

05

Спектральные характеристики свечения пламен угольных частиц на различных этапах зажигания во время и после воздействия лазерных импульсов

© Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. ИсмагиловФедеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
650000 Кемерово, Россия

e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

В окончательной редакции 29.10.2023 г.

Принята к публикации 29.10.2023 г.

Представлены результаты измерений спектрально-кинетических характеристик свечения пламен восьми марок каменных углей Кузнецкого угольного бассейна (Россия) в ряду метаморфизма и антрацита во время и после воздействия импульсов неодимового лазера (1064 nm, 120 μs). На первой стадии при значениях критической плотности лазерной энергии $H_{cr}^{(1)}$ происходит зажигание реакционно-активных микровыступов на поверхности угольных частиц. Показано, что на второй стадии при достижении критической плотности энергии $H_{cr}^{(2)}$ во время импульса излучения происходит воспламенение поверхности угольных частиц и распространение пламени высотой 3–4 mm. Форма спектров свечения пламени связана со вкладом нескольких компонентов: горящих углеродных частиц, возбужденных молекул H_2O^* , H_2^* и CO^* . Наиболее вероятно, что данная стадия связана с термохимическими реакциями в алифатической части макромолекулы угля. На третьей стадии при повышении плотности лазерной энергии до значения $H_{cr}^{(3)}$ высота пламени достигает 3–4 cm. На расстояниях больше 4 mm от поверхности в спектрах свечения наблюдается один компонент во временном интервале более 1 ms, спектр которого описывается формулой Планка. Предполагается, что процессы в частицах угля, происходящие на третьей стадии, связаны с зажиганием ароматической части макромолекул углей.

Ключевые слова: уголь, лазер, зажигание, пламя, летучие вещества, степень углефикации, коксовый остаток.

DOI: 10.61011/OS.2023.12.57402.4617-23

Введение

Для расширения представлений о механизмах инициирования горения твердых топлив необходимо исследовать процессы зарождения термохимических явлений в ископаемых углях. Эти знания необходимы для разработки новых технологий розжига и интенсификации горения углей и для решения вопроса понижения вредных выбросов, загрязняющих окружающую среду. При исследовании механизмов зажигания углей удобно использовать лазерные импульсы [1–4]. В этом случае источник зажигания удален от объекта, что делает возможным как визуальное наблюдение воспламенения образцов углей, так и количественную регистрацию спектральной интенсивности свечения пламен в режиме реального времени с применением электронно-оптических методов [1–4] и методов оптической спектроскопии с временным разрешением [5–7].

В литературе рассматривают ряд моделей лазерного зажигания углей. В простейшем варианте, предложенном в [8], в результате воздействия инициирующих лазерных импульсов поверхность частицы угля нагревается до температуры термического разложения. В результате осуществляется выход летучих веществ. По-

следние, смешиваясь с окислителем, поглощают часть лазерного излучения, что приводит к нагреву газовой фазы и развитию химической реакции в ней. При этом зажигание частиц угля может осуществляться по двум механизмам: 1) первоначально загорается газовая фаза (гомогенный механизм), 2) первоначально загорается твердая поверхность частиц угля, затем загорается газовая фаза.

В наших работах [9,10] изучались спектральные характеристики зажигания частиц каменных углей Кузнецкого бассейна во время лазерного импульса ($\lambda = 1064$ nm, $\tau_i = 120$ μs). Выявлены различные пороги зажигания поверхности, при которых наблюдаются качественно различные спектры свечения. Первая стадия характеризуется порогом обнаружения свечения H_{cr}^1 . При этом над поверхностью частиц можно наблюдать пламя ~ 1 mm. Спектры свечения имеют нетепловой характер и связаны со свечением пламени CO (CO_2^*) и возбужденных молекул H_2O^* и H_2^* . Мы связываем этот процесс с зажиганием реакционно-активных микровыступов на поверхности угольных частиц, как это предполагается в [11]. При увеличении плотности энергии H на определенном этапе можно наблюдать тепловое свечение, т.е. происходит разогрев всей поверхности частицы.

Таблица 1. Результаты технического анализа аналитических проб углей

№	Марка угля	Технический анализ, %			С, %
		W ^a	A ^d	V ^{daf}	
1	марка Д, р-з „Камышанский“	7.6	6.2	44.5	74.4
2	марка ДГ, шахта „им. В.Д. Ялевского“	5.7	4.7	42.6	74.3
3	марка Г, шахта „им. Кирова“	1.2	3.3	40.4	81.3
4	марка Ж, шахта „Тихова“	0.8	7.8	33.3	80.2
5	марка К, ООО „Участок Коксовый“	0.6	4.9	21.3	87.7
6	марка ОС, р-з „Томусинский“	0.1	6.7	19.8	84.8
7	марка СС, р-з „Бачатский“	1.3	4.7	19.0	83.8
8	марка Т, АО „Кузнецкинвестстрой“	0.5	6.2	14.4	89.7
9	марка А, р-з „Бунгурский“	0.4	3.6	7.7	89.6

Примечание. W^a — влага аналитическая, A^d — зольность, V^{daf} — выход летучих веществ.

Дальнейшее увеличение H до $H_{cr}^{(2)}$ дает кардинально другие спектры свечения, имеющие сложный характер. В свечение дают вклады CO_2^* , N_2^* , H_2O^* и горящие углеродные частицы [9,10]. В нашей последней работе [12] измерялись спектры свечения пламен на разных расстояниях от образца во время и после воздействия лазерного импульса при значениях плотности энергии $H_{cr}^{(2)}$ и $H_{cr}^{(3)}$. Использовались частицы углей ($d \leq 63 \mu m$) марок ДГ, Г, Ж и К. Стадию с характерным порогом $H_{cr}^{(2)}$ обычно характеризуют как стадию выхода и зажигания летучих веществ [8]. Третью стадию с характерным порогом $H_{cr}^{(3)}$ мы связываем с зажиганием нелетучего остатка макромолекул углей.

В настоящей работе расширен круг использованных марок углей (включая исследованные ранее) до девяти, более полно отображающих ряд метаморфизма. Произведены измерения спектров пламен при плотностях энергии $H_{cr}^{(2)}$ и $H_{cr}^{(3)}$ и дан их анализ.

Образцы и методики эксперимента

Исследовались угли Кузнецкого угольного бассейна (Россия) различных стадий метаморфизма: длиннопламенный (Д), длиннопламенный газовый (ДГ), газовый (Г), жирный (Ж), коксовый (К), отощенно-спекающийся (ОС), слабоспекающийся (СС), тощий (Т) и антрацит (А).

Производился помол углей на шаровой мельнице АГО-2, просеивался с помощью вибрационного сита с размером ячейки $d = 63 \mu m$. Таким образом, образцы углей представляли собой фракции с широким распределением по размерам с $d \leq 63 \mu m$. Результаты технического анализа углей и содержание углерода в органической массе приведены в табл. 1. Исследовались образцы с насыпной плотностью $\rho = 0.5 g/cm^3$, массой 20 mg, которые помещались в медный капсоль диаметром 5 mm и глубиной около 2 mm.

Схема экспериментальной установки и методика измерения спектров пламен подробно приведены в [6].

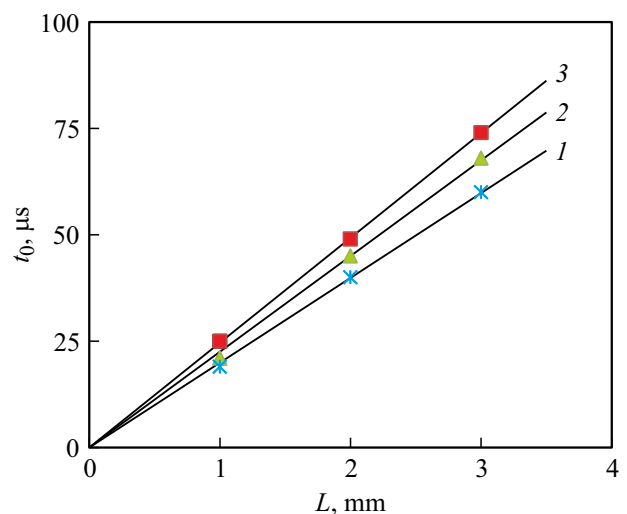


Рис. 1. Зависимости времен появления пламени от расстояния до поверхности образцов углей при воздействии с плотностью энергии $H_{cr}^{(2)}$. 1 — марка А, 2 — марка СС, 3 — марка Д.

Зажигание образцов осуществлялось с помощью импульсного неодимового лазера, работающего в режиме свободной генерации ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau_i = 120 \mu m$). Участок свечения пламен, находящийся на требуемой высоте от оптической оси, с помощью линзы проецировался на пространственно-временную щель размером $0.1 \times 0.2 \text{ mm}$. Изображение светящейся щели с помощью линзы проецировалось на вход полихроматора и преобразовывалось в спектр в диапазоне 350–750 nm. Полоска спектра передавалась на фотокатод фотохронографа, работающего в режиме линейной развертки, который производил развертку спектра во времени. Световая матрица на выходном экране фотохронографа считывалась ПЗС-матрицей и передавалась в компьютер для дальнейшей обработки. По вертикальным столбцам матрицы можно построить спектр свечения в требуемый момент времени, по горизонтальным строкам — зависимость интенсивности свечения от времени на заданной длине волны. Коррекция спектров свечения на

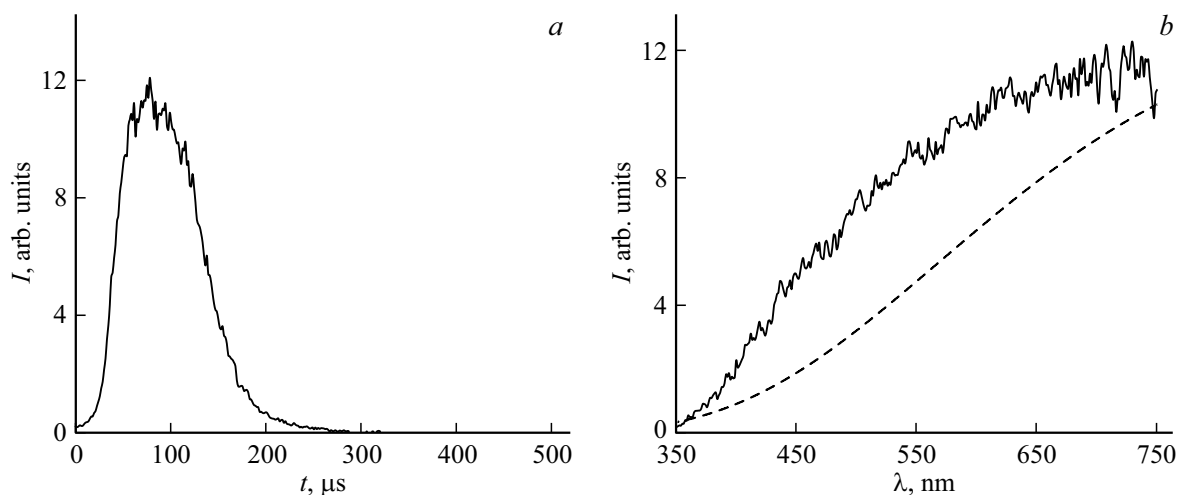


Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения (а) пламени частиц углей марки ОС от времени и спектр свечения (b) на расстоянии 1 mm от поверхности образца в момент времени $100\ \mu\text{s}$ при воздействии с плотностью энергии $H_{\text{cr}}^{(2)}$.

спектральную чувствительность измерительного тракта производилась с помощью эталонной лампы накаливания ТРШ-2800-3000 [13]. Спектральное разрешение составляло 10 nm, временное разрешение определялось применяемой разверткой фотохронографа. В настоящей работе временное разрешение на применяемой развертке составляло $2\ \mu\text{s}$, что много больше длительности лазерного импульса.

Поверхность образца располагалась перпендикулярно к лазерному лучу и параллельно оптической оси измерительного тракта. Образец мог перемещаться по вертикали для того, чтобы в пространственно-временную щель могли попадать различные участки пламени.

Экспериментальные результаты

Спектрально-кинетические характеристики свечения пламен углей во время и после воздействия лазерного импульса измерялись при плотностях энергии, соответствующих порогам зажигания летучих веществ $H_{\text{cr}}^{(2)}$ и порогам зажигания нелетучего остатка $H_{\text{cr}}^{(3)}$. Значения $H_{\text{cr}}^{(2)}$ и $H_{\text{cr}}^{(3)}$ всех использованных марок углей измерены в работе [14] и приведены в табл. 2.

При воздействии с плотностью энергии $H_{\text{cr}}^{(2)}$ над образцами в ряду метаморфизма визуально наблюдается пламя высотой 3–4 mm. На экспериментально измеренных регистрограммах на фиксированной длине волны наблюдалось отставание начала пламени свечения, увеличивающееся с увеличением расстояния поверхности образца от оптической оси.

На рис. 1 представлены зависимости времен появления пламени от расстояния до поверхности образцов некоторых марок углей. Характерно, что зависимости имеют линейный характер и выходят из начала координат в пределах погрешности эксперимента. Как показано в предыдущей работе [12], спектрально-кинетические

Таблица 2. Пороги $H_{\text{cr}}^{(2)}$ и $H_{\text{cr}}^{(3)}$ для марок углей длиннопламенный (Д), длиннопламенный газовый (ДГ), газовый (Г), жирный (Ж), коксовый (К), отощенно-спекающийся (ОС), слабоспекающийся (СС), тощий (Т) и антрацит (А)

№	Марка угля	$H_{\text{cr}}^{(2)}$, J/cm ²	$H_{\text{cr}}^{(3)}$, J/cm ²
1	Д	2.4 ± 0.1	3.1 ± 0.3
2	ДГ	1.6 ± 0.3	2.4 ± 0.4
3	Г	1.8 ± 0.2	3.3 ± 0.2
4	Ж	1.1 ± 0.1	5.5 ± 1.0
5	К	0.9 ± 0.1	6.2 ± 0.4
6	ОС	1.1 ± 0.1	7.5 ± 0.8
7	СС	1.0 ± 0.1	7.9 ± 0.8
8	Т	0.9 ± 0.1	8.5 ± 1.1
9	А	1.10 ± 0.05	9.3 ± 1.1

характеристики свечения пламен углей марок ДГ, Г, Ж и К на расстояниях 1 и 2 mm от поверхности образца сильно отличаются, но качественно подобны для всех марок углей.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности свечения пламени частиц углей марки ОС от времени и спектр свечения на расстоянии 1 mm от поверхности образца в момент времени $100\ \mu\text{s}$. Качественно аналогичные зависимости наблюдались в предыдущей работе [12] для угля марки ДГ и для всех марок углей в ряду метаморфизма, использованного в настоящей работе.

На рис. 3 представлены зависимости интенсивности свечения от времени частиц углей всех исследованных марок на расстоянии 2 mm от поверхности образца при воздействии с плотностью энергии $H_{\text{cr}}^{(2)}$.

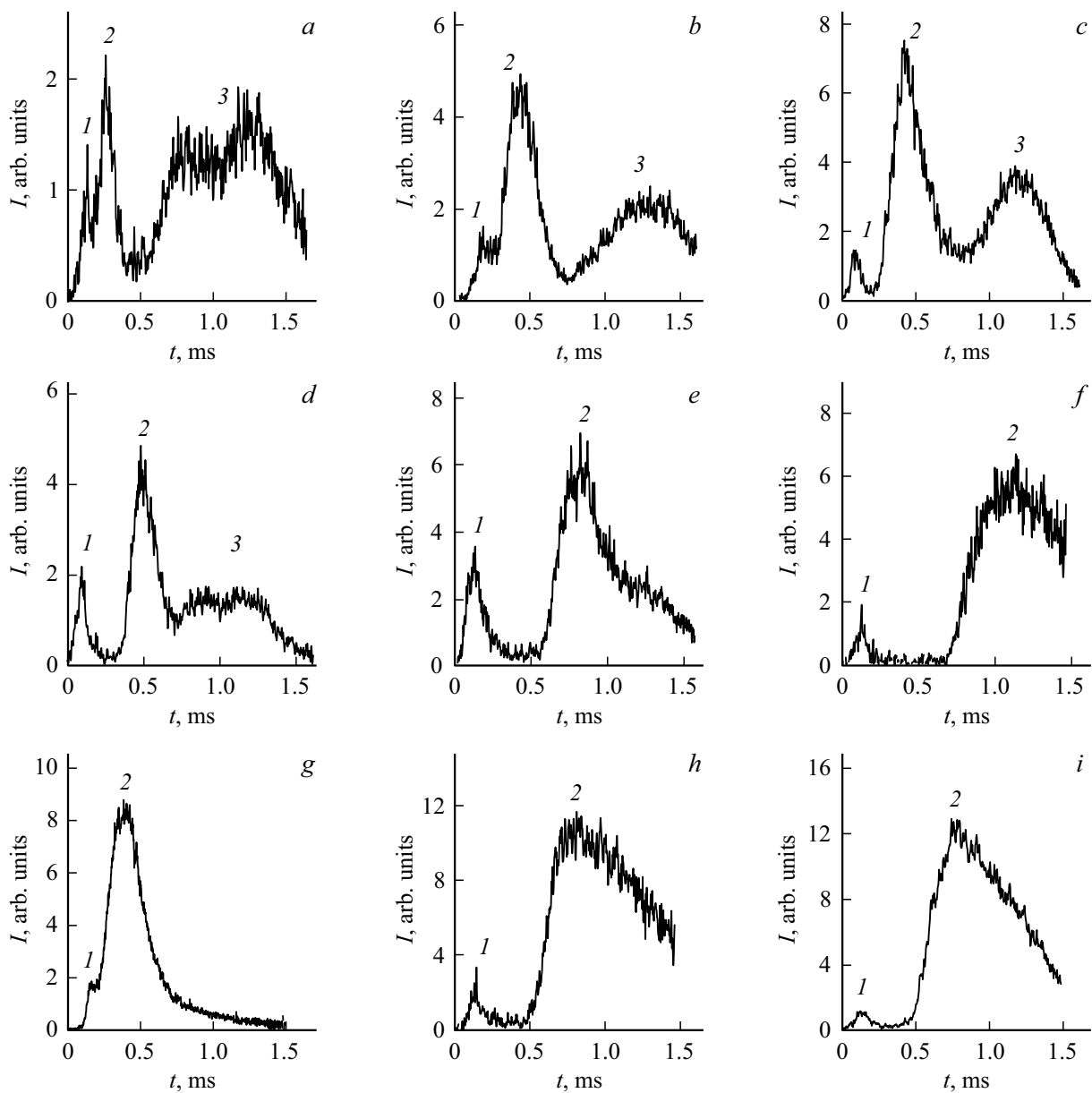
На кинетических зависимостях наблюдались два или три максимума интенсивности свечения пламен (рис. 3).

Таблица 3. Цветовые температуры в максимумах интенсивности свечения в моменты времени 2 и 3 (рис. 3)

	Д	ДГ	Г	Ж	К	ОС	СС	Т	А
T_2 , К	2400	2400	2000	2200	2100	1800	2100	1800	2100
T_3 , К	1800	1800	1900	2000					

Таблица 4. Цветовая температура пламен углей на расстоянии 8 mm от поверхности образца

	Д	ДГ	Г	Ж	К	ОС	СС	Т	А
T , К	2000	1900	1900	1900	2000	1800	1800	2000	2000

**Рис. 3.** Зависимости интенсивности свечения от времени частиц углей на расстоянии 2 mm от поверхности образца при воздействии с плотностью энергии $H_{cr}^{(2)}$. Угли марок: *a* — Д, *b* — ДГ, *c* — Г, *d* — Ж, *e* — К, *f* — ОС, *g* — СС, *h* — Т, *i* — А.

Спектр свечения в первом максимуме для угля марки Д представлен на рис. 4. Качественно аналогичные спектры наблюдались для всех исследованных марок углей. Спектры свечения всех марок углей во втором и третьем максимумах описываются формулой Планка. Цветовые температуры в максимумах (T_2 и T_3 соответственно), определяемые методом оптической пирометрии [15], представлены в табл. 3.

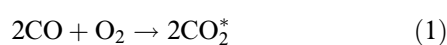
При воздействии на образцы углей с плотностью энергии $H_{\text{ср}}^3$ над поверхностью визуально наблюдается пламя высотой ~ 3 см. Зависимости интенсивности свечения пламен от времени для угля марки Д и спектры свечения на расстоянии 6 и 8 мм представлены на рис. 5 и 6 соответственно. Спектры свечения описываются формулой Планка с цветовой температурой $T = 2000$ К. Качественно аналогичные кинетики и спектры свечения наблюдаются и для остальных исследованных марок углей. В табл. 4 представлены значения цветовой температуры пламен углей, определенные по измеренным спектрам методом оптической пирометрии на расстоянии 8 мм от поверхности образцов [15].

Обсуждение результатов

Из результатов, представленных на рис. 1, следует важный вывод — нагрев до температуры воспламенения поверхности образцов при воздействии с плотностью энергии $H_{\text{ср}}^{(2)}$ начинается непосредственно во время лазерного импульса. При этом наблюдается выход газовой фазы летучих веществ, которая сразу воспламеняется. По наклону прямой рис. 1 скорость выхода летучих веществ во время воздействия лазерного импульса можно определить как $V = 45\text{--}50$ м/с.

Первые результаты исследования спектрально-кинетических характеристик пламен четырех марок углей (ДГ, Г, Ж и К) при воздействии на них с плотностью энергии $H_{\text{ср}}^{(2)}$ представлены и подробно обсуждены в нашей работе [12]. Как показано в предыдущем разделе, закономерности, обнаруженные в работе [12] при воздействии с плотностью энергии $H_{\text{ср}}^{(2)}$, можно распространить на все исследованные в настоящей работе марки каменных углей и антрацит. В связи с этим проведено краткое обсуждение, опираясь на работу [12].

На расстоянии 1 мм в составе спектра излучения обнаружены вклады пламен СО, т.е. при воспламенении поверхности выделяется окись углерода, которая воспламеняется в результате реакции с кислородом воздуха:



и дает свечение в спектральном интервале 350–550 нм [16,17].

Также установлено, что вклад в спектры может давать свечение возбужденных молекул H_2O^* и H_2^* в спектральном диапазоне 550–750 нм [16,17]. Кроме того,

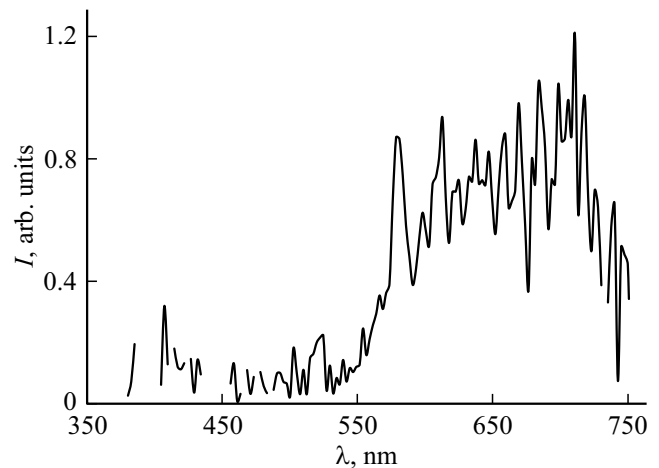


Рис. 4. Спектр свечения в первом максимуме для угля марки Д (рис. 3, а, поз. 1).

в спектры свечения дают вклад вылетающие раскаленные (или горячие) углеродные частицы с планковским спектром [12]. Следовательно, спектр свечения, представленный на рис. 2, является суперпозицией выше представленных спектров свечения. Качественно аналогичные спектры наблюдаются для всех исследованных марок углей.

Кинетика свечения пламен углей на рис. 3 имеет схожий характер для всех марок углей. Свечение в первом максимуме связано с выходом летучих веществ во время воздействия лазерного импульса. Спектр свечения (рис. 4) занимает спектральный диапазон 550–750 нм, из чего следует, что он связан со свечением возбужденных молекул H_2O^* и H_2^* [16,17]. Далее, в результате развития химических реакций в частицах углей в миллисекундном временном интервале (рис. 3) наблюдаются два или три максимума, спектры свечения которых описываются формулой Планка с цветовыми температурами, представленными в табл. 3.

Отсюда следует, что в результате развития экзотермических реакций в частицах углей в миллисекундном временном интервале происходит инициирование горения со сложной кинетикой, приводящее к вылету раскаленных углеродных частиц, возможно смолы, как это считается в работе [18]. В теоретических работах [19,20] показано, что в макромолекуле угля наименьшую термическую стойкость имеют алифатические цепочки. Поэтому наблюдаемые продукты при воздействии на частицы углей с плотностью энергии $H_{\text{ср}}^{(2)}$ появляются в результате частичного разрушения алифатической части макромолекул угля. Примечательно, что на расстоянии 2 мм от поверхности отсутствует пламя СО (реакция 1). Следовательно, при выходе из угольных частиц окиси углерода происходит ее воспламенение вблизи поверхности по гетерогенному механизму, и на расстоянии $L \geq 2$ мм пламя СО отсутствует.

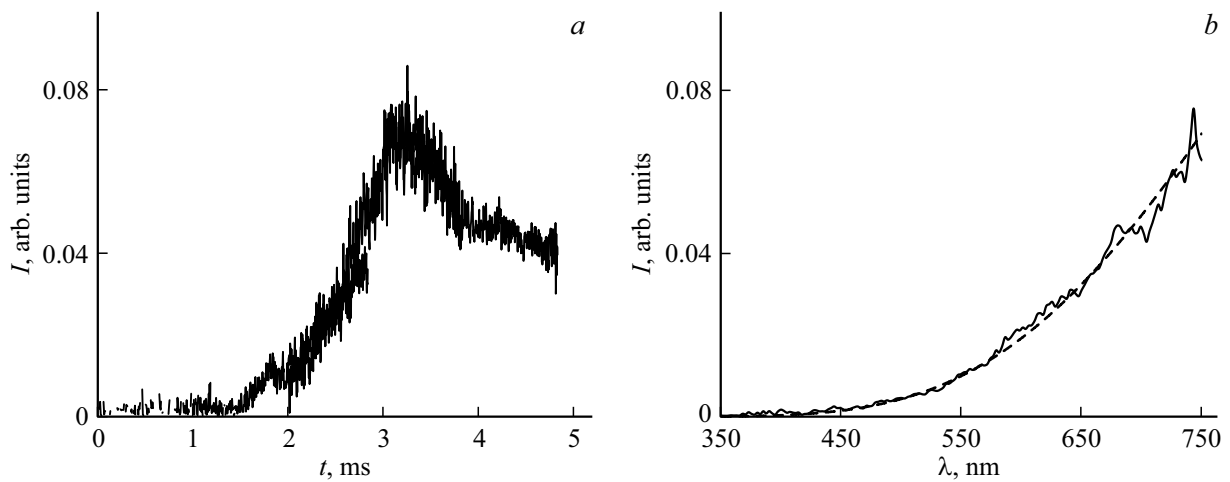


Рис. 5. Зависимости интенсивности свечения (а) пламен от времени для угля марки Д и спектры свечения (b) на расстоянии 6 mm от поверхности образца при воздействии с плотностью энергии $H_{cr}^{(3)}$.

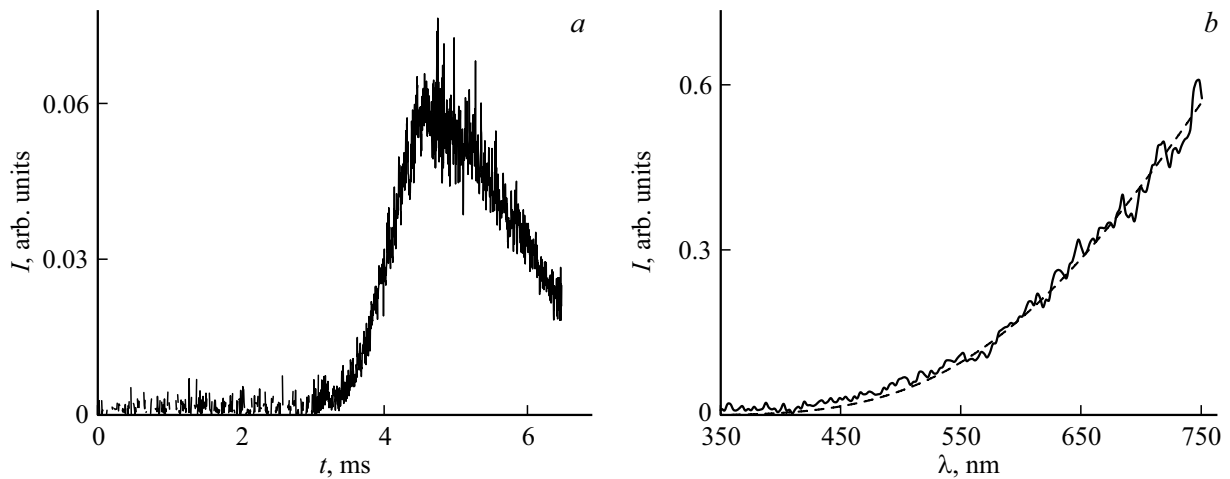


Рис. 6. Зависимости интенсивности свечения (а) пламен от времени для угля марки Д и спектры свечения (b) на расстоянии 8 mm от поверхности образца при воздействии с плотностью энергии $H_{cr}^{(3)}$.

При воздействии на образцы с плотностью энергии $H_{cr}^{(3)}$ возрастает высота пламени до 3 см. На расстояниях 6 и 8 mm (рис. 5,6) кинетика свечения описывается одним компонентом с тепловым спектром при $T = 2000$ К для угля марки Д. Измерение кинетик и спектров свечения на расстоянии 1 см от поверхности образца для всех марок исследованных углей показало, что все спектры описываются формулой Планка с цветовыми температурами, представленными в табл. 4. Этот результат позволяет сделать вывод, что на расстояниях $L > 4$ mm при воздействии с плотностью энергии $H_{cr}^{(3)}$ подавляющий вклад в спектры свечения пламен углей дают вылетающие раскаленные, а более вероятно, горящие углеродные частицы, которые образуются при зажигании ароматической части макромолекул угля в результате термохимических реакций. Возможно, этот процесс также сопровождается выходом летучих ве-

ществ, которые дают импульс углеродным частицам. Однако в спектральном интервале 350–750 nm их свечение либо отсутствует, либо вклад его в спектры свечения мал по сравнению с планковским свечением углеродных частиц.

Выводы

1. При воздействии на угольные частицы размером $d \leq 63 \mu\text{m}$ в ряду метаморфизма углей от марки Д до марки А с плотностью энергии $H_{cr}^{(2)}$ во время лазерного импульса происходит нагрев и воспламенение поверхности частиц.
2. В результате нагрева происходит выход и воспламенения окиси углерода по гетерогенному механизму вблизи поверхности частиц на расстоянии ~ 1 mm, а также вылет возбужденных молекул H_2^* и H_2O^* на рас-

стояние до 3–4 mm непосредственно во время лазерного импульса.

3. В результате развития химических реакций в частицах угля во временном интервале ~ 1 ms происходит вылет горящих углеродных частиц, возможно, смолы на высоту 3–4 mm.

4. Процессы, описанные в п. 2 и 3, наиболее вероятно связаны с термохимическими процессами в алифатических цепочках макромолекул угля, которые содержат наблюдаемые компоненты.

5. При воздействии на угольные частицы с плотностью энергии $H_{cr}^{(3)}$ возникает пламя высотой ~ 3 см. На расстояниях $L > 4$ mm от поверхности наблюдается один компонент свечения во временном интервале более 1 ms, спектр которого описывается формулой Планка.

6. Наиболее вероятно, что процессы в частицах угля, происходящие при воздействии с плотностью энергии $H_{cr}^{(3)}$, связаны с термохимическими процессами в ароматической части макромолекул углей.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.В. Нелюбиной за подготовку образцов углей, Н.И. Федоровой за проведение технического анализа углей и А.Н. Заостровскому за предоставленные образцы углей.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гос. задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект 121031500513-4).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.X. Phuoc, M.P. Mathur, J.M. Ekmann. Comb. Flame, **93** (1–2), 19 (1993). DOI: 10.1016/0010-2180(93)90081-D
- [2] J.C. Chen, M. Taniguchi, K. Narato, K. Ito. Comb. Flame, **97** (1), 107 (1994). DOI: 10.1016/0010-2180(94)90119-8
- [3] M. Taniguchi, H. Kobayashi, K. Kiyama, Y. Shimogori. Fuel, **88** (8), 1478 (2009). DOI: 10.1016/j.fuel.2009.02.009
- [4] D.-K. Zhang. Comb. Flame, **90** (2), 134 (1992). DOI: 10.1016/0010-2180(92)90115-6
- [5] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, Я.В. Крафт, А.А. Звеков, А.В. Каленский. Изв. вузов. Физика, **59** (9–2), 136 (2016).
- [6] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, Я.В. Крафт, А.Н. Заостровский, А.В. Гудилин, З.Р. Исмагилов. Опт. и спектр., **125** (8), 277 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.08.46373.29-18
- [7] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Г.М. Белокуров, Н.В. Нелюбина. Опт. и спектр., **122** (3), 522 (2017). DOI: 10.7868/S0030403417020027
- [8] T.X. Phuoc, M.P. Mathur, J.M. Ekmann, P. Durbetaki. Comb. Flame, **94** (4), 349 (1993). DOI: 10.1016/0010-2180(93)90119-N
- [9] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов. Опт. и спектр., **128** (3), 442 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.03.49073.302-19
- [10] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов. Опт. и спектр., **128** (12), 1898 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.12.50327.187-20
- [11] V.A. Pogodaev. Combust., Explos., Shock Waves, **20** (1), 46 (1984). DOI: 10.1007/BF00749917
- [12] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов. Опт. и спектр., **130** (8), 1193 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.08.52905.3750-22
- [13] Л.В. Левшин, А.М. Салеский. Люминесценция и ее измерения (МГУ, М., 1989).
- [14] Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов. Химия в интересах устойчивого развития, **27** (6), 549 (2019).
- [15] А.Н. Магунов. Приборы и техника эксперимента, **4**, 5 (2009).
- [16] А. Гейдон. Спектроскопия и теория горения (Изд-во иностр. лит., М., 1950).
- [17] Р. Пирс, А. Гейдон. Отождествление молекулярных спектров (Изд-во иностр. лит., М., 1949).
- [18] L. Li, A. Tahmasebi, J. Dou, S. Lee, L. Li, J. Yu. J. Energy Inst., **93** (5), 2124 (2020). DOI: 10.1016/j.joei.2020.05.007
- [19] S. Niksa, A.R. Kerstein. Comb. Flame, **66** (2), 95 (1986). DOI: 10.1016/0010-2180(86)90082-9
- [20] S. Niksa, A.R. Kerstein. Energy & Fuels, **5** (5), 647 (1991). DOI: 10.1021/ef00029a006