

レーザー誘起プラズマ分光分析（LIPS）による 高圧燃焼ガスの局所当量比計測

*福本 敦（早大院），吉田 征二（JAXA），Laurent Zimmer（CNRS - Ecole Centrale Paris），
立花 繁，鈴木 和雄（JAXA），佐藤 哲也（早大）

Local Equivalence Ratio Measurements of High-Pressure Combustion Gas by Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS)

*Atsushi FUKUMOTO (Graduate School, Waseda Univ.), Seiji YOSHIDA (JAXA),
Laurent ZIMMER (CNRS - Ecole Centrale Paris), Shigeru TACHIBANA,
Kazuo SUZUKI (JAXA), and Tetsuya SATO (Waseda Univ.)

ABSTRACT

Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS) is a technique aiming at measuring local equivalence ratio inside gas turbine combustors without disturbing the combustion fields. In this study, LIPS is applied to well controlled mixtures of gases at the pressure of 1.5 MPa to obtain plasma spectra as calibration. Two types of estimation methods are examined. One is the peak area ratio method in which ratios between particular atomic emissions in the plasma spectra are used. The other is the correlation method where correlation coefficients between the objective and the database spectra are used. The correlation method showed the best performance in terms of precision in the calibration test. Finally, the technique is applied to the measurement of 2.5 MPa combustion gas. The peak area ratio of H656/N746 provided a good agreement with the gas sampling data, while the peak area ratio of H656/O777 and the correlation data shifted toward higher equivalence ratios. Oxygen quenching is considered as a dominant cause of the shift. In summary, the results showed promising features of the LIPS technique under high pressure conditions. For improving the accuracy further, it is required to take into account the effect of oxygen quenching.

Key words: LIPS, Equivalence ratio, Measurement techniques

1. はじめに

燃焼器における燃料と空気の混合状態は、内燃機関の熱効率のみならず、近年地球環境保全の観点から問題となっている窒素酸化物（NO_x）や粒子状有害物質（PM）の生成に大きく影響する。そのため、ガスターイン燃焼器内の局所当量比を、高い時間・空間分解能で測定でき、さらに燃焼場を乱さない測定法が求められている。しかし、現在、燃焼器内の局所当量比の測定は、サンプルプローブを用いて燃焼ガスを取り出してガス分析する方法が主流であり、この方法はプローブの挿入が燃焼場に影響を及ぼす点や、時間的な変動の計測が困難な点、高圧場の局所計測に用いる場合に、気密を保つ構造にする必要から計測点の自由度が制限される点などの欠点がある。

このような背景のもと、非接触の光学計測法として、気体にレーザーを照射した際に発生するプラズマの発光スペクトルを用いるレーザー誘起プラズマ分光分析法（LIPS）の研究が進められている¹⁾。LIPSは、気体中の微小な空間に集光したレーザー光でエネルギーを与えることによって気体分子を励起させ、それが元の状態に戻る時に原子の種類ごとに特定の波長の電磁波を発するという量子力学に基づく性質を使って、定量的な測定を行うものであり、1980年代以降、燃焼ガスの分析へ応用が模索されている。燃焼の反応過程は種々の中間生成物が介在する多くの素反応を経るが、LIPSによる測定では、

レーザー照射により各分子は原子レベルまで分離、励起するので、レーザーが集光される検査対象空間の気体が、燃焼反応のどの過程にあるかによらず、その空間における原子の存在比に応じたスペクトルを得ることができる。

本研究は、ジェットエンジン燃焼器高圧試験での燃焼器内の当量比分布測定のために、高圧場にも対応可能であり、かつ時間・空間分解能が高いという特徴を持つLIPSを用いた当量比測定法の構築を目的としている。定量測定には広い当量比範囲の校正データが必要だが、最終的な計測対象である燃焼器を用いてこれを得ることは困難なため、当量比既知の混合ガス（キャリブレーションガス）にLIPS法を適用して校正データを得る方法を試みる。この校正データを用いてガスサンプルにより採取した燃焼ガスの当量比を測定し、ガス分析装置の測定値と比較する。混合比が既知の混合ガス²⁾や当量比が既知の燃焼ガス³⁾のそれぞれのLIPS法による計測は行われているが、混合ガスで得た校正データの燃焼ガスへの適用は行われていない。また従来は、スペクトル中の特定の原子に対応するピークの面積比を用いて当量比を算出している²⁾。この方法はピーク付近の限られた波長域の情報のみを用いる。本研究では、新たに計測スペクトルと校正データスペクトルの相関から当量比を算出する手法を採用し、従来のピーク面積比法と比較する。相関法は、測定した全波長域を用いるため、ランダムノイズを

多く含むシングルショットの測定に対して、ピーク面積比法よりも精度良く当量比を算出できると期待される。

2. 実験の概要

まず、後述する2つの当量比算出手法の校正データを得るために、0から0.5まで0.05刻みの当量比を模擬した不燃性混合ガス(1.5MPa, 300K, 以下キャリブレーションガスと呼ぶ)のLIPS計測(Fig.1)を行った。次に、JAXA高温高压燃焼試験設備でのジェットエンジン燃焼器要素試験(燃料:灯油)において、燃焼器出口からプローブで採取して計測容器に封入した高压燃焼ガス(2.5MPa, 500K, ガス分析による当量比0.0, 0.1, 0.2, 0.3)のLIPS計測(Fig.2)を行った。スペクトルは温度や圧力により変化するが、キャリブレーションガスの実験は実験装置の制約により室温でしか行えないため、圧力を1.5MPaとし、両実験時の分子の数密度を合わせた。

2.1 実験装置

本実験に用いた光学系の配置をFig.3に示す。キャリブレーションガスおよび燃焼ガスを封入する計測容器(11)は、一辺約200mmの立方体を直径約60mmの円柱で各側面から垂直にくり貫いた形状をしており、内容積は約2ℓ、内部には攪拌用ファン、側面の三方に石英ガラス窓、他の面に気体導入・放出用の各パイプや圧力計、熱電対が取り付けられている。

Nd:YAGパルスレーザー光(波長 $\lambda=1064\text{nm}$, ビーム径6mm)は、ビームエキスパンダー(3)によりビーム径を拡げられたのち、鏡筒に入った4枚のレンズ(5~8)を経て計測容器内中央部の一点に集光しプラズマを発生させる。光学系は色収差、球面収差が小さくなる設計とし、計測容器直前のレンズ面(8)における直径約60mmのレーザー光が、そこから500mm程先で直径約0.05mmに集光する配置となっている。この配置にした理由は、将来的にジェットエンジン燃焼器要素試験において観測窓から離れた燃焼位置を測定することを念頭に置き、ブレイクダウンを起こすエネルギー密度を上回る領域を小さくするために可能な限り大きな集光角を取りつつ、レンズから

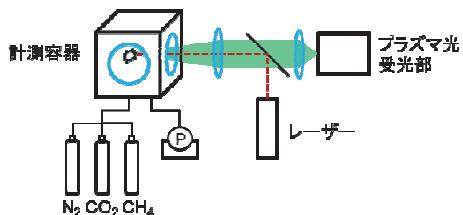


Fig.1 Schematic of Calibration Experiment

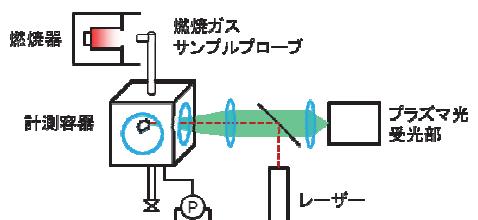


Fig.2 Schematic of Combustion Gas Measurement

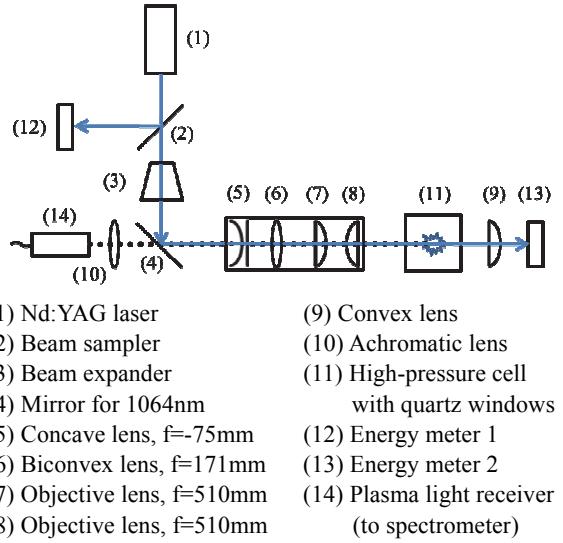


Fig.3 Optical Setup

離れた位置にプラズマを発生させるためである。

プラズマ発光を観測して光ファイバーにより分光計に送るための受光部(14)は、レーザーの光軸と同軸に配置した。この配置は、送光路と受光路を直交させる場合と比べるとレーザー軸方向の空間分解能は劣るが、送受光路を共用することで観測窓が1か所ですむという利点がある。分光計のディテクタには1024個の受光素子があり、各受光素子で測定する中心波長を λ_i 、測定した発光強度を I_i とする。ここで*i*($i=1\sim 1024$)は受光素子の番号である。測定では、一つの条件につきパルスレーザー(パルス幅約9ns, 7.5Hzで約25秒間)180発前後のプラズマスペクトルを取得した。また、プラズマ生成に使われたエネルギー E_p は次のように求めた。

$$E_{n2} = f(E_{n1}) \quad (1)$$

$$E_p = f(E_{p1}) - E_{p2} \quad (2)$$

まず、プラズマ発生点より上流側のエネルギー E_{n1} (Fig.3(12))の値 E_{n1} とエネルギー E_{p1} (Fig.3(13))の値 E_{p1} の関係 $f(x)$ (式(1))を事前に調べておく。そして、プラズマ発生時(添え字 p)のエネルギー E_{p1} の値 E_{p1} からレーザーの全エネルギー E_{n2} を推算し、そこから式(2)のようにプラズマ発生点下流側のエネルギー E_{p2} の値 E_{p2} を引くことで、プラズマ生成に使われたエ

Table 1 Experimental Devices

装置名	製造元	型番
Nd:YAG レーザー	Quantel	CFR200
分光計	ORIEL	MS257
ディテクタ	ANDOR	DH534-18F-03
エネルギー メータ	OPHIR	PE50BB-DIF
ディレイ ジェネレータ	Stanford Research Systems	DG645
圧力計	大倉電気	PT3011R10A10Z
ガス分析装置	HORIBA	MEXA-7100D

エネルギー E_p を算出する。

本実験に用いた主な実験装置を Table 1 に示す。分光計の回折格子は刻線密度が 150 本/mm のものを用い、スリット幅は 20 μm とした。圧力計はフルスケール (5MPa) の±0.1%の精度で絶対圧を測定できる。レーザーや分光計の動作タイミングは、各機器の遅れ時間を考慮して、ディレイジエネレータにより調整した。各機器の設定や制御、測定には LabVIEW を用いた。また、スペクトル上のピークがどの原子に由来するものかを調べる際には、NIST Atomic Spectra Database⁴⁾を利用した。

2.2 実験方法

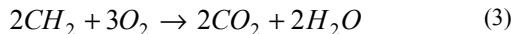
2.2.1 レーザーの設定

レーザーの出力が大きいほど発光は強くなるが、プラズマのサイズが増大し計測対象領域が拡大するので、測定条件において安定的にプラズマができる最小の出力を行った。その際のエネルギーはエネルギーーメータ 2 で計測した結果、平均して約 18mJ/pulse であった。このうち、実際のプラズマ生成に使われたエネルギーは式(1)、(2)より平均 8.7mJ/pulse 程度であった。

2.2.2 キャリブレーションガスの作製

キャリブレーションガスは、窒素 N₂、二酸化炭素 CO₂、メタン CH₄の 3 種類の気体を混合して作製した。この混合ガスでは N, O, H 原子のモル比は実際の当量比と合っているが、C の割合は一致しない。そのため、後述するように C 原子に対応するスペクトルピークは当量比解析から除外している。

設定当量比の計算にあたっては、炭化水素燃料 C_nH_{2n+2}を用いたとして、ジェット燃料は n が 10~20 程度と大きい炭化水素の混合物であるため、両端の H₂つを無視し、C_nH_{2n}と仮定して、CH₂による式(3)の反応を考えた。



プラズマ生成時に各分子は原子レベルまで分離するので、まず各設定当量比に応じた H と O の個数の比を計算した。そして、窒素と二酸化炭素の比が、79 対 21 となるように各気体の体積組成を求める、その比率がそのまま分圧比となる。実験時は、まず計測容器内を真空ポンプ(到達圧力 200Pa)で圧力計の値が 0.001MPa 程度になるまで減圧してから、3 種類の気体を分圧の低い順に充填した。設定当量比は 0 から 0.05 刻みに 0.5 までとした。

また、ガス発光以外の光による計測結果への影響をなくすために、レーザーを照射しない状態でのバックグラウンドの測定を行った。その際、設定波長内では特定の波長のピーク状の光は観測されず、全波長に渡って測定場所の背景によるノイズであることを確認した。また、均質な混合状態を得るために、キャリブレーションガス作製から測定までは約 5 分間、計測容器内のファンで攪拌を行い、測定中も攪拌を続けた。

2.2.3 計測波長域と計測時間

分光計測を行うにあたり、計測する波長域、レーザーを照射してから計測を始めるまでの時間（以下 delay

とする）、CCD 素子が光を受けて実際に計測する時間（以下 width とする）を適切に選択する必要がある。そこで、パラメータ選定のための予備実験を行った。まず、可視光域付近の約 300~900nm において 1.5MPa, E.R.=0.3 の N₂, CO₂, CH₄混合ガスのスペクトルの時間履歴を測定した。その際、分光計の制約から波長域を 2 回に分けて約 330nm ずつ測定した。その結果、長波長側の 580~910nm に各元素のピークがよりはっきりと表れたため、これを計測波長域とした。その結果を波長と時間（レーザー発光からの delay）のグラフとして Fig.4 に示す。グラフ中のデータは各時刻のスペクトル強度の最大値で正規化している。

次に、delay と width については、計測した各時間帯のスペクトルから様々な delay と width を持つスペクトルを作り、その中からプラズマ発生直後のイオンによる発光が消え、波長 656nm の H のピークが相対的にはっきりと観測できる時間帯を探した結果、delay=300ns, width=2000ns が最適であることが分かった。

3. 解析手法

本研究では当量比の解析に 2 種類の手法を用いた。まずひとつは、スペクトル上の特徴的な原子の発光によるピーク面積の比を用いて当量比を算出する方法（以下、ピーク面積比法と呼ぶ）であり、もうひとつは、各当量比における参照スペクトルをデータベースとして作成しておく、単発ごとのスペクトルと参照スペクトルとの相關を利用する方法（以下、相関係数法と呼ぶ）である。詳細は各節で述べる。

また、キャリブレーションガスの実験では、解析手法の妥当性を判断するため、データベースと解析対象に同じスペクトルを用いた。すなわち、解析対象として各当量比のレーザー照射 1 発分を順番に取り出して解析を行った。1 発ずつ当量比を算出するのは、将来的に燃焼器内を対象として、我々が用いているレーザーの発光間隔である 7.5Hz 程度を時間分解能とする非定常的な当量比測定を目標としているためである。

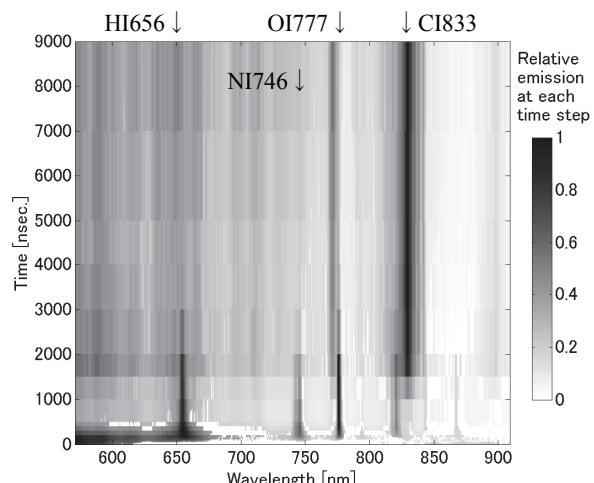


Fig.4 Temporal Evolution of the Relative Spectra

ここでは、2つの解析手法に共通する前処理について述べる。まず、計測したスペクトルからバックグラウンドのスペクトルを差し引いた。次に、波長の補正を行った。使用した分光計では、回折格子の角度の再現性に起因して最大約2nm 波長がずれるが、測定時には波長の補正を行わず、解析の際に波長の補正を行った。

その補正是、各当量比で取得した約180発分の平均スペクトル中の最大ピーク(OI777)の波長方向の位置を求めておき、各当量比スペクトルの最大ピーク位置を、当量比0のスペクトルの最大ピーク位置に合わせるように補正するという手法を用いた。

そして、本実験の1発ずつのデータはノイズ除去を目的として、スペクトルに波長方向に隣接する3点の単純平均を繰り返し行う移動平均をかける検討をした。その結果、Fig.5に示すように相関係数法では移動平均をかけない方が算出当量比の正確度(accuracy)・精度(precision)共に良いため0回、ピーク面積比法では精度は繰り返し回数10~25回でほぼ一定、正確度は5回程度が最適となり、繰り返し回数は少ない方が良いとの考えから10回とした。ここで正確度は、各当量比のデータの算出結果平均値が設定当量比からどれだけずれているかを表す標準偏差の値と定義し、精度は各当量比の約180発のデータの算出結果のばらつきを表す標準偏差の全当量比条件についての平均値と定義した。

3.1 ピーク面積比法

当量比0から0.1刻みに0.5までの、それぞれの当量比のデータ約180発の平均スペクトルをFig.6に示す。Fig.6を見ると、当量比の増加に伴い大きくなるピーク(HI656)や、その逆のピーク(OI777)があることが分かる。本手法は、このことを用いて発光量の絶対値に左右されないピーク面積比から当量比を求めるという、従来から行われている手法である¹⁾²⁾。また、今回用いた混合ガスはCが過剰なため、後述の燃焼ガスの場合と比べてCI833の高いピークが見える。

3.1.1 キャリブレーションカーブの作成

この方法では、1発ごとにピーク同士の面積比を計算し、その平均値の近似曲線をキャリブレーションカーブとする。まず、面積の計算方法であるが、独立した4

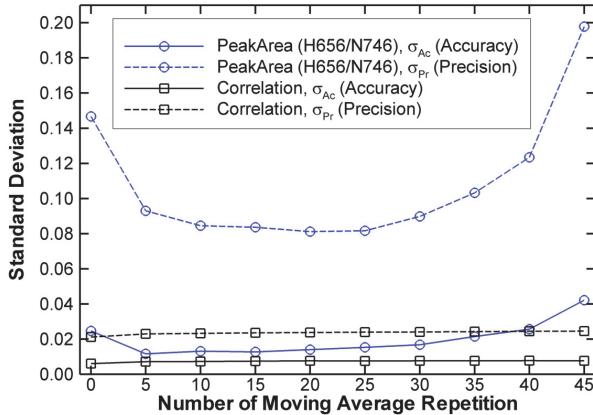


Fig.5 Effect of Moving Average Repetition

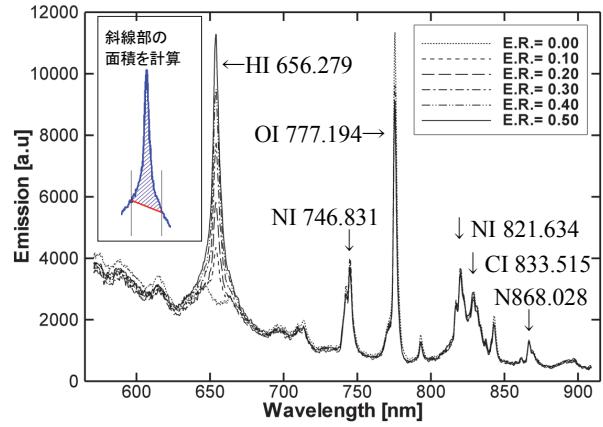


Fig.6 Database Spectra from Calibration Gas

つのピークについて、平均スペクトルを圧力広がりに対応したローレンツ関数に近似した際に、発光強度がピーク値の10分の1となる幅を波長域とし、各波長範囲の近似前のスペクトルと、その波長範囲の両端点を結ぶ直線が囲む面積を数値積分により求めた。これにより波長域は、HI656が643.2~668.8nm、NI746が735.9~756.1nm、OI777が773.0~781.0nm、NI868が861.3~874.7nmとなった。次に、これらを用いた3種類の面積比を当量毎に計算した。その結果をFig.7に示す。

Fig.7を見ると、燃料由来と空気由来元素の組み合わせであるHI656/NI746、HI656/OI777が当量比によって線型に変化している。そこでこれらの近似直線をキャリブレーションカーブとした。また、プラズマ状態を見るため同混合比の元素の発光強度比NI746/OI777を用いた。これは他の研究で同元素や同混合比の元素のピーク比を用いて測定精度を向上させた例があるためである⁵⁾⁶⁾。本研究では、解離の度合いおよび電子温度が一定であり、測定体積中の窒素原子と酸素原子の数密度比が一定であれば、それらの発光強度比が一定になるという仮定にもとづき、NI746/OI777の比を用いてプラズマ状態が一定の範囲内でのみ当量比の計算をする条件付き解析を行った。

3.1.2 ピーク面積比法における当量比の算出方法

まず、測定対象の1発ずつのスペクトルにおける

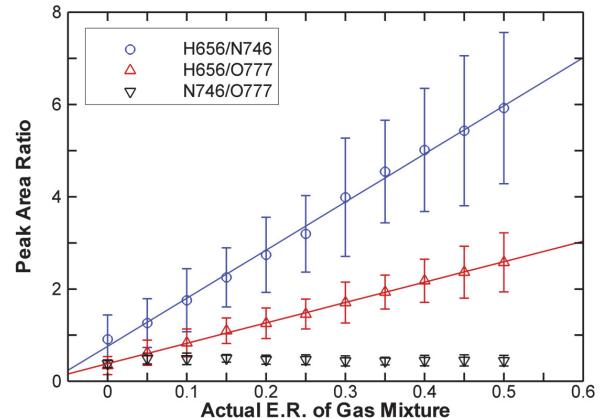


Fig.7 Calibration Curves for Peak Area Ratio Method

HI656/OI777, HI656/NI746 の面積比を計算し、キャリブレーションカーブを用いて当量比を算出した。次に、NI746/OI777 の値が当量比によらず平均値約 0.3 でほぼ一定であることを用いて、そこから一定以上離れている測定データ (NI746/OI777<0.1 または NI746/OI777>0.5 のデータ) を、プラズマの状態が特異であるとして除外した。その結果、ある当量比のデータ約 180 発分の内、除外したデータの平均個数は、約 5 個であった。

3.2 相関係数法

この手法では、測定対象気体の発光スペクトルと、事前に作成しておく当量比毎の参照スペクトルとを照合し、相関の高いスペクトルを探すことによって当量比の解析を行った。この手法を検討した理由は、完全なノイズ同士には相関がないことから、ノイズを多く含むスペクトルであっても、有意なスペクトルの微小な変化を敏感にとらえられると考えたためである。

3.2.1 データベースの作成

Fig.6 の平均スペクトルをデータベースとした。なお、スペクトル上で明確なピーク以外の部分は、分子やイオン、他の原子から出てきた光を表している。

3.2.2 相関係数法における当量比の算出方法

当量比の算出法として、まず、1 発のスペクトルと、データベースにあるすべての当量比の平均スペクトルとのペアの相関係数を、式(4)により計算する。

$$CC(I_a, I_b) = \frac{\sum_{i=1}^n (I_{ai} - \bar{I}_a)(I_{bi} - \bar{I}_b)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (I_{ai} - \bar{I}_a)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (I_{bi} - \bar{I}_b)^2}} \quad (4)$$

$$I_a = (I_{a1}, \dots, I_{a1024}), \quad I_b = (I_{b1}, \dots, I_{b1024}) \quad (5)$$

2つのスペクトル a と b (片方はデータベース、もう片方はある 1 発) の相関係数 (CC) は、式(5)のような 2 組のデータ列に対してそれらの類似性を示す値で、-1 から 1 の間の実数値をとり、1 に近いほど正の類似性が高く、-1 に近いほど負の類似性が高い。また、 i は波長方向の値の番号、 I_{ai}, I_{bi} は 2 つの比較対象それぞれのスペクトルの各波長における発光強度、上線「 $\bar{\cdot}$ 」は全要素番号における値の相加平均を表している。

全てのデータベーススペクトルとの相関係数を計算し、相関係数が最大となる当量比とその両隣の 3 点に 2 次の多項式近似を行い、最大値を取る当量比を求めた。また、除外するデータ数がピーク面積比法と同程度になるように相関係数の最大値が 0.80 未満の結果を除外した。相関係数は 9 割以上のデータで 0.9 以上となった。

4. 結果

4.1 キャリブレーション実験の結果

キャリブレーションガスの測定 1 発ずつに対する相関係数法とピーク面積比法 (HI656/OI777, HI656/NI746) による 3 種類の当量比算出結果を Fig.8 に示す。結果の

正確度 σ_{Ac} はどの手法もほぼ同様 (0.008~0.010) であるが、精度 σ_{Pr} は、相関係数法の方がピーク面積比法よりも標準偏差で 0.05 程度良い値を示している。

4.2 燃焼ガス計測実験の結果

Fig.9 に示す燃焼ガスのスペクトルでは、キャリブレーションガスと同様に、当量比により HI656 や OI777 のピークが変化している。さらに、構築した各手法による燃焼ガスの当量比解析結果を Fig.10 に示す。横軸はガス分析装置により測定した当量比である。これを見ると、相関係数法および HI656/OI777 を用いたピーク面積比法ではガス分析より高めの算出当量比であるのに対し、HI656/NI746 ではより正確度が高い結果となっている。

5. 考察

Fig.8 の 3 手法によるキャリブレーションガスの結果を比べると、どの場合も単発ではばらつきがあるが、平均値は設定値によく一致していると言える。

また、Fig.10 の燃焼ガスの解析結果の平均値を見ると、相関係数法および HI656/OI777 のピーク面積比法で当量比がガス分析結果よりも高く、HI656/NI746 の結果では、低当量比では良い一致を示すものの、当量比の増加に伴って低い方にずれが生じている。結果の正確度について Fig.10 の 3 種類を比較すると、HI656/NI746 のピーク面積比法が最も優れていることが分かる。

ここで、HI656 の最大値で正規化した当量比 0.3 のキ

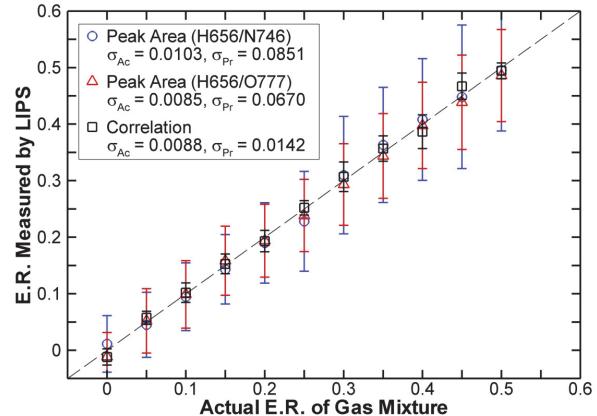


Fig.8 E.R. from LIPS (Calibration Gas)

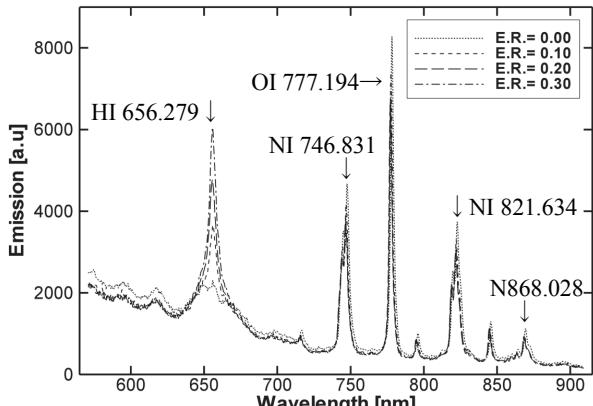


Fig.9 Plasma Spectra of Combustion Gas

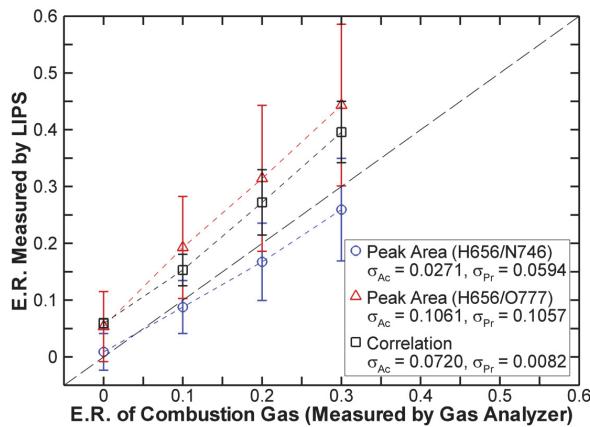


Fig.10 E.R. Estimation Results (Combustion Gas)

キャリブレーションガスと燃焼ガスの平均スペクトルを、Fig.11に示す。(キャリブレーションガスのCI833のピークが高いのは、混合ガスに含まれるCの割合が実際の当量比よりも過剰なためである。) OI777は燃焼ガスのピーク値の方が低くHI656/OI777の面積比が大きくなるため、当量比が高く算出されている。また、相関係数法においてもこれらの高いピークの影響が支配的なため、同様に当量比が高く算出されたと考えられる。これに対しNI746では、燃焼ガスのピーク値の方が高く、HI656/NI746の面積比が小さくなり、ガス分析より低い当量比が算出されている。この原因として、燃焼ガスとキャリブレーションガスの組成の違いにより、消光(quenching)の影響が異なることが疑われる。例えば、O₂やH₂Oは燃焼ガスにのみ含まれており、CO₂は燃焼ガスと比較してキャリブレーションガスに多量に含まれている。これらの分子による消光によりピークの発光が弱まると考えられる。O₂による消光とすると、励起されたOがO₂による消光の影響を受けること⁷⁾が報告されており、OI777の発光も弱まることが予想され、これは今回の測定結果と合致する。CO₂による消光とすると、NI746が影響を受けていると考えられるが、CO₂の添加によりNI746の発光が強くなる⁸⁾という報告もあり、今回の測定結果と合致しない。燃焼ガスとキャリブレーションガスのスペクトルの違いが消光のためであるとする、今回の測定結果においてはO₂による消光が疑われる。

今回の結果からは、O₂による消光の影響を受ける度合いがO、H、Nの順に大きいことが推察されるが、その確証を得るには、組成の違いによる消光の影響の違いや、圧力や温度など、燃焼ガスとキャリブレーションガスの差異を考慮したシミュレーション、キャリブレーション実験など、より詳細な検討が必要である。

6. 結論

- ・高圧の不燃性混合ガスを用いて、LIPSによる局所当量比解析手法を構築し、その妥当性を確認した。
- ・相関係数法は、結果のばらつきを表す標準偏差の平均値 σ_{Pr} が約0.014となり、ピーク面積法の約0.085

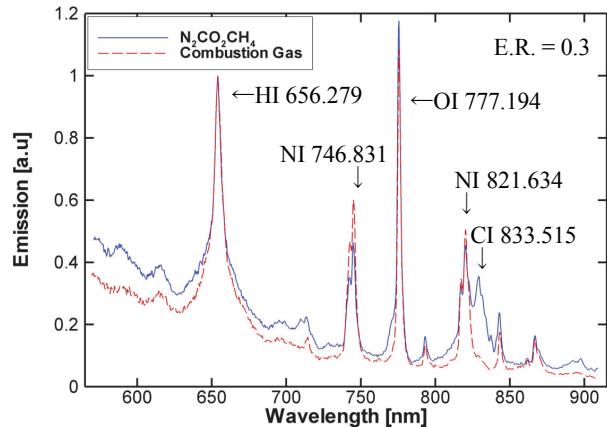


Fig.11 Spectra of Gas Mixture and Combustion Gas

と比べて解析の精度が高い。このことはランダムノイズを多く含んだシングルショットの測定において、相関法が優位性を持つことを示している。

- ・構築したデータベースと3種類の解析手法を高圧燃焼ガスの当量比の測定に適用したところ、全体的にキャリブレーション実験の結果よりも正確度が低くなかった。3種類の解析法の中では、HI656/NI746のピーク面積法が最もガス分析結果に近い当量比を示した。

参考文献

- Zimmer, L., Yoshida, S.: Feasibility of laser-induced plasma spectroscopy for measurements of equivalence ratio in high-pressure conditions, *Exp. Fluids* 52(4), 891-904, (2012)
- Sturm, V., Noll, R.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Gas Mixtures of Air, CO₂, N₂, and C₃H₈ for Simultaneous C, H, O, and N Measurement, *Appl. Opt.* 42, 6221-6225, (2003)
- Ferioli, F., Buckley, S. G., & Puzinauskas, P. V.: Real-time measurement of equivalence ratio using laser-induced breakdown spectroscopy. *Int. J. Engine Res.*, 7(6), 447-457, (2006)
- NIST ASD Team: NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.0), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology.
- Zimmer, L., Tachibana, S.: Laser induced plasma spectroscopy for local equivalence ratio measurements in an oscillating combustion environment, *Proc. Combust. Inst.* 31(1), 737-745, (2007)
- Zimmer, L., Okai, K., Kurosawa, Y.: Combined Laser Induced Ignition and Plasma Spectroscopy: Fundamentals and Application to a Hydrogen-Air Combustor, *Spectrochim. Acta Part B* 62(12), 1484-1495, (2007)
- U. Meier, K. Kohse-Höinghaus, Th. Just :H and O atom detection for combustion applications: study of quenching and laser photolysis effects, *Chem. Phys. Letters*, 126(6), 567-573, (1986)
- Ferioli, F., & Buckley, S.: Measurements of hydrocarbons using laser-induced breakdown spectroscopy. *Combust Flame*, 144(3), 435-447, (2006)