Environnement Canada

Service de la protection de l'environment

Environment Canada

Environmental Protection Service

Les limites de la détection de films d'hydrocarbures par fluorodétecteur au laser

Developpement technologique
Rapport SPE 4-EC-80-3

Direction générale du contrôle des incendies environnementales
Octobre, 1980
October, 1980

SÉRIE DE RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports sur le développement technologique décrivent l'outillage et les procédés techniques, ainsi que les résultats des études portant sur les laboratoires, les installations d'essai, les démonstrations, ou l'évaluation des équipements. Ces rapports constituent une source centrale de renseignements sur les activités et la mise en valeur du Service de la protection de l'environnement.

Les autres catégories de la série de rapports du S.P.E. comprennent les groupes suivants: règlements, codes et accords; politique et planification; analyse économique et technique; surveillance; guides de formation; rapports et exposés à l'enquête publique; et impacts environnementaux.

Les demandes relatives aux rapports du Service de la protection de l'environnement doivent être adressées au Service de la protection de l'environnement, ministère de l'Environnement, Ottawa, Ontario, Canada K1A 1C8.

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada
Numéro de catalogue: En 46-4/80-3
ISBN: 0-662-51099-2

LES LIMITES DE LA DÉTECTION DE FILMS D'HYDROCARBURES PAR FLUORODÉTECTEUR AU LASER

par

D.M. Rayner
Division des sciences biologiques
Conseil national de recherches du Canada
100 Sussex Drive
Ottawa (Ontario)

pour le

Centre canadien de télédétection
Énergie, Mines et Ressources
Ottawa (Ontario)

et le

Service de la protection de l'environnement
Ministère de l'Environnement
Ottawa (Ontario)

SPE 4-EC-80-3
Octobre 1980

RÉSUMÉ

Des équations concernant les fluorodétecteurs ont été établies dans le cas de pellicules d'hydrocarbures translucides. Les coefficients d'absorption ont été mesurés pour cinq types de pétroles bruts en fonction de la longueur d'onde pour une gamme de 230 à 400 nm. Le rendement de fluorescence a également été mesuré pour diverses épaisseurs de films à trois longueurs d'onde d'excitation. Ces données expérimentales ont permis de vérifier les équations des fluorodétecteurs et ont justifié certaines simplifications. Les limites de détection de films ont été calculées pour un capteur de spécifications courantes et des moyens d'améliorer le rendement des capteurs ont été examinés.

AVANT-PROPOS

La présente étude a été réalisée par le Conseil national de recherches pour le Centre canadien de télédétection, dans le cadre du Programme sur les déversements d'hydrocarbures en milieu marin arctique (AMOP), et elle a été financée par le Centre canadien de télédétection et la Direction générale des interventions d'urgence du Service de la protection de l'environnement.

TABLE DES MATIÈRES

		Page
RÉSUMÉ		i
AVANT-PROPOS		ii
LISTE DES FIGURES		iv
LISTE DES TABLEAUX		v
CONCLUSIONS		vi
1	INTRODUCTION	1
2	THÉORIE	2
3	DONNÉES EXPÉRIMENTALES	5
3.1	Choix des hydrocarbures	5
3.2	Études sur l'absorption	5
3.3	Études sur la fluorescence	6
4	COEFFICIENTS D'ABSORPTION DES PÉTROLES BRUTS	8
5	EFFET DE L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LES SPECTRES DE FLUORESCENCE DES HYDROCARUBRES	10
6	EFFET DE L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LE RENDEMENT APPARENT DE LA FLUORESCENCE	12
7	LIMITES DE DÉTECTION DE FILMS D'HYDROCARBURES PAR FLUORODÉTECTEUR AU LASER	14
BIBLIOGRAPHIE		

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	SPECTRES DE FLUORESCENCE DES PÉTROLES BRUTS λ_{ex} = 337 nm	6
2	COEFFICIENTS D'ABSORPTION DES PÉTROLES BRUTS EN FONCTIONDE LA LONGUEUR D'ONDE	9
3	EFFET DE LA VARIATION DE L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LE SPECTRE DE FLUORESCENCE DU PÉTROLE BRUT (CO7). λ_{ex} = 270 nm	11
4	DÉPENDANCE DU RENDEMENT APPARENT DE FLUORESCENCE DES PÉTROLES BRUTS, η_d, PAR RAPPORT À L'ÉPAISSEUR DU FILM	13
5	DÉPENDANCE DU RAPPORT SIGNAL-BRUIT TEL QUE CALCULÉ POUR LE LE FLUORODÉTECTEUR DU TYPE CCRS MK III DANS LE CAS DES PÉTROLES BRUTS	16

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1	CHOIX DES HYDROCARBURES	5
2	COEFFICIENTS D'ABSORPTION DES PÉTROLES BRUTS	8
3	LIMITES DE DÉTECTION DE FILMS (SIGNAL/BRUIT = 3) CALCULÉES CONFORMÉMENT À L'ÉNONCÉ PRÉCÉDENT	15
4	COMPARAISON DES RAPPORTS SIGNAL/BRUIT AVEC IMPULSION UNIQUE DE FILMS DE 2 μm À L'AIDE DE FLUORODÉTECTEURS AU LASER DU TYPE N_2 ET DU TYPE KrF	18

CONCLUSIONS

Les propriétés des hydrocarbures dont dépendent les limites de la détection de films sont le rendement de fluorescence ($\eta(\lambda)$) et le coefficient d'absorption (α) à la longueur d'onde d'excitation. La réabsorption de la fluorescence émise est négligeable en raison de la nature de la dépendance de α par rapport à la longueur d'onde (c'est-à-dire que α_{ex} est beaucoup plus grand que α sur la bande d'émission). Par conséquent, l'épaisseur des films n'influe que très peu sur les distributions spectrales. Les échantillons de pétroles bruts sont devenus translucides à des épaisseurs plus minces que de 5 à 20 μm à 337 nm selon le type de pétrole. L'épaisseur de films détectable minimale et courante est d'environ 1 μm pour tous les types d'hydrocarbures à 337 nm. Il est possible d'obtenir une amélioration sensible du rendement des fluorodétecteurs en tirant parti de l'augmentation du coefficient d'absorption résultant d'une excitation à des longueurs d'onde plus courtes. Les lasers Excimer offrent non seulement cet avantage, mais assurent également une plus grande puissance, ce qui contribue à améliorer le rendement des fluorodétecteurs.

1 INTRODUCTION

Diverses études sur la fluorodétection ont démontré que cette technique convient à la détection des déversements d'hydrocarbures (Rayner et Szabo, 1978; Rayner, Lee et Szabo, 1978; Fantasia, Hard et Ingaro, 1971; Horvath, Morgan et Stewart, 1971; Eldering et Webb, 1975; O'Neil, Davis, Gross et Kruss, 1975; Measures, Garleck, Houston et Stephenson, 1975). L'ensemble de ces travaux a porté uniquement sur les déversements optiquement denses. Même si la plupart des chercheurs reconnaissent que l'épaisseur de la nappe devient importante lorsque cette dernière n'est pas opaque, très peu de recherches expérimentales ont été faites pour déterminer le point où les films deviennent translucides. Fantasia et al (1971) ont signalé la dépendance de l'intensité de fluorescence d'un type de pétrole brut par rapport à son épaisseur. Horvath et al, (1971) ont donné l'effet calculé de l'épaisseur d'une nappe sur les propriétés de fluorescence de trois hydrocarbures et ont également mentionné que, dans le cas d'une mince pellicule d'hydrocarbure à faible émission sur un plan d'eau caractérisé par une grande fluorescence de fond, la totalité de la fluorescence peut même être atténuée. Eldering et Webb (1975) ont fait varier l'épaisseur de leurs échantillons, mais le film le plus mince était d'une épaisseur indéterminée. Dans un rapport d'étude théorique, Kung et Itzkan (1976) ont proposé une méthode permettant de déduire le rendement de fluorescence d'un hydrocarbure à partir de la fluorescence d'un film en utilisant l'effet de retour Raman sur l'eau de mer comme référence.

Compte tenu de la géométrie de visée en surface frontale d'un fluorodétecteur, on pourrait s'attendre à ce que la distribution spectrale de la fluorescence dépende de l'épaisseur du film s'il y a suffisamment d'absorption aux longueurs d'onde d'émission. Des études sur la fluorescence de plusieurs films d'hydrocarbures d'épaisseur connue ont été entreprises à cet effet. L'intensité du retour de fluorescence est partiellement déterminée par la quantité de lumière absorbée par le film. Les coefficients d'absorption de plusieurs hydrocarbures à des longueurs d'onde susceptibles d'être utilisées en fluorodétection par laser ont par conséquent été mesurés par spectroscopie d'absorption de films minces. Ces coefficients peuvent être utilisés dans une équation de fluorodétecteur modifiée pour évaluer des épaisseurs d'hydrocarbures plus minces au-dessous desquelles le signal de retour est perdu sous forme de bruit. La validité de l'équation modifiée peut également être vérifiée en partant des résultats obtenus par des études de fluorescence de films pour évaluer les coefficients d'absorption.

2 THÉORIE

Il convient d'établir en premier lieu les relations du fluorodétecteur pour une cible optiquement dense, puis de considérer les effets de l'épaisseur du film.

Dans le cas d'un fluorodétecteur à impulsion et d'une cible opaque, le nombre de photons détectés par impulsion (S_∞) est donné par:

$$S_\infty = PT_L \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta(\lambda) \cdot C(\lambda)\ d\lambda \frac{A_R}{4\pi h^2} \cdot T_S \cdot T_F \cdot T_R \tag{1}$$

où:

P	-	est le nombre de photons par impulsion laser;
$\eta(\lambda)$	-	est le rendement quantique de fluorescence de la cible par longueur d'onde à la longueur d'onde d'excitation appropriée;
$C(\lambda)$	-	est le rendement quantique de la cathode de détection par longueur d'onde;
A_R	-	est la zone de réception;
h	-	est la hauteur du capteur au-dessus de la cible;
T_L	-	est l'affaiblissement de l'impulsion laser par le matériel optique de guidage du faisceau; l'atmosphère et l'interface air-cible;
T_S	-	est l'affaiblissement de la fluorescence de retour causé par les pertes par réflexion à l'interface cible-air;
T_F	-	est l'affaiblissement du signal de retour; et
T_R	-	est l'affaiblissement du signal de retour par le matériel optique de réception.

Le champ visuel du récepteur est supposé recouvrir la totalité de la zone excitée de la cible. Les facteurs T_S, T_F et T_R sont supposés être indépendants de la longueur d'onde. Les limites de la bande passante du fluorodétecteur sont représentées par λ_1 et λ_2.

Le nombre de photons de fond détectés par implusion (B) est donné par:

$$B = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_q(\lambda) C(\lambda)\ d\lambda\ A_T \frac{A_R}{h^2} \cdot T_F\ T_R\ \tau \tag{2}$$

où:

$I_q(\lambda)$ - est l'éclairement énergétique spectral quantique de la cible en l'absence d'éclairement laser;

A_T - est la zone couverte par le récepteur; et

τ - est la largeur de porte du système de détection.

Les éclairements énergétiques spectraux sont souvent donnés en unités de puissance ($I_e(\lambda)$). L'éclairement énergétique spectral quantique peut être calculé d'après la relation:

$$I_q(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} I_e(\lambda) \tag{3}$$

où "h" est la constante de Planck et "c" la vitesse de la lumière.

D'après les distributions de Poisson, le bruit (N) est donné par;

$$N = \sqrt{S+B} \tag{4}$$

et le rapport signal/bruit par:

$$S/N = S/\sqrt{S+B} \tag{5}$$

Il est possible maintenant de considérer l'effet de réduction de l'épaisseur de la nappe. Le nombre de photons détectés par impulsion (dS) à partir d'une couche d'épaisseur (dx) à une profondeur (x) à partir de la surface est donné par l'équation suivante;

$$dS = PT_L \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta^1(\lambda) C(\lambda)\, e^{-\alpha_{ex} x}\, \alpha_{ex} e^{-\alpha_{em}(\lambda) x}\, dx\, d\lambda\, \frac{A_R}{4\pi h^2}\, T_S T_F T_R \tag{6}$$

où α_{ex} et $\alpha_{em}(\lambda)$ sont respectivement les coefficients d'absorption de l'hydrocarbure aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission et η^1 est le rendement de fluorescence moléculaire de l'hydrocarbure. Après intégration pour une nappe d'épaisseur (d), on obtient donc:

$$S = PT_L \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta^1(\lambda) \frac{\alpha_{ex}}{\alpha_{ex} + \alpha_{em}(\lambda)} \cdot C(\lambda)(1-e^{-(\alpha_{ex} + \alpha_{em}(\lambda))d})\, d\lambda \cdot \frac{A_R}{4\pi h^2} T_S T_F T_R \tag{7}$$

Le cas optiquement dense peut être examiné en laissant (d) tendre vers l'infini:

$$S_\infty = PT_L \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta^1(\lambda) \frac{\alpha_{ex}}{\alpha_{ex} + \alpha_{em}(\lambda)} C(\lambda)d\lambda \frac{A_R}{4\pi h^2} T_S T_F T_R \tag{8}$$

Le rendement de fluorescence mesuré expérimentalement, $\eta(\lambda)$ dans l'équation 1, contient déjà un facteur pour la réabsorption de la lumière émise, soit:

$$\eta = \eta^1(\lambda) \frac{\alpha_{ex}}{\alpha_{ex} + \alpha_{em}(\lambda)} \tag{9}$$

Donc, dans le cas général;

$$S = PT_L \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta(\lambda)C(\lambda)\,(1-e^{-(\alpha_{ex} + \alpha_{em}(\lambda))\,d})d\lambda \cdot \frac{A_R}{4\pi h^2} T_S T_F T_R \tag{10}$$

Afin de pouvoir évaluer l'effet de l'épaisseur de la nappe sur le rendement du fluorodétecteur à laser, il faut connaître le coefficient d'absorption de l'hydrocarbure à la longueur d'onde d'excitation et sur la bande d'émission. Les hypothèses concernant les grandeurs relatives de $\alpha_{em}(\lambda)$ qui pourraient permettre la simplification de l'équation 10 seront traitées ultérieurement. Le calcul du signal d'après l'équation 10 et avec l'utilisation des coefficients d'absorption expérimentaux pour une gamme d'épaisseurs permettra d'étudier la dépendance du rapport signal-bruit par rapport à l'épaisseur.

3 DONNÉES EXPÉRIMENTALES

3.1 Choix des hydrocarbures

Un certain nombre de pétroles bruts a été choisi parmi une vaste sélection utilisée au cours d'études précédentes sur la faisabilité de la fluorodétection par laser (Rayner et Szabo, 1976). Ils couvrent la totalité des pétroles bruts quant aux propriétés de fluorescence. Leurs spectres sont donnés à la figure 1 et leurs propriétés fluorescentes sont résumées au tableau 1.

TABLEAU 1 CHOIX DES HYDROCARBURES

Type d'hydrocarbure		(λ_{ex} = 337 nm)	
		λmax/nm	λmax/10^{-4}nm^{-1}
CO3	Brut Texaco Arabian	510	1.2
CO4	Brut Texaco Nigerian	480	3.5
CO5	Brut Texaco Venezuelan 'Lago Medio'	500	0.7
CO7	Brut léger Gulf Oil B.C.	480	4.2
CO19	Brut Shell Oil Peace River	500	2.3

3.2 Études sur l'absorption

Les coefficients d'absorption ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Carey 118. Les cellules ont été assemblées en réunissant deux pastilles de quartz séparées par une cale d'espacement appropriée. La longueur de trajet minimale réalisable était d'environ 1 µm dans le cas de pastilles sur lesquelles des cales d'espacement d'oxyde de silicium avaient été déposées à l'aide de techniques optiques de revêtement.

L'espacement uniforme des pastilles a été contrôlé en vérifiant le diagramme d'interférence réfléchie sous une lampe au sodium D. La longueur de trajet a été déterminée à partir de la périphérie d'interférence émise mesurée dans la Carey 118 avec la cellule vide.

Dans la mesure du possible, les cellules ont été remplies par capillarité. Pour les bruts plus lourds, il a fallu démonter et réassembler la cellule après extraction de l'excédent d'hydrocarbure. Dans ce cas, la longueur de trajet n'était pas supérieure à environ 1 µm.

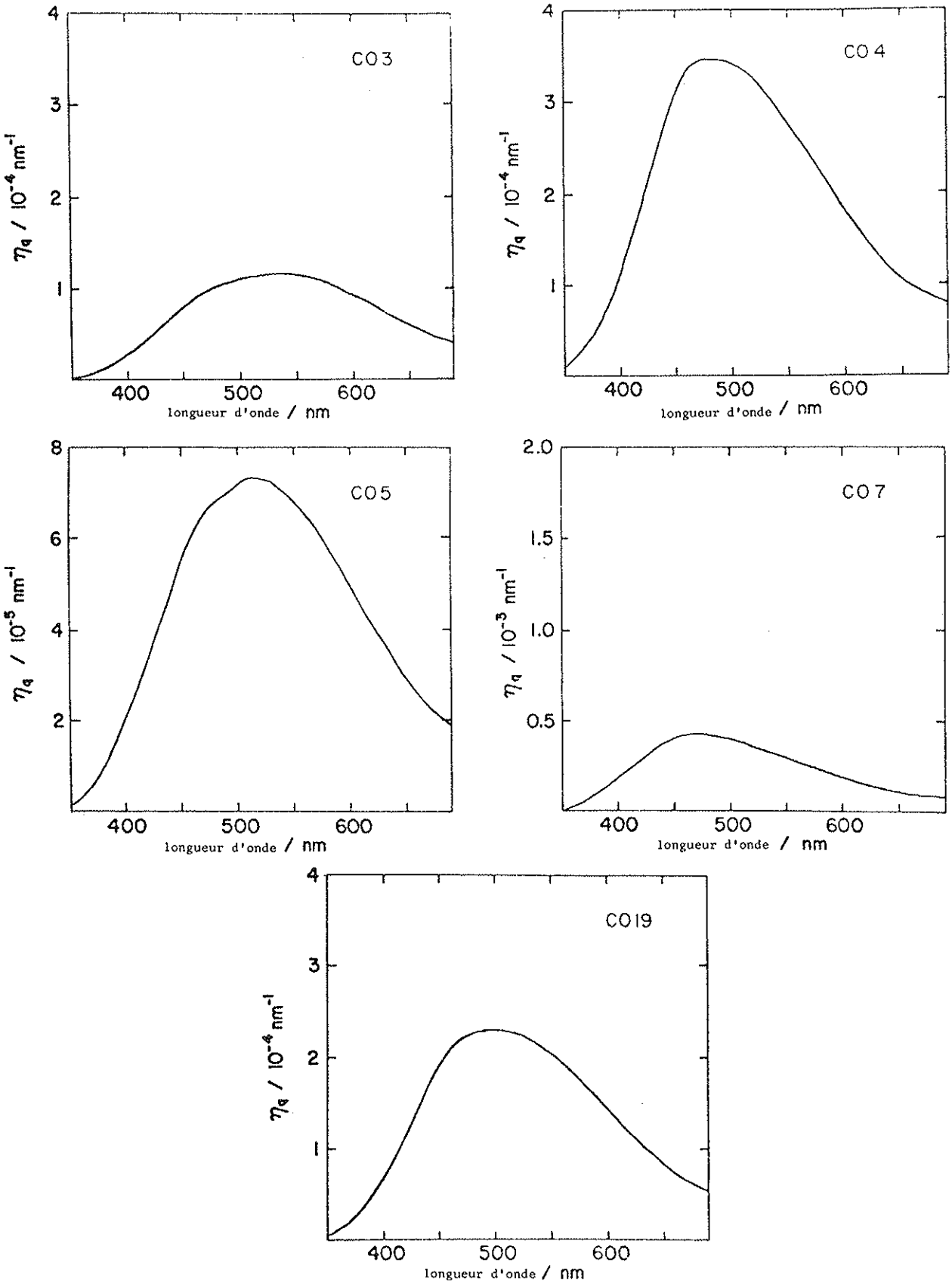

FIGURE 1 SPECTRES DE FLUORESCENCE DES PÉTROLES BRUTS. λ_{ex} = 337 nm

3.3 Études sur la fluorescence

Les mesures de fluorescence ont été effectuées à l'aide d'un spectrofluorimètre Perkin-Elmer MPF-44A. Un module spécialement construit a été utilisé à la place du module standard de logement de cellules d'échantillons afin de permettre le contrôle en surface des échantillons liquides. Les spectres ont été corrigés en fonction de la dépendance de longueur d'onde du système de détection à l'aide d'un appareil correcteur spectre du type microprocesseur, qui a été étalonné avec une lampe au tungstène normalisée. Les spectres de fluorescence sont présentés en rendement quantique par unité de longueur d'onde. Les films d'hydrocarbures ont été préparés en versant un volume connu à l'aide d'une seringue Hamilton sur un plan d'eau de superficie connue. L'inspection visuelle a établi que la plupart des hydrocarbures se répandent uniformément, à l'exception des films plus épais qui étaient généralement opaques, à des longueurs d'onde de 337 nm et moins. Les cellules d'échantillonnage en verre devaient être d'une propreté parfaite afin d'assurer un étalement uniforme. Les films obtenus dans des cellules de plastique jetables ne présentaient pas une qualité satisfaisante.

4 COEFFICIENTS D'ABSORPTION DES PÉTROLES BRUTS

La figure 2 et le tableau 2 donnent les coefficients d'absorption de cinq pétroles bruts en fonction de la longueur d'onde. Toutes les données indiquent que l'absorption augmente de façon inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Comme il fallait s'y attendre d'après leur aspect, les hydrocarbures légers ont des coefficients d'absorption plus faibles que les hydrocarbures lourds. L'inflexion qui se situe aux alentours de 260 nm semble générale pour tous les hydrocarbures et peut être attribuée à une composante importante commune présente dans les hydrocarbures.

TABLEAU 2 COEFFICIENTS D'ABSORPTION DES PÉTROLES BRUTS

λ/nm	CO3	CO4	CO5	CO7	CO19
400	0.18	0.06	0.15	0.02	0.10
390	0.22	0.07	0.17	0.02	0.11
380	0.25	0.08	0.20	0.03	0.14
370	0.30	0.09	0.24	0.03	0.16
360	0.38	0.12	0.30	0.04	0.20
350	0.47	0.15	0.37	0.06	0.25
340	0.58	0.19	0.45	0.09	0.32
330	0.73	0.26	0.57	0.12	0.41
320	0.85	0.33	0.67	0.16	0.49
310	1.07	0.48	0.80	0.23	0.66
300	1.32	0.74	1.06	0.33	0.89
290	1.61	0.98	1.29	0.43	1.10
280	1.91	1.19	1.53	0.54	1.36
270	2.32	1.41	1.86	0.67	1.62
260	2.54	1.60	2.08	0.77	1.82
250	2.68	1.51	2.14	0.76	1.83
240	3.55	2.49	2.86	1.04	2.45
230	4.21	4.21	3.91	1.78	3.92

Les coefficients d'absorption sont utilisés dans les sections suivantes pour évaluer le rendement du fluorodétecteur par laser.

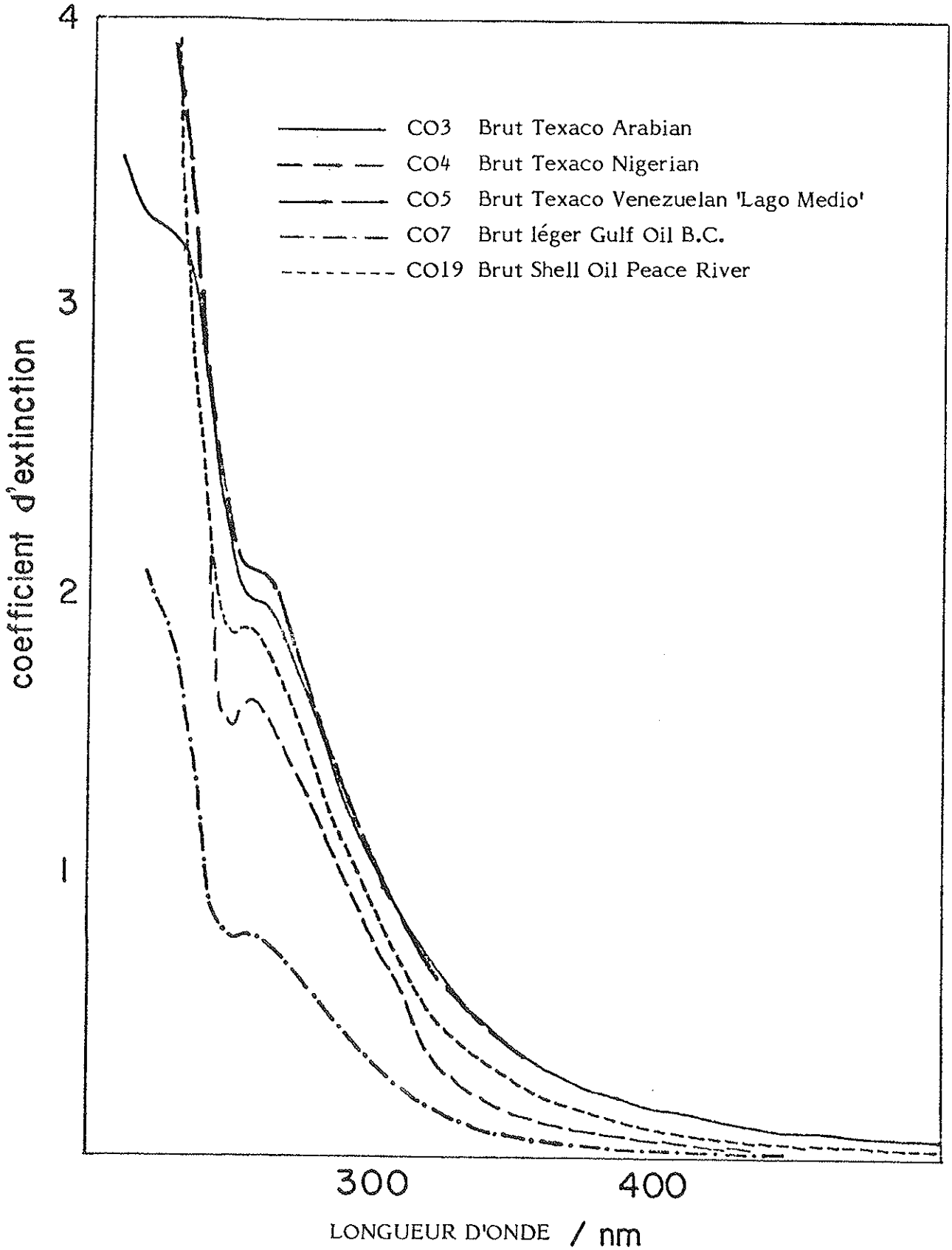

FIGURE 2 COEFFICIENTS D'ABSORPTION DES PÉTROLES BRUTS EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

5 EFFET DE L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LES SPECTRES DE FLUORESCENCE DES HYDROCARBURES

La courbe spectrale du retour de fluorescence au fluorodétecteur dépend théoriquement de l'épaisseur du film, par suite de la réabsorption de la fluorescence émise. L'équation 10 peut être différenciée comme suit:

$$\frac{dS}{d\lambda} = PT_L \; \eta(\lambda)C(\lambda)\,(1-e^{-(\alpha_{ex} + \alpha_{em}(\lambda))d})\,\frac{A_R}{4\pi h^2}\; T_S T_F T_R \qquad (11)$$

L'effet de l'épaisseur du film sur la courbe spectrale est déterminé par les grandeurs relatives de α_{ex} et la gamme de $\alpha_{em}(\lambda)$ et par la variation de α_{em} sur le spectre d'émission. Cela veut dire que pour annuler tout effet sur le spectre, α_{ex} doit être beaucoup plus élevé que toute valeur de $\alpha_{em}(\lambda)$ sur la gamme du spectre d'émission ou α_{em} doit être constant sur toute la gamme.

La première condition s'applique pour des excitations à 240 et 270 nm. Comme le montre la figure 3 pour l'hydrocarbure (CO7), le changement de la courbe spectrale est négligeable entre les extrêmes de l'épaisseur des films pour les cinq types d'hydrocarbures de la présente étude. Le maximum d'émission et la courbe spectrale sont indépendants de la longueur d'onde d'excitation dans la bande UV pour ces pétroles bruts. La brusque augmentation de α en fonction de la longueur d'onde (voir figure 2) a pour effet que α_{ex} est beaucoup plus élevé que $\alpha_{em}(\lambda)$ sur la bande d'émission. Même pour des excitations à 337 nm, cette condition est valable sur presque toute la bande d'émission et la distorsion à des épaisseurs de films minces n'est évidente, à supposer qu'elle le soit, qu'à l'extrémité supérieure de la gamme d'ondes. Étant donné que l'absorption à 337 nm est la plus faible pour la gamme d'excitation considérée, ces spectres sont les plus parasités et la distorsion est souvent égale ou inférieure au bruit. La distorsion n'a jamais été assez importante pour décaler la longueur d'onde d'émission maximale (λ max).

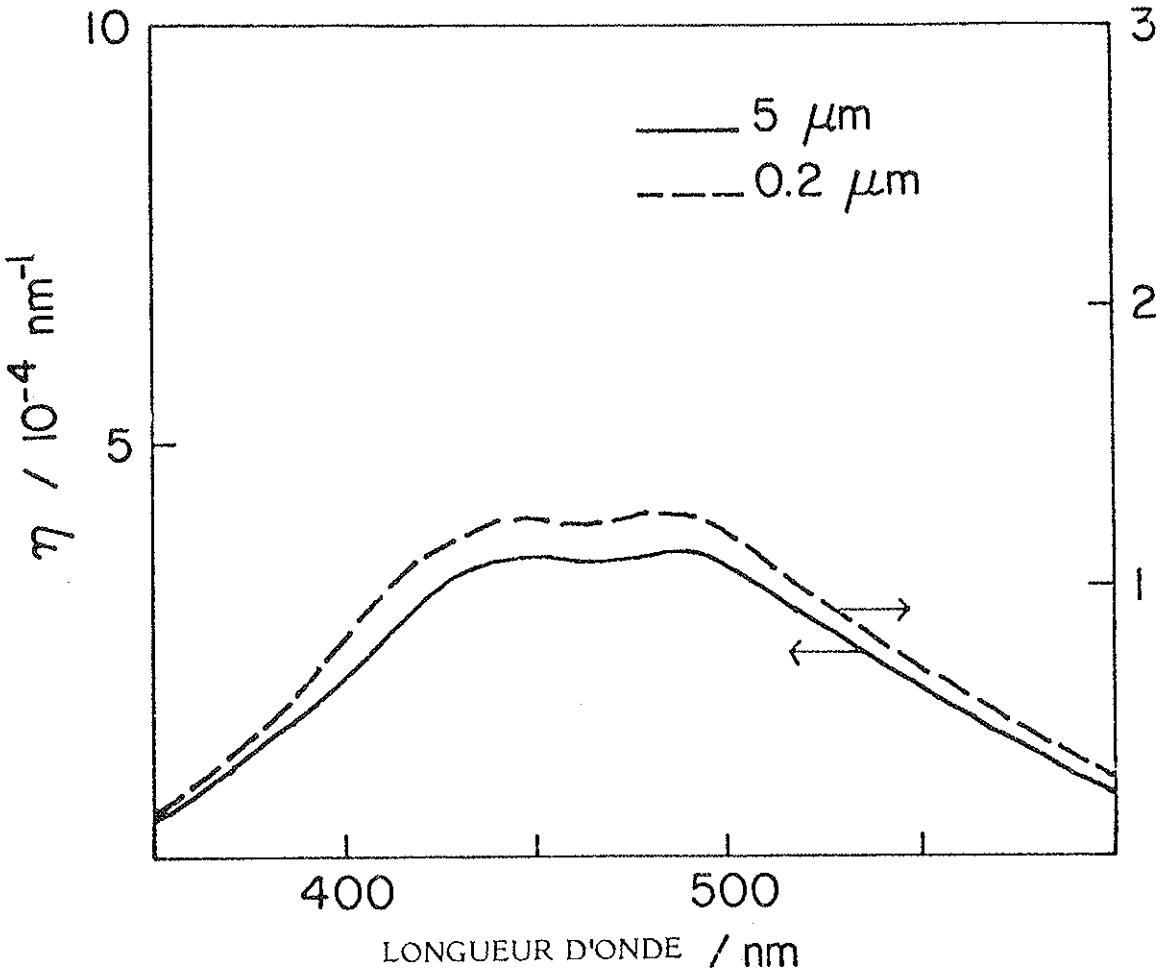

FIGURE 3 EFFET DE LA VARIATION DE L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LE SPECTRE DE FLUORESCENCE DU PÉTROLE BRUT (C07).
λ_{ex} = 270 nm

6 EFFET DE L'ÉPAISSEUR DU FILM SUR LE RENDEMENT APPARENT DE FLUORESCENCE

Le rendement apparent de fluorescence (η_d) a été mesuré à diverses épaisseurs de films (d) pour les cinq types d'hydrocarbures à leur maximum d'émission. D'après l'équation 11, le rendement apparent est:

$$\eta_d(\lambda) = \eta(\lambda)\ (1-e^{-(\alpha_{ex} + \alpha_{em}(\lambda))\, d}) \tag{12}$$

L'examen de la figure 2 montre que $\alpha_{ex} \gg \alpha_{em}(\lambda_{max})$ pour tous les hydrocarbures. On peut donc simplifier l'équation 12 comme suit:

$$\eta_d(\lambda_{max}) = \eta(\lambda_{max})\,(1-e^{-\alpha_{ex} d}) \tag{13}$$

Les valeurs mesurées de $\eta_d(\lambda_{max})$ sont présentées en fonction de l'épaisseur du film à la figure 4. Cette dernière montre également les courbes théoriques de η_d par rapport à l'épaisseur calculées à l'aide de l'équation 13 et les valeurs mesurées de α_{ex} et $\eta(\lambda_{max})$. Compte tenu de l'erreur expérimentale, il y a concordance entre les courbes expérimentales et théoriques. La plus grande erreur se situe dans la mesure de l'épaisseur du film, surtout pour les films très minces d'hydrocarbures légers où l'évaporation a un effet maximal.

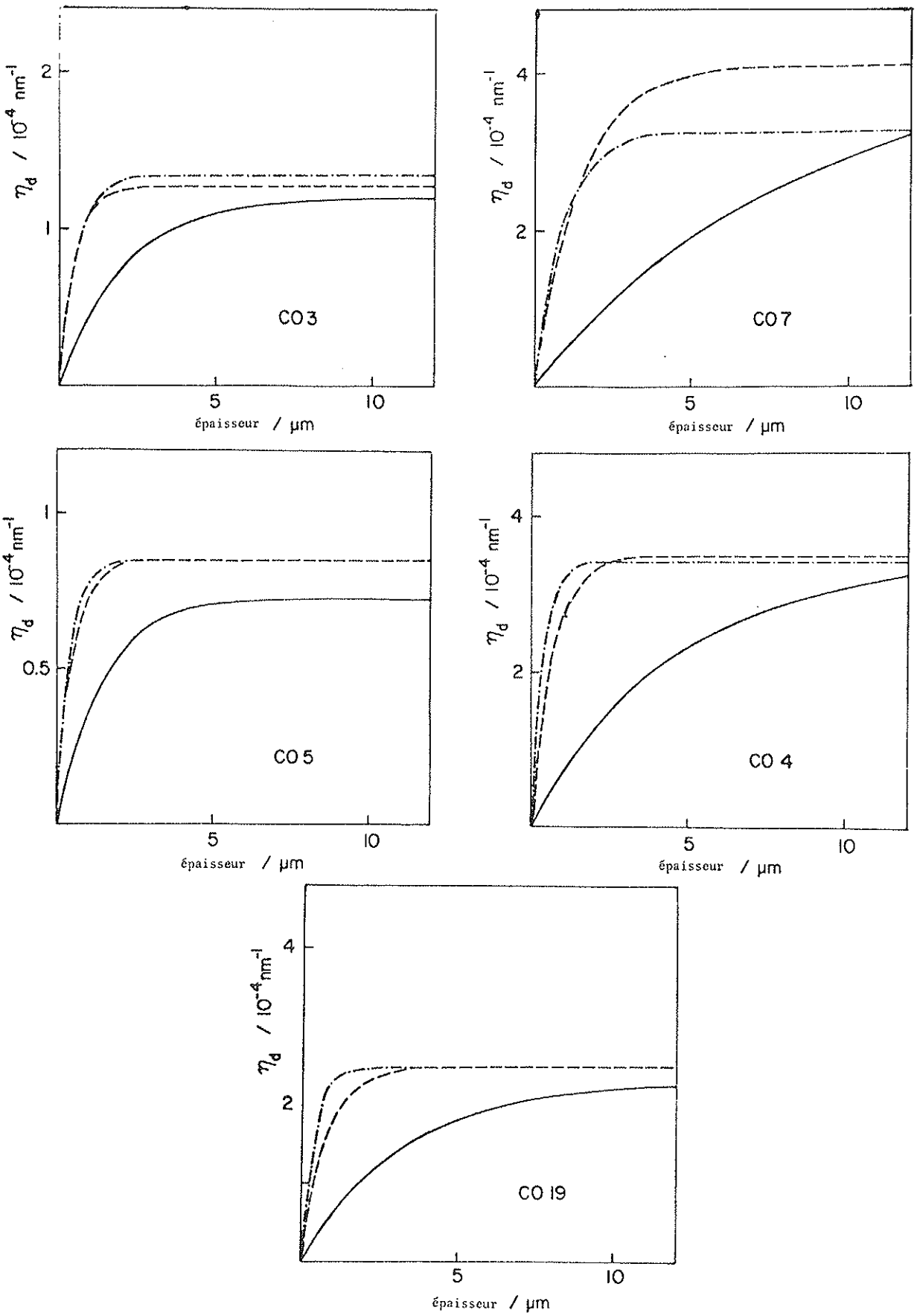

FIGURE 4 DÉPENDANCE DU RENDEMENT APPARENT DE FLUORESCENCE DES PÉTROLES BRUTS (η_d) PAR RAPPORT À L'ÉPAISSEUR DES FILMS

7 LIMITES DE DÉTECTION DE FILMS D'HYDROCARBURES PAR FLUORODÉTECTEUR AU LASER

Dans les deux sections précédentes, il a été démontré que la réabsorption de la lumière émise est négligeable pour les pétroles bruts dans l'équation du fluorodétecteur au laser. L'équation peut donc être posée comme suit:

$$S = PT_L \int_{\lambda_1}^{\lambda^2} \eta(\lambda)C(\lambda)\,(1-e^{-\alpha_{ex}d})d\lambda \frac{A_R}{4\pi h^2} T_S T_F T_R \qquad (14)$$

Cette équation peut servir à calculer les rapports signal/bruit tels qu'ils ont été présentés dans la section théorique.

Il est possible de prévoir les rapports signal/bruit dans la voie à λ_{max} d'un fluorodétecteur multivoie ayant les spécifications et les paramètres opérationnels suivants:

P	-	nombre de photons/impulsion laser, (c'est-à-dire 2.5 mJ/impulsion a 337nm)	4.2×10^{15} photons
λ_1-λ_2	-	largeur de la voie	20 nm
$C(\lambda)$	-	constante de rendement quantique de la cathode sur λ_1-λ_2	0.15
T_L	-	affaiblissement de l'impulsion laser par le matériel optique de guidage de faisceau, l'atmosphère et l'interface air-cible	0.6
T_S	-	affaiblissement de la fluorescence de retour causé par les pertes de réflexion à l'interface cible-air	0.9
T_F	-	affaiblissement du signal de retour par l'atmosphère	0.9
T_R	-	affaiblissement du signal de retour par le matériel optique de réception	0.12
A_R	-	zone de réception (rayon de captage du récepteur= 10 cm)	$\pi(0.01)^2 m^2$
h	-	hauteur du capteur au-dessus de la cible	300 m
$Iq(\lambda)$	-	éclairement énergétique spectral quantique de la cible en l'absence d'éclairement laser (c'est-à-dire 2×10^{-7} mW cm^{-2} sr^{-1} nm^{-1} tel que mesuré expérimentalement lorsque le soleil est à un angle de 55° au-dessus de l'eau libre).	4.4×10^{15} photons s^{-1} m^{-1} sr^{-1} nm^{-1}

A_T	-	zone couverte par le récepteur	$3.75 \times h^2 \times 10^{-6}\ m^2$
τ	-	largeur de porte du système de détection	50 ns

La figure 5 montre la variation du rapport signal/bruit en fonction de l'épaisseur du film pour les cinq types de pétroles bruts aux trois longueurs d'onde d'excitation calculées selon les paramètres des équations 2, 5 et 14. Ces calculs s'appliquent aux mesures d'impulsion unique. Lorsqu'on fait la moyenne de plusieurs impulsions consécutives, le rapport signal/bruit s'améliore alors de N, où N est le nombre pondéré d'impulsions.

Si nous considérons que la limite de détection minimale se situe à un rapport signal/bruit de 3, nous obtenons les limites de détection de films relevées au tableau 3. Il est intéressant de noter que pour un groupe d'hydrocarbures dont les rendements de fluorescence varient de 0.73×10^{-4} à $4.1 \times 10^{-4}\ nm^{-1}$, l'épaisseur minimale détectable pour une excitation à 337 nm varie seulement entre 0.6 et 1.3. Ceci est causé par les hydrocarbures plus légers qui ont généralement des rendements de fluorescence plus élevés et des coefficients d'absorption plus faibles. En effet, l'hydrocarbure le plus fluorescent (CO7) a une limite de détection minimale plus élevée que celle du CO5.

TABLEAU 3 LIMITES DE DÉTECTION DE FILMS (SIGNAL/BRUIT = 3) CALCULÉES CONFORMÉMENT À L'ÉNONCÉ PRÉCÉDENT

	λ_{ex} = 337 nm			λ_{ex} = 270 nm			λ_{ex} = 240 nm		
	η $/10^{-4}nm^{-1}$	α	d /µm	η $/10^{-4}nm^{-1}$	α	d /µm	η $10^{-4}nm^{-1}$	α	d /µm
CO3	1.2	0.49	0.9	1.3	1.8	0.2	1.3	3.6	0.1
CO4	3.5	0.22	0.6	3.5	1.4	0.1	3.4	2.5	0.05
CO5	0.7	0.69	1.3	0.9	1.8	0.4	0.9	2.4	0.3
CO7	4.8	0.11	0.9	4.1	0.7	0.2	3.3	1.05	0.1
CO19	2.3	0.30	0.7	2.5	1.3	0.2	2.5	2.4	0.1

Les paramètres utilisés pour ces calculs sont basés sur les spécifications du fluorodétecteur au laser CCRS MkIII qui fait actuellement l'objet d'expériences sur le terrain. Les résultats représentent par conséquent les limites de détection prévues en

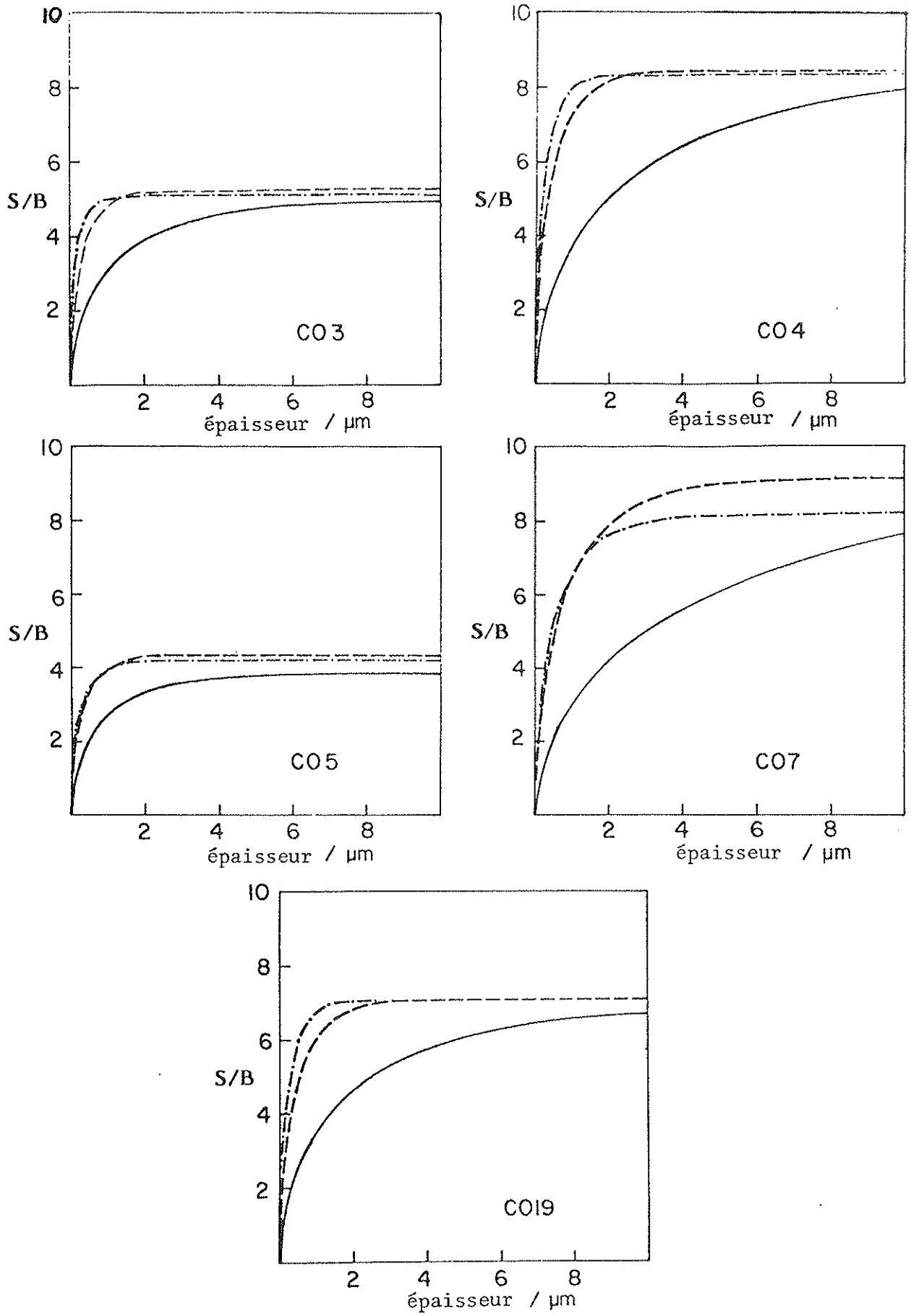

FIGURE 5 DÉPENDANCE DU RAPPORT SIGNAL/BRUIT TEL QUE CALCULÉ POUR LE FLUORODÉTECTEUR DU TYPE CCRS MkIII DANS LE CAS DES PÉTROLES BRUTS

fonction des moyens technologiques actuels. Les calculs du rapport signal/bruit permettent également de souligner les aspects de la conception des fluorodétecteurs pour lesquels des améliorations futures seraient un atout précieux. L'examen de l'équation 13 révèle les avantages évidents de l'augmentation de la puissance laser et l'importance du rendement optique de l'émetteur et du récepteur. Il est également possible d'apporter des améliorations en harmonisant la gamme de longueur d'onde de la sensibilité de la cathode de détection avec l'émission de la cible. Ceci est réalisé actuellement pour les hydrocarbures dont le $\lambda_{max} \simeq 500$ nm.

L'utilisation de tubes d'intensification d'image sensible en UV améliorerait, pour les capteurs du type MkIII, le rendement d'un capteur au-dessus des cibles dont la fluorescence se situe dans la région UV, comme les produits pétroliers légers raffinés et les pulvérisations d'insecticides à base de pétrole. Il serait également possible de concevoir un fluorodétecteur utilisant des tubes photomultiplicateurs prévus spécialement pour ce type de cible.

À la lumière de ces travaux, il existe un moyen moins évident, mais probablement le plus efficace, permettant de réduire la limite de détection de films. Il a été établi que le coefficient d'absorption des pétroles bruts augmente considérablement lorsque la longueur d'onde diminue. Donc, la diminution de la longueur d'onde d'excitation entraîne une amélioration notable du rendement des fluorodétecteurs au laser. Les limites de détection indiquées au tableau 3, pour les excitations à 270 et 240 nm, sont calculées d'après la même puissance laser et les mêmes spécifications de capteur que pour une excitation à 337 nm.

Par exemple, pour pouvoir diminuer la limite de détection d'un film, comme cela s'est produit en passant d'une excitation de 337 à une excitation de 240 nm pour le CO3, il suffirait d'augmenter la puissance laser d'un facteur de 8.

Le développement rapide et récent des lasers Excimer permettra de tirer parti des propriétés d'absorption de ces hydrocarbures. Il sera non seulement possible d'obtenir une excitation dans la bande UV, en se servant par exemple du fluorure de krypton pour obtenir 248 nm, mais la puisssance optique disponible des lasers Excimer dépasse de beaucoup celle des lasers à l'azote couramment utilisés dans les fluorodétecteurs. Il existe sur le marché des lasers qui émettent une puissance continue de 10 W à un taux de

TABLEAU 4 COMPARAISON DES RAPPORTS SIGNAL/BRUIT, AVEC IMPULSION UNIQUE, DES FILMS DE 2 μm À L'AIDE DE FLUORODÉTECTEURS AU LASER DU TYPE N_2 ET DU TYPE KrF

	Impulsion unique	Signal/bruit
	N_2	KrF
CO3	3.9	34
CO4	5.0	54
CO5	3.3	28
CO7	4.4	50
CO19	4.6	46

répétition de 70 Hz (c'est-à-dire 140 mJ ou 1.8×10^{17} photons par impulsion). L'augmentation de puissance entraîne, à elle seule, une amélioration sextuple du rapport signal/bruit. Le tableau 4 montre les rapports calculés signal/bruit, pour une impulsion unique, de capteurs par ailleurs identiques, et utilisant soit un laser à l'azote de 2.5 mJ par impulsion soit un laser au fluorore de krypton décrit ci-dessus. L'épaisseur du film était de 2 μm. La puissance et les effets d'absorption se combinent pour donner une amélioration totale décuple du rapport signal/bruit.

BIBLIOGRAPHIE

Fantasia J.F., T.M. Hard, and H.G. Ingaro, "An Investigation of Oil Fluorescence as a Technique for Remote Sensing of Oil Spills", D.O.T. Transportation Systems Centre, U.S. Coast Guard, Report TSC-USCG-71-7, (1971).

Horvath R., W.L. Morgan, and S.R. Stewart, "Optical Remote Sensing of Oil Slicks: Signature Analysis and Systems Evaluation", Final Report U.S. Coast Guard Project No. 724104.2/1, (1971).

Kung R.T.V. and I. Itzkan, "Absolute Oil Fluorescence Conversion Efficiency". Appl. Opt. 15.409, (1976).

Measures R.M., J. Garleck, W.R. Houston and D.G. Stephenson, "Laser Induced Spectral Signatures of Relevance to Environmental Sensing". Can. J. Remote Sensing 1.95, (1975).

O'Neil R.A., A.R. Davies, H.G. Gross and S. Kruss, Am. Soc. Test Mater., Spec. Tech. Publ. 573.424, (1975).

Rayner D.M. and A.G. Szabo, "A Laboratory Study of the Potential of Time Resolved Laser Fluorosensors", Division of Biological Sciences, National Research Council Canada, Ottawa, Canada Report No. BY-76-2 (RC), (1976).

Rayner D.M. and A.G. Szabo, "Time Resolved Fluorosensors: a Laboratory Study of their Potential in the Remote Characterization of Oil", Appl. Opt. 17.1624, (1978).

Rayner D.M., M. Lee and A.G. Szabo, "Effect of Sea-State on the performance of Laser Fluorosensors", Appl. Opt. 17.2730, (1978).