



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ANALÝZA PLYNNÝCH PRODUKTŮ VÝBOJE V ATMOSFÉŘE PODOBNÉ ATMOSFÉŘE MĚSÍCE TITANU

ANALYSIS OF DISCHARGE GAS PHASE PRODUCTS IN TITAN LIKE ATMOSPHERE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kristýna Jančíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce:	FCH-BAK0981/2015
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka:	Kristýna Jančíková
Studijní program:	Chemie a chemické technologie
Studijní obor:	Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce:	doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Akademický rok:	2016/17

Název bakalářské práce:

Analýza plynných produktů výboje v atmosféře podobné atmosféře měsíce Titanu

Zadání bakalářské práce:

Bakalářská práce se zaměřuje na analýzu plynných organických sloučenin syntetizovaných elektrickým výbojem v plynné směsi odpovídající složení atmosféry Saturnova měsíce Titanu. K práci bude využito vybraných analytických technik jako GC-MS, PTR-TOF a FTIR. Výsledky této práce přinesou nový laboratorní pohled do velmi komplexní nerovnovážné chemie potenciálně vedoucí ke vzniku prekurzorů života.

1. Prostudujte nejnovější výsledky laboratorních experimentů v oboru stejně jako údaje získané z meziplanetární sondy Cassini-Huygens.
2. Detailně nastudujte plánované analytické techniky a zvažte jejich použitelnost pro řešení vlastní práce.
3. Stanovte syntetizované sloučeniny pomocí in situ hmotnostní spektrometrie s ionizací protonem a detekcí průletovým analyzátozem a infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací.
4. Proveďte kvalitativní i kvantitativní analýze produktů výboje pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí s využitím vzorkování pomocí vymrazovačky s kapalným dusíkem.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Kristýna Jančíková
student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Podstatou bakalářské práce bylo zkoumat plazmochemické procesy iniciované elektrickými výboji v atmosféře měsíce Titanu, což je největší měsíc planety Saturn. Právě tento měsíc se v celém solárním systému, i přes velké teplotní rozdíly a další podmínky životního prostředí, nejvíce podobá svými rysy zmrzlé planetě Zemi před miliardami let. V té době totiž do atmosféry Země ještě nepronikl kyslík.

Objevení vysokomolárních látek v horních vrstvách atmosféry způsobilo z pohledu astrobiologie velký zájem o planetu Titan. V atmosféře bohaté na složky dusíku, uhlíku a vodíku se tvoří organické aerosoly, které mohou být zdrojem prebiotických molekul.

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on plasma-chemical processes which are initiated by electrical discharges in the atmosphere of Titan, that is the Saturn's biggest moon. Although Titan has large temperature differences and different environmental conditions, it is still the most similar planetary body to Earth. Titan reflects what Earth would have been like billions of years ago when it was still a frozen planet and before there was oxygen in the Earth's atmosphere

Discovery of weight molecules in upper atmosphere of Titan caused a great astrobiological interest. This was due to its atmosphere being rich in nitrogen, carbon and hydrogen which could be the source of organic aerosols that in turn could lead to being the source of prebiotic molecules.

KLÍČOVÁ SLOVA

Atmosféra Titanu, infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací, plynová chromatografie s hmotnostní detekcí.

KEYWORDS

Atmosphere of Titan, Fourier transform infrared spectroscopy, gas chromatography/mass spectrometry.

BIOBLOGRAFICKÁ CITACE

JANČÍKOVÁ, K. Analýza plynných produktů výboje v atmosféře podobné atmosféře měsíce Titanu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 51 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Analýza plynných produktů výboje v atmosféře podobné atmosféře měsíce Titanu jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu na konci práce.

Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních, a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. Díl 4. Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **11. 5. 2017**

.....
Kristýna Jančíková

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Měsíc Titan	9
2.1.1	Objev měsíce Titan.....	9
2.1.2	Porovnání Země a Titanu	9
2.1.3	Charakteristika měsíce Titanu	10
2.1.3.1	Povrch.....	10
2.1.3.2	Atmosféra	10
2.1.3.3	Skleníkový efekt.....	11
2.1.3.4	Tholiny	11
2.2	Mise Cassini-Huygens	12
2.2.1	Přístrojové vybavení modulu Huygens	13
2.2.2	Přístrojové vybavení sondy Cassini	14
2.2.3	Průlety	16
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
3.1	Popis analytických metod	17
3.1.1	Infračervená spektroskopie	17
3.1.1.1	Infračervené spektrum.....	17
3.1.1.2	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací	18
3.1.1.3	Instrumentace infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací.....	18
3.1.1.4	Fourierova transformace	19
3.1.2	Plynový chromatograf s hmotnostní detekcí (GC/MS).....	19
3.1.3	Plynová chromatografie	20
3.1.3.1	Retenční čas.....	20
3.1.3.2	Schéma plynového chromatografu.....	20
3.1.4	Hmotnostní spektrometrie	21
3.1.4.1	Hmotnostní spektrum	21
3.1.4.2	Schéma hmotnostního spektrometru	21
3.1.4.3	Ionizační techniky v hmotnostní spektrometrii	22
3.1.4.4	Analyzátory v hmotnostní spektrometrii.....	23
3.2	Postup měření	24
3.2.1	Měření osciloskopem	25
3.2.2	Měření infračerveným spektrometrem s Fourierovou transformací.....	25

3.2.3	Měření plynovým chromatografem s hmotnostní detekcí.....	25
3.2.4	Složení použitých směsí	26
3.3	Výsledky	26
3.3.1	Kvalitativní analýza FTIR.....	26
3.3.1.1	Směsi methanu a dusíku	26
3.3.1.2	Směsi methanu a oxidu uhličitého v dusíku.....	28
3.3.2	Kvantitativní analýza FTIR.....	29
3.3.2.1	Směsi methanu a dusíku	30
3.3.2.2	Směsi methanu a oxidu uhličitého v dusíku.....	31
3.3.3	Kvalitativní analýza GC/MS	33
3.3.4	Kvantitativní analýza GC/MS	37
3.3.4.1	Směsi methanu a dusíku	37
3.3.4.2	Směsi methanu a oxidu uhličitého v dusíku.....	40
4	ZÁVĚR.....	42
5	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
6	SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK	50

1 ÚVOD

Měsíc Titan byl objeven nizozemským astronomem Christiaanem Huygensem v roce 1655. Za oficiálním pojmenováním měsíce z roku 1847 stojí John Herschel [1].

Atmosféra Titanu se skládá hlavně z dusíku ($\approx 97\%$) a methanu ($\approx 2\%$) [2], zbývající složky tvoří amoniak, argon a ethan [3]. Methan se zde vyskytuje ve všech třech skupenstvích. V horních vrstvách atmosféry (> 300 km) jsou molekuly dusíku a methanu štěpeny působením ultrafialového záření ze Slunce. Nabité částice jsou následně ozařovány magnetosférou Saturnu, čímž získávají vysokou energii. Vysoká energie částic pomáhá k disociaci molekul, které způsobují vznik kalné atmosféry Titanu a vznikají i složité plynné produkty [4]. Sluneční záření v nižších vrstvách atmosféry Titanu může nastartovat více organických reakcí v kapalinách a pevných látkách než v plynech [5].

Nejvíce informací o Titanu bylo získáno prostřednictvím mise Cassini-Huygens. Mise Cassini-Huygens je společným projektem mezi NASA (National Aeronautics and Space Administration), ESA (European Space Agency) a italskou kosmickou společností ASI (Agenzia Spaziale Italiana) [6]. Kosmická loď byla pojmenována podle dvou významných vědců. Christian Huygens byl nizozemským objevitelem prstenců Saturnu, a následně i měsíce Titanu [7]. Giovanni Cassini našel mezeru mezi Saturnovými prstenci, která po něm nese název Cassiniho dělení [8].

Právě údaje pořízené vesmírnými sondami nám umožnily provádět simulace atmosféry Titanu v laboratořích, přičemž pro napodobení blesků vyskytujících se v nižších vrstvách atmosféry Titanu bývají využity elektrické výboje. Znalosti získané z experimentálních studií slouží pro tvorbu teoretických modelů probíhajících chemických reakcí ve směsích methanu, dusíku a dalších příměsí.

V teoretické kapitole bakalářské práce se budeme věnovat charakterizaci měsíce Titanu a bližší specifikaci sondy Cassini s modulem Huygens. Následně budou popsány experimenty zaměřující se na procesy iniciované elektrickými výboji v atmosféře Titanu. K simulaci atmosféry byla využita plynná směs methanu, dusíku a případně i oxidu uhličitého. Reakce probíhaly v bezkyslíkatých podmínkách, za atmosférického tlaku a běžné laboratorní teploty. Naším hlavním cílem byla kvalitativní a kvantitativní analýza plynných produktů. Vznikající produkty byly analyzovány pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a na plynovém chromatografu s hmotnostní detekcí (GC/MS). Avšak z důvodu více než rok trvající opravy přístroje jsme bohužel nestihli produkty podrobit analýze hmotnostním spektrometrem s ionizací přenosem protonu a detekcí průletovým analyzátozem (MS-PTR-TOF).

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Měsíc Titan

2.1.1 Objev měsíce Titan

První detailní snímky Titanu byly pořízeny v letech 1980-1981 meziplanetárními sondami Voyager 1 a 2. Během průletu těchto sond byl přesně stanoven průměr měsíce, hmotnost a následně i jeho hustota. Tak se zjistilo, že Titan má podobně jako velké měsíce Jupiteru malou hustotu, z čehož se dalo odvodit, že se skládá ze směsi hornin a ledu [9].

Stáří Titanu a jeho mateřské planety Saturn se odhaduje na 4,5 miliard let, nicméně atmosféra Titanu může být podstatně mladší. Pokud na měsíci neexistuje podzemní zdroj methanu, pak se stáří atmosféry může pohybovat kolem 1,6 miliardy let. Jestliže se ale na měsíci vyskytuje podzemní oceán tvořený uhlovodíky, pak atmosféra může dosahovat stáří měsíce. Výzkum provedený Southwest Research Institute [1] naznačuje, že atmosféra je na rozdíl od svého měsíce mnohem mladší, kolem 350 milionů až 1,35 miliard let. V tom případě by byla atmosféra vytvořena během masivní erupce methanu, která nastala až dávno poté, co vznikl měsíc [1].

2.1.2 Porovnání Země a Titanu

Titan je méně masivní než planeta Země, disponuje tedy nižší gravitací, což má za následek desetkrát větší atmosférický obal. Tlak vzduchu na povrchu je jeden a půl krát vyšší a atmosféra při povrchu čtyřikrát hustší než na planetě Zemi na úrovni moře. Měsíc Titan je od Slunce devětkrát vzdálenější než Země a dopadá na něj přibližně osmdesátkrát méně slunečního záření. Průchod dopadajících paprsků je navíc snižován špatnou prostupností přes hustou atmosféru. Ve vyšších hladinách má atmosféra několik vrstev a celkově vykazuje velmi složitou strukturu [10].

Sestupným modulem Huygens, který na povrchu Titanu přistál, byl stanoven tlak na Titanu na 1,5 bar, na rovníku byla určena teplota 94 K [11]. Teplota u pólů se blíží 90 K [12]. Srážení a odpařování se liší v závislosti na oběhu Saturnu kolem Slunce, který trvá 29,5 let. Předpokládá se, že odpařování v zimním období je minimální, což by dokazovaly jen nepatrné změny získané z údajů v červenci 2006 a prosinci 2009 [13]. Stručné srovnání Země a Titanu je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1: Srovnání Země a Titanu

	Země	Titan
Hmotnost	$5,9 \cdot 10^{24}$ kg	$1,3 \cdot 10^{23}$ kg
Poloměr	6378 km	2575 km
Vzdálenost od slunce	1 u.a.	9.54 u.a.
Teplota na povrchu	300 K	94 K
Tlak na povrchu	10^5 Pa	$1,5 \cdot 10^5$ Pa

	Země	Titan
Složení atmosféry	N ₂ 78,1 %	N ₂ 97 %
	O ₂ 20,9 %	CH ₄ 2 %

2.1.3 Charakteristika měsíce Titanu

2.1.3.1 Povrch

Polární oblasti Titanu pokrývají stovky jezer a několik moří. Největší moře Kraken Mare a Ligeia Mare mají rozlohu přibližně 400 000 km² a 126 000 km², naopak jezera se rozkládají na ploše menší než 10 km² [14]. Odhaduje se, že moře a jezera jsou tvořena řadou uhlovodíků, především methanem a ethanem. Významnou roli má také přítomnost acetonitrilu, který je jedním z prekurzorů při tvorbě aminokyselin. Rozpustnost acetonitrilu v ethanu by měla být vyšší než v methanu [15].

2.1.3.2 Atmosféra

Methan se při teplotě -180 °C vyskytuje v kapalně formě a tvoří mraky, řeky a jezera. Pršící methan tvoří, vlivem nízké gravitace Titanu a jeho husté atmosféry, kapky o velikosti jablka [9]. Vědci se domnívají, že na Titanu prší jen jednou za několik desetiletí, o to větší intenzity však liják dosahuje. Při pohybu částic v atmosféře dochází k jejich nabíjení, což by mohlo mít za následek vytváření elektrických výbojů v atmosféře obdobně jako na Zemi.

Vzhledem k tomu, že sluneční světlo rozkládá methan v atmosféře, tak musí být jeho úbytek nějakým způsobem průběžně doplňován. Tento zdroj methanu ještě není zcela objasněn [16]. Možnou teorií je, že se během formování měsíce uložil kapalným methanem pod povrchem. Odsud se může dostávat prostřednictvím kryovulkanizmu. Kromě metanu byly na povrchu Titanu také detekovány složitější uhlovodíky, například ethan, kyanovodík a benzen [17].

Činnost kryovulkanizmů by mohla být podložena výskytem argonu ⁴⁰Ar, který byl naměřen pomocí GC/MS 18 km nad povrchem. Detekovaný argon vzniká výhradně rozpadem draslíku ⁴⁰K nacházejícím se v horninách. Proto je pravděpodobné, že se pod vrstvou ledu skrývají skály zasahující hluboko do nitra měsíce. Pokud bylo v minulosti na Titanu dostatečné teplo na to, aby se voda či směs voda-amoniak dostala ke skalnatému povrchu, tak se mohl draslík do kapalin rozpouštět. Tímto způsobem se pak argon mohl odpařit na povrch [18].

Přestože v atmosféře Titanu dosud nebyly zaznamenány žádné blesky ani bouřky, tak se podařilo naměřit extrémně nízkofrekvenční rádiové vlny o přibližné frekvenci 36 Hz. Možným vysvětlením je, že Titan tvoří velký elektrický okruh. V ionosféře by se pak vytvářel elektrický proud, který by interagoval s magnetosférou Saturnu. Důvodem menší vzdálenosti ionosféry od povrchu Titanu může být existence vodivého oceánu z vody a amoniaku, který je uložen pod nevodivým zmrzlým povrchem [19].

Sklon rovníku na Titanu činí 26,7°, čímž se velmi podobá sklonu Země (23,4°). Právě sklon je příčinou střídání ročních období na Titanu. Titan společně se Saturnem oběhne kolem Slunce za 29,6 let. Na Titanu se vyskytuje podobně jako na Zemi skleníkový efekt. V nižší atmosféře hraje methan stejnou roli, kterou vykonává voda na planetě Zemi [20].

2.1.3.3 Skleníkový efekt

Krátkovlnné záření, přicházející ze Slunce, prochází Zemskou atmosférou, čímž dochází k ohřívání zemského povrchu. Dlouhovlnné záření Zemského povrchu je atmosférou částečně absorbováno a částečně odraženo, energie se tedy zpětně vrací k Zemskému povrchu a tím dochází k jeho ohřevu. Tento jev se označuje jako skleníkový efekt. Důsledkem je ohřívání zemského povrchu a spodní vrstvy atmosféry. Mezi skleníkové plyny přirozeného původu se řadí oxid uhličitý (CO_2), methan (CH_4), oxid dusný (N_2O), ozon (O_3), tvrdé (CFC) a měkké freony (HCFC), halony, vodní pára a řada dalších plynů. Zesilování skleníkového efektu jednotlivými plyny nezávisí jen na jejich koncentraci, ale i na účinnosti pohlcování, vyzařování dlouhovlnného záření a době setrvání v atmosféře. Zvyšováním obsahu skleníkových plynů dochází zároveň k zesilování skleníkového efektu. Skleníkové plyny tedy pohlcují infračervené záření, které je zpětně vyzařováno z povrchu Země, a tím dochází k hromadění tepla. Jedná se o přirozený proces, který zvyšuje teplotu Země, a tím umožňuje existenci života. Bez působení skleníkového efektu by průměrná teplota klesla na -18°C . Klima také ovlivňují částice aerosolu antropogenního původu, které rozptylují sluneční světlo a následně ho odrážejí zpět do vesmíru. Jejich vlivem naopak dochází ke snižování teploty atmosféry [21].

Na Titanu panuje podobná situace. Působením fotonů ultrafialového záření a energetických částic v horních vrstvách atmosféry dojde k fotolýze methanu a dusíku, čímž vzniká řada organických sloučenin, jako jsou ethan, kyanovodík, vyšší organické látky včetně aromatických uhlovodíků a makromolekuly. Nепropustnost pro infračervené záření je způsobena hlavně sníženou absorpcí dimerů $\text{N}_2\text{-N}_2$, $\text{N}_2\text{-H}_2$ a především $\text{CH}_4\text{-N}_2$. Efekt je značný, Titan udržuje až 90 % záření dopadajícího na povrch. Povrch by se ve skutečnosti neustále oteploval, jestliže by neexistoval nějaký protichůdný proces. Ochlazování atmosféry Titanu poskytuje všudypřítomný opar s příměsí methanu. Podobnou funkci na Zemi vykonává ozon [20].

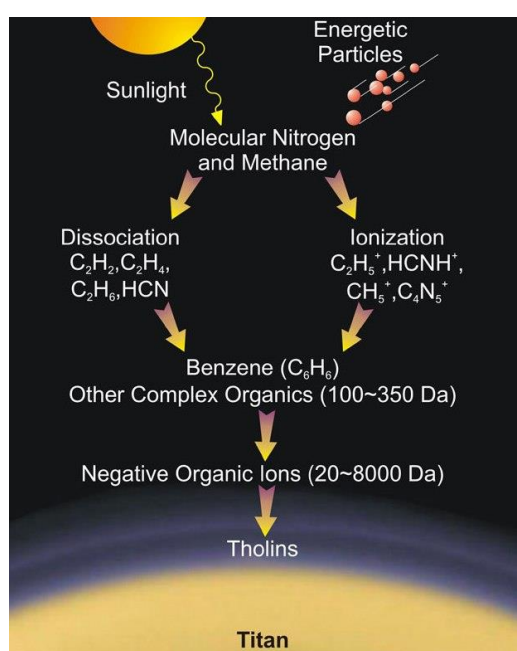
2.1.3.4 Tholiny

Tholiny jsou složité organické sloučeniny obsahující nitrilovou skupinu $\text{C}\equiv\text{N}$. Jedná se o organické aerosoly, tedy o částice dostatečně malé, aby zůstaly suspendované v atmosféře po určitou dobu. Jsou odpovědné za tvorbu produktů, které vytvářejí opar v atmosféře Titanu. Svými schopnostmi uvolňovat po hydrolýze aminokyseliny, jsou tholiny považovány za prekurzory života a mají velký význam v oblasti astrobiologie [22]. Předpokládá se, že tholiny byly přítomny v atmosféře Země před miliardami let, ale nyní je jejich výskyt nemožný, protože jsou kyslíkem rychle rozkládány. Jejich přítomnost byla zjištěna nejen v atmosféře Titanu, ale i u komet a vnějších asteroidů. Tholiny mají oranžovočervené zbarvení, proto je jejich přítomnost charakterizována červeným nádechem atmosféry při pohledu z kosmu.

Při sestupu modulu Huygens na povrch Titanu byly odebrány v odlišných výškách dva vzorky aerosolů. Po zahřátí se nejvíce uvolnil amoniak a kyanovodík, což dokazuje, že aerosoly jsou z největší části tvořeny uhlíkem a dusíkem. Mezi oběma vzorky nebyly zjištěny výrazné rozdíly, což podporuje teorii o společném zdroji aerosolů v horních vrstvách atmosféry, kde dochází k rozkladu plynů pomocí ultrafialového záření [23].

V laboratoři jsou syntetizovány sloučeniny podobné tholinům, které slouží k pochopení jejich chemického složení a strukturální povahy. Nejčastějším způsobem přípravy je zejména vytvoření plazmového výboje v plynné směsi dusíku a methanu, čímž se jedná vlastně o simulaci procesů v atmosféře Titanu [4; 24]. V závislosti na experimentálních podmínkách se může jejich složení, struktura a spektrální vlastnosti do značné míry odlišovat. Některé tholiny vykazují optické vlastnosti shodné s vlastnostmi aerosolů Titanu ve viditelné oblasti [25].

V roce 2007 popsal vědecký tým v Southwest Research Institute nový model formace tholinů v atmosféře Titanu, který byl založený na poznatcích sondy Cassini. Model zahrnuje detekci benzenu v atmosféře a kladných a záporných iontů v nižších vrstvách. Ukazuje se, že záporně nabitě ionty mohou hrát významnou roli při tvorbě tholinů z uhlíku a dusíku [26]. Schéma tvorby tholinů je na obrázku 1.



Obrázek 1: Tvorba tholinů v horních vrstvách atmosféry Titanu [27]

2.2 Mise Cassini-Huygens

Nosná raketa Titan IVB/Centaur, nesoucí kosmickou loď Cassini-Huygens, odstartovala z kosmodromu Cape Canaveral Air Force na Floridě v roce 1997. Během letu musela sonda provést gravitační manévry, neboť kvůli její velké hmotnosti nebylo možné, aby se dostala do přímé trajektorie k Saturnu [28].

Po startu se loď dvakrát vydala k Venuši (duben 1998 a červen 1999), kde využila gravitační pole planety k urychlení letu. Dále následoval manévr kolem Země (srpen 1999) a Jupiteru (prosinec 2000). V červenci 2004 dorazila kosmická loď k Saturnu a na konci téhož roku se přistávací modul Huygens oddělil a byl vyslán k 22denní cestě k Titanu. Dne 14. ledna 2005 modul přistál na povrchu Titanu, zatímco sonda Cassini zůstala na oběžné dráze kolem Saturnu [29]. V dubnu 2017 bude sonda dále putovat na oběžnou dráhu Saturnu. Celá mise skončí v září 2017, kdy sonda sestoupí do atmosféry Saturnu [30].

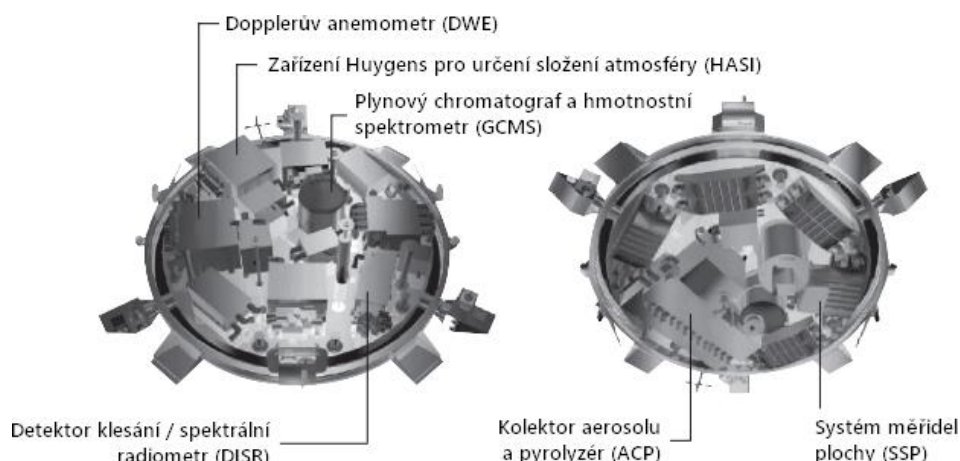
2.2.1 Přístrojové vybavení modulu Huygens

Modul Huygens na Titanu provádí šest vědeckých experimentů, jejichž cílem je určit chemické a fyzikální vlastnosti atmosféry a povrchu Titanu. Seznam přístrojů, kterými je Huygens opatřen, je uveden v tabulce 2. Grafické znázornění modulu je na obrázku 2.

Tabulka 2: Huygens – zabudované měřicí přístroje [31]

Huygens
Plynový chromatograf a hmotnostní spektrometr (Gas Chromatograph and Mass Spectrometer – GCMS)
Kolektor aerosolu a pyrolyzér (Aerosol Collector and Pyrolyser – ACP)
Detektor klesání / spektrální radiometr (Descent Imager / Spectral Radiometer – DISR)
Zařízení Huygens pro určení složení atmosféry (Huygens Atmosphere Structure Instrument – HASI)
Dopplerův anemometr (Doppler Wind Experiment – DWE)
Systém měřidel plochy (Surface Science Package – SSP)

- *Plynový chromatograf a hmotnostní spektrometr:* Slouží k detekci plynů obsažených v atmosféře Titanu. Je schopen analyzovat jednodušší i složité organické molekuly.
- *Kolektor aerosolu a pyrolyzér:* Zařízení pro identifikaci částic obsažených v mracích Titanu. Také jím je možné charakterizovat plyny, které by vešly do atmosféry činností aktivních kryovulkanismů.
- *Detektor klesání / spektrální radiometr:* Zajišťuje pořizování fotografií při sestupu modulu Huygens na povrch Titanu. Dále měří průchod slunečního záření, které projde přes hustou oblačnost Titanu.
- *Zařízení Huygens pro určení složení atmosféry:* Získáním energie z baterií je HASI schopen vytvářet vlastní elektrické výboje, což nám pomáhá zjistit, jak atmosféra Titanu interaguje s elektřinou.
- *Dopplerův anemometr:* Zjišťuje rychlost větru na Titanu. Jeho citlivost je natolik vysoká, že je schopen provádět měření i v průběhu přistávání sondy.
- *Systém měřidel plochy:* Zkoumá místo a tvrdost povrchu v místě přistání modulu. Provádí i přímé snímání teploty, rychlosti zvuku v atmosféře a identifikuje druhy kapalin, na kterých by se modul mohl vznášet [31].



Obrázek 2: Oboustranný popis modulu Huygens, přeloženo [31]

2.2.2 Přístrojové vybavení sondy Cassini

Sonda Cassini je schopná provádět přesné měření a pořizovat detailní snímky v různých atmosférických podmínkách. Jedná se o tříosou stabilizovanou sondu, která je vybavena pro 27 různých vědeckých výzkumů. Energie pro kosmickou sondu, včetně nástrojů, počítačů a rozhlasových vysílačů, je dodávána třemi radioizotopovými termoelektrickými generátory [32]. Cassini disponuje přístroji, které jsou uvedeny v tabulce 3. Celkový popis sondy je zobrazen na obrázku 3.

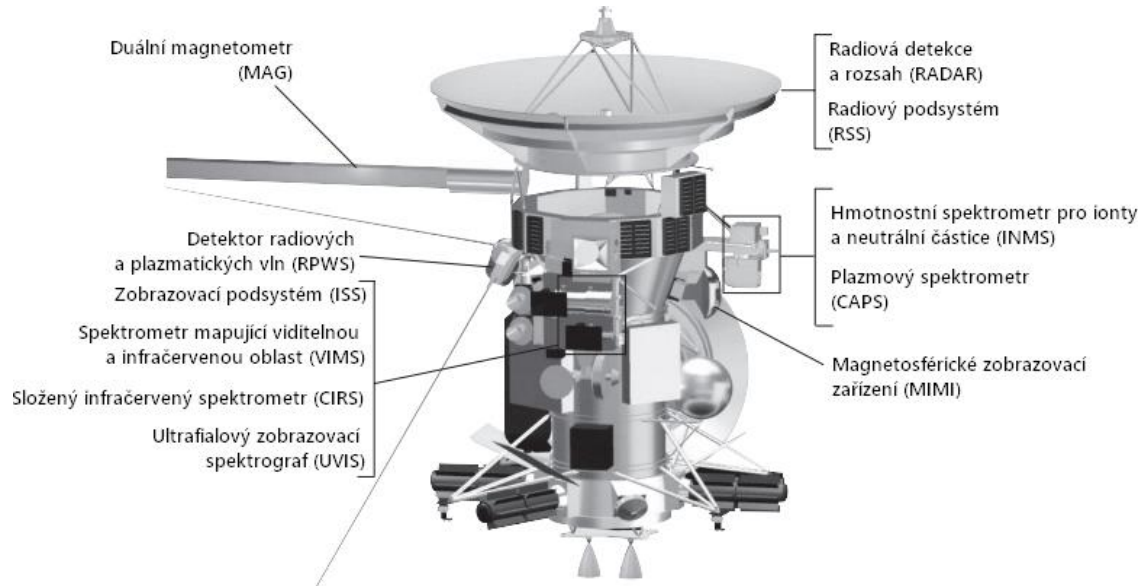
Tabulka 3: Cassini – zabudované měřicí přístroje [31]

Cassini
Zobrazovací podsystém (Imaging Science Subsystem – ISS)
Radiová detekce a rozsah (Radio Detection and Ranging – RADAR)
Radiový podsystém (Radio Science Subsystem – RSS)
Hmotnostní spektrometr pro ionty a neutrální částice (Ion and Neutral Mass Spectrometer – INMS)
Spektrometr mapující viditelnou a infračervenou oblast (Visible and Infrared Mapping Spectrometer – VIMS)
Složený infračervený spektrometr (Composite Infrared Spectrometer – CIRS)
Analyzátor vesmírného prachu (Cosmic Dust Analyzer – CDA)
Detektor radiových a plazmatických vln (Radio and Plasma Wave Science – RPWS)

Cassini
Plazmový spektrometr (Cassini Plasma Spectrometer – CAPS)
Ultrafialový zobrazovací spektrograf (Ultraviolet Imaging Spectrograph – UVIS)
Magnetosférické zobrazovací zařízení (Magnetospheric Imaging Instrument – MIMI)
Duální magnetometr (Dual Technique Magnetometer – MAG)

- *Zobrazovací podsystém:* Je schopen pořizovat fotografie ve viditelném, ultrafialovém i infračerveném světle. Obrázky mohou mít širokouhlé rozměry, nebo se mohou zaměřovat na malé plochy ve vysokém rozlišení. Díky ISS mohou být získány až tisíce obrázků Saturnu, jeho prstenců a měsíců.
- *Radiová detekce a rozsah:* Poskytuje nám mapy povrchu Titanu a zjišťuje topografii povrchu. Dosahuje tím časovým měřením odrazu signálu od objektu. RADAR navíc může zachytávat i rádiové vlny, které mohou být produkovány Saturnem a jeho měsíci.
- *Radiový podsystém:* Používá rádiové přijímače a vysílače na Zemi pro zachycení signálů, které kosmická loď zasílá přes různé objekty, jako je například atmosféra Titanu nebo prstence Saturnu. Měření se provádí ve třech vlnových délkách, čímž získáme podrobné informace o struktuře objektu.
- *Hmotnostní spektrometr pro ionty a neutrální částice:* Detekuje neutrální i nabitě částice v blízkosti Titanu a Saturnu. Také kvantifikuje sluneční a hvězdné záření procházející prstenci.
- *Spektrometr mapující viditelnou a infračervenou oblast:* Pořizování fotografií pomocí viditelného a infračerveného záření. Slouží k lepší charakterizaci složení povrchu Titanu, složení atmosféry Titanu, Saturnu, a jeho prstenců. Měří i sluneční a hvězdné záření, které prochází prstenci.
- *Složený infračervený spektrometr:* Kvantifikuje infračervené záření vyzařované objekty (jako např. atmosféra, povrch), z čehož se dá určit jejich teplota a jejich složení.
- *Analyzátor vesmírného prachu:* Snímá velikost, rychlost a směr malých prachových částic poblíž Saturnu. Částice mohou pocházet ze Saturnu, sluneční soustavy nebo z mezihvězdného prostoru.
- *Detektor radiových a plazmatických vln:* Měří signál přijatý ze Saturnu a rádiové vlny vznikající působením solárního větru s atmosférami a magnetickým polem Titanu a Saturnu.
- *Plazmový spektrometr:* Snímá energii a elektrický náboj nabitých částic, které přichází do kontaktu s přístrojem.

- *Ultrafialový zobrazovací spektrograf:* Pořizuje fotografie v UV oblasti záření odráženého od objektů, kterými mohou být mraky Saturnu a jeho prstenců, což nám pomáhá získat více informací o jejich struktuře a složení.
- *Magnetosférické zobrazovací zařízení:* Zachycuje fotografie a shromažďuje informace o částicích zachycených v magnetickém poli Saturnu nebo v magnetosféře.
- *Duální magnetometr:* Měří sílu a směr magnetického pole obklopujícího Saturn. Tímto způsobem lze zkoumat jádro planety [31].



Obrázek 3: Popis sondy Cassini, přeloženo [31]

2.2.3 Průlety

Sonda Cassini využila průlety okolo dalších Saturnových měsíců díky jejich eliptické dráze kolem Saturnu. Všechny průlety poskytují příležitost k získání nových poznatků o dalších měsících Saturnu. Pozorování Titanu se využívá ke správné navigaci kosmické lodi, případně ke změně její dráhy nebo plánování dalších budoucích průletů. Prostřednictvím průletů také vědci zkoumají i jezera na povrchu Titanu, které měsíc pokrývají a tím studují procesy, které ovlivňují morfologii jeho povrchu [33].

Mezi nejzajímavější se řadí tzv. cílené průlety. Sonda Cassini je při těchto průletech řízena předem nastavenou vzdáleností, označovanou jako „největší přiblížení“, kterou musí dodržovat při oběhu kolem určitého měsíce. Právě pomocí cílených průletů byl získán detailní pohled například na měsíce Dione a Hyperion. Necílené průlety nastávají v případě, že se sonda dostane do dostatečné blízkosti měsíce. Vzdálenosti se běžně pohybují v rozmezí od několika tisíc až miliónů kilometrů. Necílený průlet nám poskytl například obraz měsíce Telesto [33].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Popis analytických metod

3.1.1 Infračervená spektroskopie

Základním principem infračervené spektrometrie je interakce elektromagnetického záření s hmotou (vzorkem), přičemž vzorek se může nacházet v pevném, kapalném nebo plynném skupenství [34]. Jedná se o nedestruktivní metodu používanou pro charakterizaci a rozpoznání sloučenin a materiálů. Tato metoda má zároveň využití i v molekulární biologii, kdy je schopná analyzovat složité molekuly jako jsou proteiny, DNA nebo membrány [35; 36].

Infračervené záření tvoří část elektromagnetického spektra v oblasti 0,78-1000 μm , což ve vlnotech odpovídá 12 800-10 cm^{-1} . Oblast infračerveného záření je ohraničena viditelným a mikrovlnným zářením. Ve spektroskopii se často setkáváme s názvem vlnocet, čímž se označuje převrácená hodnota vlnové délky [37].

Infračervenou spektroskopii rozdělujeme do dvou základních kategorií:

- *absorpční infračervená spektroskopie* – interakce infračerveného záření s hmotou způsobí pohlcení fotonu zkoumanou hmotou
- *emisní infračervená spektroskopie* – vzájemnou interakcí infračerveného záření s hmotou dojde k vyzáření fotonu [38]

Infračervené záření nemá dostatečnou energii pro excitaci elektronů v molekulových orbitalech, zato stačí ke změně vibračního nebo rotačního stavu. Podstatou je měření vlnocetů, při nichž dochází k absorpci či emisi záření. Jinak řečeno, dochází k vibračnímu přechodu v témže elektronovém stavu [38].

Uvnitř organických molekul dochází k ustavičnému natahování a zkracování vazeb, měnícím se valenčním úhlem apod., což souhrnně nazýváme vibracemi. Molekula absorbuje energii elektromagnetického záření v případě, že se frekvence záření shoduje s frekvencí vibrace. To způsobí, že se vazba mezi atomy o to více natahuje a smršťuje. Charakteristická frekvence záření pohlcená molekulou odpovídá danému molekulovému pohybu. Proto lze naměřením infračerveného spektra určit molekulové vibrace, a tím i specifikovat vazby funkčních skupin [39].

3.1.1.1 *Infračervené spektrum*

Infračervené spektrum je grafickým vyjádřením závislosti absorpance nebo transmitance na vlnocetu absorbovaného záření. Spektrum je pásové, přičemž pásy odpovídají různým typům vibračních přechodů.

Skupina atomů je schopná absorbovat pouze záření, které odpovídá příslušným rotačním a vibračním stavům. Absorpce infračerveného záření způsobuje změnu vibračně-rotačního stavu molekuly tehdy, když tím dojde ke změně dipólového momentu molekuly [37]. Elektromagnetické vlny působí na polární vazby molekul. Pokud je molekula nepolární, tak nevyzařuje žádné infračervené spektrum [40].

Absorbance je počítána jako záporný dekadický logaritmus transmitance (1). Transmitance je procentuálním zastoupením záření přenášeného vzorkem [41].

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

kde A je absorbance, I_0 odpovídá intenzitě vstupujícího záření, I zastupuje intenzitu záření po průchodu absorbující hmotou a T označuje transmitanci.

Hodnota absorbance je přímo úměrná koncentraci molekul ve zředěném roztoku, což je vyjádřeno Bouguer-Lambert-Beerovým zákonem (2).

$$A = \varepsilon_{\lambda} lc \quad (2)$$

odkud ε_{λ} značí molární absorpční koeficient při dané vlnové délce, l zastupuje délku kyvety a c odpovídá molární koncentraci rozpuštěné látky ve vzorku.

Infračervené spektrum rozlišujeme podle vlnočtů do tří oblastí:

- blízká oblast (12 800-4 000 cm^{-1})
- střední oblast (4 000-200 cm^{-1}) - oblast „otisku prstu“
- daleká oblast (200-10 cm^{-1})

Střední infračervená oblast má největší význam pro určení a charakterizaci chemické struktury [38].

3.1.1.2 *Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací*

Největší vylepšení v infračervené spektrometrii znamenalo zavedení spektrometru s Fourierovou transformací (FTIR). Interferometricky získaný signál se převádí Fourierovou transformací na infračervené spektrum. FTIR spektrometry vynikají svou vysokou světelností, velkou rozlišovací schopností, vlnočtovou správností získaného spektra, rychlostí záznamu a možností měření v širokém vlnočtovém rozsahu. Záznam získaný po průchodu infračerveného záření interferometrem a vzorkem nazýváme interferogram. Prostřednictvím Fourierovy transformace je interferogram převeden na spektrum. Spektra se akumulují vícenásobným záznamem, abychom zvětšili poměr signálu a šumu [42]. Použití FTIR zvýšilo kvalitu získaných infračervených spekter a zároveň se snížil čas potřebný k získání dat [43].

3.1.1.3 *Instrumentace infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací*

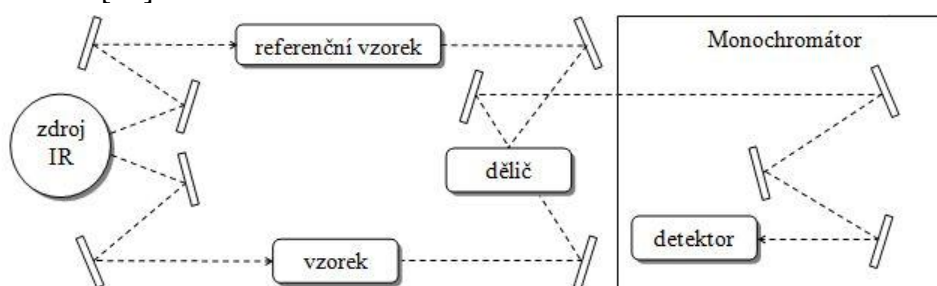
Konstrukce FTIR spektrometru je uvedena na obrázku 4. Spektrometr se skládá z těchto základních částí:

- *Interferometr* – hlavní optické zařízení, které změní mezi dvěma paprsky interferenční obrazec (interferogram). Rozděluje paprsek záření do dvou proudů světla. Oba vzniklé paprsky pak absolvují odlišnou cestu, přičemž na konci se paprsky opět sloučí a společně opouští interferometr.

V FTIR spektroskopii se nejčastěji používá Michelsonův interferometr. Tento spektrometr obsahuje infračervený zdroj, kolimující zrcadlo, pohyblivé a nepohyblivé zrcadlo, vzorek, dělič a detektor.

- *Zdroj infračerveného záření* – produkuje záření, kterým se měří spektrum.

- *Dělič toku* – v naprosté většině případů je tvořen tenkou vrstvou germania, jež je vloženo mezi dvě průhledná okna, na která dopadá infračervené záření. Germanium o správné tloušťce vrstvy je schopné část infračerveného záření přenášet a část infračerveného záření odrážet. Germanium tak pomáhá plnit funkci polopropustného zrcadla. Okna jsou často zhotovena z bromidu draselného. Jsou sice využitelná v široké oblasti spektra, ale nad 400 cm^{-1} začínají silně absorbovat.
- *Detektory infračerveného záření* – převádí změřenou intenzitu infračerveného záření na elektrický signál, většinou se jedná o napětí. Neboť je infračervené záření totéž, co teplo, tak detektor může snímat i změny teplot. Proto je nutné detektor doladit.
- *Laser* – laserový paprsek doprovází infračervené záření procházející interferometrem. Měří rozdílné optické cesty obou paprsků a následně je zachycen laserovým detektorem [41].



Obrázek 4: Schéma infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací, přeloženo [41]

3.1.1.4 Fourierova transformace

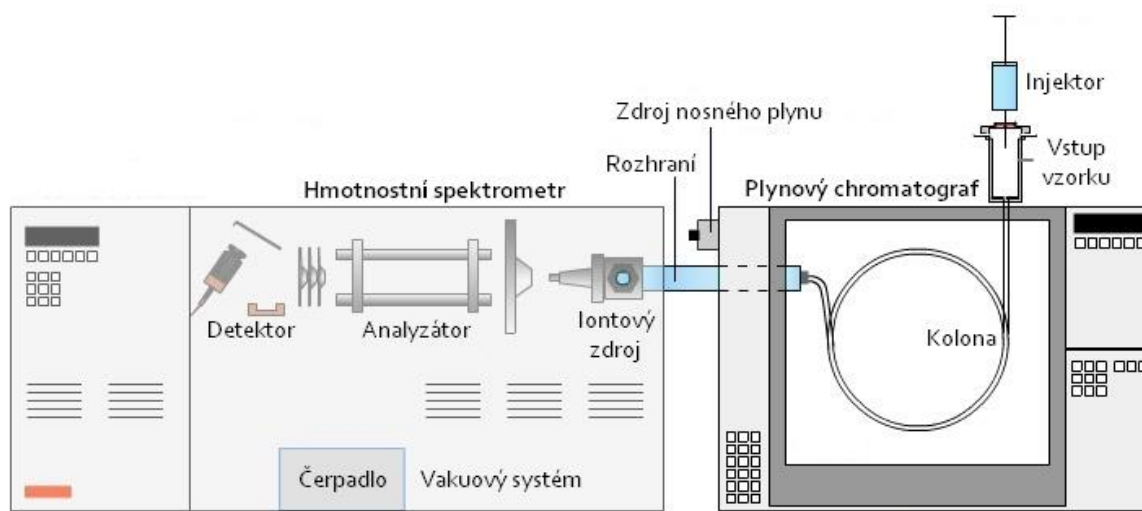
Matematické operace Fourierovi transformace zahrnují intenzitu dopadající na detektor $I(\delta)$ a spektrální hustotu o daném vlnočtu $B(\bar{\nu})$. Vzorec (3) udává změnu hustoty v závislosti na dráze, vzorec (4) zase znázorňuje změnu intenzity v závislosti na vlnočtu. Oba vzorce jsou vzájemně interkonvertibilní [43].

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi \bar{\nu} \delta) d\bar{\nu} \quad (3)$$

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi \bar{\nu} \delta) d\delta \quad (4)$$

3.1.2 Plynový chromatograf s hmotnostní detekcí (GC/MS)

Jedná se o tandemovou techniku umožňující analyzovat složité organické molekuly. Propojení plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem zajišťuje tzv. chromatografický vstup. Přímé vyústění chromatografické kolony do iontové komory zpravidla není možné, protože by velký proud nosného plynu narušil evakuovaný prostor v hmotnostním spektrometru. Dělič na konci chromatografické kolony rozděluje nosný plyn nesoucí analyzované složky do dvou proudů. Jeden proud je směřován do detektoru chromatografu, zatímco druhý proud putuje do iontové komory hmotnostního spektrometru [44]. Schéma GC/MS je uvedeno na obrázku 5.



Obrázek 5: Schéma plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem (GC/MS), přeloženo [45]

3.1.3 Plynová chromatografie

Analyzovaný vzorek se vnáší mezi dvě navzájem nemísitelné fáze.

Mobilní (pohyblivá) fáze je tvořena inertním plynem, který není schopen interagovat se separovanými složkami ani se stacionární fází. V našem případě jsme použili helium. Nosný plyn přenáší látky chromatografickým systémem, pokud zrovna nejsou zachyceny stacionární fází.

Kolona je naplněna částicemi stacionární (nepohyblivé) fáze, a mezi těmito částicemi proudí molekuly separovaných látek, které jsou unášeny mobilní fází. Cesty separovaných složek jsou rozdílné, což se projevuje odlišnou dobou eluce obsažených látek. Separované složky s nejmenší afinitou ke stacionární fází procházejí kolonou nejrychleji, a jsou tak nejdříve detekovány detektorem. Čím větší je objem stacionární fáze v koloně, tím více bude kolona zadržovat separované látky a naopak [46].

3.1.3.1 Retenční čas

Retenční čas je doba, kdy se elovalo maximum píku dané složky. Skládá se ze dvou příspěvků: mrtvého času a redukovaného retenčního času.

- *Mrtvý čas* je doba, který stráví složky v mobilní fází, a je pro všechny separované složky stejný.
- *Redukovaný retenční čas* závisí na afinitě separovaných látek ke stacionární fází, tudíž je pro všechny separované složky odlišný [46].

3.1.3.2 Schéma plynového chromatografu

Plynový chromatograf se skládá ze zdroje nosného plynu a regulačních prvků, jimiž se upravuje tlak a tím i průtok kolonou. Zkoumaný vzorek se aplikuje pomocí mikrodávkače přes pryžové septum do injektoru, kde se vzorek mžikově odpaří. Nosný plyn pak unáší páry vzorku do kolony. V koloně dochází k dělení složek, které nakonec prochází detektorem. Detektor zpracuje signál procházejících složek a převede jej do

chromatogramu, což je grafické znázornění intenzity detekovaných složek na retenčním čase [46].

Kolony v plynové chromatografii

U plynových chromatografů se využívají dva typy kolon, náplňové nebo kapilární.

- *Náplňové kolony* – ve spirálově vinutých trubicích je uložena náplň. Trubice mohou být skleněné nebo nerezové. Skleněné trubice jsou inertní a příliš křehké, zatímco nerezové jsou odolné a ne úplně inertní. Zároveň do nerezových trubic nejde vidět, což způsobuje nemalé problémy s jejich naplněním. Délka náplňových kolon je nejčastěji 3 m s vnitřním průměrem 3 mm.
- *Kapilární kolony* – jsou tvořeny prázdnými křemennými kapilárami, které jsou pokryty polyimidem. Ten zvyšuje pevnost kapilár a chrání stacionární fázi před oxidací. Typická délka kolon je 25-30 m s vnějším průměrem 0,25 mm. V současnosti se využívají téměř výhradně kolony kapilární, neboť jejich výhodou je větší počet teoretických pater viz dále [46].

Účinnost kolony

Účinnost kolony se určuje podle počtu teoretických pater. S rostoucím počtem teoretických pater rostou i separační schopnosti kolony. Hodnotu teoretických pater lze vypočítat z chromatogramu podle vzorce (5).

$$n = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad (5)$$

kde n odpovídá počtu teoretických pater, t_R je retenční čas; $w_{1/2}$ označuje šířku píku v polovině jeho výšky. Platí, že čím je pík v chromatogramu užší, tím vyšší je počet teoretických pater, a tím více složek je možné na určitém úseku chromatogramu rozdělit [46].

3.1.4 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je nejpřesnější metodou pro určování hmotnosti atomů, molekul a molekulových fragmentů. Nespornou výhodou je široká oblast lineární odezvy, možnost detekce všech prvků, či nutnost minimálního množství analyzovaného vzorku. Metoda je založena na interakci iontů s elektrickými a magnetickými poli.

3.1.4.1 Hmotnostní spektrum

Výsledný záznam hmotnostní spektrometrie se nazývá hmotnostní spektrum. Poskytuje grafické znázornění závislosti intenzit jednotlivých fragmentů na poměru jejich hmotnosti a náboje (m/z). Hmotnostní spektra daných látek jsou charakteristická, což velmi zjednodušuje identifikaci analyzovaného vzorku [47].

3.1.4.2 Schéma hmotnostního spektrometru

Popis hmotnostního spektrometru je na obrázku 5. Skládá z těchto částí:

- *Systém zajišťující napuštění vzorku* – při použití tandemové techniky GC/MS se jedná o plynový chromatograf.
- *Rozhraní* – zajišťuje připojení chromatografu k hmotnostnímu spektrometru.

- *Vakuový systém* – udržuje inertní prostředí. Vakuum je nezbytné, neboť nesmí docházet k interakcím iontů.
- *Iontový zdroj* – jeho cílem je ionizovat molekuly analytu. Ionizace se nejčastěji uskutečňuje nárazem elektronů.
- *Analyzátor* – separuje ionty na základě jejich hmotnosti a náboje.
- *Detektor* – detekuje ionty prošlé analyzátozem a informace převádí na analogový signál.
- *Data systém* – rozpoznává signál z detektoru, detekovaná spektra dále porovnává s knihovnou spekter [47; 48].

3.1.4.3 Ionizační techniky v hmotnostní spektrometrii

V současnosti existuje velké množství ionizačních technik, které se zaměřují na detekci konkrétních látek. Techniky dělíme podle předávaného množství energie do dvou základních skupin:

- *Tvrdá technika* – dodaná energie je natolik velká, že vzniklé ionizované molekuly dále fragmentují.
- *Měkká technika* – energie dodaná molekule je mnohem menší, čímž klesá pravděpodobnost fragmentace vzniklého iontu [48].

V tandemové technice GCMS se nejčastěji využívají spektrometry s elektronovou nebo chemickou ionizací. Důvodem je jejich specializace na plynné skupenství.

- *Elektronová ionizace* – tvrdá ionizační technika. Hlavní součástí tvoří tři elektrody. První elektroda (filament) je žhavené wolframové vlákno, které emituje elektrony přitahované elektrickým polem k protilehlé elektrodě (trap). Emitované elektrony během cesty nabývají na rychlosti a srážejí se s neutrálními molekulami. Elektrony urychlené na 70 eV vyrazí z obalu neutrální molekuly elektron, čímž molekula získá kladný náboj a zůstane jí lichý elektron. Následně dojde k fragmentaci, což zapříčiní zviditelnění iontů ve spektru. Vytvořené molekulové ionty putují pomocí třetí elektrody (repelér) z iontového zdroje do analyzátoru. Touto technikou lze produkovat pouze kationty. Vznikají molekulové ionty nesoucí informace o molekulové hmotnosti a fragmenty nesoucí strukturní informace.
- *Chemická ionizace* – měkká ionizační technika, která probíhá ve dvou krocích. Kvůli vyššímu tlaku v iontovém zdroji se nejdříve elektrony ionizuje reakční plyn a až následně dochází k ionizaci molekul analyzovaných látek produkty reakčního plynu. Ionizace umožňuje produkovat negativní i pozitivní ionty [47].

Hmotnostní spektrometrie s ionizací přenosem protonu (MS-PTR)

Tato technika slouží k detekci plynných produktů ve vzduchu a jejich kvantifikaci v krátkém čase. Využívá přitom pozitivní ionty a donory protonů pro přenos protonů do plynných látek. Podstatou je chemická ionizace, která je vyvolána přenosem náboje na vzorek plynu v driftové trubici. Zdrojem protonů bývá převážně H_3O^+ . Přenos protonu z donoru XH^+ na analyzovaný plyn je definován reakcí [49]:



Pevná délka trubice zajišťuje pevně danou reakční dobu pro průchod iontů podél trubice. Reakční čas může být buďto změřen, nebo vypočítán podle vlastností transportu iontů. Pokud se koncentrace protonových donorů přidáním analyzovaného vzorku příliš nezmění, tak je možné vypočítat pomocí kinetické analýzy z naměřeného iontového signálu absolutní koncentraci akceptorních molekul. Rovnice (7) představuje kinetickou analýzu jediného organického plynu označeného jako R, přičemž protonovým přenosem z ionizované molekuly vody vzniká RH^+ . Rovnice platí za podmínky, že koncentrace $[\text{H}_3\text{O}^+]$ je mnohem větší než koncentrace $[\text{RH}^+]$. Dalšími členy je rychlostní konstanta přenosu protonu k a reakční čas t . Při znalosti k a t se měří hmotnostním spektrometrem iontový signál úměrný koncentracím $[\text{RH}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+]$. Pak lze stanovit absolutní koncentraci plynu R [49].

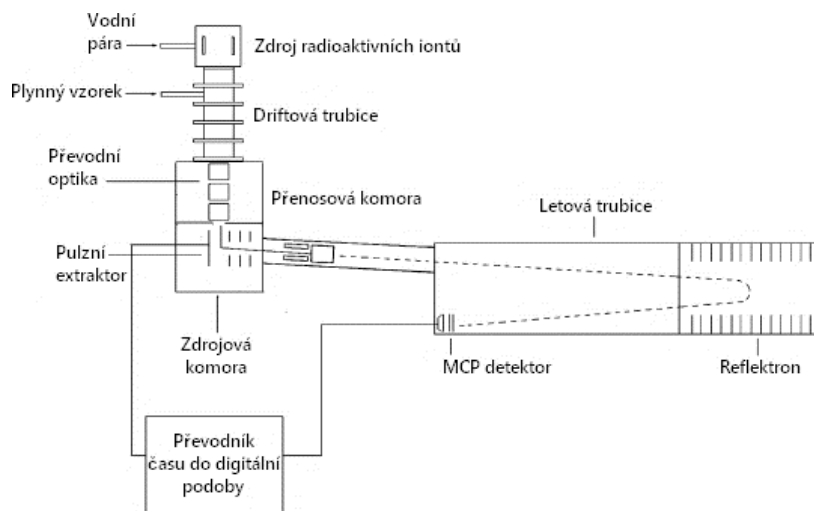
$$\frac{[\text{RH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = kt [\text{R}] \quad (7)$$

3.1.4.4 Analyzátory v hmotnostní spektrometrii

V analyzátoru dochází k separaci iontů na základě poměru m/z . Pro separaci jsou využívány dané fyzikální principy: odchýlení trajektorie v magnetickém a elektrickém poli, oscilace v elektrickém poli vytvořeném kombinací stejnosměrného a vysokofrekvenčního střídavého napětí, doba letu a absorpce energie při cykloidálním pohybu v magnetickém a elektrickém poli [47].

Analyzátor doby letu (TOF)

K analýze byl zvolen analyzátor doby letu (TOF). Mezi další nejpoužívanější analyzátory se používá kvadrupól nebo iontová past. Nejdříve je dávka iontů odvedena elektrickým polem do letové trubice s vakuem, kde jsou ionty následně rozděleny podle m/z na základě rychlosti letu k detektoru. Jelikož těžší molekuly dopadají na detektor později než molekuly o nižší hmotnosti, tak je časová závislost přepsána do hmotnostního spektra. Hmotnostní spektrometr s analyzátozem doby letu patří mezi vícekanálové přístroje, a shromažďuje celé hmotnostní spektrum najednou [49]. Instrumentace hmotnostního spektrometru s ionizací přenosem protonu a detekcí doby letu (MS-PTR-TOF) je na obrázku 6.



Obrázek 6: Schéma hmotnostního spektrometru s ionizací přenosem protonu a detekcí doby letu, přeloženo [50]

3.2 Postup měření

Pro napodobení atmosféry Titanu byl použit reaktor z nerezové oceli o objemu 1 litr. Reaktor je zobrazen na obrázku 7. Před samotným experimentem bylo třeba vytvořit v reaktoru bezkyslíkaté podmínky. Proto bylo nutné reaktor vyčerpát olejovou rotační vývěvou na mezní tlak okolo 1 Pa. Následně bylo odčerpávání vývěvou zastaveno a sledovalo se, jestli v aparatuře nenarůstá tlak. Pokud se po hodině nezvýšila hodnota tlaku na tlakoměru, tak bylo předpokládáno dodržení bezkyslíkatých podmínek. V tom případě jsme mohli začít se samotným experimentem.



Obrázek 7: Aparatura pro napodobení atmosféry Titanu

Do reaktoru byla napuštěna směs plynů od výrobce Agilent Technologies obsahující: dusík (čistota 99,999 %), methan (čistota 99,995 %), a případně oxid uhličitý (čistota 99,995%). K manipulaci s průtokem sloužily regulátory hmotnostního průtoku. Směs dusíku a methanu byla do reaktoru dodávána při průtoku 200 ml/min, a směs dusíku, methanu a oxidu uhličitého za průtoku 100 ml/min. Čekalo se na ustavení atmosférického tlaku. Po jeho dosažení byl zapálen v reaktoru výboj, jemuž byl dodáván proud v rozmezí 15-40 mA. Dále bylo vyčkáno 5 minut na ustavení rovnováhy v celém systému, bylo změřeno napětí a FTIR spektrum. Následně se zvýšila hodnota dodávaného proudu. Experimenty byly provedeny za laboratorní teploty.

K vyvolání chemických procesů byla použita konfigurace elektrod pro klouzávy obloukový výboj. Napětí dodávané na dvě minimálně vzdálené a k sobě nakloněné elektrody zažehne výboj v místě nejmenší vzdálenosti mezi elektrodami, kde je elektrické pole nejsilnější. Působením vztlakové síly nebo prouděním plynů dochází ke klouzáni výboje nad elektrodami, čímž se délka výboje postupně prodlužuje [51]. Kvůli malému proudu a slabému průtoku plynu však výboj po elektrodách neklouzal. Ve skutečnosti se totiž jednalo o výboj doutnavý

za atmosférického tlaku, který se oproti obloukovému výboji liší nízkou teplotou elektrod a nerovnoměrným rozložením napětí mezi elektrodami [52].

Na chemické fakultě VUT v Brně byla realizována první část experimentů, která obnášela měření osciloskopem. Další experimenty byly uskutečněny prostřednictvím infračerveného spektroskopu s Fourierovou transformací a plynovým chromatografem s hmotnostním spektrometrem na Open University v Milton Keynes, Department of Physical Sciences v Anglii.

3.2.1 Měření osciloskopem

Digitálním osciloskopem byla měřena časová závislost napětí na odporu $10,1 \Omega$ a napětí mezi elektrodami pomocí sondy Tektronix P6015A s dělicím poměrem 1:1000. Z naměřených veličin bylo možné vypočítat hodnotu stejnosměrného elektrického proudu, který byl do výboje dodáván, i příkon výboje.

3.2.2 Měření infračerveným spektrometrem s Fourierovou transformací

Infračerveným spektroskopem Nicolet Nexus 6700 FTIR byly *in situ* analyzovány produkty, které vznikaly působením výboje v reaktoru s plynou směsí.

Při experimentu byla použita multipass kyveta s celkovou optickou drahou 3 m, která má díky mnohonásobnému průchodu záření zvětšenou absorpční délku a umožňuje tak měření koncentrace plyných látek s dostatečnou přesností a citlivostí. Tato kyveta je tvořena skleněným válcem, jeden otvor s otevřeným kohoutem zajišťuje nasávání směsi plynu do kyvety pod tlakem, druhý otvor s kohoutem směřuje do odtahu. Na obou koncích válce byla umístěna okénka propouštějící záření.

Nejdříve bylo infračerveným spektrometrem změřeno pozadí spektra v průtočném režimu, čímž byl stanoven spektrum plyné směsi bez výboje. Následovala iniciace obloukového výboje v aparatuře. Po ustálení proudu byla každých 5 minut (po celkovou dobu 40 minut) měřena FTIR spektra produktů výboje.

3.2.3 Měření plynovým chromatografem s hmotnostní detekcí

Pro kvalitativní a kvantitativní určení produktů *ex situ* byl dále použit plynový chromatograf Agilent GC 6890 s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem 5973 MSD. Plynový chromatograf obsahoval J&W GS-Q PLOT kolonu o délce 30 m a vnitřním průměru 0,32 mm.

Vzorek pro analýzu GC/MS byl získán vymrazovací metodou. Na výstupu aparatury byla připojena kryo past. Po proměření všech IR spekter byl přívod s produkty uzavřen, a do kryo pasti byl nalit kapalný dusík, což vedlo k zachycení plyných produktů vzniklých působením výboje v reaktoru. Po pozvolném zahřátí kryopasti pod tekoucí vodou na laboratorní teplotu následoval odběr vzorku přes vyměnitelné septum vzduchotěsnou stříkačkou (Hamilton 1 ml) odebrán vzorek, který byl po 7 minutách vstříknut do injektoru plynového chromatografu s připojeným hmotnostním spektrometrem. Jako nosný plyn bylo zvoleno helium o průtoku 2 ml/min.

Vzorek byl vpraven do injektoru vyhřátém na 220 °C, dělič toku byl v poměru 5:1 . První 2 minuty byla termostatovaná pec vyhřátá na 35 °C, přičemž s každou následující minutou vzrostla teplota o 10 °C. Nejvyšší teplota pece dosahovala 235 °C.

3.2.4 Složení použitých směsí

Průtok 200 ml/min:

- 1 % methanu v dusíku
- 2 % methanu v dusíku
- 3 % methanu v dusíku
- 4 % methanu v dusíku
- 5 % methanu v dusíku

Průtok 100 ml/min:

- 1 % methanu a 1 % oxidu uhličitého v dusíku
- 1 % methanu a 2 % oxidu uhličitého v dusíku
- 3 % methanu a 1 % oxidu uhličitého v dusíku

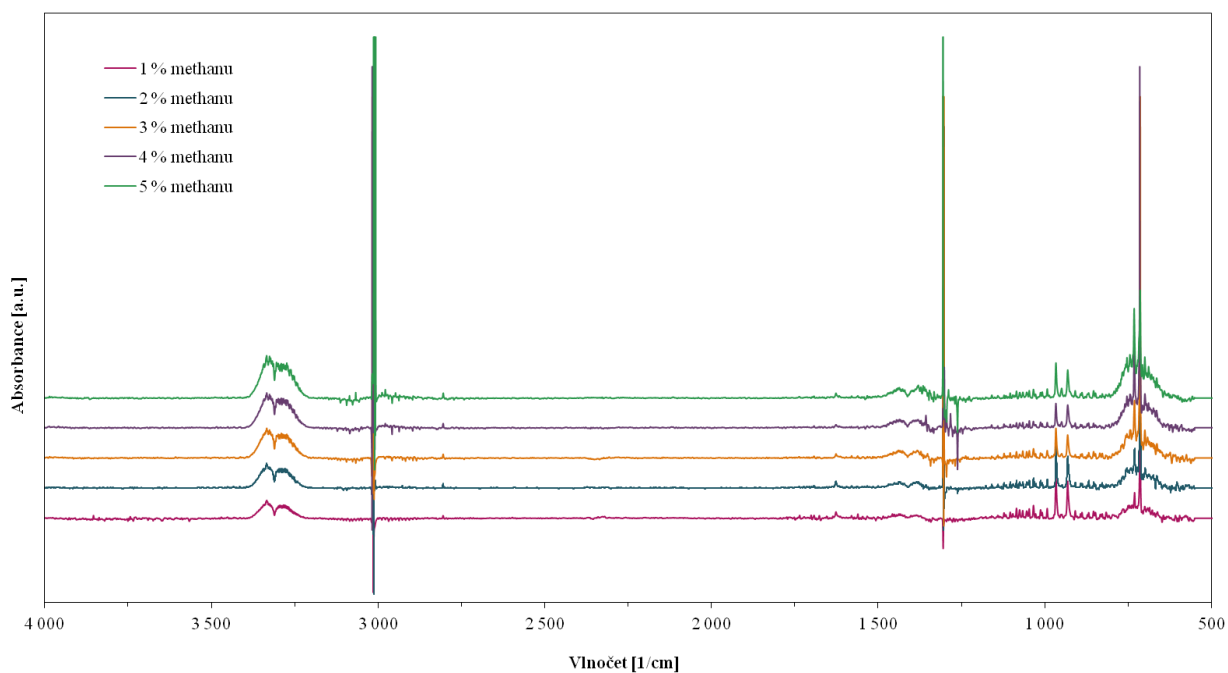
3.3 Výsledky

3.3.1 Kvalitativní analýza FTIR

Infračervená spektra byla měřena v rozsahu 4 000-500 cm^{-1} s počtem skenů 5 při rozlišení 2 cm^{-1} . Pro zakreslení IČ spekter byl použit softwarový program Origin 6.1, přičemž samotné látky jsem identifikovala podle jejich charakteristických vibračních skupin prostřednictvím knihovny infračervených spekter, která nebyla součástí programu. Před počátkem měření každé směsi bylo potřeba změřit pozadí, tedy intenzitu záření, která byla absorbována bez vzorku. Naměřená spektra pak byla s původní hodnotou bez vzorku srovnávána [53].

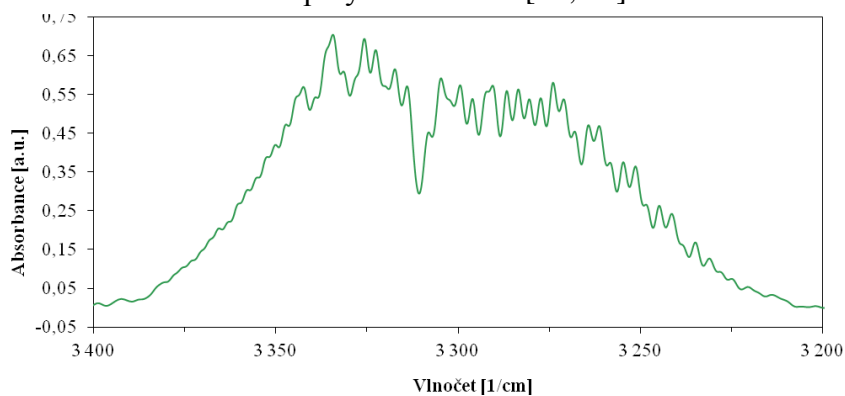
3.3.1.1 Směsi methanu a dusíku

Produkty vzniklé výbojem ve směsích 1-5 % methanu v dusíku při proudu 40 mA jsou uvedeny na obrázku 8. Pro snazší určování vzniklých látek jsou spektra rozdělena do oblastí, čímž lze detailněji pozorovat charakteristické vibrace funkčních skupin.



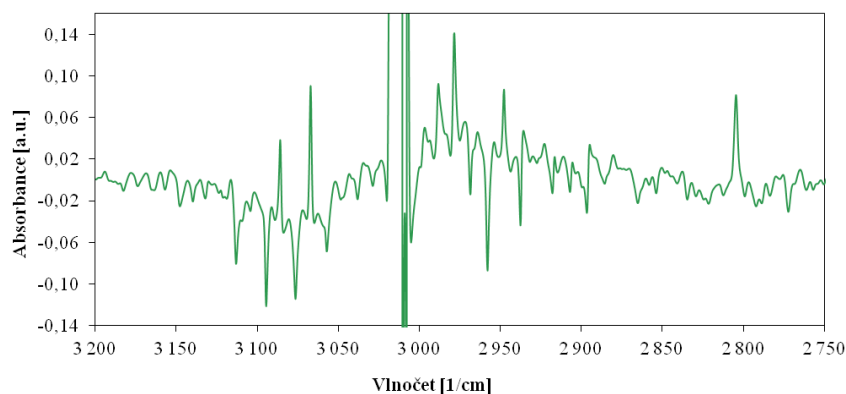
Obrázek 8: Přehledové IR spektrum produktů iniciovanými výbojem ve směsích 1-5 % methanu v dusíku při průtoku 200 ml/min a proudem výboje 40 mA

Nejdříve se budeme zabývat oblastí $3\ 400\text{--}3\ 200\ \text{cm}^{-1}$, která je pro ukázkou zobrazena na obrázku 9. Znázorněné infračervené spektrum zachycuje přítomnost trojné vazby $\equiv\text{C}\text{--}\text{H}$ v acetylenu C_2H_2 . Pík $3\ 343\ \text{cm}^{-1}$ odpovídá radikálu $\text{N}\equiv\text{C}^+$, zatímco pás valenční vibrace v rozmezí $3\ 334\text{--}3\ 231\ \text{cm}^{-1}$ značí skupiny nitrilů $\text{C}\equiv\text{N}$ [39; 54].



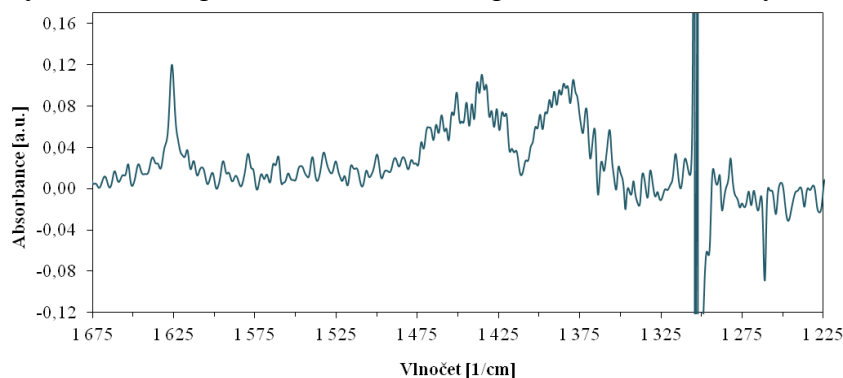
Obrázek 9: Detail IR spektra v oblasti $3\ 400\text{--}3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ produktů vzniklých výbojem ve směsi 5 % methanu v dusíku při průtoku 200 ml/min a proudem výboje 40 mA

Oblast infračerveného spektra $3\ 200\text{--}2\ 750\ \text{cm}^{-1}$ je uvedena na obrázku 10. Absorpce dvojnou vazbou $\text{C}=\text{N}$ nastává v oblasti $3\ 100\text{--}3\ 025\ \text{cm}^{-1}$. Hned poté následuje silný absorpční pík při $3\ 007\ \text{cm}^{-1}$ značící výskyt methanu CH_4 . Pás valenční vibrace $2\ 997\text{--}2\ 805\ \text{cm}^{-1}$ náleží dvojně vazbě v ethylenu C_2H_4 [54].



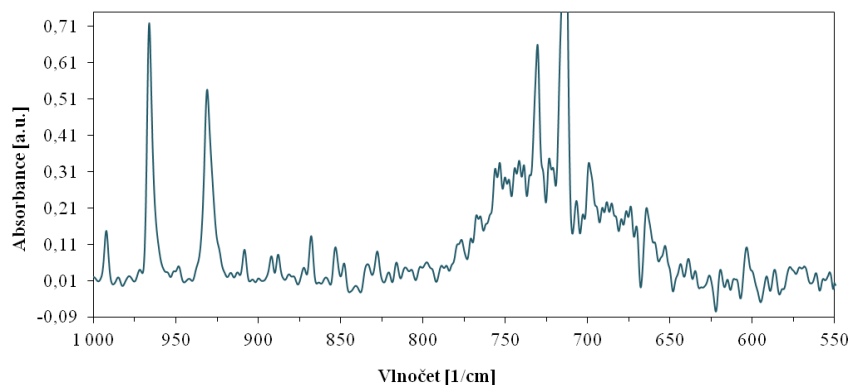
Obrázek 10: Detail IR spektra v oblasti $3\ 200\text{--}2\ 750\ \text{cm}^{-1}$ produktů vzniklých výbojem ve směsi 5 % methanu v dusíku při průtoku $200\ \text{ml/min}$ a proudem výboje $40\ \text{mA}$

Na obrázku 11 naleznete přiblížení infračerveného spektra v rozmezí $1\ 685\text{--}1\ 225\ \text{cm}^{-1}$. Pík ve vlnočtu $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ označuje primární amin. Oblast $1\ 473\text{--}1\ 419\ \text{cm}^{-1}$ zahrnuje methylenovou skupinu CH_2 , a navazující pás $1\ 397\text{--}1\ 351\ \text{cm}^{-1}$ je označuje methylovou skupinu CH_3 . Výrazná vazba při vlnočtu $1\ 305\ \text{cm}^{-1}$ patří radikálu $\cdot\text{N}\text{--}\text{fenyl}$ [54; 55].



Obrázek 11: Detail IR spektra v oblasti $1\ 675\text{--}1\ 225\ \text{cm}^{-1}$ produktů vzniklých výbojem ve směsi 2 % methanu v dusíku při průtoku $200\ \text{ml/min}$ a proudem výboje $40\ \text{mA}$

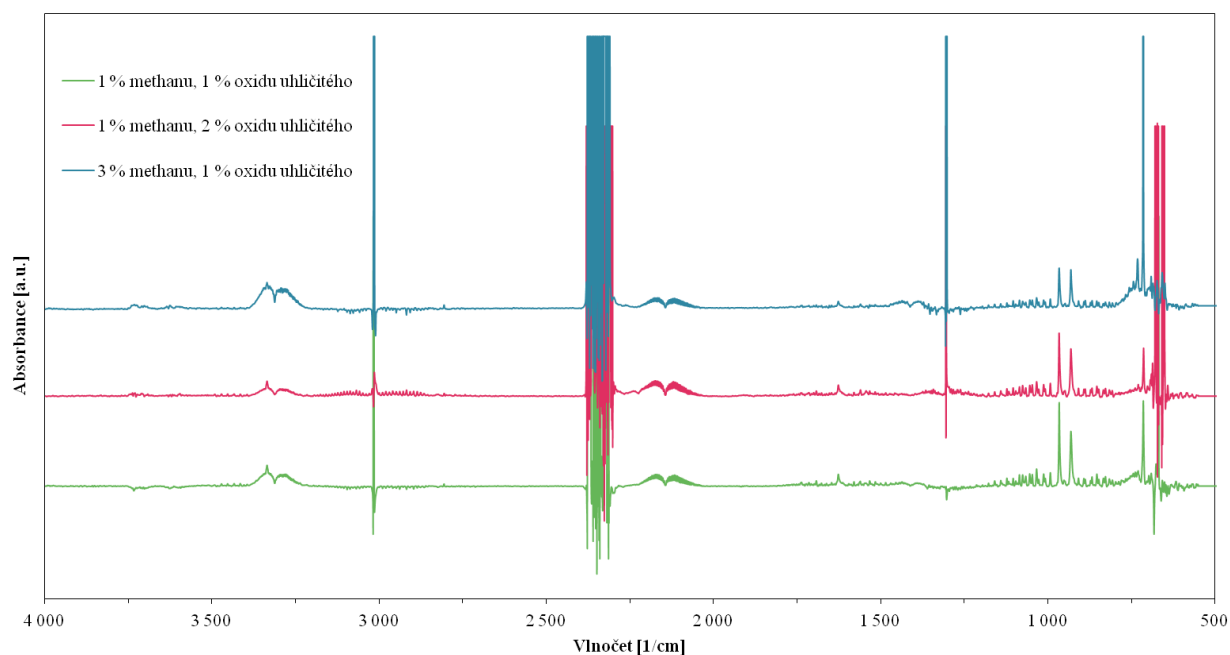
Závěrečná část infračerveného spektra v oblasti $1\ 000\text{--}550\ \text{cm}^{-1}$ je na obrázku 12. Absorpce při $930\ \text{cm}^{-1}$ odpovídá nitrilové vazbě $\text{C}\equiv\text{N}$. Rozmezí $756\text{--}741\ \text{cm}^{-1}$ značí přítomnost opakující se methylenové skupiny $(\text{CH}_2)_n$, na vlnočtech 731 a $714\ \text{cm}^{-1}$ dochází k silné absorpci dvojných a nitrilových vazeb. Pás valenční vibrace v oblasti $697\text{--}603\ \text{cm}^{-1}$ náleží skupině aminů $\text{N}\text{--}\text{H}$ [54; 55].



Obrázek 12: Detail IR spektra v oblasti $1\ 000\text{--}550\ \text{cm}^{-1}$ produktů vzniklých výbojem ve směsi 2 % methanu v dusíku při průtoku $200\ \text{ml/min}$ a proudem výboje $40\ \text{mA}$

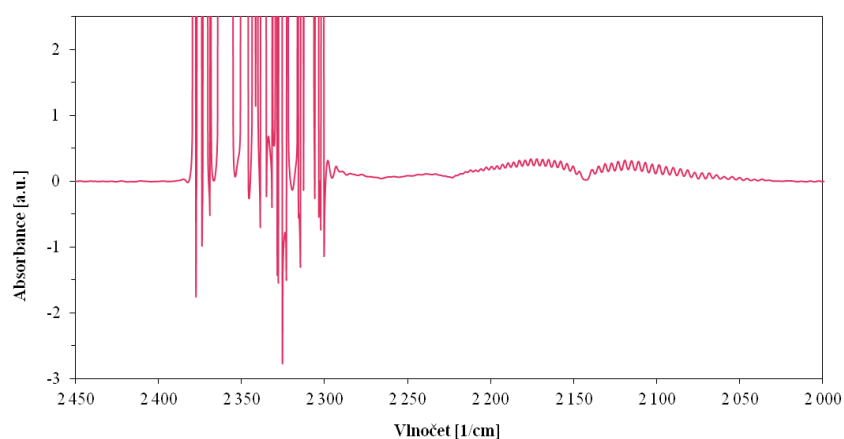
3.3.1.2 Směsi methanu a oxidu uhličitého v dusíku

Produkty vzniklé výbojem ve směsích methanu a oxidu uhličitého v dusíku při proudu 40 mA jsou uvedeny na obrázku 13. Z důvodu velké podobnosti vznikajících produktů s předchozí směsí se blíže zaměříme pouze na oblast $2\,450\text{--}2\,000\text{ cm}^{-1}$, která je přibližně na obrázku 14.



Obrázek 13: IR spektrum produktů iniciovanými výbojem ve směsích methanu a oxidu uhličitého v dusíku při průtoku 100 ml/min a proudem výboje 40 mA

Nejvýraznější pás valenční vibrace v oblasti $2\,378\text{--}2\,301\text{ cm}^{-1}$ a 669 cm^{-1} je charakteristický pro dvojně vazby oxidu uhličitého. Výskyt oxidu uhelnatého je potvrzen v rozmezí vlnočtu $2\,225\text{--}2\,042\text{ cm}^{-1}$.



Obrázek 14: Detail IR spektra v oblasti $2\,450\text{--}2\,000\text{ cm}^{-1}$ produktů vzniklých výbojem ve směsi 1 % methanu a 2 % oxidu uhličitého v dusíku při průtoku 100 ml/min a proudem výboje 40 mA

3.3.2 Kvantitativní analýza FTIR

Pro výpočet množství produktů, které byly analyzovány pomocí FTIR, jsme se zaměřili na sloučeniny HCN a NH_3 . Absorpční píky ostatních látek se totiž do značné míry překrývají, takže je obtížné je od sebe korektně odlišit. Navíc kvůli malé koncentraci produktů jsou dosažené hodnoty absorpance poměrně slabé, čímž by výsledky byly zatíženy velkou

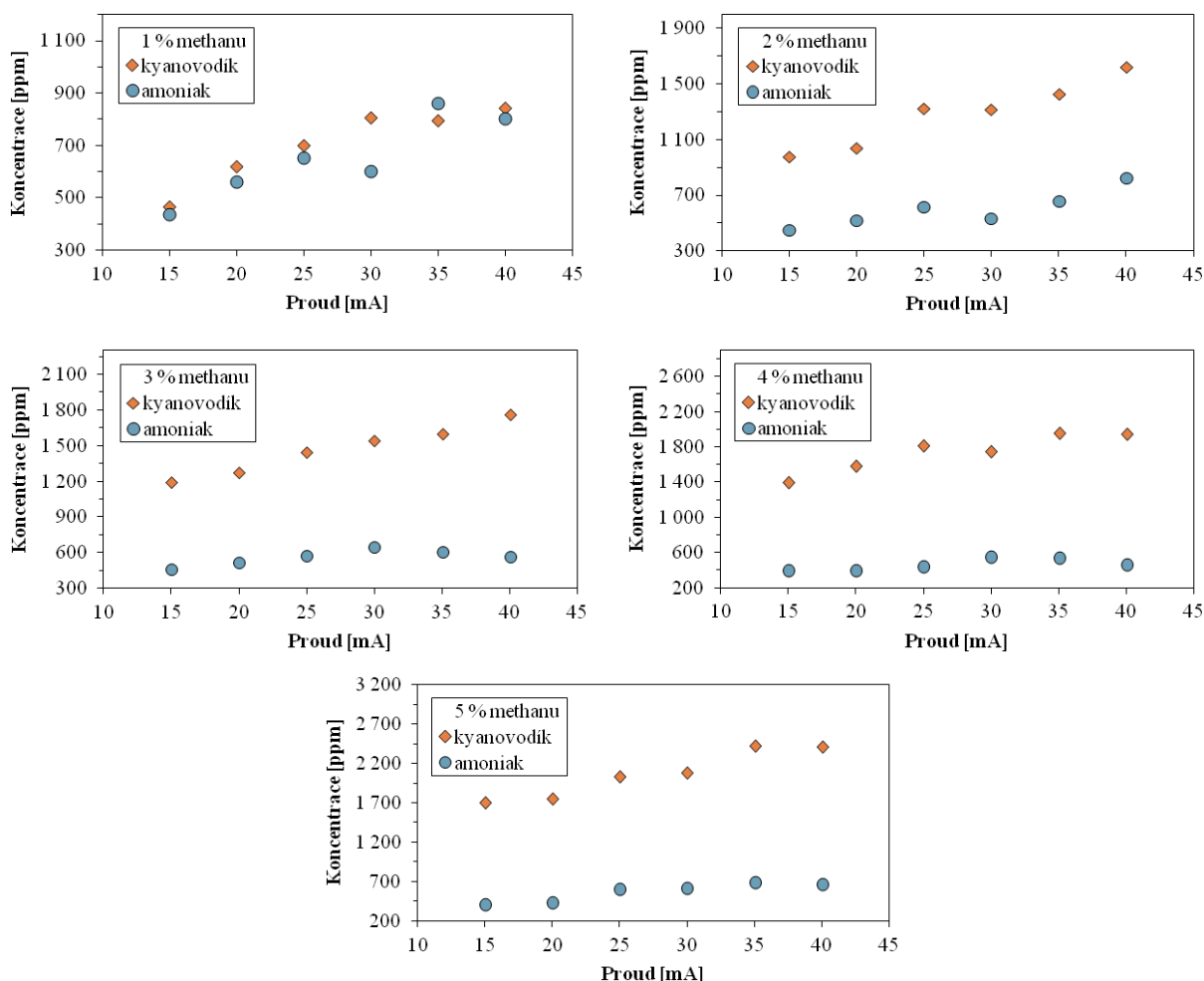
nejistotou a nebyly by tak dostatečně průkazné. Koncentrace složek je počítána z Lambert-Beerova zákona (8).

$$A_{1/\lambda} = \sigma_{1/\lambda} \cdot c \cdot l \quad (8)$$

kde $A_{1/\lambda}$ značí naměřenou absorbanci dané látky při určitém vlnočtu, $\sigma_{1/\lambda}$ je IR absorpční průřez [cm^2], c znamená koncentraci dané látky [cm^{-3}] (hodnota získaná z databáze Ansyco [56] a l znázorňuje optickou délku IR kyvety [cm] [57]. Absorbance kyanovodíku byla odečtena při vlnočtu $1435,02 \text{ cm}^{-1}$, absorbance amoniaku se vztahuje k vlnočtu $966,1618 \text{ cm}^{-1}$. Při těchto vlnočtech píky dosahovaly absorpčního maxima.

3.3.2.1 Směsi methanu a dusíku

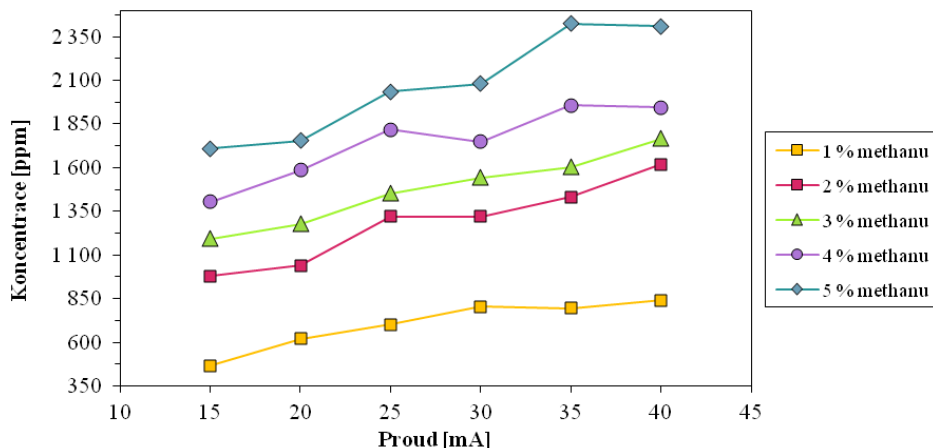
Jednotlivé koncentrace kyanovodíku a amoniaku pro různé složení methanu s dusíkem jsou na obrázku 15, a celková srovnání množství vznikajícího HCN a NH_3 jsou uvedena na obrázcích 16 a 17. S rostoucí koncentrací methanu v dusíku roste množství kyanovodíku, zatímco produkce amoniaku ve směsi 1-4 % methanu v dusíku je nepřímo úměrná. Produkce kyanovodíku vždy převyšuje množství amoniaku.



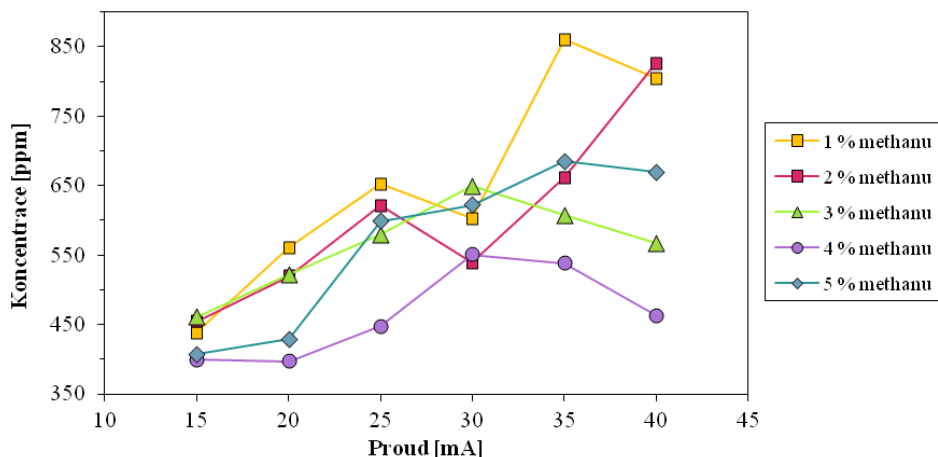
Obrázek 15: Koncentrace HCN a NH_3 v závislosti na proudu výboje ve směsi methanu a dusíku

Lze pozorovat, že při tvorbě produktů hraje významnou roli i proud výboje. S rostoucím proudem zpravidla množství kyanovodíku roste, oproti tomu se však množství amoniaku při

koncentraci 3-5 % methanu nijak dramaticky nemění. Nejvíce amoniaku vznikalo ve směsi 1 % methanu v dusíku, a ve směsi 2 % methanu už docházelo jen k mírnému nárůstu koncentrace amoniaku.



Obrázek 16: Souhrnný graf koncentrací HCN pro směsi methanu s dusíkem v závislosti na proudu výboje



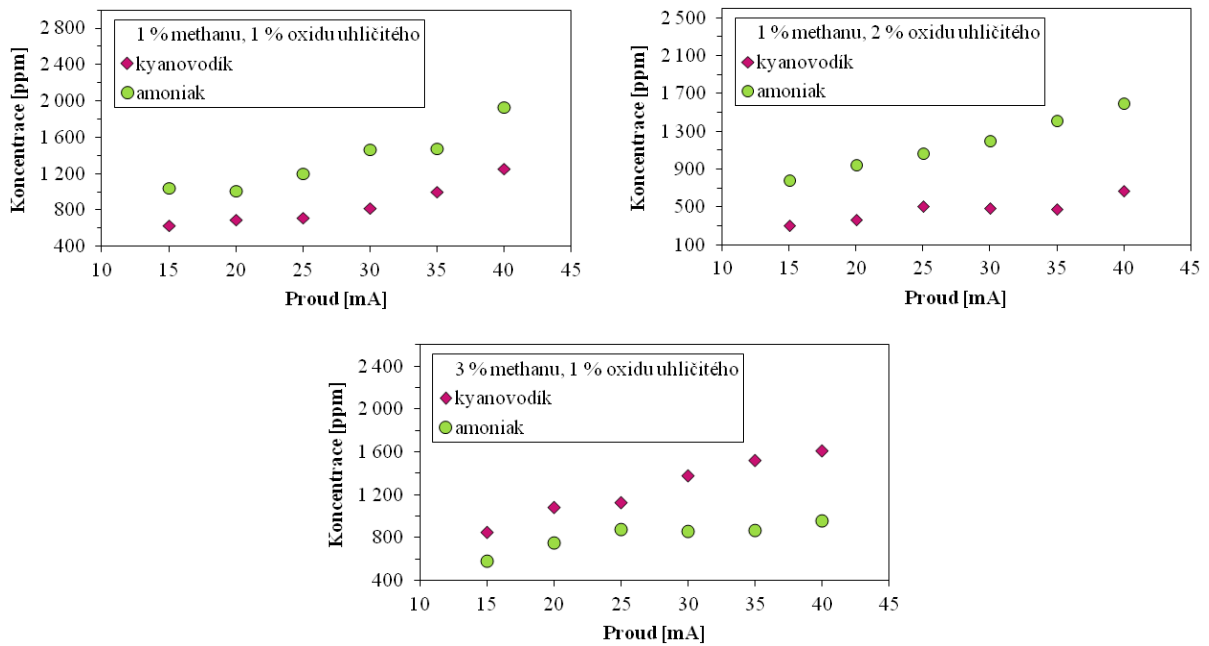
Obrázek 17: Souhrnný graf koncentrací NH₃ pro směsi methanu s dusíkem v závislosti na proudu výboje

3.3.2.2 Směsi methanu a oxidu uhličitého v dusíku

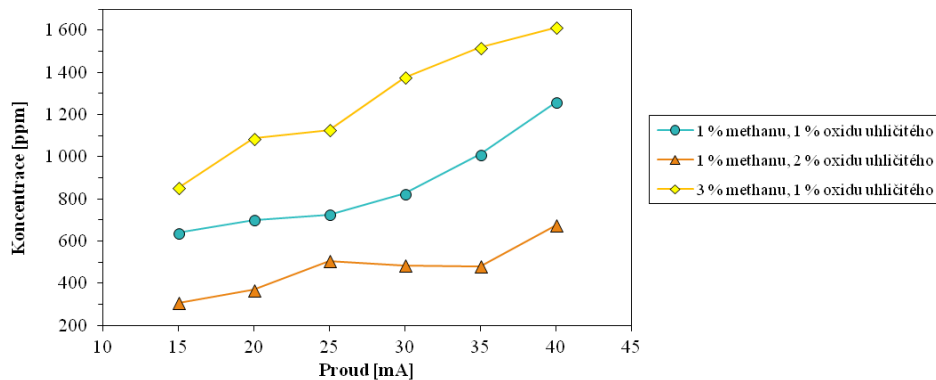
Vliv příměsí oxidu uhličitého v jednotlivých směsích methanu a dusíku je zaznamenán na obrázku 18. Celková srovnání množství vznikajícího HCN a NH₃ ve směsích methanu a oxidu uhličitého v dusíku jsou uvedena na obrázcích 19 a 20. Opět se potvrdilo, že s rostoucí koncentrací methanu roste i produkce kyanovodíku, což se již dříve potvrdilo u směsi s methanem a dusíkem. K zajímavému jevu došlo u směsi 1-2 % CO₂ s 1 % CH₄ v dusíku, kdy produkce amoniaku převýšila koncentraci vzniklého kyanovodíku. Zároveň došlo ke zjištění, že s rostoucí příměsí CO₂ se snižuje množství amoniaku. Obdobně jako v předchozích směsích vzrůstá koncentrace HCN spolu s rostoucím proudem, a zároveň značně narůstá i koncentrace NH₃.

Vzhledem k dosažení velkého množství NH₃ je nutné brát v úvahu, že směsi s přidavkem oxidu uhličitého se lišily od směsi methanu s dusíkem i menším průtokem plynů (100 ml/min). Zatímco směsi methanu s dusíkem měly objemový průtok 200 ml/min, tak

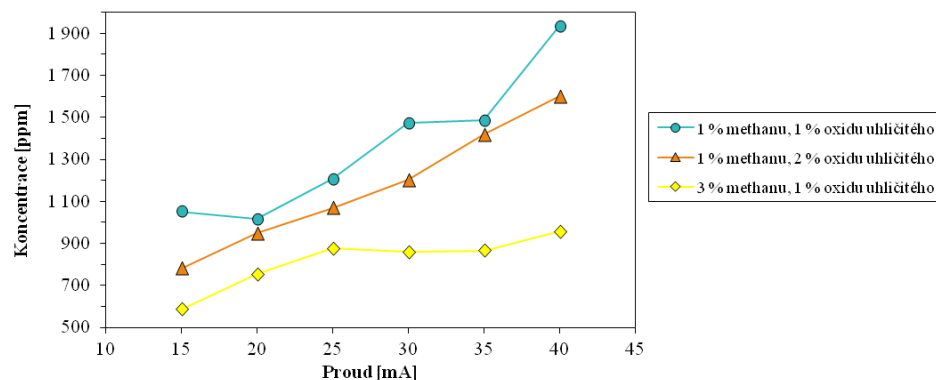
směsi s CO_2 díky menšímu průtoku strávily delší dobu v aktivní oblasti výboje, čímž docházelo k lepší disociaci a tím i větší reaktivitě.



Obrázek 18: Koncentrace HCN a NH_3 v závislosti na proudu výboje ve směsi methanu a oxidu uhličitého v dusíku



Obrázek 19: Souhrnný graf koncentrací HCN pro směsi methanu a oxidu uhličitého s dusíkem v závislosti na proudu výboje



Obrázek 20: Souhrnný graf koncentrací NH_3 pro směsi methanu a oxidu uhličitého s dusíkem v závislosti na proudu výboje

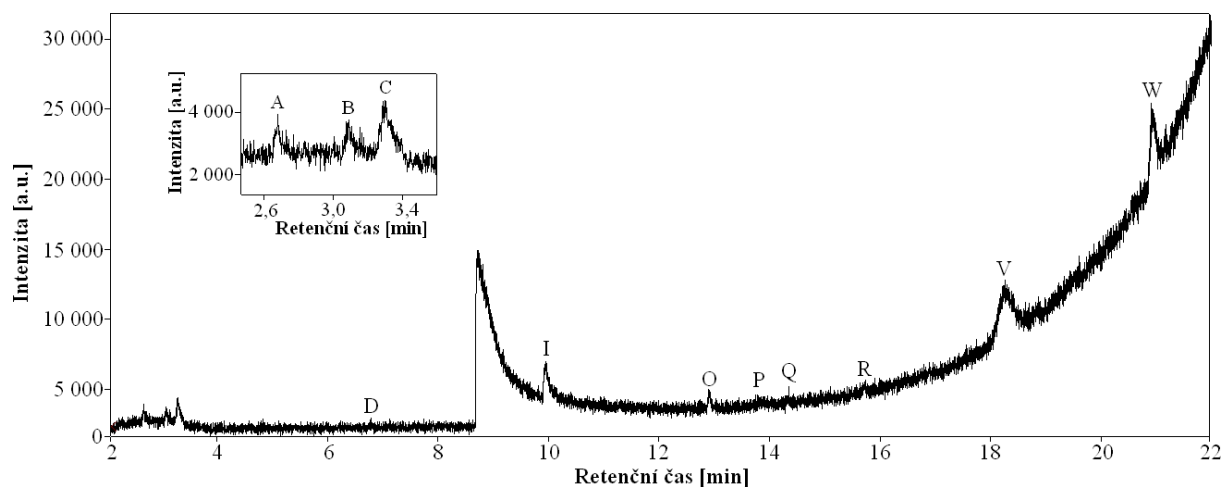
3.3.3 Kvalitativní analýza GC/MS

Vzniklé produkty detekované GC/MS se vyhodnocují porovnáním retenčních časů jednotlivých píků se standardem o známém složení, a srovnáním hmotnostního spektra analyzovaných látek v programu MSD Chemistry s knihovnou NIST MS. Standard byl odebrán ve formě nasycených par nad kapalnou fází. Pro kvantitativní zastoupení látek platí, že množství dané složky je přímo úměrné ploše píku.

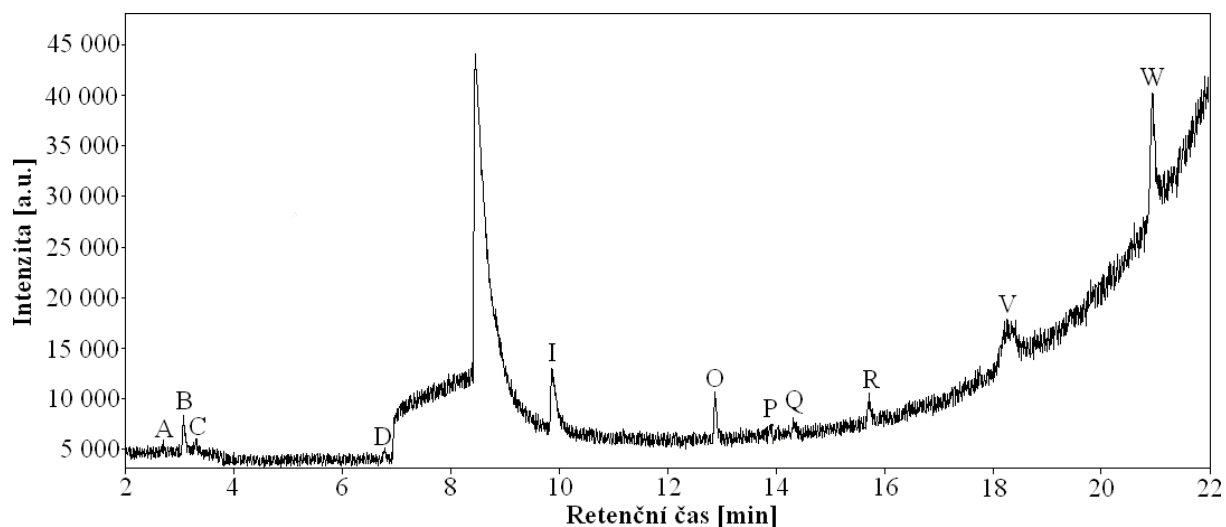
Chromatogramy zobrazují látky, které se eluovaly později než za 2 minuty. Toto nastavení bylo záměrné, neboť do doby dvou minut bylo detekováno velké množství výchozích látek N_2 a CH_4 , které by zastiňovaly ostatní produkty. Pro větší přehlednost vznikajících produktů tak nebyly tyto píky v chromatogramech zakresleny. Z podobného důvodu není v chromatogramech popsán pík v retenčním čase 8,3 minut. Identifikovanou látkou je voda, která není produktem experimentu, nýbrž se jedná o znečištění vlhkostí, k němuž došlo při odběru vzorku.

Jednotlivé chromatogramy produktů ve směsích methanu s dusíkem jsou uvedeny na obrázcích 21 až 25. Vliv příměsi oxidu uhličitého je vidět na obrázcích 26 až 28. Celkem bylo analyzováno 23 látek, mezi něž patřily uhlovodíky a nitrily. Největší počet sloučenin byl analyzován ve směsi 5 % CH_4 v N_2 . Nelze však vyloučit, že se ve směsích s nižší koncentrací methanu tvořily tytéž produkty, které však kvůli svému příliš malému množství nebyly v chromatogramech spolehlivě zaznamenány. V největším množství se vyskytoval kyanovodík (HCN), acetylen (C_2H_2), toluen (C_7H_8) a cyklohexan (C_6H_{12}). Všechny detekované látky jsou zapsány v tabulce 4.

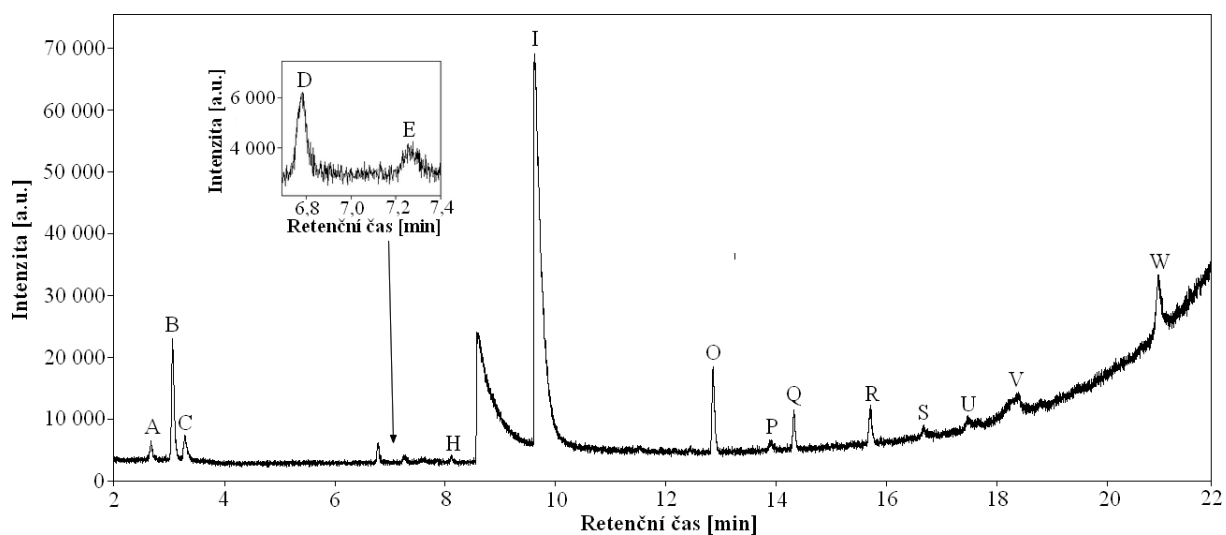
Amoniak, dříve zaznamenaný pomocí FTIR, nebyl prostřednictvím GC/MS vůbec detekován. Stejný případ nastal i u experimentu Coll *et al.* (1999) [24]. Příčinou mohl být fakt, že při nízké koncentraci dodávaného methanu do směsi jsou plynné produkty v podstatě převedeny na pevnou formu (tholiny) [58]. Zbývající plynné látky jsou pak jen stěží analyzovány, neboť nemusí být kvůli svému zanedbatelnému množství v chromatogramech zakresleny. Známa je i adsorpce amoniaku na stěny kryo pasti z nerezové oceli, což znemožňuje analyzovat NH_3 pomocí GC/MS.



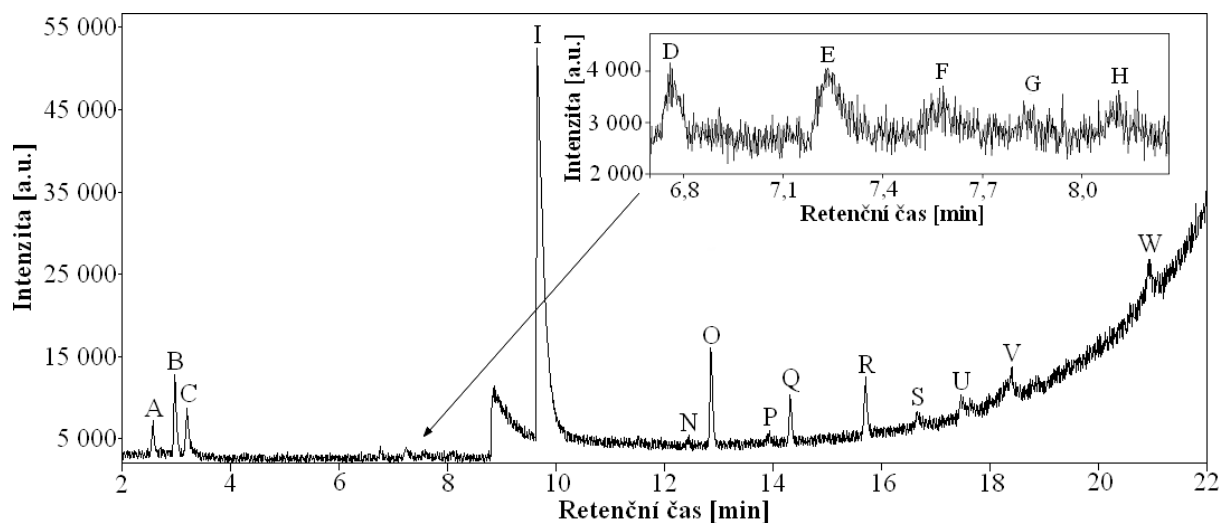
Obrázek 21: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 1 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.



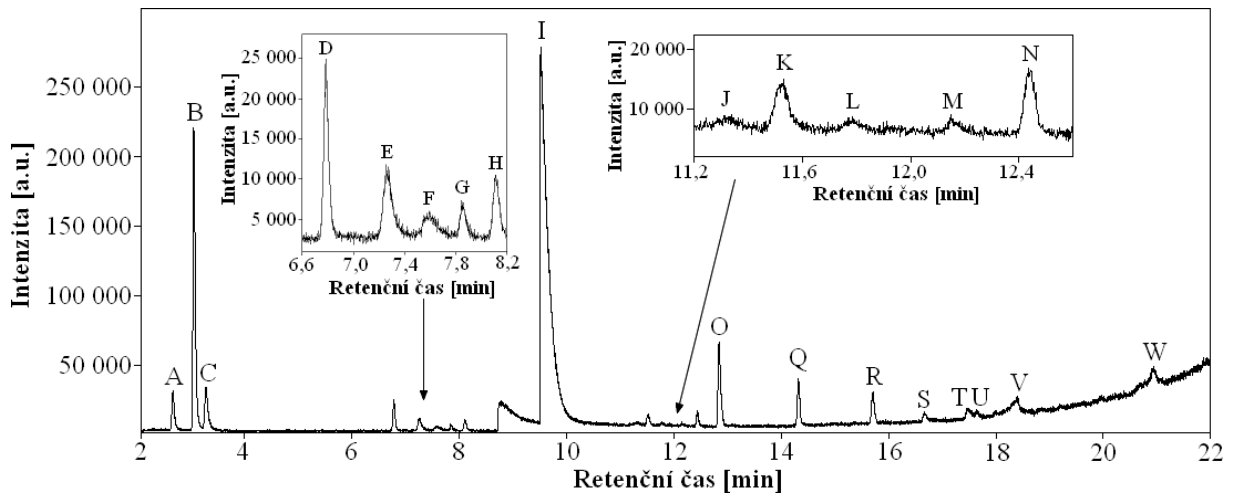
Obrázek 22: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 2 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.



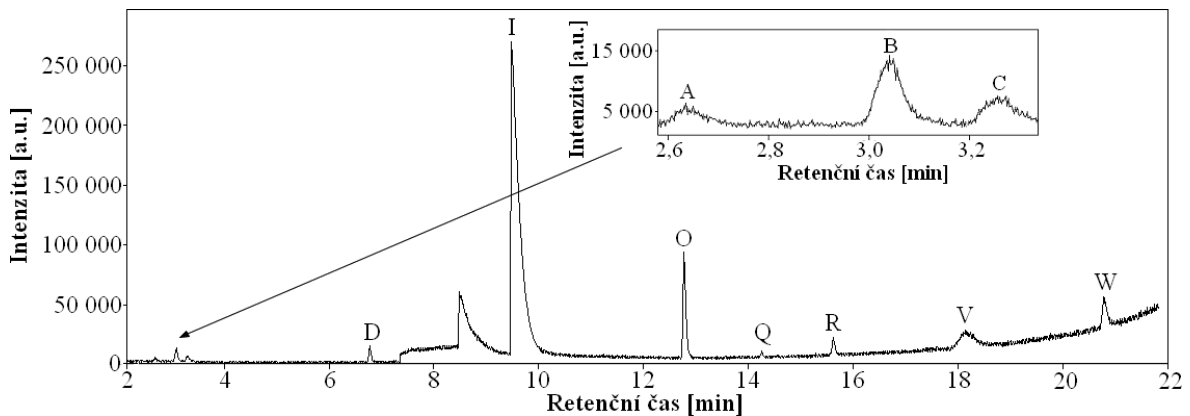
Obrázek 23: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 3 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.



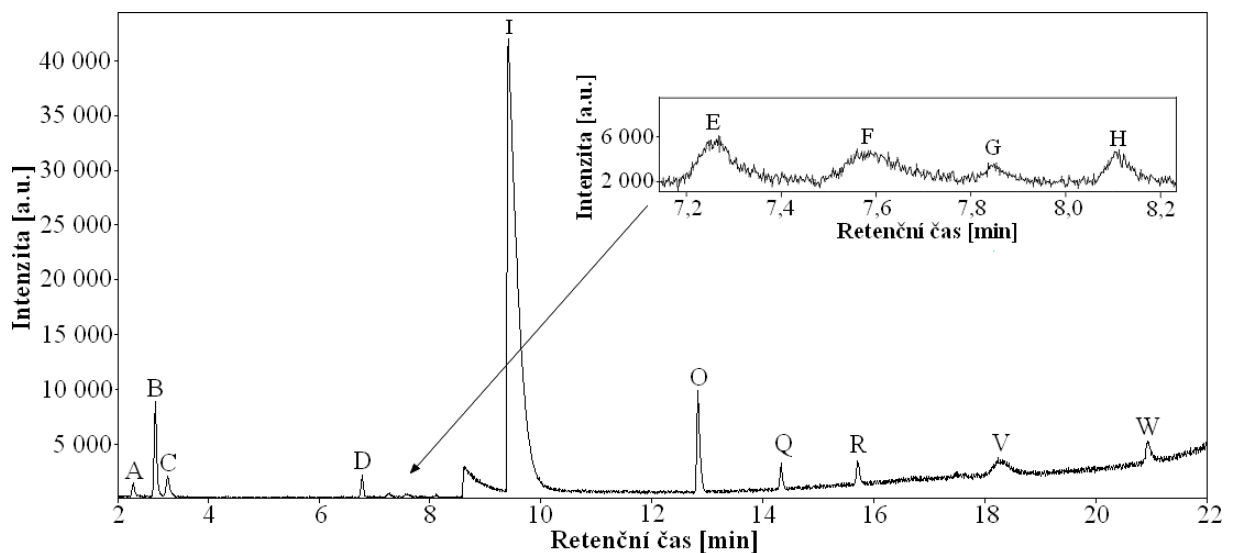
Obrázek 24: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 4 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.



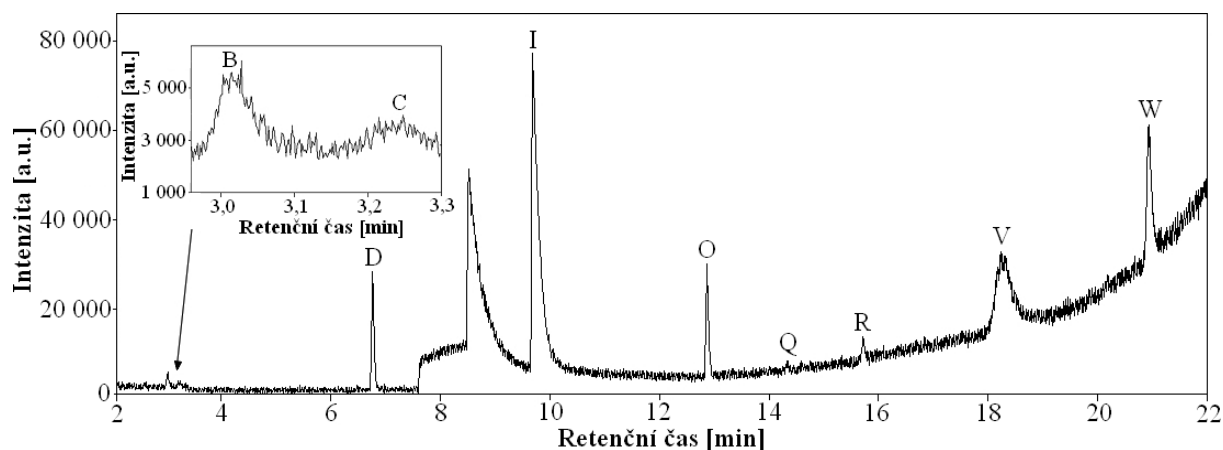
Obrázek 25: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 5 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.



Obrázek 26: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 1 % methanu a 1 % oxidu uhličitého v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.



Obrázek 27: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 3 % methanu a 1 % oxidu uhličitého v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.



Obrázek 28: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 1 % methanu a 2 % oxidu uhličitého v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.

Nejvíce tvořících se sloučenin spadá do skupiny uhlovodíků. Mezi alkanly patří ethan (C_2H_6) a propan (C_3H_8), cykloalkany jsou dále cyklopropan (C_3H_6) a cyklohexan (C_6H_{12}). Oproti tomu ethen (C_2H_4); propen (C_3H_6); 1,2-propadien (C_3H_4); 2-buten (C_4H_8); 1,3-butadien (C_4H_6) a 1,2-butadien (C_4H_6) zase zastupuje uhlovodíky s dvojnou vazbou. Alkyny jsou v produktech reprezentovány acetylenem (C_2H_2), propynem (C_3H_4), 2-butynem (C_4H_6) a 1,3-butadiynem (C_4H_2). Nakonec byly určeny i dva aromatické uhlovodíky, a to benzen (C_6H_6) a toluen (C_7H_8). Početně menší skupinu látek tvořily nitrily, přičemž nejjednodušší sloučeninou byl kyanovodík (HCN). Mezi nitrily se dvěma atomy uhlíku se zařadily ethandinitril (C_2H_3N) a acetonitril (C_2H_5N), tři atomy uhlíku obsahují ve své struktuře propannitril (C_3H_5N) a 2-propennitril (C_3H_7N). Nejděší retenční dobou se vykazovaly nitrily se čtyřmi atomy uhlíku, a to 2-methylpropennitril (C_4H_7N) nebo isobutylnitril (C_4H_9N).

U dvanácti námi detekovaných produktů byla potvrzena přítomnost na měsíci Titanu, zbývajících jedenáct látek dosud nebylo na Titanu prokázáno. Látkami vyskytujících se na Titanu jsou: ethen, acetylen, ethan, propen, propan, propyn, benzen, toluen, ethandinitril, kyanovodík, acetonitril a propannitril.

Tabulka 4: Seznam látek detekovaných GC/MS

Značení v chromatogramu	Sloučenina	Sumární vzorec	Retenční čas [min]
Uhlovodíky			
A	ethen	C_2H_4	2,666
B	acetylen	C_2H_2	3,059
C	ethan	C_2H_6	3,287
E	propen	C_3H_6	7,276
F	propan	C_3H_8	7,593
G	propyn	C_3H_4	7,843
H	1,2-propadien	C_3H_4	8,125
J	2-buten	C_4H_8	11,336
K	2-butyn	C_4H_6	11,531

Značení v chromatogramu	Sloučenina	Sumární vzorec	Retenční čas [min]
Uhlovodíky			
L	1,3-butadiyn	C ₄ H ₂	11,785
M	1,3-butadien	C ₄ H ₆	12,148
N	1,2- butadien	C ₄ H ₆	12,438
S	benzen	C ₆ H ₆	16,665
T	cyklopropan	C ₃ H ₆	17,472
V	cyklohexan	C ₆ H ₁₂	18,395
W	toluen	C ₇ H ₈	20,934
Nitrily			
D	ethandinitril	C ₂ N ₂	6,786
I	kyanovodík	HCN	9,637
O	acetonitril	C ₂ H ₃ N	12,842
P	propannitril	C ₃ H ₅ N	13,829
Q	2-propennitril	C ₃ H ₃ N	14,322
R	2-methylpropennitril	C ₄ H ₅ N	15,709
U	isobutylnitril	C ₄ H ₇ N	17,643

3.3.4 Kvantitativní analýza GC/MS

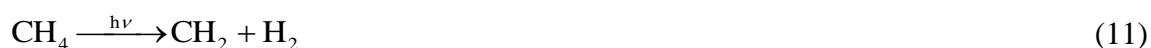
Při kvantifikaci jsme se zaměřili na látky, které byly ve směsích detekovány nejčastěji. Z řad uhlovodíků tak byla porovnávána tvorba ethenu (C₂H₄), acetylenu (C₂H₂), ethanu (C₂H₆) cyklohexanu (C₆H₁₂) a toluenu (C₇H₈). Mezi nitrily byl nejčastěji zastoupen ethandinitril (C₂N₂), kyanovodík (HCN), acetonitril (C₂H₃N), propannitril (C₃H₅N), 2-propennitril (C₃H₃N) a 2-methylpropennitril (C₄H₅N). Sloučeniny neobsahovaly atomy kyslíku, protože kolona zabraňovala kontaminaci směsi kyslíkem.

Relativní intenzity produktů byly vypočteny integrací ploch píků daných sloučenin. K tomuto účelu byly využity softwarové programy OpenChrom a MSD Chemistry.

3.3.4.1 Směsi methanu a dusíku

Kvantifikace vybraných uhlovodíků

Tvorba uhlovodíků na Titanu je především podmíněna disociací methanu v horních vrstvách atmosféry, jež je způsobena buďto přímou fotolýzou nebo dopadem elektronů. Právě disociací se tvoří radikály CH₃, CH₂, CH a H, které svou rekombinací dávají vznik těžším uhlovodíkům. Disociace methanu probíhá následujícími reakcemi [59; 60]:

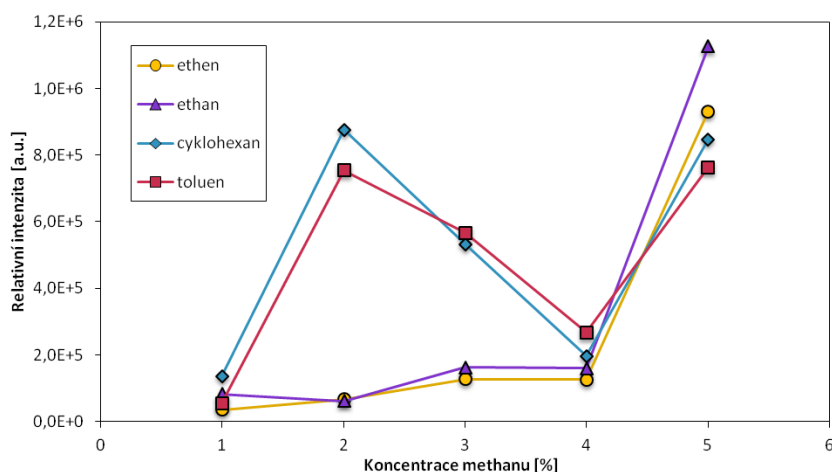


V největším množství byl mezi uhlovodíky zastoupen acetylen, který může vznikat touto reakcí [61]:



Vytvořený acetylen je extrémně stabilní [62]. Nadměrná spotřeba radikálů CH_2 nutná k produkci acetylenu je důvodem, proč se v našem experimentu tvoří malé množství ethanu a ethenu.

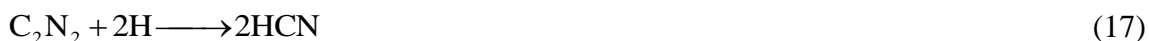
Produkce uhlovodíků (kromě acetylenu) v závislosti na výchozí koncentraci methanu v dusíku při objemovém průtoku 100 ml/min je srovnávána na obrázku 29. Množství vznikajícího ethenu a ethanu se vzájemně velmi podobá. Během dodávání 1-4 % methanu do reaktoru relativní intenzita těchto sloučenin mírně stoupá, zatímco při koncentraci 5 % methanu ve směsi již dochází k jejímu prudkému nárůstu. Ve směsi 3 % methanu v dusíku produkce acetylenu mírně roste, a je srovnatelná s tvorbou cyklohexanu a toluenu. Se 4 % methanu ve směsi se tvorba acetylenu opět snižuje, aby následně s 5 % dodávaného methanu mohla znásobit své množství až jedenadvacetkrát. Změny relativních intenzit u cyklohexanu a toluenu se od sebe velmi neliší. Největší produktivita nastává při 2 % a 5 % methanu v dusíku, oproti tomu při 4 % dodávaného methanu je množství cyklohexanu a toluenu čtyřikrát menší.



Obrázek 29: Závislost relativní intenzity vybraných uhlovodíků na počáteční koncentraci methanu dusíku

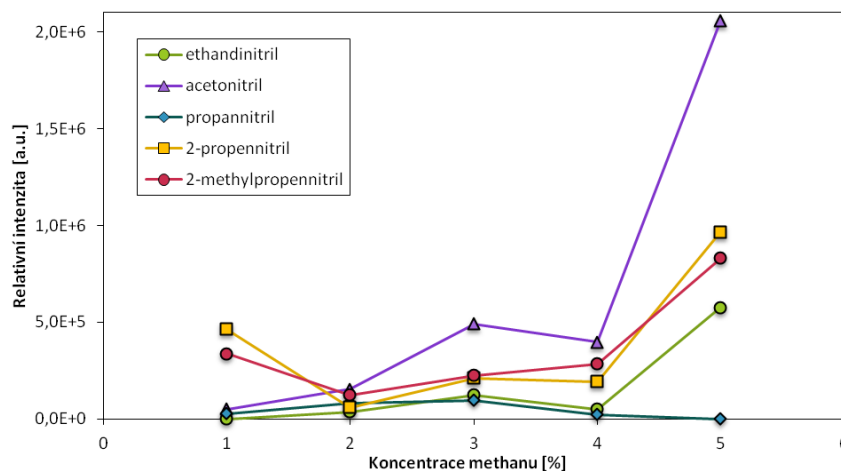
Kvantifikace vybraných nitrilů

Přestože nitrily patří mezi málo reaktivní sloučeniny, tak se předpokládá jejich účast na chemických reakcích vedoucích k tvorbě aerosolů [58]. K disociaci dusíku dochází při srážce s elektrony. Vzniklý dusíkový radikál v naprosté většině případů opět tvoří molekulu dusíku (14). Pouze 10 % N radikálů se podílí na tvorbě kyanovodíku, která probíhá ve dvou možných krocích (15, 16). Velká část kyanovodíku je produkována v dolní stratosféře Titanu, kdy je nutné, aby byla nízká koncentrace vodíkových radikálů konzistentní s koncentrací ethandinitrilu (17). Samotný kyanovodík podléhá fotolytické disociaci, při níž vzniká stabilní vazba CN (18) [62].

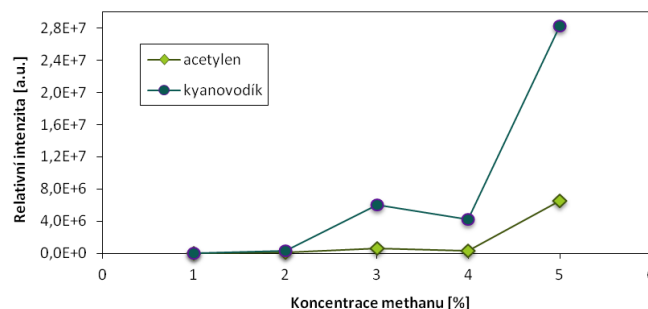


Produkce nitrilů v našem experimentu je znázorněna na obrázku 30. Neboť ve směsích vznikalo nejvíce acetylenu a kyanovodíku, tak jsou pro větší přehlednost uvedeny zvlášť na obrázku 31.

Produkce 2-propennitrilu ve 2 % a 4 % methanu v dusíku, na rozdíl od předchozích směsí vhaněných do reaktoru, klesá. Oproti tomu 2-methylpropennitril lišící se methylovým substituentem vykazuje při koncentraci 2-4 % methanu lineární závislost. Ve směsi 3 % methanu v dusíku dosahují obě látky srovnatelného množství. Množství ethandinitrilu a acetonitrilu roste se zvyšující se koncentrací 1-3 % methanu, výrazně méně se pak tvoří ve směsi 4 % methanu v dusíku. Propannitril dosahuje největšího množství ve směsi 3 % methanu v dusíku, a další zvyšování koncentrace methanu již nemá na jeho tvorbu vliv. Zcela největší produkce patří kyanovodíku. Stejně jako u většiny dalších produktů platí, že ve směsi 4 % methanu dosahuje kyanovodík výrazně nižší produktivity než při koncentraci 3 % methanu v dusíku.



Obrázek 30: Závislost relativní intenzity vybraných nitrilů na počáteční koncentraci methanu v dusíku



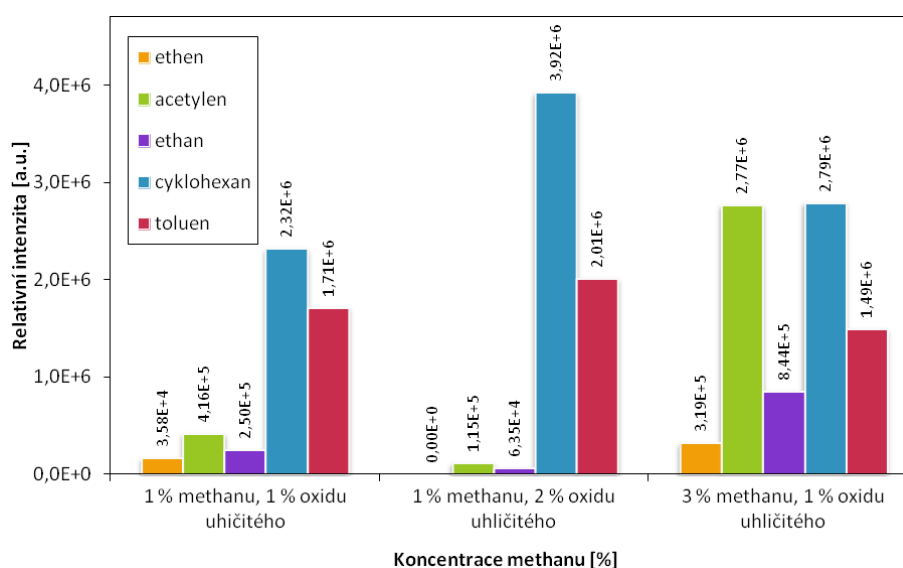
Obrázek 31: Závislost relativní intenzity acetylenu a kyanovodíku na počáteční koncentraci methanu v dusíku

3.3.4.2 Směsi methanu a oxidu uhličitého v dusíku

Kvantifikace vybraných uhlovodíků

Množství vybraných uhlovodíků a nitrilů vznikajících ve směsi methanu v dusíku s přidavkem oxidu uhličitého jsou uvedena na obrázcích 32 a 33.

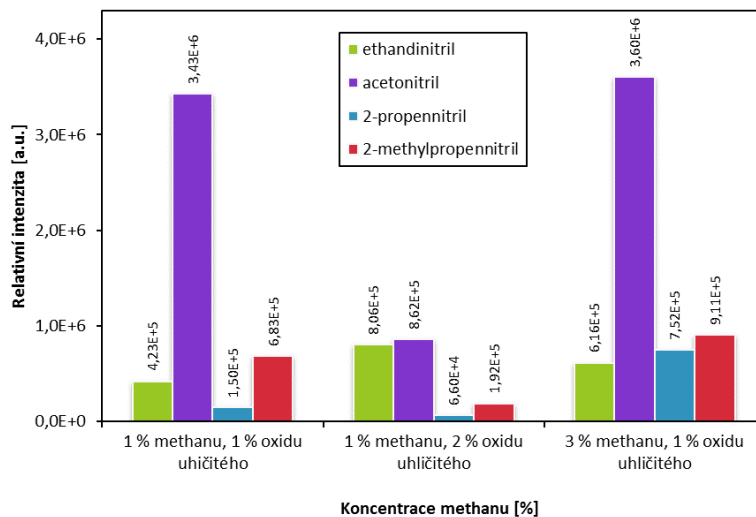
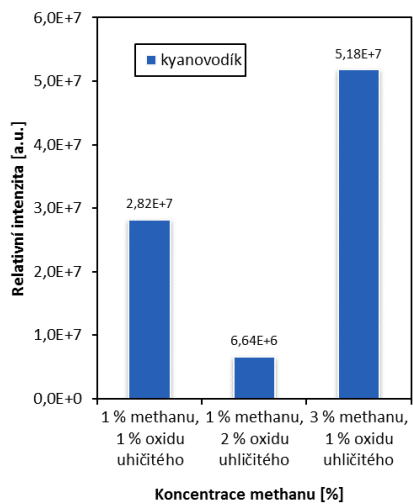
S rostoucí koncentrací methanu a přidavkem 1 % CO₂ se tvoří minimálně dvojnásobné množství vybraných uhlovodíků, než je tomu u stejné koncentrace methanu s dusíkem. S rostoucí koncentrací oxidu uhličitého se tvoří složitější produkty, což se projevuje na klesajícím množství C₂ uhlovodíků. Námí zvolená kolona je bohužel určena k detekci lehkých uhlovodíků, přičemž je schopna analyzovat uhlovodíky o maximálním počtu uhlíkových atomů C₆-C₇. Proto nebyly v chromatogramech zaznamenány žádné těžší molekuly.



Obrázek 32: Závislost relativní intenzity vybraných uhlovodíků na počáteční koncentraci methanu a oxidu uhličitého v dusíku

Kvantifikace vybraných nitrilů

S rostoucí koncentrací methanu s 1 % oxidu uhličitého v dusíku zastoupení vybraných nitrilů mírně vzrůstá. Zvýšením koncentrace oxidu uhličitého na 2 % došlo ke značnému omezení tvorby nitrilů, přičemž výjimkou byl pouze ethandinitril. Největší produkci opět vykazoval kyanovodík. V porovnání s nitrily vznikajícími bez přidavku CO₂ lze pozorovat, že ve směsích s oxidem uhličitým dochází k několikanásobně větší produkci nitrilů. Toto tvrzení platí pro všechny nitrily kromě 2-propennitrilu ve směsi 1 % CH₄ a % CO₂, kdy se na rozdíl od směsi bez přidavku CO₂ podíl 2-propennitrilu snižuje.



Obrázek 33: Závislost relativní intenzity vybraných nitrilů na počáteční koncentraci methanu a oxidu uhličitého v dusíku

4 ZÁVĚR

Bakalářská práce se v teoretické části zabývá charakteristikou měsíce Titanu spolu s popisem sondy Cassini a modulu Huygens. Experimentální část se dále zaměřuje na simulaci atmosféry Titanu, přičemž plynné produkty iniciované doutnavým výbojem za atmosférického tlaku ve směsi 1-5 % methanu v dusíku byly analyzovány metodami FTIR a GC/MS. Zkoumán byl také vliv příměsi oxidu uhličitého. Výboji ve směsi byl dodáván proud v rozmezí 15-40 mA, a celé měření probíhalo za laboratorní teploty.

Ve všech měřených směsích byly produkovány uhlovodíky a dusíkaté látky, přičemž majoritními produkty detekovanými prostřednictvím FTIR byl kyanovodík a amoniak, u analýzy pomocí GC/MS zase převažoval kyanovodík a acetylen. Amoniak v chromatogramech detekován nebyl. Příčinou bylo zachytávání produktů v kryo pasti, neboť na jejích stěnách z nerezové oceli docházelo k absorpci amoniaku. Námi detekované produkty byly v souladu s látkami potvrzenými v atmosféře Titanu, což dokazuje způsobilost našeho experimentu pro určení koncentrace látek, které byly na Titanu prokázány, ale jejich množství dosud v atmosféře nebylo stanoveno.

Díky absorpanci naměřené infračerveným spektroskopem s Fourierovou transformací bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací methanu a zvyšujícím se proudem výboje ve směsi s dusíkem roste i koncentrace kyanovodíku. Se zvyšujícím podílem methanu ve směsi se koncentrace amoniaku převážně snižuje. Množství vznikajícího amoniaku je taktéž závislé i na proudu dodávaném do výboje. Nejvyšší koncentrace dosahuje amoniak ve směsích 3-4 % CH_4 v N_2 při výboji 30 mA, ve směsi 1 a 5 % methanu dosahuje koncentrace maxima při proudu výboje 35 mA. U směsi 3 % CH_4 v dusíku je potřeba výboj o proudu až 40 mA. Přidání oxidu uhličitého do reakční směsi neměnilo tvorbu kyanovodíku, rozhodující vliv měl stále obsah methanu. Oproti tomu koncentrace amoniaku ve směsi s přidaným CO_2 klesala se zvyšující se koncentrací methanu i oxidu uhličitého.

Prostřednictvím plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem bylo detekováno více než 20 sloučenin, které byly tvořeny uhlovodíky a nitrily. Koncentrace uhlovodíků s rostoucím obsahem methanu v dusíku stoupá, což je vyvoláno disociací methanu a větší tvorbou reaktivních radikálů. Totéž platí i pro vznikající nitrily. S přidáním CO_2 do směsi CH_4 - N_2 se mnohonásobně zvýšila produkce kyanovodíku, acetonitrilu a cyklohexanu. U ostatních látek došlo ke srovnatelnému navýšení relativní intenzity.

Je zřejmé, že měření pouze jednou vybranou technikou je nedostačující, neboť ani jedna metoda nedokázala detekovat všechny produkty. Velkou výhodou FTIR bylo přesnější stanovení koncentrace produktů a detekce kyslíkatých sloučenin. Pro výpočet koncentrace však bylo nutné znát hodnoty účinných absorpčních průřezů daných látek při určitém vlnočtu, které jsme mohli získat pouze z placených softwarů. Další nevýhodou byla obtížná identifikace píků v infračerveném spektru, neboť literární prameny si často protiřečí v tom, jaký pás valenční vibrace je pro danou sloučeninu charakteristický.

Metoda GC/MS nám identifikaci produktů naopak velmi zjednodušila, neboť látky byly porovnávány s daty dostupnými v knihovně NIST. Oproti tomu nebylo možné detekovat kyslíkaté sloučeniny a těžší uhlovodíky, což bylo způsobeno volbou dané kolony. Ta byla specializována na určení lehčích uhlovodíků s maximálním počtem uhlíkových atomů C_7 .

Právě tyto dva aspekty nám zabránili určit zastoupení dalších produktů, které ve směsích vznikaly.

Výsledky našich experimentů slouží k lepšímu pochopení plazmochemických procesů v atmosféře Titanu, přičemž námi naměřené údaje jsou v souladu s poznatky zjištěnými modulem Huygens. Důležitým jevem je především tvorba dusíkatých látek, které se považují za prekuzory aminokyselin, což by byl první krok ke vzniku života. Proto se hodláme věnovat zkoumání chemických procesů na Titanu i nadále. Pro příští experimenty by bylo zajímavé snížit teplotu a tlak tak, aby se podmínky ještě o něco více přiblížili skutečné atmosféře Titanu.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] The moon Titan. *The time now* [online]. ©1998-2016 [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: <http://www.thetimenow.com/astronomy/titan.php>
- [2] CUI, J., R.V. YELLE, V. VUITTON et al. Analysis of Titan's neutral upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. *Icarus*. 2009, 200(2), 581-615. DOI: 10.1016/j.icarus.2008.12.005. ISSN 00191035. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103508004296>
- [3] Facts about Titan. ESA: Cassini-Huygens [online]. b.r. [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: http://www.esa.int/Our_Activities/Space_Science/Cassini-Huygens/Facts_about_Titan
- [4] IMANAKA, Hiroshi, Bishun KHARE, Jamie ELSILA et al. Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus*. 2004, 168(2), 344-366. DOI: 10.1016/j.icarus.2003.12.014. ISSN 00191035. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103504000041>
- [5] Atmosphere of Saturn's Titan Resembles Early Earth's. *The Daily Galaxy* [online]. 2013 [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: http://www.dailygalaxy.com/my_weblog/2013/06/atmosphere-of-saturns-titan-resembles-early-earths.html
- [6] Quick Facts. NASA: Cassini [online]. b.r. [cit. 2016-04-01]. Dostupné z: <http://saturn.jpl.nasa.gov/mission/quickfacts/>
- [7] LEBRETON, Jean-Pierre a Dennis MATSON. The Cassini-Huygens Mission (Part I). *Space Research Today*. 2007, 169(), 11-19. ISSN 1752-9298.
- [8] FITZGERALD, A. Saturn: Ringed Wonder of the Universe. *Irish Astronomical Journal*. 1954, 3(1), 14-25.
- [9] GEMBEC, Martin. Huygens: 10 let na Titanu. Česká astronomická společnost [online]. 2015 [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: <http://www.astro.cz/clanky/slunecni-soustava/huygens-10-let-na-titanu.html?hledat=Huygens%2010%20let>
- [10] About Saturn & Its Moons. NASA: Jet Propulsion Laboratory [online]. b.r. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: <http://saturn.jpl.nasa.gov/science/index.cfm?SciencePageID=75>

- [11] FULCHIGNONI, M., F. FERRI, F. ANGRILLI et al. In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment. *Nature*. 2005, 438(7069), 785-791. DOI: 10.1038/nature04314. ISSN 0028-0836. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature04314>
- [12] JENNINGS, D., F. FLASAR, V. KUNDE et al. Titan's surface brightness temperatures. *The Astrophysical Journal*. 2009, 691(2), 103-105. DOI: 10.1088/0004-637X/691/2/L103. ISSN 0004-637x. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/1538-4357/691/i=2/a=L103?key=crossref.ab55c93168e9d6204d48eb5141277ee0>
- [13] MITCHELL, Jonathan. The drying of Titan's dunes: Titan's methane hydrology and its impact on atmospheric circulation. *Journal of Geophysical Research*. 2008, **113**(8), -. DOI: 10.1029/2007JE003017. ISSN 0148-0227. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1029/2007JE003017>
- [14] BROWN, R, Jean-Pierre LEBRETON a J WAITE. *Titan from Cassini-Huygens*. New York: Springer, 2009, viii, 535 p. ISBN 9781402092152-.
- [15] LEITNER, M, S SINGH a V.F. CHEVRIER. Solubility and detectability of acetonitrile in Titan lakes. Arkansas, 2014. 45th Lunar and Planetary Science Conference. University of Arkansas.
- [16] REDD, Nola. Titan: Facts About Saturn's Largest Moon. *Space.com* [online]. 2015 [cit. 2016-03-30]. Dostupné z: <http://www.space.com/15257-titan-saturn-largest-moon-facts-discovery-sdcmp.html>
- [17] Methane Mystery. ESA: Cassini-Huygens [online]. 2015 [cit. 2016-03-30]. Dostupné z: <http://sci.esa.int/cassini-huygens/55224-science-highlights-from-huygens-3-methane-mystery/>
- [18] Radioactive decay and cryovolcanism. ESA: Cassini-Huygens [online]. 2015 [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: <http://sci.esa.int/cassini-huygens/55226-science-highlights-from-huygens-5-radioactive-decay-and-cryovolcanism/>
- [19] Schumann-like resonances: Hints of subsurface ocean. ESA: Cassini-Huygens [online]. 2015 [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: <http://sci.esa.int/cassini-huygens/55230-science-highlights-from-huygens-9-schumann-like-resonances-hints-of-a-subsurface-ocean/>
- [20] NIXON, Conor, Athena COUSTENIS a Jonathan LUNINE. Titan's Greenhouse Effect and Climate: Lessons from the Earth's Cooler Cousin. *Planetary Science Decadal Survey*. 2009. Dostupné také z: http://www.astro.umd.edu/~nixon/papers-pdf/CNixon_TitanClimate_v9.pdf

- [21] Skleníkový efekt. Český hydrometeorologický ústav [online]. b.r. [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/meteo/ok/klimazmena/files/cc_chap05.pdf
- [22] DERENNE, S., C. COELHO, C. ANQUETIL et al. New insights into the structure and chemistry of Titan's tholins via ¹³C and ¹⁵N solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Icarus*. 2012, **221**(2), 844-853. DOI: 10.1016/j.icarus.2012.03.003. ISSN 00191035. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103512000887>
- [23] Titan's tiny aerosols. ESA: Cassini-Huygens [online]. 2015 [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: <http://sci.esa.int/cassini-huygens/55228-science-highlights-from-huygens-7-titans-tiny-aerosols/>
- [24] COLL, P., D. COSCIA, N. SMITH, M.-C. GAZEAU, S.I. RAMÍREZ, G. CERNOGORA, G. ISRAËL a F. RAULIN. Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase. *Planetary and Space Science*. 1999, 47(10-11), 1331-1340. DOI: 10.1016/S0032-0633(99)00054-9. ISSN 00320633. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032063399000549>
- [25] KHARE, B.N., Carl SAGAN, E.T. ARAKAWA, F. SUITS, T.A. CALLCOTT a M.W. WILLIAMS. Optical constants of organic tholins produced in a simulated Titanian atmosphere: From soft x-ray to microwave frequencies. *Icarus*. 1984, 60(1), 127-137. DOI: 10.1016/0019-1035(84)90142-8. ISSN 00191035. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0019103584901428>
- [26] WAITE, J., D. YOUNG, T. CRAVENS, A. COATES, F. CRARY, B. MAGEE a J. WESTLAKE. The Process of Tholin *Formation* in Titan's Upper Atmosphere. *Science*. 2007, 316(5826), 870-875. DOI: 10.1126/science.1139727. ISSN 0036-8075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1139727>
- [27] Tholin formation in Titan's upper atmosphere. In: Southwest Research institute [online]. b.r. [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/15/Formation_of_tholins_in_Titan's_upper_atmosphere.svg/500px-Formation_of_tholins_in_Titan's_upper_atmosphere.svg.png
- [28] CORADINI, A., F. CAPACCIONI, P. CERRONI, G. FILACCHIONE, G. MAGNI, R. OROSEI, F. TOSI a D. TURRINI. Saturn Satellites as Seen by Cassini Mission. *Earth, Moon, and Planets*. 2009, **105**(2-4), 289-310. DOI: 10.1007/s11038-009-9334-7. ISSN 0167-9295. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11038-009-9334-7>

- [29] Cassini-Huygens Overview. ESA: space science [online]. 2013 [cit. 2016-03-29]. Dostupné z: http://www.esa.int/Our_Activities/Space_Science/Cassini-Huygens_overview
- [30] Mission summary. ESA: Cassini-Huygens [online]. 2011 [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: <http://sci.esa.int/cassini-huygens/33415-summary/>
- [31] Questions & Answers. Jet Propulsion Laboratory [online]. California: Space Science Institute, 2008, s. 225-264 [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: http://saturn.jpl.nasa.gov/files/questions_answers.pdf
- [32] Inside the Spacecraft: Overview. NASA: Cassini [online]. b.r. [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: <http://saturn.jpl.nasa.gov/spacecraft/overview/>
- [33] Mission Overview: Flybys. NASA: Cassini's Flybys [online]. b.r. [cit. 2015-05-12]. Dostupné z: <http://saturn.jpl.nasa.gov/mission/flybys/>
- [34] MARIA, Claudia. Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies. Advanced Aspects of Spectroscopy [online]. InTech, 2012, , 36 [cit. 2017-03-19]. DOI: 10.5772/48331. ISBN 978-953-51-0715-6. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/advanced-aspects-of-spectroscopy/application-of-ftir-spectroscopy-in-environmental-studies>
- [35] EDITED BY THEOPHILE THEOPHANIDES., . Infrared spectroscopy - materials science, engineering and technology. 2012. Rijeka: InTech, 2012. ISBN 978-953-5105-374.
- [36] ELLIOTT, A. a E. AMBROSE. Structure of Synthetic Polypeptides. Nature. 1950, 165(4206), 921-922. DOI: 10.1038/165921a0. ISSN 0028-0836. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/165921a0>
- [37] KLOUDA, Pavel. Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [38] KANIA, Patrik. Infračervená spektrometrie. VŠCHT: Ústav analytické chemie, 2007.
- [39] MCMURRY, John. Organická chemie. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, 2007. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [40] ANASTASOPOULOU, J a Th THEOPHANIDES. Chemistry and Symmetry [online]. Greek National Technical University of Athens: NTUA, 1997 [cit. 2017-03-19].
- [41] SMITH, Brian. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. Second. Boca Raton: CRC Press, 1996. ISBN 08-493-2461-0.

- [42] SULOVSKÝ, . Infračervená spektroskopie [online]. Brno, 2012 [cit. 2016-01-08]. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Lab_metody/Infracervena_spektroskopie.pdf. Výuka. Masarykova univerzita.
- [43] STUART, Barbara. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2004. ISBN 978-047-0854-280.
- [44] CHURÁČEK, Jaroslav. Analytická separace látek: celostátní vysokoškolská učebnice pro vysoké školy chemickotechnologické. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990. ISBN 80-030-0569-8.
- [45] Electron Ionization for GC-MS. In: CHROMacademy [online]. 2010 [cit. 2017-03-21]. Dostupné z: <http://www.chromacademy.com/essential-guide/nov2010/fig-1.jpg>
- [46] ČÁSLAVSKÝ, Josef. Analytická chemie II: Plynová chromatografie. Presentation presented at: [Fakulta chemická VUT; Brno], 2015.
- [47] ČÁSLAVSKÝ, Josef. Analytická chemie II: Hmotnostní spektrometrie. Presentation presented at: [Fakulta chemická VUT; Brno], 2016.
- [48] KURUC, Jozef. Úvod do hmotnostnej spektrometrie. První. Bratislava: Omega info, 2004. ISBN 80-967741-5-8.
- [49] BLAKE, Robert, Paul MONKS a Andrew ELLIS. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. Chemical Reviews. 2009, 109(3), 861-896. DOI: 10.1021/cr800364q. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr800364q>
- [50] BLAKE, Robert, Christopher WHYTE, Ceri HUGHES, Andrew ELLIS a Paul MONKS. Demonstration of Proton-Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry for Real-Time Analysis of Trace Volatile Organic Compounds. Analytical Chemistry. 2004, 76(13), 3841-3845. DOI: 10.1021/ac0498260. ISSN 0003-2700. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac0498260>
- [51] ŠPERKA, Jiří, Pavel SOUČEK, Jack VAN LOON, Alan DOWSON, Christian SCHWARZ, Jutta KRAUSE, Gerrit KROESEN a Vít KUDRLE. Hypergravity effects on glide *arc* plasma. The European Physical Journal D. 2013, 67(12), -. DOI: 10.1140/epjd/e2013-40408-7. ISSN 1434-6060. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1140/epjd/e2013-40408-7>
- [52] Samostatný výboj v plynu za atmosférického a za sníženého tlaku. Encyklopedie fyziky [online]. Creative Commons Attribution-Noncommercial-No Derivative Works 3.0., 2006 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/283-samostatny-vyboj-v-plynu-za-atmosferickeho-a-za-snizeneho-tlaku>
- [53] WILBUR, D. Why Run a Background Spectrum?. Medford, 2011. Tufts University.
- [54] NIST WebBook Chemie. National Institute of Standards and Technology [online]. U. S. A., 2010 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

- [55] COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester, UK: John Wiley, 2006, , 25. DOI: 10.1002/9780470027318.a5606. ISBN 0470027312. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470027318.a5606>
- [56] Gasmets-Ansyco: Gasmess-technik & analytische Systeme [online]. Karlsruhe, 2011 [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://www.ansyco.de/>
- [57] MAZANKOVA, V., L. TOROKOVA, F. KRCMA, N. MASON a S. MATEJCIK. The Influence of CO₂ Admixtures on the Product Composition in a Nitrogen-Methane Atmospheric Glow Discharge Used as a Prebiotic Atmosphere Mimic. Origins of Life and Evolution of Biospheres. 2016, , -. DOI: 10.1007/s11084-016-9504-3. ISSN 0169-6149. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11084-016-9504-3>
- [58] GAUTIER, Thomas, Nathalie CARRASCO, Arnaud BUCH, Cyril SZOPA, Ella SCIAMMA-O'BRIEN a Guy CERNOGORA. Nitrile gas chemistry in Titan's atmosphere. Icarus. 2011, 213(2), 625-635. DOI: 10.1016/j.icarus.2011.04.005. ISSN 00191035. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103511001266>
- [59] SLANGER, Tom a Graham BLACK. Photodissociative channels at 1216 Å for H₂O, NH₃, and CH₄. The Journal of Chemical Physics. 1982, 77(5), 2432-2437. DOI: 10.1063/1.444111. ISSN 0021-9606. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.444111>
- [60] LAUFER, A. a J. MCNESBY. Photolysis of Methane at 1236- Å: Quantum Yield of Hydrogen Formation. The Journal of Chemical Physics. 1968, 49(5), 2272-2278. DOI: 10.1063/1.1670396. ISSN 0021-9606. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1670396>
- [61] BANYARD, Stephen, Carlos CANOSA-MAS, Mark ELLIS, Henry FREY a Robin WALSH. Keten photochemistry. Some observations on the reactions and reactivity of triplet methylene. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1980, (23), 1156-. DOI: 10.1039/c39800001156. ISSN 0022-4936. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c39800001156>
- [62] YUNG, Y., M. ALLEN a J. PINTO. Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations. The Astrophysical Journal Supplement Series. 1984, 55, 465-506. DOI: 10.1086/190963. ISSN 0067-0049. Dostupné také z: <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/190963>

6 SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1: Tvorba tholinů v horních vrstvách atmosféry Titanu [27] _____	12
Obrázek 2: Oboustranný popis modulu Huygens, přeloženo [31] _____	14
Obrázek 3: Popis sondy Cassini, přeloženo [31] _____	16
Obrázek 4: Schéma infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací, přeloženo [41] _____	19
Obrázek 5: Schéma plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem (GC/MS), přeloženo [45] _____	20
Obrázek 6: Schéma hmotnostního spektrometru s ionizací přenosem protonu a detekcí doby letu, přeloženo [50] _____	23
Obrázek 7: Aparatura pro napodobení atmosféry Titanu _____	24
Obrázek 8: Přehledové IR spektrum produktů iniciovanými výbojem ve směsích 1-5 % methanu v dusíku při průtoku 200 ml/min a proudem výboje 40 mA _____	27
Obrázek 9: Detail IR spektra v oblasti 3 400-3 200 cm^{-1} produktů vzniklých výbojem ve směsi 5 % methanu v dusíku při průtoku 200 ml/min a proudem výboje 40 mA _____	27
Obrázek 10: Detail IR spektra v oblasti 3 200-2 750 cm^{-1} produktů vzniklých výbojem ve směsi 5 % methanu v dusíku při průtoku 200 ml/min a proudem výboje 40 mA _____	27
Obrázek 11: Detail IR spektra v oblasti 1 675-1 225 cm^{-1} produktů vzniklých výbojem ve směsi 2 % methanu v dusíku při průtoku 200 ml/min a proudem výboje 40 mA _____	28
Obrázek 12: Detail IR spektra v oblasti 1 000-550 cm^{-1} produktů vzniklých výbojem ve směsi 2 % methanu v dusíku při průtoku 200 ml/min a proudem výboje 40 mA _____	28
Obrázek 13: IR spektrum produktů iniciovanými výbojem ve směsích methanu a oxidu uhličitého v dusíku při průtoku 100 ml/min a proudem výboje 40 mA _____	29
Obrázek 14: Detail IR spektra v oblasti 2 450-2 000 cm^{-1} produktů vzniklých výbojem ve směsi 1 % methanu a 2 % oxidu uhličitého v dusíku při průtoku 100 ml/min a proudem výboje 40 mA _____	29
Obrázek 15: Koncentrace HCN a NH_3 v závislosti na proudu výboje ve směsi methanu a dusíku _____	30
Obrázek 16: Souhrnný graf koncentrací HCN pro směsi methanu s dusíkem v závislosti na proudu výboje _____	31
Obrázek 17: Souhrnný graf koncentrací NH_3 pro směsi methanu s dusíkem v závislosti na proudu výboje _____	31
Obrázek 18: Koncentrace HCN a NH_3 v závislosti na proudu výboje ve směsi methanu a oxidu uhličitého v dusíku _____	32
Obrázek 19: Souhrnný graf koncentrací HCN pro směsi methanu a oxidu uhličitého s dusíkem v závislosti na proudu výboje _____	32
Obrázek 20: Souhrnný graf koncentrací NH_3 pro směsi methanu a oxidu uhličitého s dusíkem v závislosti na proudu výboje _____	32
Obrázek 21: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 1 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4. _____	33
Obrázek 22: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 2 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4. _____	34
	50

Obrázek 23: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 3 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.	34
Obrázek 24: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 4 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.	34
Obrázek 25: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 5 % methanu v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.	35
Obrázek 26: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 1 % methanu a 1 % oxidu uhličitého v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.	35
Obrázek 27: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 3 % methanu a 1 % oxidu uhličitého v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.	35
Obrázek 28: Chromatogram produktů iniciovanými výbojem ve směsi 1 % methanu a 2 % oxidu uhličitého v dusíku. Identifikace píků jsou v tabulce 4.	36
Obrázek 29: Závislost relativní intenzity vybraných uhlovodíků na počáteční koncentraci methanu dusíku	38
Obrázek 30: Závislost relativní intenzity vybraných nitrilů na počáteční koncentraci methanu v dusíku	39
Obrázek 31: Závislost relativní intenzity acetylenu a kyanovodíku na počáteční koncentraci methanu v dusíku	39
Obrázek 32: Závislost relativní intenzity vybraných uhlovodíků na počáteční koncentraci methanu a oxidu uhličitého v dusíku	40
Obrázek 33: Závislost relativní intenzity vybraných nitrilů na počáteční koncentraci methanu a oxidu uhličitého v dusíku	41
Tabulka 1: Srovnání Země a Titanu	9
Tabulka 2: Huygens – zabudované měřicí přístroje [31]	13
Tabulka 3: Cassini – zabudované měřicí přístroje [31]	14
Tabulka 4: Seznam látek detekovaných GC/MS	36