

Received: July 30, 1981

DETECTION DE TRACES D'OXYGENE MOLECULAIRE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

E. SOULIE et R. BOUGON

Division d'Etudes de Séparation Isotopique et de Chimie Physique, Département de Physico-Chimie, SCM et SPP/SPAP, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, (FRANCE).

SUMMARY

The great sensitivity of current electron paramagnetic resonance spectrometers allows an easy detection of gaseous molecular oxygen at low temperature (-160 to -180°C) and low pressure ( $\leq 10$  Torr). The spectrum of molecular oxygen features many narrow lines in the 0.5 to 1.0. Tesla field range in X-band ; observation of the most intense of these lines makes identification unequivocal. Detection of molecular oxygen in a corrosive gas, such as fluorine, by the EPR method is proposed.

RESUME

La grande sensibilité des spectromètres de résonance paramagnétique électronique actuels permet de détecter facilement l'oxygène moléculaire gazeux à basse température (-160 à -180°C) et sous pression de remplissage faible ( $\leq 10$  Torr). Le spectre de l'oxygène se caractérise par de nombreuses raies fines entre 0,5 et 1,0 Tesla en bande X ; dès qu'on observe les plus intenses, l'identification ne fait pas de doute.

Nous proposons en particulier l'application de la RPE à la détection de l'oxygène dans le fluor.

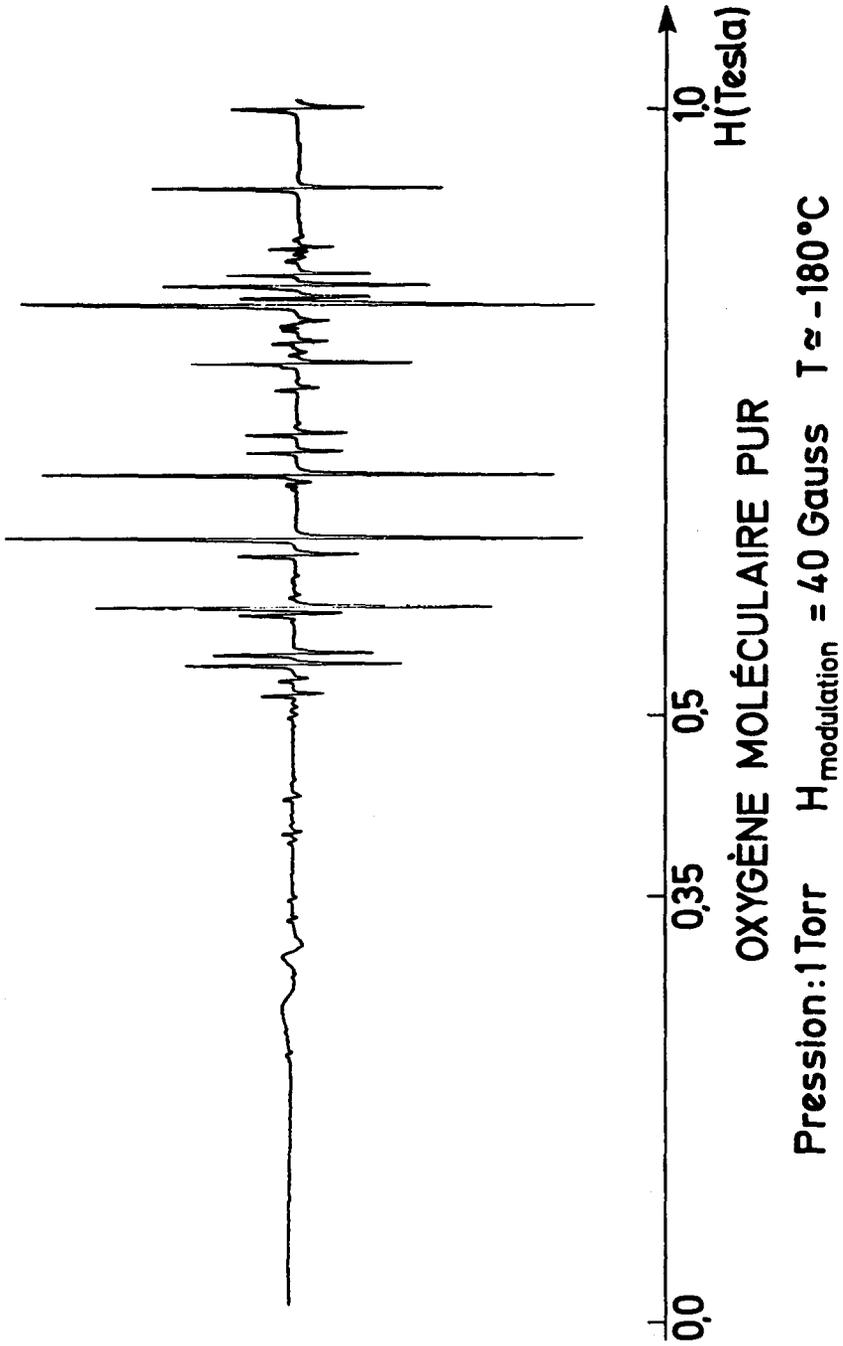
## INTRODUCTION

La présente communication a un double objectif : d'une part présenter un spectre de résonance paramagnétique électronique de l'oxygène moléculaire tel qu'on peut l'obtenir avec un spectromètre récent, d'autre part, donner un exemple d'utilisation de la grande sensibilité de la méthode et de ses avantages par rapport aux autres dans le cas du dosage de l'oxygène dans le fluor. L'étude fondamentale du spectre RPE DE  $O_2$  fut faite par Beringer et Castle [1] puis par Tinkham et Standberg [2]. Depuis cette époque les spectromètres RPE commerciaux fonctionnant en bande X (fréquence de  $9 \text{ à } 9,5 \cdot 10^9$  Hz) ont bénéficié, notamment au cours des quinze dernières années, d'améliorations importantes. En particulier, leur sensibilité a été considérablement accrue ; C'est le cas du spectromètre VARIAN E9 "Century Line" que nous utilisons.

## RESULTATS ET DISCUSSION

La sensibilité accrue par rapport aux travaux antérieurs a permis d'observer de l'oxygène sous pression réduite avec un rapport signal sur bruit bien meilleur; en outre, une meilleure homogénéité du champ magnétique statique conduit à une résolution bien supérieure. L'augmentation du champ de modulation augmente notablement l'intensité des raies et le rapport signalé sur bruit même si elle provoque leur élargissement. Si, à une pression partielle d'oxygène de 1 Torr, on ajoute une pression d'azote de 200 Torr, on n'observe plus un ensemble de raies fines entre 0,5 et 1 Tesla, mais une seule raie large à 0,85 Tesla (élargissement dû aux collisions moléculaires). Le refroidissement d'un échantillon d'oxygène pur scellé sous une pression de 1 Torr de la température ambiante à  $-180^\circ\text{C}$  augmente l'intensité des raies d'un facteur dix.

Les conditions favorables à la détection de l'oxygène moléculaire avec une bonne sensibilité sont donc une basse température ( $-180^\circ\text{C}$ ), une faible pression totale (moins de 10 Torr) et le champ de modulation maximum disponible sur l'appareil. A  $-180^\circ\text{C}$ , la sensibilité est telle que l'on détecte l'oxygène dans un tube scellé sous une faible pression totale de gaz et sous une pression partielle d'oxygène de 0,01 Torr. A titre d'exemple on donne le spectre enregistré entre 0 et 1,0 Tesla pour une pression d'oxygène (pur) de 1 Torr ; le rapport signal sur bruit (S/B) est très supérieur à 100. Les spectres obtenus dans les mêmes conditions avec des pression d'oxy-



gène (pur) de 0,1 à 0,01 Torr présentent pour les raies les plus intenses des rapports S/B respectivement égaux à 150 et 4. Ces ordres de grandeur fixent la limite de détection qui, suivant le processus opératoire, peut très vraisemblablement atteindre  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  molaire dans un autre gaz non paramagnétique.

L'application proposée ici concerne le dosage de l'oxygène moléculaire dans le fluor. On sait que pour beaucoup d'applications telles que certaines synthèses ou études de mécanismes de fluoration ou bien encore pour les lasers chimiques à HF (DF), l'oxygène doit être à faible teneur dans le fluor utilisé [3, 4]. Les méthodes classiques de dosage des faibles teneurs en oxygène, telles que la spectrométrie de masse et la chromatographie en phase vapeur, présentent les inconvénients liés à la grande réactivité de  $F_2$  notamment vis-à-vis des oxydes et de l'eau. Ces composés, difficiles à éliminer totalement des appareils, réagissent en libérant de l'oxygène et rendent, de ce fait, les dosages de cet élément erronés. L'utilisation du signal obtenu en RPE à basse température permet d'éviter ces inconvénients.

Dans une procédure typique, l'échantillon à analyser est détendu dans un tube de quartz muni d'une vanne métallique, préalablement dégazé par pompage à la température d'un chalumeau, "préfluoré" par  $F_2$ , puis dégazé à nouveau. Après introduction de la pression souhaitée de fluor à analyser, le tube est isolé de la rampe par fermeture de la vanne, refroidi par l'azote liquide, scellé puis conservé dans l'azote liquide jusqu'à la mesure.

Cette procédure évite, en particulier, la réaction de HF éventuellement présent avec le quartz. On a vérifié que le signal obtenu avec du fluor technique, dont la proportion d'oxygène usuelle est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-3}$  molaire (S/B obtenu  $\sim 50$ ) ne variait pas avec le temps lorsque l'échantillon était refroidi en permanence. Dans des conditions opératoires appropriées, on peut, bien entendu, envisager l'application de cette technique RPE à des dosages en continu de la teneur du fluor en oxygène.

#### REFERENCES

- 1 R. Beringer and J.C. Castle, Phys. Rev. 81, 82 (1951).
- 2 M. Tinkham, and M.W.P. Strandberg, Phys. Rev. 97, 951 (1955).
- 3 G. Dejachy et J. Gillardeau, Bull. Soc. Chim. France, 7, 2747 (1970) et référence citées.
- 4 B. Jacob and K.O. Christe, J. Fluorine Chem. 10, 169 (1977) et références citées.