1):69-100
- [15] SUN Guo-Xin(孙国新), HAN Jing-Tian(韩景田), ZHU Jian-Kang(竺健康) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **1999**,**15**(2):191-195
- [16] CUI Yu(崔玉), SUN Guo-Xin(孙国新), BAO Meng(鲍猛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**,**19**(11):1175-1178
- [17] Condamines N, Musikas C. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1993**,**11**(2):187-192
- [18] LI Yi-Gui(李以圭). *Metal Solvent Extraction Thermodynamics*(金属溶剂萃取热力学). Beijing: Tsinghua University Press, **1988**:285
- [19] Hu P Z, Qian L J, Wang H L, et al. *Sep. Sci. Technol.*, **2014**,**49**(10):1521-1526
- [20] ZHANG Zhen-Wei(张振伟), CUI Yu(崔玉), SUN Guo-Xin(孙国新). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**:885-888
- [21] Mowafy E A, Aly H F. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2002**,**20**(2):177-194
- [22] Hu P Z, Qian L J, Zhou X, et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2013**,**295**(2):1209-1213
- [23] Ferraro J R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1959**,**10**:319-324
- [24] Ferraro J R, Walker A. *J. Chem. Phys.*, **1966**,**45**(2):550-553
- [25] XU Guang-Xian(徐光宪), WANG Wen-Qing(王文清), WU Jin-Guang(吴谨光). *Extraction Chemistry Principles*(萃取化学原理). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **1984**:160
- [26] WANG Han-Zhang(王汉章), CUI Li(崔丽), DAI Jie-Jun(戴洁军). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **1995**,**11**(2):120-125
- [27] SUN Guo-Xin(孙国新), BAO Bo-Rong(包伯荣), CUI Yu(崔玉). *J. Nucl. Chem. Radiochem.*(核化学与放射化学), **1999**,**21**(2):119-123
- [28] SUN Guo-Xin(孙国新), LI Yu-Lan(李玉兰), BAO Bo-Rong(包伯荣). *J. Nuclear Chem. Radiochem.*(核化学与放射化学), **1998**,**20**(2):103-108
- [29] HAN Jing-Tian(韩景田), BAO Bo-Rong(包伯荣), SUN Guo-Xin(孙国新), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2000**, **58**(10):1286-1290
- [30] Ruikar P B, Nagar M S, Subramanian M S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1993**,**176**(2):103-111
- [31] Nair G M, Mahajan G R, Prabhu D R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1995**,**191**(2):323-330