



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

STUDIUM PRODUKTŮ STEJNOSMĚRNÉHO VÝBOJE VE SMĚSI CO₂+N₂

STUDY OF DC DISCHARGE PRODUCTS IN CO₂ + N₂ MIXTURE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kseniia Kostyleva

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1201/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Kseniia Kostyleva**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Studium produktů stejnosměrného výboje ve směsi CO₂+N₂

Zadání bakalářské práce:

Studium produktů klouzavého obloukového výboje ve směsi plynů CO₂ a N₂.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

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

Kseniia Kostyleva
student(ka)

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se věnuje studiu produktů stejnosměrného výboje ve směsi plynů dusíku, metanu a oxidu uhličitého. Jejich stanovení bylo realizováno pomocí hmotnostního spektrometru PTR-MS-TOF a přístroje TESTO 350 M/XL. V teoretické části je uveden princip hmotnostní spektrometrie, druhy analyzátorů a ionizátorů. Také jsou popsány různé typy elektrických výbojů, včetně klouzavého obloukového výboje, který byl použit během měření. Dále byla uvedena jedna z teorií vzniku života a popis měsíce Titanu, který byl vybrán v důsledku podobnosti jeho atmosféry s atmosférou rané Země. V experimentální části byly stanoveny produkty výboje a jejich koncentrace v příslušném reaktoru, které pak byly vyvedeny do tabulek a na základě naměřených dat byly sestrojeny grafy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Plazma, klouzavý obloukový výboj, hmotnostní spektrometrie, měsíc Titan, prebiotická atmosféra, TESTO 350 M/XL

ABSTRACT

The bachelor's thesis is focused on the study of products of DC glow discharge in nitrogen, methane and carbon dioxide gas mixtures. Different diagnostic techniques were used for measure their concentrations (PTR-MS-TOF mass spectrometer and a TESTO 350 M/XL instrument). The theoretical part describes principle of mass spectrometry, types of analysers and ionizers. There are also described various types of electrical discharges, including the Glid-Arc discharge, which was used during the measurement. In addition, one of the theories of the origins of life is described. There is also description of Titan's atmosphere, which was chosen due to the similarity of its atmosphere with the atmosphere of the early Earth. In the experimental part the discharge products and their concentration under different experimental conditions are shown.

KEYWORDS

Plasma, Glid-Arc discharge, mass spectrometry, moon Titan, prebiotic atmosphere, TESTO 350 M/XL

KOSTYLEVA, K. *Studium produktů stejnosměrného výboje ve směsi CO₂+N₂*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí bakalářské práce Mgr. Věře Mazánkové, Ph.D. za vedení a pomoc při vypracování. Dále pak Ing. Jakubovi Horákovi a Ing. Stanislavovi Chudjákovi za poskytnutí pomoci a řady cenných rad při řešení problémů v experimentální části.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Plazm	8
2.2 Elektrické výboje	8
2.3 Výboje za normálního tlaku	8
2.3.1 Jiskrový výboj	8
2.3.2 Koróna (trsovité výboj).....	8
2.3.3 Obloukový výboj.....	9
2.4 Hmotnostní spektrometrie	9
2.4.1 Postup hmotnostní spektrometrie	9
2.4.2 Základní části hmotnostního spektrometru	9
2.4.3 Iontové zdroje hmotnostní spektrometrie	10
2.4.4 Analýza iontů	12
2.5 Prebiotická atmosféra	16
2.5.1 Historie vzniku atmosféry	16
2.6 Vznik života na Zemi	17
2.6.1 Teorie prebiotické polévky.....	17
2.7 Millerův–Ureyův experiment	17
2.7.1 Popis experimentu	17
2.8 Atmosféra Titanu	19
2.8.1 Historie	19
2.8.2 Povrch a atmosféra Titanu	19
2.8.3 Život na Titanu	19
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1 Popis experimentu	21
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	25
4.1 Produkty výboje zaznamenané přístrojem Testo 350 M/XL	25

4.2	Zpracování výsledků z PTR-TOF měření.....	27
4.2.1	Analýza plynných produktů vznikajících při měření	27
5	ZÁVĚR.....	34
6	LITERATURA:.....	35
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	38

1 ÚVOD

Otázka původu života na Zemi je jednou z nejobtížnějších otázek současné vědy, na kterou zatím neexistuje žádná jednoznačná odpověď. Existuje několik teorií vzniku života. Ve své práci se budu hlavně zabývat teorií, kterou navrhl v roce 1924 sovětský biochemik akademik A.I. Oparin. Smysl této teorie spočívá v tom, že biologické evoluci (tj. vývoj a složitost různých forem živých organismů) předcházela chemická evoluce – dlouhý úsek v historii Země spojený se vznikem stavebních látek živé hmoty, z nichž se skládá celý život, a hlavně organické sloučeniny [1]. Základní kroky chemické evoluce byly takové, že po zvýšení počáteční teploty atmosféry na 1000 °C, začala probíhat syntéza jednoduchých organických molekul, jako jsou aminokyseliny, nukleotidy, mastné kyseliny, jednoduché cukry, alkoholy, organické kyseliny a další. Energie pro tuto syntézu byla dodávána blesky, vulkanismem a ultrafialovým zářením Slunce, před kterým Země ještě nebyla ochráněna ozonovou vrstvou. Vědci stále berou v úvahu, že ultrafialové záření je největší zdroj energie pro abiotickou syntézu organických sloučenin [2][3]. Možnost abiogenní syntézy organických látek za podmínek blízkých podmínkám pravěké Země byla nejprve ukázána v experimentu S. Millera. V roce 1953 americký vědec Stanley Miller se snažil vytvořit primární atmosféru Země, která, jak myslel Miller, se skládala z metanu, vodíku, amoniaku a vodní páry. Do směsi plynů byl generován elektrický výboj simulující blesky. Po týdnu experimentu bylo zjištěno, že barva reakční směsi byla změněna na hnědo-červenou a obsahovala α -aminokyseliny (glycin, alanin, asparagin, glutamin), organické kyseliny (kyselina jantarová, kyselina mléčná, kyselina octová) [4][5][6].

Podobné složení a chemické procesy, které byly na rané Země, můžeme pozorovat na povrchu měsíce Titanu. Je jediným tělesem sluneční soustavy, u kterého byla objevena silná atmosféra, a kromě Země je jediným objektem ve vesmíru, u něhož byla ověřena přítomnost stálých kapalných struktur na jeho povrchu, jako jezera a řeky. Hlavní složkou atmosféry Titanu je dusík, takže jsou přítomny metan a etan, které v atmosféře vytváří oblačnost, a další organické sloučeniny, které vznikají v průběhu výboje plynů v atmosféře. Vzhledem k existenci atmosféry a přítomnosti organických složek existují různé teorie o existenci života na Titanu [7][8][9].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma

Plazma lze definovat jako ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování a kvazineutralitu [10]. Ionizovaný plyn je soubor nabitých i neutrálních částic v různých kvantových stavech, o kterém platí, že koncentrace kladně nabitých iontů a záporně nabitých elektronů v oblastech plazmatu je přibližně rovná. Tato vlastnost se nazývá kvazineutralita. O tomto silně ionizovaném plynu – plazmatu - také říkáme, že se jedná o tzv. čtvrté skupenství látek. Lze rozlišit plazma podle teploty, kterou tvoří její částice. Tak rozlišujeme plazma izotermické, pro které platí, že všechny částice mají stejnou teplotu, a neizotermické, ve kterém teplota elektronů převažuje nad teplotou ostatních typů částic. Vznik jednoho nebo druhého druhu závisí především na způsobu, jakým byla plazmatu dodávána energie. Izotermicita bývá obvykle spojena s vysokou teplotou plazmatu, není to ale podmínkou. Platí však, že neizotermické plazma v přírodě samovolně zaniká, musí se tedy udržovat uměle [11].

2.2 Elektrické výboje

Elektrický výboj (EV) je jev vznikající při průchodu elektrického proudu plynem. Aby mohl elektrický proud vzniknout, musí být splněné dvě podmínky. To je existence volných nosičů náboje (elektronů a iontů) a elektrická energie dodávaná do plynu. Elektrický proud vede pouze ionizovaný (vodivý) plyn (dodáním energie se některé molekuly plynu rozštěpí na volný elektron a kation). Aby plyn byl vodivý, musí obsahovat volné částice s nábojem a být ve vnějším elektrickém poli. Elektrický proud v plynech tvoří kladné i záporné ionty a volné elektrony. Energie potřebná k rozštěpení molekuly se nazývá ionizační energie [12].

2.3 Výboje za normálního tlaku

2.3.1 Jiskrový výboj

Tento výboj nastává za normálního tlaku při překročení dielektrické pevnosti daného plynu, tj. intenzity elektrického pole, která způsobí ionizaci atomů. V přírodě se vyskytuje jako blesk. Jiskrový výboj se od obloukového liší krátkou dobou trvání. Bohužel jako zdroj elektrické energie pro lidstvo je nevyužitelný. Není předem známo, kdy a kam udeří a navíc by byl problém v tak krátkém čase zpracovat takové množství energie. Jiskrový výboj se využívá při jiskrovém obrábění kovů, k elektrickému zapalování, pro fotografické účely [13].

2.3.2 Koróna (trsovité výboje)

Tento výboj se projevuje v okolí vodičů s velmi vysokým napětím (nad 100 000 V) [12]. Koróna vzniká v nehomogenním elektrickém poli, zejména na hrotech a hranách. Lavinová ionizace probíhá jen v nejbližším okolí předmětu, kde je nejvyšší intenzita elektrického pole. Vzniká také za atmosférického tlaku. Způsobuje ztráty na vedení vysokého napětí, ruší rozhlas a televizi. Například, Eliášův oheň – koróna před bouřkou na stožárech nebo skalách [14].

2.3.3 Obloukový výboj

Obloukový výboj je samostatný výboj mezi dvěma elektrodami. Ke vzniku obloukového výboje stačí napětí několik desítek voltů, ale prostor mezi elektrodami musí být silně zahřátý, aby se vzduch ionizoval (výboj při malém napětí (alespoň 60V), ale při velkém proudu (alespoň 10A)) [12]. Až začne procházet proud, tak v místě dotyku se elektrody zahřívají. Proto se zahřeje a ionizuje se vzduch kolem a začne vést elektrický proud. Dále stejně bude probíhat ionizace a proud stále bude procházet, proto ionizovaný vzduch bude mít obrovskou teplotu několik tisíc stupňů a hodně svítit. Pro zachování výboje je nutná dostatečná teplota záporné elektrody. Výboj vydává intenzivní záření, které má ultrafialovou složku [14].

2.3.3.1 Klouzavý elektrický obloukový výboj

Klouzavý elektrický obloukový výboj, tzv. Glid-Arc (ang. Glidding Arc – klouzavý oblouk), je představitelem neizotermického plazmatu tvořeného slabě ionizovaným plynem. Výboj bývá buzen mezi dvěma růžkovými elektrodami z různých materiálů v rozsahu tlaků velmi nízkých až po tlaky řádově jednotek MPa. Mezi elektrodami vznikají dva typy výbojů. V nejužším místě a bezprostředně nad ním vzniká jiskrové pole v důsledku velké intenzity elektrického pole. Jiskrová oblast je charakteristická vysokou elektronovou teplotou. Nad touto oblastí je oblast zanikajících jisker a tedy oblast korónového výboje, klouzajícího podél elektrod v důsledku proudění vzduchu [15].

2.4 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je metoda analytické chemie, která určuje hmotnost částic, či stanovuje elementární složení vzorku nebo molekuly, anebo slouží pro objasnění chemické struktury molekul, jako jsou peptidy a jiné chemické sloučeniny, na základě tvorby iontů v průběhu ionizace a další separace podle poměru jejich hmotnosti a náboje (m/z) a následné rozlišení různých iontů.

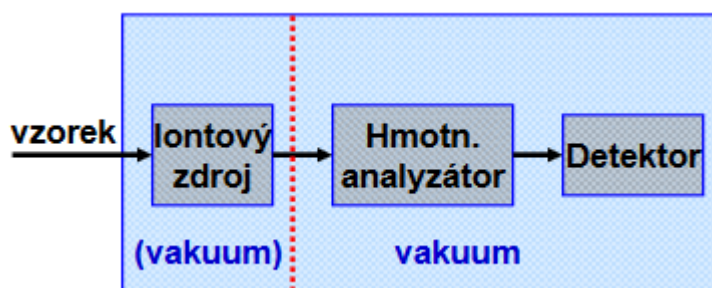
2.4.1 Postup hmotnostní spektrometrie

Nejdříve umístíme vzorek do přístroje a dále složky vzorku budou ionizovány jedním z mnoha způsobů (například dopadem elektronového paprsku), což má za následek vytvoření nabitých částic – iontů. Ionty jsou převedeny do plynného stavu a odděleny podle m/Q poměru v analyzátoru elektromagnetického pole. Ionty jsou detekovány, obvykle kvantitativní metodou, takže určuje nejen hmotnost iontů ale i jejich počet. Získaná informace je zpracována a ve formě hmotnostního spektra [16].

2.4.2 Základní části hmotnostního spektrometru

Hmotnostní spektrometr se skládá ze tří základních částí. První je iontový zdroj, který slouží k převedení molekul plynu na ionty, další je hmotnostní analyzátor, který rozděljuje ionty v plynné fázi ve vakuu podle poměru hmotnosti a náboje (m/z) s použitím elektromagnetických polí. A nakonec detektor, který slouží k detekci iontů po jejich rozdělení podle m/z a k určení

relativní intenzity (četnosti) jednotlivých iontů, takto se získávají data pro výpočet hojnosti každého iontu v reálném čase (viz Obrázek 1) [17].



Obrázek 1 Hmotnostní spektrometr[17]

Metoda má široké kvalitativní i kvantitativní využití. Například identifikace neznámých látek, určování izotopového složení prvků v molekule a stanovení struktury sloučeniny tím, že pozoruje jeho roztříštěnost [16]. Ionizace a separace hraje významnou roli ve zpracovávání dat hmotnostním spektrometrem. Na typu ionizace závisí průběh analýz sloučeniny, protože analýza není možná bez ionizace iontů. Na způsobu separace závisí přesná stanovaná hmotnost. Jedním z dalších využití zahrnuje kvantitativní množství směsi ve vzorcích nebo složení iontů v plynné fázi (chemie iontů a neutrálních částic ve vakuu). Hmotnostní spektrometrie se nyní velmi hojně používá v analytických laboratořích, které studují fyzikální, chemické nebo biologické vlastnosti nejrůznějších sloučenin [17].

2.4.3 Iontové zdroje hmotnostní spektrometrie

2.4.3.1 Elektronová ionizace EI

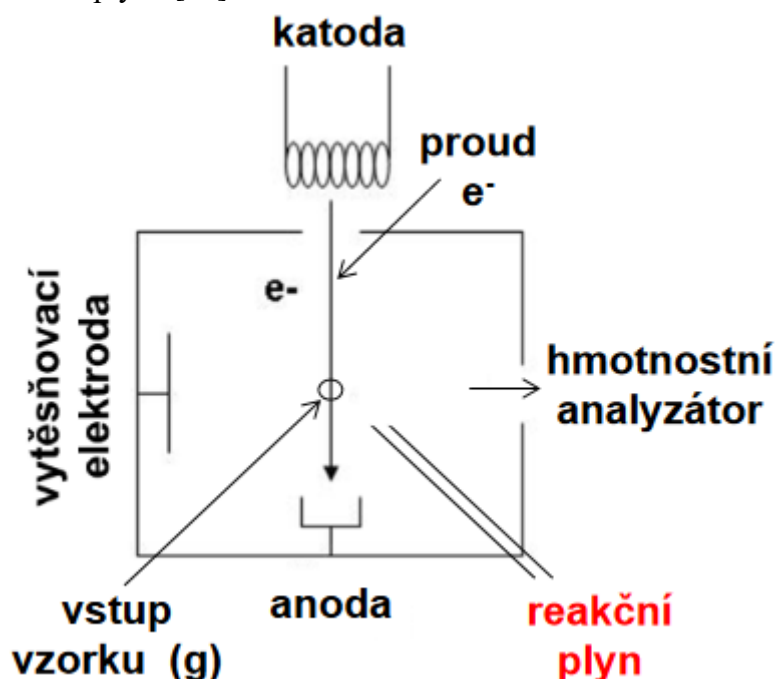
V průběhu ionizace molekuly získávají velký přebytek vnitřní energie, který se projeví fragmentací molekulárního iontu (někdy v takovém rozsahu, že molekulární ion zcela chybí ve spektru). Vznikají ionty s lichým počtem elektronů (M^+), ionizační technika pracuje v prostředí s velkým vakuem (cca od 10^{-3} až 10^{-5} Pa). Zdrojem elektronů je žhavý kovový drát (katoda). Elektrony po průchodu povrchem katody jsou urychlovány elektrickým polem směrem k anodě. Elektrony prochází přes celý objem analytu, který před tím byl převeden do plynného stavu. Přiblížením emitovaného elektronu k valenčním elektronům molekuly dojde k ovlivnění jejich magnetických polí, což vede k uvolnění valenčního elektronu a tím dojde ke vzniku radikálu - kationtu M^+ [17].



2.4.3.2 Chemická ionizace

Konstrukce iontového zdroje a princip, na kterém pracuje je analogický EI, ale ve zdroji je přítomen tzv. reakční plyn o tlaku 50-100 Pa, na rozdíl od chemické ionizace EI znemožňuje

stanovení molekulové hmotnosti látky kvůli nedostatku molekulárního píku ve spektru, a proto je velmi náročné určit skutečnou strukturu (viz Obrázek 2). Nejdříve jsou ionizujícími elektrony ionizovány molekuly reakčního plynu, které jsou dále ion-molekulárními reakcemi ionizovány na molekuly analytu. Použitý tlak zaručuje, že dojde k dostatečnému počtu interakcí molekul analytu s ionty reakčního plynu [17].



Obrázek 2 Konstrukce aparatury chemické ionizace [17]

Nejběžnější reakční plyny jsou metan, který rozkládá na ionty $[\text{CH}_5]^+$, $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$, isobutan (ion $[\text{t-C}_4\text{H}_9]^+$) a amoniak, u kterého vznikají ionty $[\text{NH}_4]^+$, $[(\text{NH}_3)_2\text{H}]^+$, $[(\text{NH}_3)_3\text{H}]^+$ [18].

2.4.3.3 Ionizace za atmosférického tlaku

Mezi ionizace pracující za atmosférického tlaku patří tři základní techniky ESI, APCI a APPI.

2.4.3.4 Ionizace elektrosprejem (ESI)

ESI je nejčastěji používaná ionizační technika pro spojení HPLC/MS pro látky středně polární až iontové. Princip práce je založen na produkci iontů v plynné fázi z roztoku. Rozpuštěný analyt je přiváděn kovovou kapilárou, na kterou je vloženo vysoké napětí (3 - 5 kV) do iontového zdroje [17]. Roztok (ze separační kapiláry) vstupuje do iontového zdroje, kde dojde vlivem působení silného elektrického pole k oddělení kationtů a aniontů. V závislosti na polaritě pole dojde k vypuzení iontů z kapiláry. Po překonání povrchového napětí pak dochází ke vzniku elektrospreje. Na počátku vzniklé relativně velké kapičky jsou působením sušícího plynu zmenšovány, čímž dochází ke zvětšování povrchového náboje. Po překročení kritické hodnoty povrchového náboje (tzv. Rayleighův limit) na kapičce dochází ke Coulombickým

explozím, čímž vznikají menší kapičky, ideálně až jednotlivé ionty [19]. Proces Coulombických explozí a odpařování rozpouštědla z povrchu kapek se opakuje tak dlouho, až je kapička dostatečně malá a může dojít k uvolnění (desorpci) protonované či deprotonované molekuly z jejího povrchu (tento způsob vzniku iontů bývá označován jako tzv. vypařování iontů (“ion evaporation”) [17].

2.4.3.5 Chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI)

Dnes je APCI druhou nejčastěji využívanou ionizační technikou pro spojení HPLC/MS (vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem). Na rozdíl od ESI ionizace zde probíhá v plynné fázi a není vhodná pro ionizaci biomolekul. Princip APCI je podobný jako pro konvenční CI, ale ionizace probíhá za atmosférického tlaku a konstrukce iontového zdroje musí být přizpůsobena velkému množství vstupujícího eluentu na výstupu z kapalinového chromatografu. Eluát je na konci kapiláry zmlžen do vyhřívané zóny a rychle odpařen. Na výbojovou elektrodu (“discharge needle”) je vloženo vysoké napětí (3-4 kV), čímž vzniká koronový výboj, tímto výbojem jsou nejdříve ionizovány molekuly mobilní fáze (protože jsou v obrovském přebytku) a následně molekuly analytu ion-molekulárními reakcemi s reakčním plynem (tj. ionizovanými molekulami mobilní fáze). Vzniklé ionty jsou elektrodami usměrněny do analyzátoru zatím co protiproud sušícího plynu (dusík) slouží k rozbití případných nekovalentních klastrů a asociálů [18]. Často lze snadno odvodit základní strukturní rysy molekuly (štěpení labilních vazeb) a některých funkčních skupin, které snadno podléhají fragmentaci, např. nitro-, sulfo- nebo karboxyskupiny nebo atomy halogenů. Pro ionizaci iontových látek a látek s velmi nízkou těkavostí není APCI vhodná, protože před ionizací molekuly analytu musí být převedeny do plynné fáze (s pomocí zmlžení proudem dusíku a zahřátí maximálně na teplotu 500-600°C), proto se nehodí pro biopolymery, organokovové látky, nekovalentní komplexy, polysulfonované látky, a tak podobně (v těchto případech vhodnější ESI) [21].

2.4.3.6 Fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI)

Fotoionizace za atmosférického tlaku (Atmospheric Pressure Photo Ionization – APPI) je dosud nejnovější měkkou ionizační technikou. „Měkká“ ionizace znamená, že spektrum obsahuje většinou molekulové nebo pseudomolekulové ionty. Analyty ze separační kapiláry jsou převedeny do plynné fáze. Interakcí molekuly analytu s fotonem o energii vyšší než je její ionizační energie. Dojde k fotoexcitaci a následné ionizaci. Lze využít pouze pro určení sumárního vzorce, kvantifikaci. APPI je tedy vhodná pro molekuly, jejichž ionizační energie je nižší než je energie ionizujícího fotonu (kryptonové lampy 10 eV) [19].

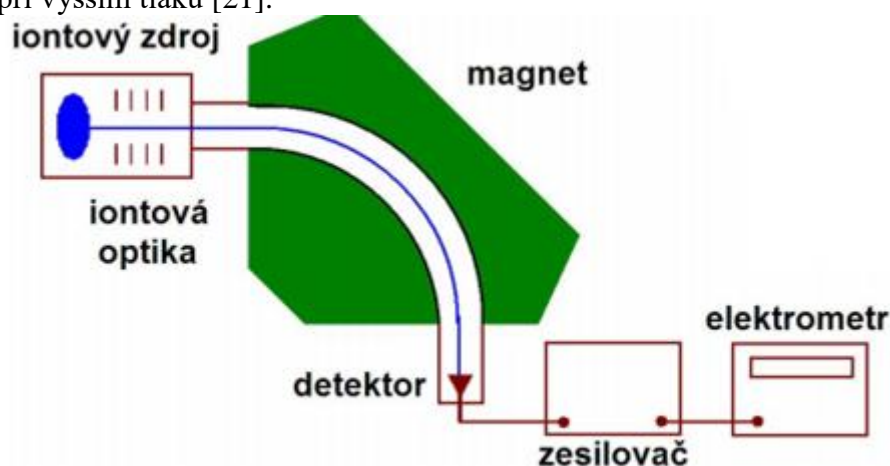
2.4.4 Analýza iontů

Jakmile skončí ionizace molekuly analytu, začne probíhat jeho separace podle poměru jejich hmotnosti a náboje (m/z). Pro tento proces má několik základních hmotnostních analyzátorů, které separují ionty v plynné fázi z vakua podle (m/z). Analyzátor lze rozdělit podle způsobu

dělení iontů. Sektorový analyzátor a kvadrupólový analyzátor patří do skenujících analyzátorů, které postupně mění skenovanou veličinu (U, V, B) a propouští ionty o určité m/z. Analyzátor typu TOF (analyzátor doby letu) se nazývá průletový a měří čas iontů potřebný pro překonání určité vzdálenosti. Tedy existují analyzátoři zadržující ionty pomocí napětí na elektrodách a následně je analyzují (iontová past) [17]. Schopnost dělení iontů podle poměru jejich hmotnosti a náboje umožňuje vlastní parametry hmotnostních analyzátorů. První parametr je rozlišení, což poskytuje analyzátoru rozlišené signály pro ionty s podobnou m/z. Další parametr analyzátoru určuje správnou hodnotu m/z (přesnost určení hmotnosti), dále je možné uvést dynamický rozsah, což je rozmezí koncentrací, v nichž je odezva (lineárně) závislá na koncentraci a rychlosti záznamu spekter [20].

2.4.4.1 Magnetický sektorový analyzátor (magnetic sector)

Je to historicky jeden z prvních navrhovaných typů analyzátorů. Je založen na principu urychlení iontů vysokým napětím do magnetického pole vytvořeného elektromagnetem (viz Obrázek 3) [21]. Pod vlivem magnetického pole se změní trajektorie pohybu částic a dojde k zakřivení dráhy letu iontu, větší zakřivení pro ionty s nižší hodnotou m/z (dráhy těžších iontů se tolik nezakříví kvůli větší odstředivé síle těžšího iontu) [20]. K výhodám lze přičíst jeho vysokou citlivost, ale takových nevýhod je daleko více. To je například velká velikost analyzátoru a jeho nákladnost, takže jsou určité těžkosti při kontaktu s ionizovaným zdrojem, který pracuje při vyšším tlaku [21].



Obrázek 3 Magnetický sektorový analyzátor [22]

Fyzikálně popsat magnetický analyzátor lze následujícím způsobem: kladné ionty s určitou hodnotou m/z urychlené záporným potenciálem V vstupují do magnetického pole s magnetickou indukcí B, čímž dojde k zakřivení pohybu iontů na trajektorii o poloměru r (na m/z, B, V). A základní rovnice pro magnetický analyzátor po její odvození bude vypadat následně [17]:

$$m/z = B^2 \cdot r^2 / 2 \cdot V \quad (2)$$

2.4.4.2 Kvadrupólová analyzátor (quadrupole)

Kvadrupólový analyzátor se skládá ze čtyř stejných kovových tyčí hyperbolického nebo kruhového průřezu délky 20 - 30 cm. Na dvou protilehlých je vloženo kladné stejnosměrné napětí, na zbývající dvě je vloženo záporné stejnosměrné napětí. Na všechny tyče je superponováno vysokofrekvenční střídavé napětí. Vstupující ionty začnou oscilovat [20]. Oscilace jsou stabilní pouze pro ionty s určitým poměrem m/z a jen tyto ionty kvadrupólem projdou, všechny ostatní ionty jsou zachyceny na tyčích kvadrupólu [22]. Vstupující kladně nabitý ion do analyzátoru se bude pohybovat k záporně nabitým tyčím, nicméně polarita poslední tyče se změní a iont změní směr svého pohybu ještě před tím, než dosáhne tyče. Zařízení se chová jako filtr nastavený na určitou hodnotu m/z . Změnou vkládaných napětí je možné nechat projít filtrem postupně ionty v celém rozsahu hodnot m/z . K výhodám lze přičíst jeho jednoduchost, nízkou cenu - LC/MS, GC/MS a rychlou analýzu. K nevýhodám patří nízké rozlišení a nízká přesnost určení hmotnosti [21].

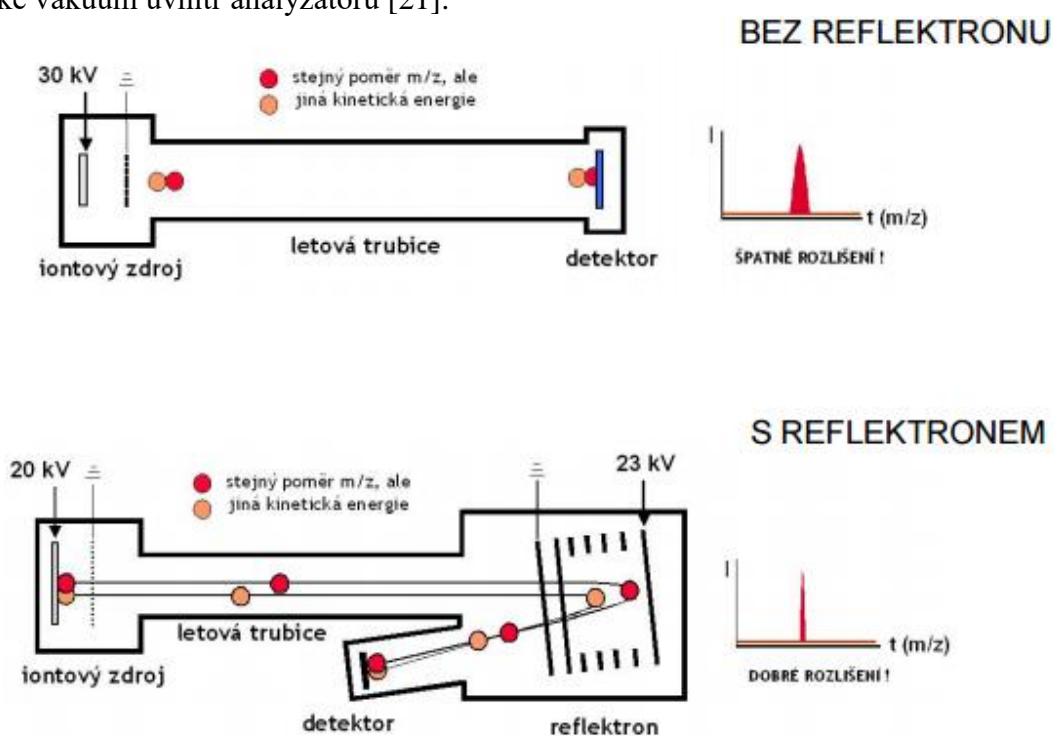
2.4.4.3 Iontová past (ion trap)

Iontová past byla popsána současně s kvadrupólovým analyzátozem, a její práce je prakticky založena na stejném principu. Analyzátor je tvořen prstencovou elektrodou a dvěma koncovými elektrodami (trojrozměrný kvadrupól). Krátkým napěťovým pulzem jsou ionty přiváděny do pasti vstupním otvorem koncové elektrody ("nadávkování iontů") [20]. Pomocí trojrozměrného RF pole je možno ionty uvnitř uchovávat a selektivně vypuzovat [22]. Ionty jsou nuceny se pohybovat uvnitř iontové pasti po uzavřených kruhových drahách, z čehož vyplývá, že s rostoucí amplitudou napětí se ionty s rostoucím m/z dostávají na nestabilní trajektorie a opouštějí prostor iontové pasti směrem do detektoru. Uvnitř pasti je nejčastěji helium. Na rozdíl od ostatních metod je iontová past schopna používat externí ionizaci a interní ionizaci, takže je nejlevnějším a nejjednodušším analyzátozem ze všech [21].

2.4.4.4 Analyzátor doby letu (time of flight TOF)

Tento analyzátor pracuje na jednoduchém principu: rychlost urychlených iontů je přímo úměrná jejich hmotnosti, pokud se ionty pohybují v letové trubici, tak se na detektor dostanou ionty v pořadí zvýšené hmotnosti [21]. Měření spekter je velice rychlé a hmotnostní rozsah m/z není teoreticky omezen, záleží pouze na době, po kterou budeme čekat na dopad iontů. Jedná se o typický pulzní hmotnostní analyzátor, protože nejdříve jsou velmi krátkým pulzem ionty urychleny na vstupu do analyzátorové trubice a potom se přesně měří čas (řádově ns - μ s), za který ionty "dolétnou" k detektoru, podle čehož se určí jejich m/z . Ionty s různým m/z získají stejnou energii, ale různou rychlost [20]. Čas, který je potřebný k překonání letové dráhy je rozdílný - těžší ionty potřebují delší čas než lehčí ionty. Na konci trubice je detektor [22]. Ionty však mají různé počáteční rychlosti, směry pohybu a startovací pozice a výsledkem je zhorší rozlišení, což vede k tomu, že se některé ionty pohybují velmi pomalu, a jiné naopak příliš rychle, v důsledku čeho se signál ztrácí. Pro odstranění rozptylu iontů je nutná změna

konstrukce přístroje a zavedení reflektoru (iontového zrcadla) [21]. Reflektoru je elektrostatické iontové zrcadlo, které slouží k sjednocení kinetických energií iontů se stejným m/z (viz Obrázek 4) [22]. Ionty s větší rychlostí pronikají hlouběji dovnitř reflektoru, čímž dojde k jejich opoždění oproti iontům s nižší E_k a tím i k vyrovnání celkových drah iontů s různou E_k . Délka průniku do reflektoru nezávisí na m/z , ale pouze na kinetické energii. Ionty se stejnou m/z se tak dostanou na stejnou pozici na kinetické energii. K výhodám lze přičíst jeho vysoké rozlišení 60 000 - 80 000, vysokou přesnost určení m/z : 1 ppm s vnitřní kalibrací, 10 ppm s vnější kalibrací, dobrou citlivostí a malými rozměry. Ale však je nutné udržovat velmi vysoké vakuum uvnitř analyzátoru [21].



Obrázek 4 Analyzátor doby létu [22]

2.5 Prebiotická atmosféra

Ze všech známých planet se vyvinula jedinečná atmosféra pouze na Zemi, která byla vhodná pro vznik života. V průběhu evoluce se složení atmosféry Země třikrát měnilo. Primární atmosféra byla hustší, teplejší a tvořil ji hlavně CO_2 , CH_4 , H_2 , a Cl_2 . Chyběl v ní kyslík a byl podstatně nižší obsah dusíku. Významnou roli na změnu jejího složení měly živé organismy, které ji později obohatily o kyslík [23]. Sekundární atmosféra se začala vytvářet až při chladnutí zemského povrchu, kdy se začala vytvářet diferenciacními pochody zemská kůra. Atmosféra se tvořila v průběhu uvolňování plynů z chladnoucího magmatu na povrchu Země. Magma se rozprostíralo v ohromném magmatickém "oceánu" a zaujímalu většinu povrchu planety [2]. Tehdejší atmosféra byla pro život v dnešní podobě toxická. Její složení bylo podobné složení plynům uvolňovaným při vulkanické činnosti: H_2O (50-60%), CO_2 (24%), SO_2 (13%), CO , Cl_2 , S_2 , N_2 , H_2 , NH_3 a CH_4 [3]. Atmosférický kyslík byl přítomen jeve velmi nepatrném množství díky fotolýze vody [2]. Další procesy, které posloužily ke vzniku zemské atmosféry, byly únik lehkých plynů (vodíku a hélia) do vesmíru a chemické reakce, které probíhaly v atmosféře díky vlivu UV záření, elektrických výbojů a některých dalších faktorů. Díky vlivům jiných faktorů vznikla terciární atmosféra, která na rozdíl od předešlých obsahovala méně vodíku a více dusíku a oxidu uhličitého (vzniklý v důsledku chemických reakcí amoniaku a uhlovodíků) [3].

2.5.1 Historie vzniku atmosféry

Vznik velkého množství dusíku je způsoben oxidací amonné-vodíkové atmosféry molekulárním kyslíkem, který se uvolňoval z povrchu planety v důsledku fotosyntézy před 3 miliardami let. Takže dusík se uvolňuje do atmosféry v důsledku denitrifikace dusičnanů a dalších dusíkatých sloučenin. Dusík se oxiduje ozonem na oxid dusnatý v horních vrstvách atmosféry. Složení atmosféry se začalo radikálně měnit s vznikem na Zemi živých organismů, v průběhu fotosyntézy, při které se uvolňoval kyslík a pohlcoval se oxid uhličitý. Původně kyslík byl použit na oxidaci následujících sloučenin — amoniaku, uhlovodíků a železa, které bylo přítomno v oceánech atd. Po oxidaci daných látek se obsah kyslíku v atmosféře začal zvyšovat. Postupně vznikla dnešní atmosféra, která má oxidované vlastnosti [24]. Tento enormní nárůst kyslíku byl vražedný pro anaerobní organizmy, které do té doby vládli Zemi - Kyslíková katastrofa. Se vzrůstajícím množstvím kyslíku souvisí vznik ozónové vrstvy, která začala chránit život na zemi před negativními slunečními paprsky. Až po vzniku ozónové vrstvy se život rozšířil z moře na pevninu [2].

2.6 Vznik života na Zemi

2.6.1 Teorie prebiotické polévky

„Prebiotický bujón“ je termín, který byl zaveden sovětským biologem Alexandrem I. Oparinym. V roce 1924 navrhl teorii o vzniku života na Zemi prostřednictvím chemické evoluce molekul, obsahujících uhlík, jejich transformací na prebiotickou polévku. Základem této teorie je postupný vznik organických molekul z jednoduchých anorganických látek, přítomných v rané zemské atmosféře [1]. Obecně se tedy předpokládá, že na vznik dnešní atmosféry měly vliv silné bouře doprovázené četnými elektrickými výboji, vyvolané slunečním zářením. Působením těchto silným elektrickým výbojům spolu s UV slunečním zářením docházelo k rozkladu molekul primitivní atmosféry. Vytvářely se komplexnější formy (první organické sloučeniny - aminokyseliny), které se koncentrovaly v proto-oceánech. Roztok organické hmoty v tehdejším oceáne se nazývá „prebiotický bujón“. Jednalo se o aminokyseliny, které začaly obalovat dvojvrstvy fosfolipidů (základ buněčné stěny). Jednotlivé stavební prvky se spojily do útvaru RNA, která byla schopná autoreprodukce. Vyvinuly se nejjednodušší anaerobní organizmy, ze kterých vznikaly složitější organizmy, jako jsou například sinice a řasy [25].

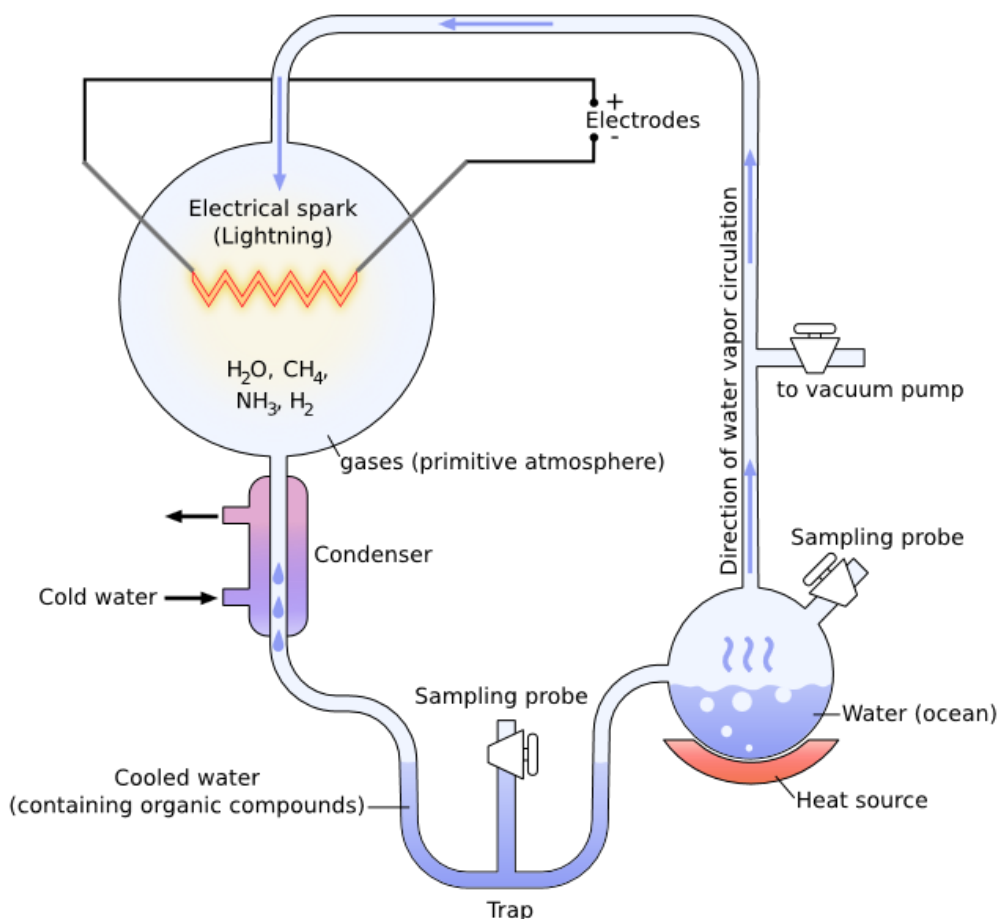
2.7 Millerův–Ureyův experiment

V minulém století byly jiné představy o složení zemské atmosféry, než je tomu dnes. V atmosféře byla vysoká koncentrace metanu, amoniaku, vodní páry a vody, ale atmosféra neobsahovala kyslík, což usnadňovalo přístup ultrafialového záření na povrch planety. Mimo jiné se intenzivně projevovala sopečná činnost a bouřky, provázené silnými elektrickými výboji. Takové podmínky nejlépe prospívají reakcím organické syntézy, na čemž se zakládají hypotézy o biogenním vývoji takovýchto reakcí. Pro vytvoření podobných podmínek, které byly v atmosféře před miliardami let, v laboratoři, Miller, který pracoval tehdy na Chicagské univerzitě, vyvinul originální chemický přístroj (viz Obrázek 5). Tento přístroj se skládá z velké reakční baňky, obsahující páry metanu, amoniaku a vodíku, která je zdola zahřívána vodní párou. Nad aparaturou se nacházejí wolframové elektrody, které generují elektrický výboj. Miller tak názorně zmodeloval podmínky bouřky v okolí příslušného pobřežního vulkánu, a doufal, že následnými reakcemi získá produkty biologické syntézy [4].

2.7.1 Popis experimentu

V experimentu byla použita směs plynů: metan (CH_4), amoniak (NH_3), vodík (H_2) a oxid uhelnatý (CO) [5]. Chemikálie byly uzavřeny do řady sterilních skleněných trubiček a baněk, které byly spojeny do smyčky. Jedna baňka byla z půlky naplněná kapalnou vodou, která se po zahřátí odpařila, aby vodní pára vstoupala do horní baňky, kam se elektrody aplikovaly elektrické výboje simulující blesky procházející atmosférou mladé Země. Na ochlazené trubici se kondenzovaná pára vrátila do dolní baňky, tím se kruh uzavřel a proces pak probíhal stále dokola. Po dvou týdnech, kdy v systému probíhaly dané reakce, v baňce vznikla tmavá červeno-

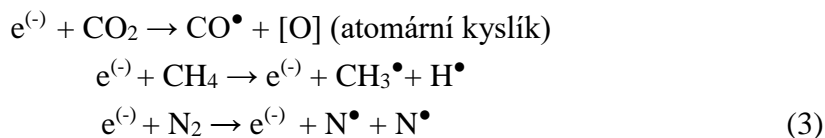
hnědá kapalina. Miller pomocí papírové chromatografie našel v této tekutině aminokyseliny — základní stavební jednotky bílkovin. Také byly nalezeny cukry, lipidy a prekurzory nukleových kyselin. Tak vědci získali možnost zkoumat původ života z hlediska základních chemických procesů [6].



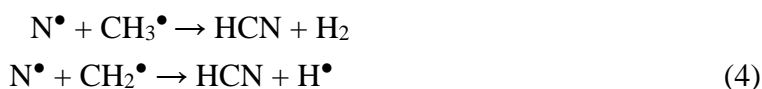
Obrázek 5 Schéma experimentu [6]

2.7.1.1 Chemické procesy během experimentu

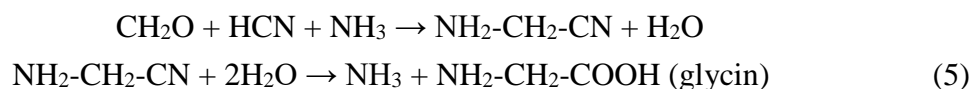
V prvních krocích měření probíhá disociace metanu (CH_4), dusíku (N_2) a oxidu uhličitého (CO_2), iniciovaná elektrickým výbojem, za vzniku radikálů a elektronů:



První sloučeninu, kterou můžeme získat je kyanovodík (HCN) během reakce radikálu dusíku a metanu [26]:



Z posledních a nejsložitějších reakce lze připravit aminokyseliny a jiné biomolekuly:



Voda a formaldehyd spolu navíc mohou reagovat a vytvořit různé sacharidy (např. ribózu) [6].

2.8 Atmosféra Titanu

2.8.1 Historie

Titan je největším měsícem Saturnu a jedná se o druhou největší družici ve Sluneční soustavě. Objevil měsíc v roce 1655 Holandský astronom Christian Huyghens při pozorování Saturnových prstenců. Během svých pozorování změřil periodu oběhu měsíce kolem Saturnu a odhadnul i vzdálenost měsíce od mateřské planety. Španělský astronom Josep Comas Solà, který pozoroval okrajové ztemnění Titanu v roce 1907, jako první předpokládal, že atmosféra Titanu je velmi blízká atmosféře zemské, což potvrdil i Gerard Kuiper roku 1944, kdy pomocí spektroskopie odhadl parciální tlak metanu na povrchu měsíce řádově 10 kPa [7]. Lze tedy říci, že do doby, než Voyagery proletěly v blízkosti Titanu v letech 1980 a 1981, existovaly dva soupeřící modely Titanovy atmosféry. Model Huntena (1978), navíc plně vysvětloval jev teplotní inverze, který počítal s masivní fotolýzou čpavku, vznikem molekulového dusíku a tlakem 2000 kPa při povrchu. Z pozorování sond Voyager 1 a 2 vyplývá, že Titanova atmosféra je hustší a má na povrchu tlak 1,5 vyšší než na Zemi. To vysvětluje její neprůhledné vrstvy, které blokuji většinu viditelného světla ze Slunce [27].

2.8.2 Povrch a atmosféra Titanu

Atmosféra Titanu obsahuje velké množství dusíku (~95 %) a uhlovodíků (~4 %), což je velmi podobné složení zemské prebiotické atmosféry, jejíž chemické složení ještě nebylo změněno slunečním zářením, díky kterému dochází k fotosyntéze a následně k nasycení atmosféry kyslíkem. Nedostatek oxidu uhličitého v atmosféře Titanu je způsoben jeho nízkou teplotou na povrchu (-179 °C), při dané teplotě se tento plyn nemůže nacházet ve větším množství [8][28]. V listopadu 2007 v atmosféře Titanu byly objeveny záporné ionty o hmotnosti desetitisícinásobku hmotnosti vodíku. Vědci se domnívají, že ty padají na povrch Titanu a vytvářejí jeho typický oranžový závoj [29]. Místo vody jsou na povrchu měsíce přítomny kapalné uhlovodíky (metan a etan), a také tholiny, které zde pravděpodobně vytvářejí pozorované duny. Termín „tholin“ zavedl v roce 1979 Carl Sagan pro označení komplexu organických molekul prebiotické chemie [8].

2.8.3 Život na Titanu

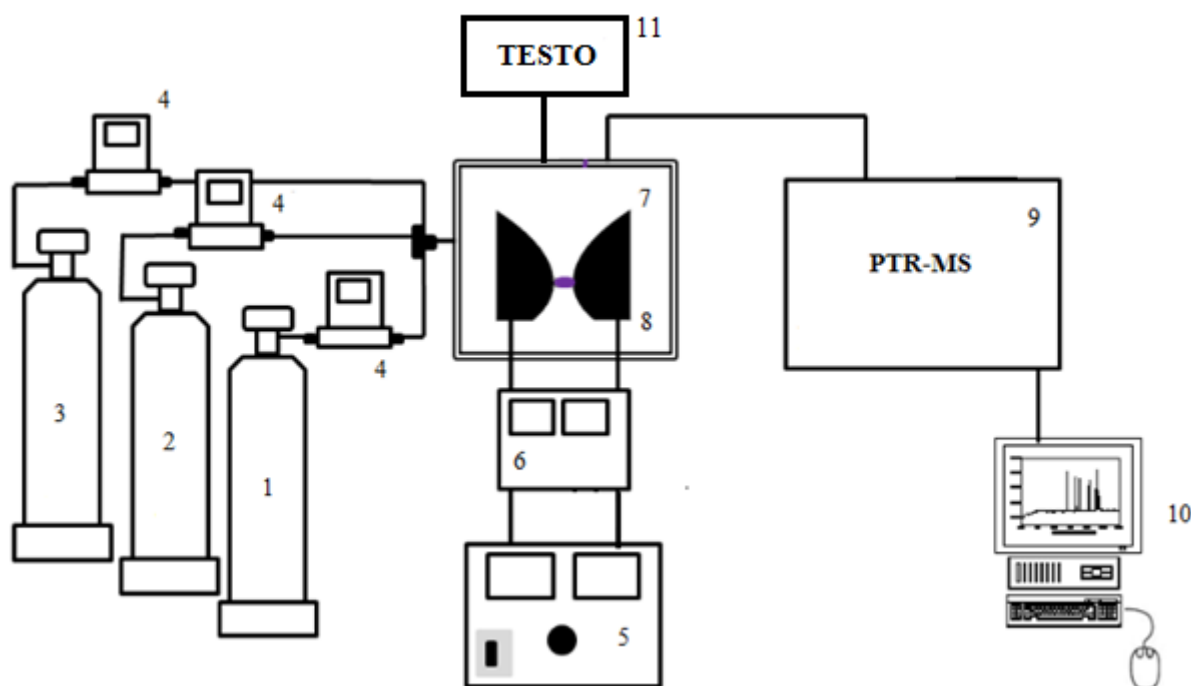
Vědci předpokládá, že život může existovat na povrchu Titanu v kapalném metanu a etanu, které se nacházejí v jeho řekách a jezerech, analogických životu ve vodě na Zemi. Takové organismy by vyžívaly H₂ místo O₂ a reagovali by s acetylenem místo glukózy, a vydechovaly

metan namísto CO_2 [9]. Předpokládá, že metan působí jako rozpouštědla pro život ve srovnání s vodou: voda je lepší rozpouštědlo než metan, což jí umožňuje snadněji přenášet látky do buňky, je schopna hydrolýzou rozbít velké organické molekuly, ale menší chemická reaktivita metanu mu umožňuje snadněji tvořit velké sloučeniny, například bílkoviny a jim podobné struktury [30]. Na základě toho byla navržena hypotéza o "dýchání" primitivních biologických organismů. Podle této úvahy, organismy by mohly pohlcovat plynný vodík a stravovat molekuly acetyleny, přičemž v průběhu jejich života by mohl vznikat metan. Nakonec by se na Titanu mohl objevit nedostatek acetyleny a na povrchu by se snížil obsah vodíku. Dokud však zatím žádný přímý důkaz existence života na Titanu neexistuje. V článku z roku 2010 bylo řečeno, že formy života založené na metanu a jejich výskyt je pouze hypotetický, přesto podle některých vědců tyto chemické stopy/nálezy podporují argumenty/hypotézy, že výskyt primitivních organismů či předchůdců živých forem na Titanu je možný [31]. Ve velmi vzdálené budoucnosti se podmínky na Titanu mohou výrazně změnit. Po 6 miliardách let se Slunce výrazně zvětší a stane se červeným obrem, teplota na povrchu družice se zvýší na -70°C , což je dostatečně vysoká pro existenci tekutého oceánu ze směsi vody a čpavku. Takové podmínky budou existovat několik milionů let, což je docela dost pro rozvoj relativně složitých forem života [32].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Popis experimentu

Pro modelování podmínek atmosféry Titanu a probiotické atmosféry byl použit klouzavý obloukový výboj, který byl realizován uvnitř reaktoru. Obrázek 6 znázorňuje schéma aparatury s použitými diagnostickými metodami. Dál jsou uvedeny fotografie reaktoru zevnitř (přímý pohled na elektrody) a reaktoru z venku (viz Obrázek 7). Před každým experimentem byla aparatura vyčerpána rotační vývěvou, aby došlo k jeho vyčištění. Do reaktoru byly následně puštěny směsi plynů metan (CH_4), dusík (N_2) a oxid uhličitý (CO_2) v různých poměrech (viz Tabulka 1). Celkový průtok směsi činil 100 sccm. Množství vstupujícího metanu a dusíku bylo měněno pomocí regulátorů hmotnostního průtoku, kterými bylo přesně kontrolováno složení plyné směsi. Celé měření bylo provedeno při laboratorní teplotě a za atmosférického tlaku. Před každým měřením byl nastaven průtok směsi bez zapáleného výboje po dobu 10 minut. Po této době byl zapálen výboj a nastavena požadovaná hodnota proudu v rozmezí 15 - 40 mA.



Obrázek 6 Popis aparatury: 1- lahev s oxidem uhličitým, 2- lahev s dusíkem, 3 - lahev s metanem, 4 - regulátory hmotnostních průtoků, 5 - regulátor střídavého proudu, 6 - VN jednosměrný zdroj napětí, 7 - reaktor, 8 - elektrodové uspořádání GlidArc, 9 - hmotnostní spektrometr PTR-MS-TOF

Plyné směsi, které byly použity v experimentech, byly vybrány s ohledem na složení Titanu, kde se nachází převážné metan, dusík a v nepatrném množství kyslík.

Tabulka 1 Koncentrační zastoupení plynů ve směsi

První naměřená směs			Druhá naměřená směs			
Směs	Dusík (%)	Metan (%)	Směs	Dusík (%)	Metan (%)	Oxid uhličitý (%)
1	99	1	1	92	5	3
2	98	2	2	93	4	3
3	97	3	3	94	3	3
4	96	4	4	95	2	3
5	95	5	5	96	1	3

Vlastní měření pro různé koncentrace plynů a nastavení proudů probíhalo 30 minut. Produkty výboje byly detekovány pomocí hmotnostního spektrometru PTR-MS-TOF. Základní specifikace zařízení je rozepsána v Tabulka 2.



Obrázek 7 Reaktor klouzavého obloukového výboje bez krytu (vlevo) a s krytem (vpravo)

Tabulka 2 Základní specifikace PTR-TOF-MS 1000

Typ ionizace	H ₃ O ⁺ ionty
Rozlišení FWHM	> 1500 m/m; pro m/z > 60
Citlivost	> 40 cps/ppbv
Limit detekce	< 10 pptv
Lineární rozsah	10 pptv – 20 ppmv
Doba odezvy	< 100 ms
Proud iontového zdroje	5 A
Rozsah hmotností	1 – 10 000 amu
Zařízení	Specifikace
Zdroj napětí	Napětí – 5,6 kV
Detektor	Hamamatsu, CCD detektor; chlazený kvapalným N ₂ ; 1024x256 pixel
Regulátory hmotnostního průtoku	FMA mass flow controller
Rotační olejové vývěvy	LAVAT, VR005-20
Hmotnostní spektrometer	Ionicon, PTR-TOF-MS 1000
Ionizátor	Ionicon, proton-transfer-reaction
Analyzátor	Analyzátor doby letu (Time of flight – TOF)

Do systému hmotnostního spektrometru byly produkty přenášeny pomocí kapiláry, která byla zahřívána na teplotu přibližně 60°C, aby se zabránilo kondenzaci plynných produktů výboje na stěnách kapiláry a jejímu možnému ucpání.

Pro další analýzu produktů výboje byl použit přístroj TESTO 350 M/XL (viz Obrázek 8), který byl připojen k reaktoru a stanovoval koncentrace produktů výboje. Využívá se jako měřicí systém, který se skládá z kontrolní jednotky, analyzátoru spalin a odběrové sondy. Velký displej umožňuje rychlé a snadné odečítání naměřených hodnot tj. koncentrace spalin ve vzduchu.

Tímto přístrojem je možné měřit pouze nízkomolekulární látky, příkladem jsou oxidy dusíku, oxidy uhlíku, vodík a další. Analyzátor spalin je vybaven integrovanými měřicími senzory pro měření O₂, CO, NO a NO₂. Navíc jsou na výběr volitelné senzory pro měření C_xH_y, NO_{low}, CO_{low}, SO₂, H₂S nebo infračervený měřicí senzor CO₂. Měření probíhalo stejně jako s hmotnostním spektrometrem, a to při různých proudech v rozmezí 15 až 40 mA. Koncentrace zastoupených produktů, které vznikly ve vzduchu při zapálení výboje, byly detekovány pomocí odběrové sondy po 5 a 10 minutách měření. Koncentrace výchozích sloučenin byla stanovena v jednotkách ppm, což je výraz pro jednu miliontinu celku.



Obrázek 8 Přístroj TESTO 350 M/XL

Tabulka 3 znázorňuje specifikace a čistotu plynů.

Tabulka 3 Specifikace a čistota plynů

Plyn	Koncentrace (%)
CO ₂	99,995
CH ₄	99,999
NH ₃	99,995

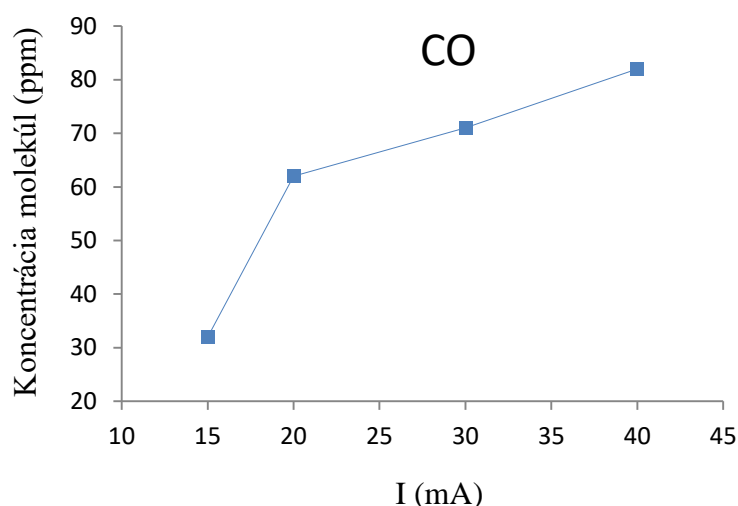
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Produkty výboje zaznamenané přístrojem Testo 350 M/XL

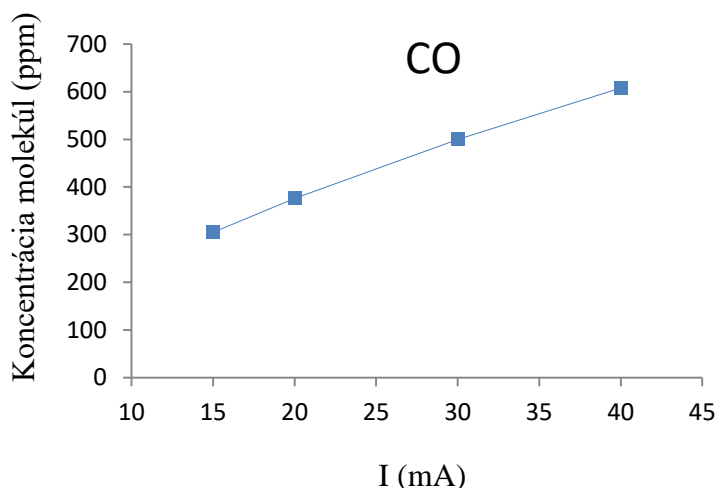
Měřících vlastností přístroje TESTO 350M/XL bylo využito při měření koncentrace vznikajících nízkomolekulárních produktů výboje v závislosti na zvyšujícím proudu a při různé koncentraci dodávaného oxidu uhličitého (CO_2). Do reaktoru klouzavého obloukového výboje byly puštěny dvě směsi plynů dusíku (N_2), oxid uhličitého (CO_2) a dusíku (N_2), metanu (CH_4). Přístrojem TESTO 350 M/XL byly sledovány koncentrace produktů: oxidu uhelnatého (CO), vodíku (H_2), oxidu dusnatého (NO), oxidu dusičitého (NO_2) a oxidů dusíku (NO_x). První měření přístrojem probíhalo pro směs plynů bez výboje. V tomto případě byly zaznamenány nulové koncentrace produktů. Po zapálení výboje byla měřena koncentrace produktů v závislosti na množství oxidu uhličitého a na elektrickém proudu výbojem.

Na Obrázek 9 je možné vidět závislosti koncentrací produktů na rostoucím proudu při nejnižší koncentraci CO_2 ve výboji a na Obrázek 10 při nejvyšší. Výsledkem je to, že při zvyšujícím se proudu roste i koncentrace produktů, což jsme očekávali. Je možné říct, že při zvyšující se koncentraci z 1% do 10% CO_2 ve výboji, koncentrace produktů stoupla 10 krát.

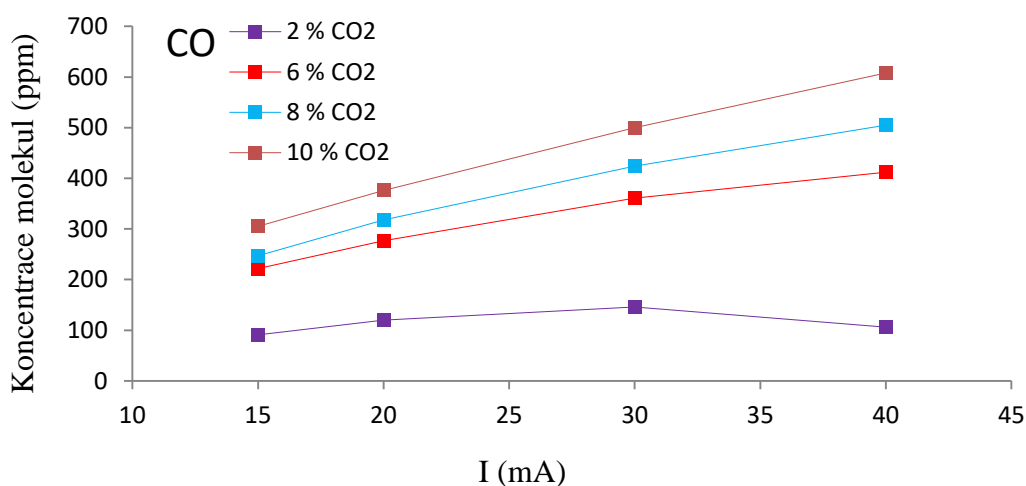
Na Obrázek 11 je stejný průběh pro CO pro různé koncentrace přidaného CO_2 . Koncentrace CO byla ze sledovaných produktů nejvyšší. Na Obrázek 12 je průběh pro NO_x . Produkce NO_x roste s rostoucí koncentrací přidaného CO_2 a průběh závislostí nezávisí na velikosti proudu výbojem.



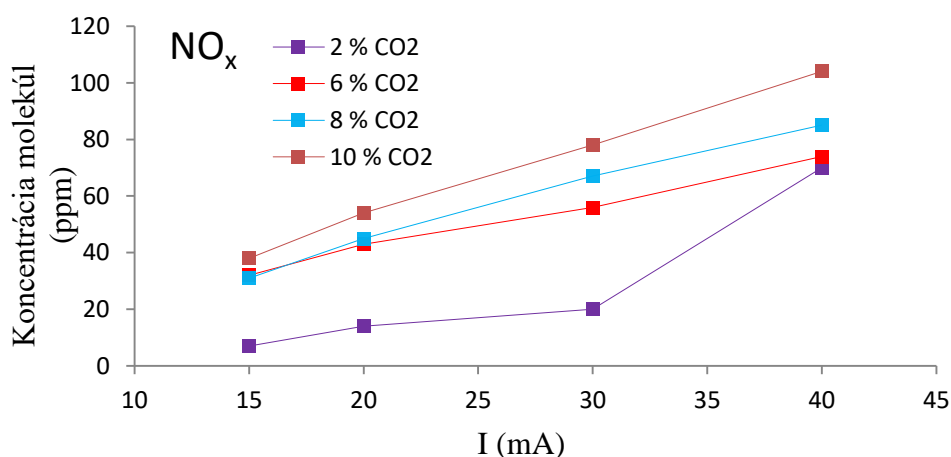
Obrázek 9 Závislost koncentrace oxidu uhelnatého na dodávaném proudu při koncentraci oxidu uhličitého 1% ve směsi N_2 a CO_2



Obrázek 10 Závislost koncentrace oxidu uhelnatého na dodávaném proudu při koncentrace oxidu uhličitého 10% ve směsi N₂ a CO₂

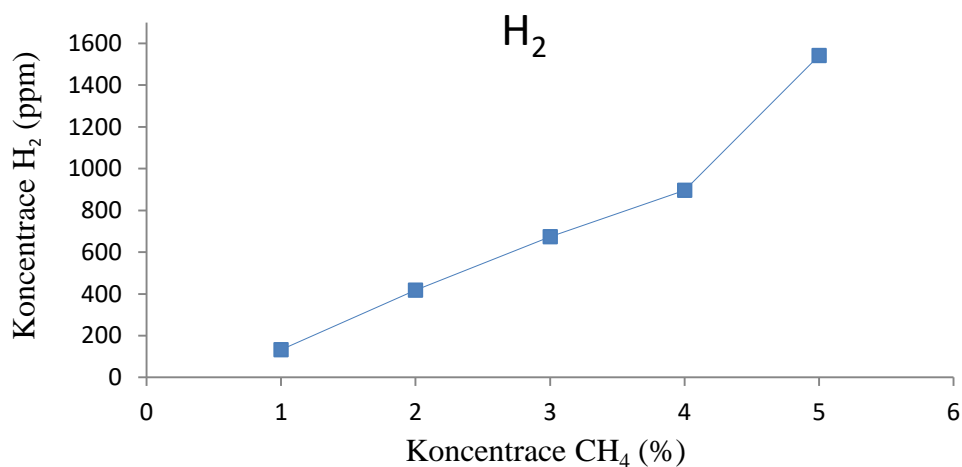


Obrázek 11 Závislost koncentrace oxidu uhelnatého na dodávaném proudu při různé koncentrace oxidu uhličitého ve směsi N₂ a CO₂



Obrázek 12 Závislost koncentrace oxidu dusíku na dodávaném proudu při různé koncentrace oxidu uhličitého ve směsi N₂ a CO₂

Druhá sada experimentů byla provedena ve směsi N_2 a CH_4 . Protože ve směsi není přítomen žádný kyslík, byla vyhodnocena data jenom u jednoho produktu, a to u vodíku. Na Obrázek 13 je graf závislosti koncentrace vzniklého vodíku na koncentraci dodávaného metanu.



Obrázek 13 Závislost koncentrace vodíku H_2 na koncentraci dodávaného metanu

Dle očekávání s rostoucí koncentrací metanu roste koncentrace detekovaného vodíku.

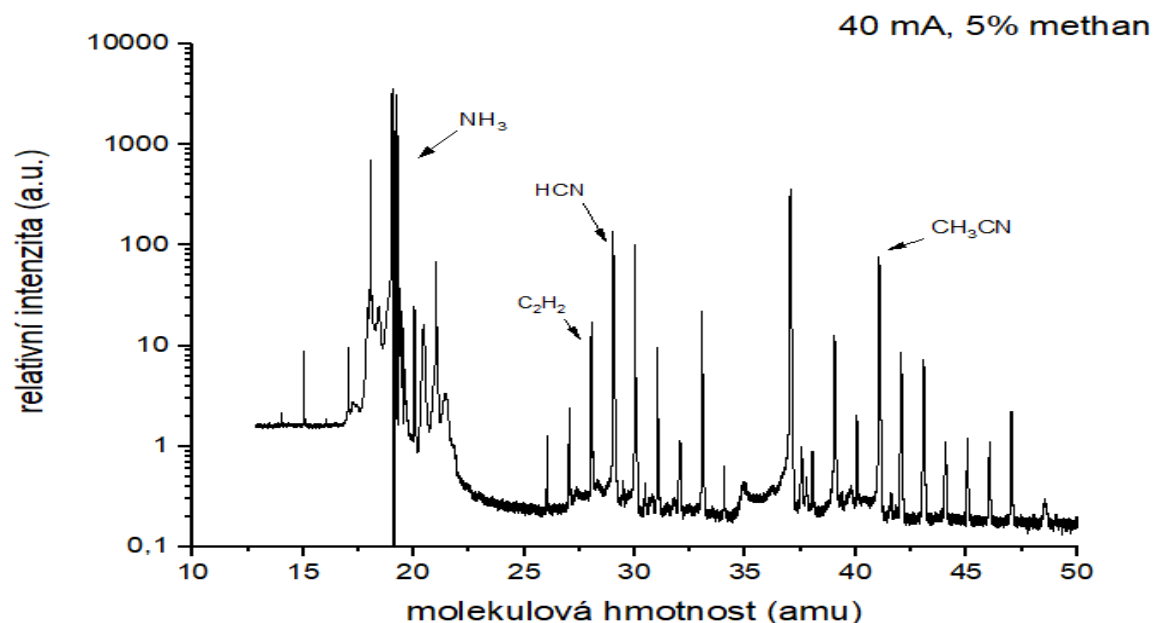
4.2 Zpracování výsledků z PTR-TOF měření

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, pro detekci produktů z klouzavého obloukového výboje byl také použit hmotnostní spektrometr. Při měření docházelo bohužel k technickým závadám na zařízení, které byly průběžně řešeny přímo s výrobcem Ionicon. Naměřené intenzity spekter však byly nižší než obvykle, takže nebylo možné s dobrou pravděpodobností odečíst všechny produkty. Průběh spekter však vykazoval správný tvar, takže spektra získaná za těchto okolností byla v práci použita. Pro další měření je ovšem třeba provést nejlépe kalibraci přístroje, případně další servis.

4.2.1 Analýza plynných produktů vznikajících při měření

4.2.1.1 Směs dusíku N_2 a metanu CH_4

Celé měření probíhalo při atmosférickém tlaku a při laboratorní teplotě. Proud byl postupně změněn na 15, 20, 30 a 40 mA. Při celkovém průtoku směsi 100 scm, koncentrace jednotlivých plynů byla změněna dle koncentrace metanu 1 až 5 %. Na následujícím Obrázek 14 je typické spektrum při měření směsi dusíku a metanu při koncentraci metanu 5 % a 95% dusíku a proudu 40 mA. Na něm je snadno vidět hlavní detekované sloučeniny amoniak (NH_3), acetylen (C_2H_2), kyanovodík (HCN) a acetonitril (CH_3CN). Zpracování výsledků bylo provedeno do molekulové hmotnosti 50 amu. Tabulka 4 znázorňuje sledované detekované produkty.



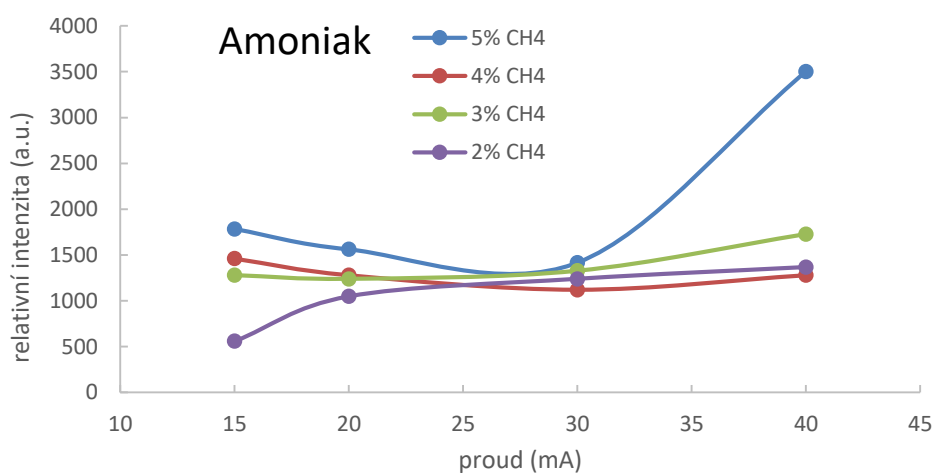
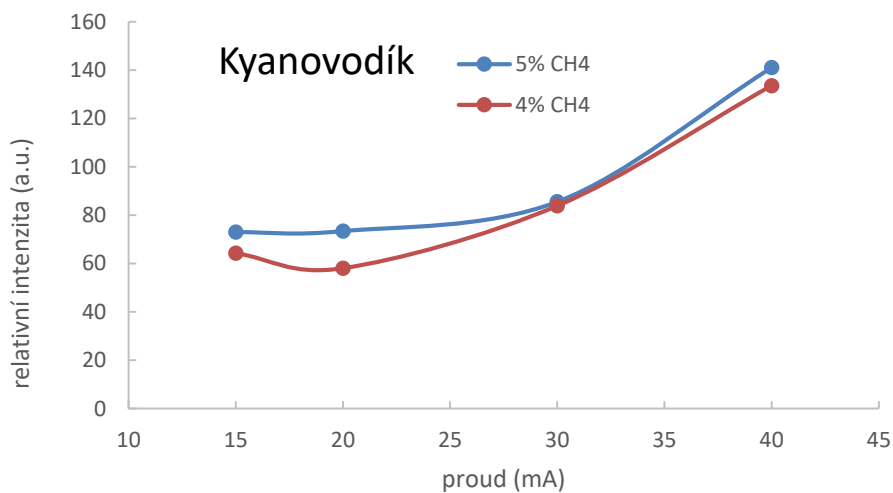
Obrázek 14 Hmotnostní spektrum plynných produktu vznikajících ve výboje při koncentrace metanu 5% a proudu 40 mA

Na spektru je vidět, že největší relativní intenzitu měl amoniak, pak kyanovodík, acetonitril a pak acetylen. Intenzita píku acetylenu byla ve srovnání s ostatními produkty velmi malá, proto pro další vyhodnocování jeho neměřena data nebyla použita.

Tabulka 4 Detekované sloučeniny vznikající ve výboji

Látka	vzorec	Molekulová hmotnost
Amoniak	NH ₃	17
Acetylen	C ₂ H ₂	26
Kyanovodík	HCN	28
Acetonitril	CH ₃ CN	41

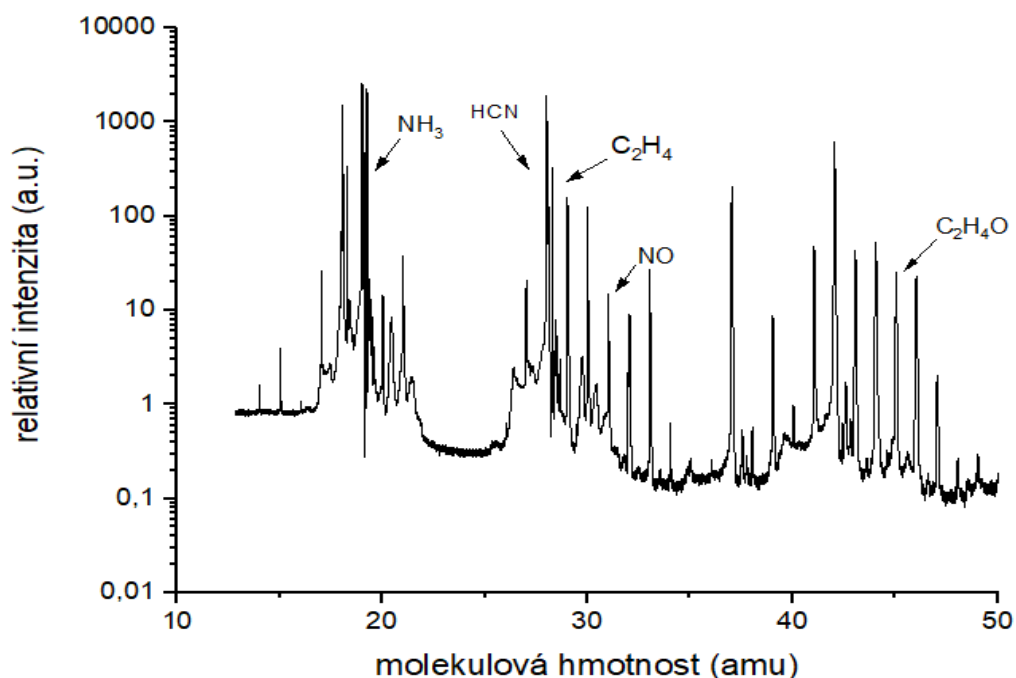
Obrázek 15 znázorňuje závislosti relativních intenzit některých detekovaných sloučenin na zvyšování proudu při různé koncentraci metanu. Ze závislosti je vidět, že při zvyšování proudu roste intenzita produktů. Tento trend je očekávaný, protože je do systému dodávané větší množství energie a tím je větší pravděpodobnost reakcí vedoucích k tvorbě produktů. Produkce HCN a NH₃ také roste s koncentrací metanu v plynné směsi reaktantů. Při nižších koncentracích metanu byla data bohužel nespolehlivá a nevykazovala žádný trend. Závislosti dalších produktů nebyly uvedeny z důvodu jejich nesprávnosti, jak je uvedeno výše.



Obrázek 15 Závislost relativní intenzity amoniaku a kyanovodíku na dodávaném proudu při různé koncentraci metanu.

4.2.1.2 Směs dusíku N_2 , metanu CH_4 a oxidu uhličitého CO_2

Další měření probíhalo stejně jako v předchozím případě, ale do směsi byl ještě přidán oxid uhličitý o koncentraci 3 % a pro konstantní proud 30 mA. Bylo nutné zjistit, jaký bude mít vliv přítomnost kyslíkaté sloučeniny na vznikající produkty, které jsou uvedeny v Tabulka 5. Na Obrázek 16 je možné vidět hlavní detekované sloučeniny amoniak (NH_3), kyanovodík (HCN) a oxid dusný (NO). Mezi produkty byl přítomen i formaldehyd, ale měl mnohem menší intenzitu než ostatní produkty.

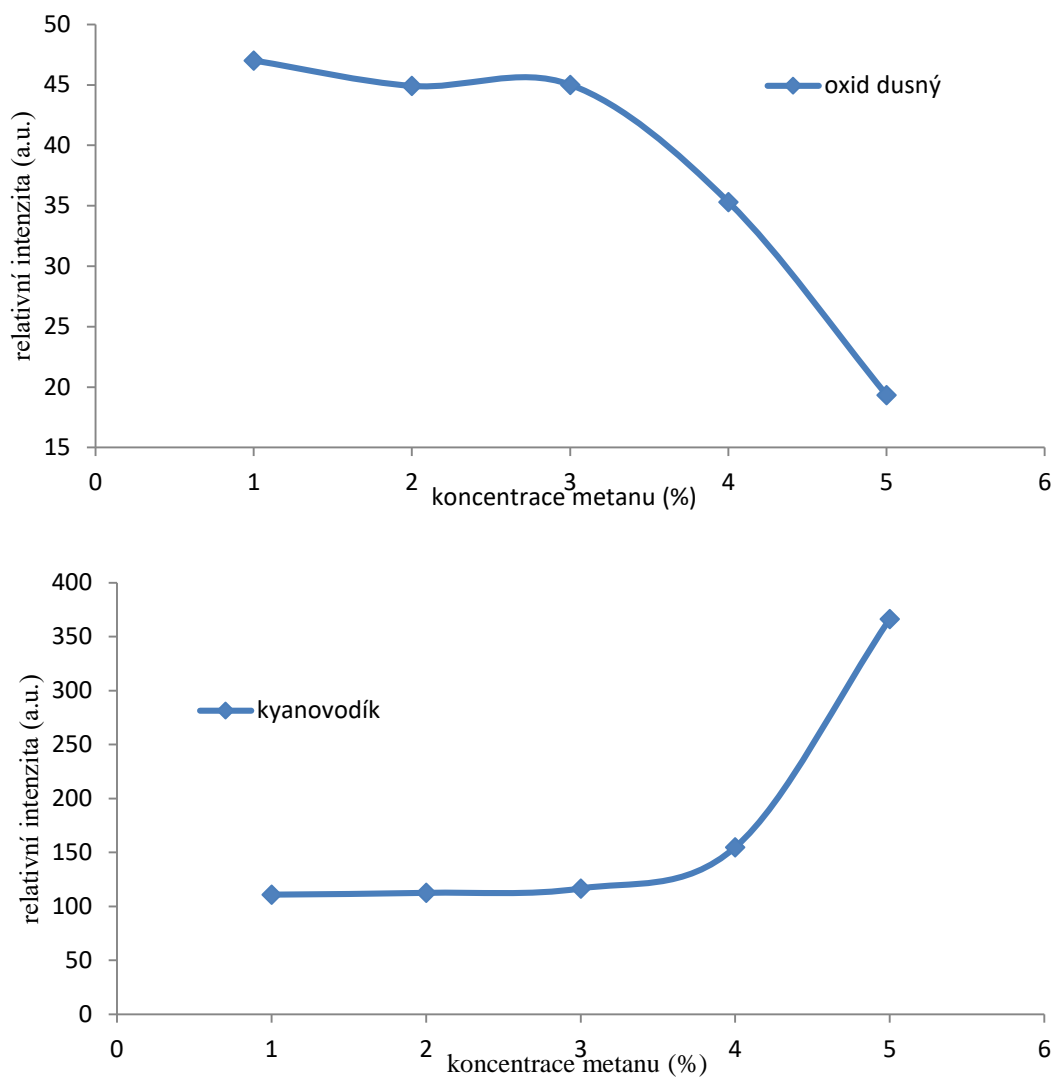


Obrázek 16 Hmotnostní spektrum plynných produktů vznikajících ve výboje při koncentraci metanu 5%, dusíku 92 % CO₂ 3 % a proudu 30 mA

Tabulka 5 Detekované sloučeniny vznikající ve výboji

Látka	vzorec	Molekulová hmotnost
Amoniak	NH ₃	17
Eten	C ₂ H ₄	26
Kyanovodík	HCN	28
Acetonitril	C ₂ H ₄ O	41
Oxid dusnatý	NO	30

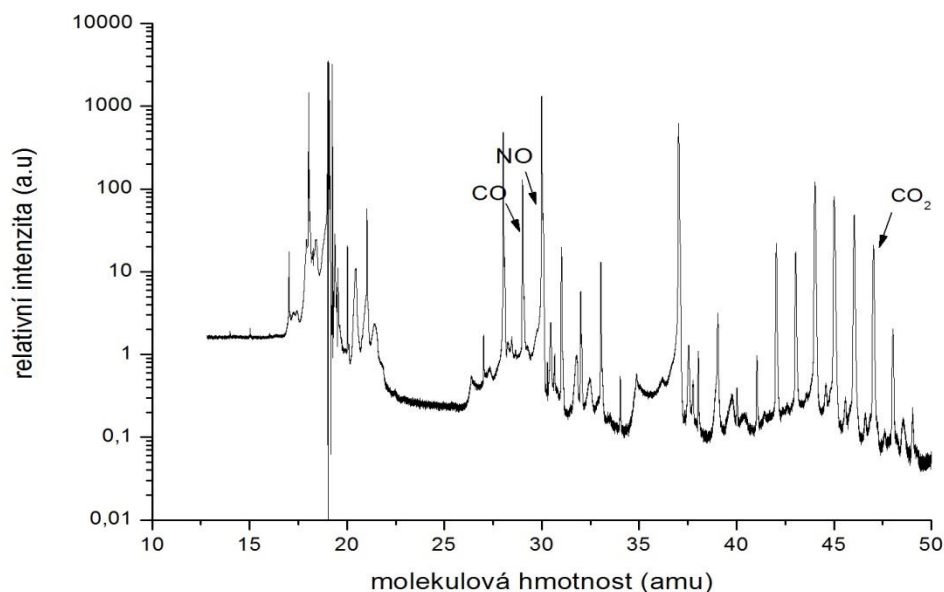
Na dalším obrázku jsou shrnuty výsledky pro NO a HCN (viz Obrázek 17). Produkce NO s přidáním metanem klesá, zatím co produkce HCN roste. Po přidání kyslíku do směsi dochází ke změnám v reakčním mechanismu a procesy vedoucí k tvorbě HCN byly v našem případě obohaceny o další reakční kanály, takže jeho produkce vzrostla. Na úkor produkce HCN pak dochází k úbytku NO. Pravděpodobné reakční mechanismy byly uvedeny v publikacích zabývajících se simulací prebiotických atmosfér [33][34]. Nelze jednoznačně rozhodnout, které mechanismy ovlivňují tvorbu HCN, protože experimentální výsledky uvedené v publikacích nejsou jednotné.



Obrázek 17 Závislost relativní intenzity produktů na koncentrace metanu ve směsi dusíku, oxidu uhličitého a metanu

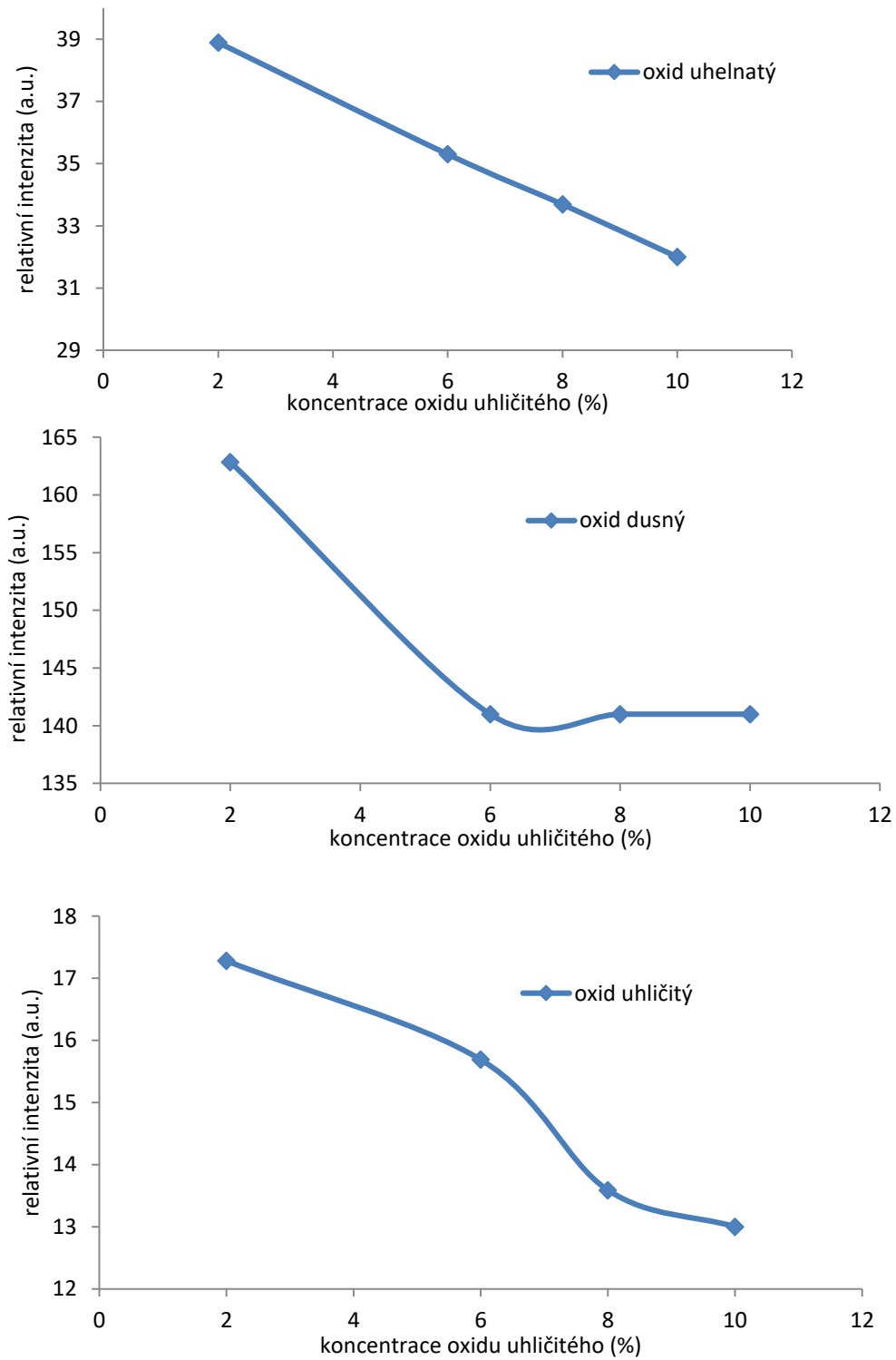
4.2.1.3 Směs dusíku N_2 a oxidu uhličitého CO_2

Pro další měření byla vybraná směs dusíku a oxidu uhličitého při různých koncentracích. Postup měření byl stejným jako v minulých případech, jen při odlišných koncentracích oxidu uhličitého 2, 6, 8 a 10 %. Obrázek 18 znázorňuje hmotnostní spektrum všech detekovaných sloučenin.



Obrázek 18 Hmotnostní spektrum plynných produktů vznikajících ve výboje při koncentraci dusíku 90 %, CO₂ 10 % a proudu 30 mA

Během měření vznikaly převážně různé radikály, které není možné správně detekovat. Mezi vznikající produkty patří hlavně oxid dusný (NO), oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO₂). Největší intenzitu vždycky měl oxid dusný, za ním oxid uhelnatý a pak oxid uhličitý, to by mohlo být způsobeno tím, že oxid uhličitý má složitější strukturu, než ostatní detekované oxidy. Oxid uhličitý vystupuje v systému i jako reaktant, takže dalšími reakčními mechanismy zaniká a jak je vidět, pro vyšší koncentrace přidané do systému ubývá více. Dál jsou představeny závislosti relativních intenzit všech detekovaných sloučenin na koncentrace vstupujícího oxidu uhličitého (viz Obrázek 19).



Obrázek 19 Závislost relativní intenzity produktů na koncentraci oxidu uhličitého ve směsi dusíku a oxidu uhličitého

5 ZÁVĚR

Práce se zabývala studiem produktů stejnosměrného elektrického výboje generovaným v různých směsích plynů. Hlavním cílem této práce bylo najít hlavní a vedlejší produkty rozkladu vybraných plynů. Byly vybrány tři hlavní plyny: metan, který byl zdrojem vodíku a uhlíku v produktech, dusík a oxid uhličitý, který nám poskytoval kyslík, a tím byl sledován jeho vliv na vznikající produkty.

V první části experimentu při sledování produktů výboje a stanovení koncentrace byl použit přístroj TESTO 350M/XL. Analýzou provedenou přístrojem TESTO 350M/XL byl potvrzen vznik nízkomolekulárních produktů klouzavého obloukového výboje. Do reaktoru vstupoval pouze pracovní plyn, což byly směsi dusík, metan a dusík, oxid uhličitý. Během měření se měnil jejich poměr, když množství oxidu uhličitého rostlo, tak úměrně rostlo množství oxidu dusíku a oxidu uhelnatého. Výsledky měření ukázaly, že reaktor samovolně generuje oxidy dusíku a oxid uhelnatý. Takže se ukázalo, že za přítomnosti metanu ve směsi se zvyšující se koncentrace rostlo také množství vodíku.

Analýza pomocí hmotnostního spektrometru plyných produktů výboje ukázala, že je generováno velké množství různých produktů, z nichž nelze s jistotou rozhodnout, které to jsou, a proto je jejich stanovení obtížné. Hlavními vznikajícími produkty ve všech směsích byly HCN, C₂H₂ a NH₃. Vyskytovaly se také i jiné sloučeniny, například acetonitril, oxid dusnatý a eten. Pokud ve směsi pracovního plynu byl přítomen metan tak se intenzita vzniklého amoniaku a kyanovodíku hodně zvyšovala a naopak se koncentrace oxidu dusného v tomto případě postupně snižovala. Opačnou tendenci lze vidět ve směsi dusíku a oxidu uhličitého, ve které se zvyšující se koncentrace oxidu uhličitého intenzita všech produktů (CO, NO, CO₂) postupně se snižovala, to by mohlo být způsobeno větším množstvím dusíku ve směsi a produkce radikálů.

Většina látek, které byly detekovány během měření je velmi podobné těm sloučeninám, které dosud byly identifikovány na povrchu Titanu a v experimentech se simulací prebiotických atmosfér. Tím byly cíle práce naplněny. Bohužel měření s hmotnostním spektrometrem nebylo v průběhu experimentů spolehlivé. Do budoucna lze využít dalších diagnostických technik jako je FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) nebo GC (Gas Chromatography).

6 LITERATURA:

- [1] КРАСНОДЕМБСКИЙ, Евгений. *Общая биология. Пособие для старшеклассников и поступающих в вузы*. Санкт-Петербург: Питер, 2008. ISBN 9785911806057
- [2] JELÍNEK, Jan, *Země* [online], NAUKA O ZEMI pro technické obory, výukový multimediální text. [citováno 19.03.2018] Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/jelinek/tc-zem.html>
- [3] СМЕРНОВ, Петр. Суперконтиненты накачали Землю кислородом: Наполнению атмосферы кислородом способствовали суперконтиненты [online]. 2008 [cit. 2018-04-19]. Dostupné z: https://www.gazeta.ru/science/2008/07/28_a_2794997.shtml
- [4] ХЛЮСТОВА, Яна. Человечество сварилось в бульоне: Ученые смогли объяснить, как зарождалась жизнь на Земле. *Газета.Ру* [online]. 2015 [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: https://www.gazeta.ru/science/2008/10/18_a_2859247.shtml
- [5] MILLER, S. L. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* [online]. 1953, 117(3046), 528-529 [cit. 2018-03-20]. DOI: 10.1126/science.117.3046.528. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.117.3046.528>
- [6] MCCOLLOM, Thomas M. Miller-Urey and Beyond: What Have We Learned About Prebiotic Organic Synthesis Reactions in the Past 60 Years?. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* [online]. 2013, 41(1), 207-229 [cit. 2018-03-23]. DOI: 10.1146/annurev-earth-040610-133457. ISSN 0084-6597. Dostupné z: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-earth-040610-133457>
- [7] LORENZ, Ralph; MITTON, Jacqueline. *Lifting Titan's Veil* [online]. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2002 [cit. 2017-03-04]. Dostupné z: <http://assets.cambridge.org/052179/3483/sample/0521793483ws.pdf>
- [8] MARTINEK F., Obrovské zásoby kapalných uhlovodíku na Titanu: [cit. 20.5.2010] dostupné z: <http://www.astro.cz/clanek/3070>
- [9] MCKAY, C.P. a H.D. SMITH. Possibilities for methanogenic life in liquid methane on the surface of Titan. *Icarus* [online]. 2005, 178(1), 274-276 [cit. 2018-03-26]. DOI: 10.1016/j.icarus.2005.05.018. ISSN 00191035. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103505002009>
- [10] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-x.
- [11] SCHMIEDT, Lukáš. *Úvod do fyziky plazmatu* [online]. [2006] [cit. 2014-11-25]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=0>
- [12] *Vedení elektrického proudu v kapalinách a plynech* [online]. GYMCK [cit. 2018-03-02]. Dostupné z: https://www.gymck.cz/storage/1357736481_sb_2s_4o_24_vedeni_el_produ_02.pdf
- [13] KOPEČNÝ, Jan. *Fyzika pro bakaláře*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2006. ISBN 80-248-1200-2.
- [14] KRYNICKÝ, Martin. *Elektrina a magnetismus: Vedení proudu v kapalinách a plynech* [online]. 2010 [cit. 2018-03-13]. Dostupné z: <http://www.realisticky.cz/ucebnice/02%20Fyzika%20S%C5%A0/04%20Elekt%C5%99i>

- na%20a%20magnetismus/04%20Veden%C3%AD%20proudu%20v%20kapalin%C3%A1ch%20a%20plynech/06%20Samostatn%C3%BD%20v%C3%BDboj%20plynu.pdf
- [15] TESAŘ C., JANČA J., KAPIČKA V. : Diagnostika klouzavého výboje za vysokého tlaku, 12, konf. čes. a slov. fyziků, TU Ostrava (1996), přednáška, Sborník-první díl (sekce č.3), str.173-176.
- [16] SPARKMAN, O. David. *Mass spectrometry desk reference*. Pittsburgh, Pa.: Global View Pub., c2000. ISBN 0966081323.
- [17] HOLČAPEK, Michal, 2017a. Hmotnostní spektrometrie. *holcapek.upce.cz* [online]. Dostupné z: http://holcapek.upce.cz/teaching/Mol_spek/Mol_spek_prednaska6_MS.pdf
- [18] HOLČAPEK, Michal, 2017c. Ionizační techniky. *holcapek.upce.cz* [online]. Dostupné z: http://holcapek.upce.cz/teaching/02_Ionizacni_techniky.pdf
- [19] NORKOVÁ, R., JAKLOVÁ DYTRTOVÁ J., KAŠIČKA V.: Ionizační techniky a rozhraní pro spojení kapilárních elektromigračních metod s hmotnostně spektrometrickou detekcí. *Chemické listy*. Roč. 107, č. 12 (2013), s. 949-955 ISSN 0009-2770.
- [20] HOLČAPEK, Michal, 2017b. Hmotnostní analyzátoři. *holcapek.upce.cz* [online]. Dostupné z: http://holcapek.upce.cz/teaching/03_MS_analyzatory.pdf
- [21] СОРОКИН, В. И. а В. А. ОЗЕРЯНСКИЙ. *Масс-спектрометрия: методы ионизации и разделения ионов*. Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2007. ISBN УДК 543.51+547. Dostupné z: <http://window.edu.ru/resource/361/70361/files/rsu745.pdf>
- [22] CVARČKA, Josef; HUBÁLEK, Martin. Hmotnostní detekce v separačních metodách. Ústav organické chemie a biochemie AVČR, 2016. Dostupné z: http://www.mu-j-web.cz/MC230P75/files/05_MC230P75_2016.pdf
- [23] KACHLÍK, Václav. *Základy geologie*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2001. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-0212-1.
- [24] Атмосфера Земли. *География-земли.рф: географический интернет-портал* [online]. 2013 [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: <http://география-земли.рф/атмосфера-земли.html>
- [25] POKORNÝ, Richard. Historická geologie. *Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem: Fakulta životního prostředí* [online]. [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: http://fzp.ujep.cz/~Pokornyr/01_Materialy/1GEO/Prednasky/GEO_MO_07.pdf
- [26] TOROKOVA, L., J. WATSON, F. KRCMA, V. MAZANKOVA, N. J. MASON, G. HORVATH a S. MATEJCIK. Gas Chromatography Analysis of Discharge Products in N₂-CH₄ Gas Mixture at Atmospheric Pressure: Study of Mimic Titan's Atmosphere. *Contributions to Plasma Physics* [online]. 2015, **55**(6), 470-480 [cit. 2018-03-23]. DOI: 10.1002/ctpp.201400052. ISSN 08631042. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ctpp.201400052>
- [27] FORTES A. D., Titan – díl první (historický přehled), 531 vydání, 2004: [cit.20.5.2010] dostupné z: http://www.ian.cz/detart_fr.php?id=1214
- [28] Титан породил атмосферу в ходе кометной бомбардировки. *Lenta.ru* [online]. Rambler Media Group, 2011 [cit. 2018-03-23]. Dostupné z: <https://lenta.ru/news/2011/05/09/titan>

- [29] Ученые разгадали рецепт атмосферы Титана. *Популярная механика* [online]. 2014 [cit. 2018-03-23]. Dostupné z: <https://www.popmech.ru/science/16521-uchenye-razgadali-retsept-atmosfery-titana/>
- [30] Why Water? Toward More Exotic Habitats. *The Limits of Organic Life in Planetary Systems* [online]. Washington, D.C: National Academies Press, 2007, s. 69-79 [cit. 2018-03-28]. ISBN 978-0-309-10484-5. Dostupné z: <https://www.nap.edu/read/11919/chapter/8>
- [31] What is Consuming Hydrogen and Acetylene on Titan?. *NASA* [online]. 2010 [cit. 2018-03-28]. Dostupné z: <https://www.jpl.nasa.gov/news/news.php?release=2010-190>
- [32] LORENZ, Ralph D., Jonathan I. LUNINE a Christopher P. MCKAY. Titan under a red giant sun: A new kind of “habitable” moon. *Geophysical Research Letters* [online]. 1997, **24**(22), 2905-2908 [cit. 2018-05-09]. DOI: 10.1029/97GL52843. ISSN 00948276. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1029/97GL52843>
- [33] Fleury B, Carrasco N, Gautier T, Mahjoub A, Hec J, Szopa C, Hadamcik E, Buch A, Cernogora G (2014) Influence of CO on titan atmospheric reactivity. *Icarus* 238:221–229
- [34] MAZANKOVA, V., L. TOROKOVA, F. KRCMA, N. J. 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* [online]. 2016, **46**(4), 499-506 [cit. 2018-05-15]. DOI: 10.1007/s11084-016-9504-3. ISSN 0169-6149. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11084-016-9504-3>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PTR-MS	hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací
TOF	analyzátor doby letu
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GC	plynová chromatografie
MPa	megapascal
m/z	poměr hmotnosti a náboje
kV	kilovolty
U	napětí
B	indukce
V	potenciál
E_k	kinetická energie
r	poloměr