



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNologiÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

**STUDIUM PRODUKTŮ CHEMICKÝCH REAKCÍ V
PREBIOTICKÝCH ATMOSFÉRÁCH**

STUDY OF CHEMICAL REACTIONS PRODUCTS IN THE PREBIOTIC ATMOSPHERES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ivana Manduchová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1247/2017
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Studentka: **Bc. Ivana Manduchová**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie
Vedoucí práce: **Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Studium produktů chemických reakcí v prebiotických atmosférách

Zadání diplomové práce:

Studium produktů klouzavého obloukového výboje v různých směsích plynů – N₂, CH₄, O₂.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

Bc. Ivana Manduchová
student(ka)

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Diplomová práca je zameraná na štúdium produktov chemických reakcií v prebiotických atmosférach. Teoretická časť práce sa zaoberá hlavnými teóriami zloženia atmosféry ranej Zeme, hypotézami vzniku života a genetického kódu vo forme RNA, atmosférou na mesiaci Titan a základnými charakteristikami kĺzavého oblúkového výboja, a použitých analytických techník.

V experimentálnej časti bolo štúdium produktov vykonané experimentálnymi simuláciami atmosfér v špeciálnom nerezovom reaktore v rôznych zmesiach plynov N₂, CH₄, CO₂ a O₂. Elektrický výboj pre simuláciu atmosfér bol generovaný elektródovým usporiadaním pre kĺzavý oblúkový výboj a tlecí výboj. Detekcia a identifikácia produktov chemických reakcií bola realizovaná pomocou plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS) a s plameňovo ionizačným detektorom (GC-FID), analyzátorom spalín Testo 350 M/XL a hmotnostnou spektrometriou s protónovou ionizáciou (PTR-MS). Za účelom predpovedania a potvrdenia detegovaných produktov bol vytvorený teoretický kinetický model. Počas experimentov bola taktiež sledovaná závislosť intenzity produktov na zmenách v zložení plynnej zmesi a aplikovanej hodnote elektrického prúdu.

Kľúčové slová

Prebiotická atmosféra, kĺzavý oblúkový výboj, GC-MS, GC-FID, Testo 350 M/XL, PTR-MS

Abstract

The diploma thesis is focused on the study of chemical reaction products in prebiotic atmospheres. The theoretical part deals with the main theories of composing the atmosphere of the early Earth, hypotheses of the origin of life and genetic code in the form of RNA, the atmosphere of the moon Titan and the basic characteristics of the gliding arc discharge, and the analytical techniques used in the diploma thesis.

In the experimental part, study of products was carried out by experimental atmospheric simulations in a special stainless steel reactor in various mixtures of gases N₂, CH₄, CO₂ and O₂. The electrical discharge for atmospheric simulation was generated by an electrode configuration for the gliding arc discharge and glow discharge. Detection and identification of chemical reaction products was performed by Gas Chromatography with Mass Spectrometry (GC-MS) and Flame Ionization Detector (GC-FID), Testo 350 M/XL and Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS). A theoretical kinetic model was created to predict and confirm the detected products. During the experiments, the dependence of the product intensity on changes in the composition of the gaseous mixture and the applied value of the electric current was also observed.

Keywords

Prebiotic atmosphere, Gliding Arc Discharge, GC-MS, GC-FID, Testo 350 M/XL, PTR-MS

MANDUCHOVÁ, I. Studium produktů chemických reakcí v prebiotických atmosférách. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 75 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Na tomto mieste by som veľmi rada poďakovala predovšetkým vedúcej svojej diplomovej práce, Mgr. Věre Mazánkovej, Ph.D., za vybudovanie experimentálneho zázemia, všetku pomoc, cenné rady, pripomienky a materiály, ako aj za venovaný čas a odborné vedenie diplomovej práce. Ďalej by som chcela poďakovať Mgr. Ing. Lubomírovi Prokešovi, Ph.D., za venovaný čas a pomoc pri analýzach s hodnotnými radami na PřF MUNI. Taktiež by som rada poďakovala aj prof. RNDr. Davidovi Truncovi, CSc., za užitočné materiály a umožnenie priebehu experimentov na pôde PřF MUNI.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Prebiotická atmosféra	8
2.1.1	Atmosféra CO ₂ -H ₂ O	8
2.1.2	Redukčná atmosféra CH ₄ -NH ₃ -H ₂ O	8
2.1.3	Hypotéza troch štádií vo vývoji atmosféry	8
2.1.4	Neutrálna atmosféra CO ₂ -N ₂	9
2.2	Základné teórie vzniku života na Zemi	10
2.2.1	Teória panspermie	10
2.2.2	Teória prebiotckej polievky	10
2.2.3	Miller-Urey experiment	11
2.2.4	Teória RNA sveta	13
2.2.5	Teória hydrotermálnych prieduchov	14
2.3	Vznik genetického kódu vo forme RNA	15
2.4	Atmosféra na mesiaci Titan	18
2.5	Kĺzavý oblúkový výboj	20
2.6	Analytické metódy	22
2.6.1	Plynová chromatografia	22
2.6.1.1	Inštrumentácia plynovej chromatografie	22
2.6.1.2	Analytická technika GC-MS	26
2.6.1.3	Analytická technika GC-FID	27
2.6.2	Analyzátor spalín Testo 350 M/XL	28
2.6.3	Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou	30
2.6.3.1	Inštrumentácia hmotnostnej spektrometrie s protónovou ionizáciou	31
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	34
3.1	Inštrumentácia	35
3.2	Metodika a priebeh experimentov	37
3.3	Metódy analýzy produktov chemických reakcií	38
3.3.1	Analytická technika GC-MS a GC-FID	38
3.3.2	Analýza pomocou analyzátora spalín Testo 350 M/XL	39
3.3.3	Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou	40
3.4	Teoretický model	41

3.5	Odhad experimentálnych neistôt	42
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	43
4.1	Analytická technika GC-MS a GC-FID	43
4.1.1	Séria experimentov v plynnej zmesi N ₂ -CH ₄	43
4.1.2	Séria experimentov s N ₂ -CH ₄ -O ₂	49
4.2	Analýza pomocou analyzátora spalín Testo 350 M/XL	51
4.2.1	Séria experimentov v plynnej zmesi N ₂ -CO ₂	51
4.2.2	Séria experimentov v plynnej zmesi N ₂ -CH ₄	54
4.3	Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou	57
4.3.1	Séria experimentov v plynnej zmesi N ₂ -CH ₄	57
4.3.2	Séria experimentov v plynnej zmesi N ₂ -CH ₄ -CO ₂	60
4.4	Teoretický model	63
5	ZÁVER	66
6	LITERATÚRA	68
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	75

1 ÚVOD

Vznik života na Zemi, ako ho poznáme dnes, je komplexnou otázkou, ktorá zaujíma ľudstvo už od samotného počiatku vyspelejších civilizácií. Cesta od počiatkových stavebných kameňov nachádzajúcich sa v ranej atmosfére na Zemi, až po prvotné molekuly nesúce genetickú informáciu so súčasnou schopnosťou replikácie, je doteraz neprebádanou oblasťou, na ktorú sa sústreďuje široká vedecká spoločnosť z rôznych oblastí vedných disciplín.

Vďaka novým analytickým technikám a objavom spojených s formáciou prvotných molekúl života už od čias Miller-Urey experimentu, je možné z časti priblížiť potenciálny vznik života na našej planéte. Podstatný vplyv na názory formácie vývoja života na Zemi mali aj vesmírne bádania a získané poznatky z misie Cassini-Huygens, ktorá priblížila atmosféru Saturnovho najväčšieho mesiaca Titanu, ktorý bol dlho považovaný za akési vesmírne laboratórium pre sledovanie možných prebiotických procesov vyskytujúcich sa aj počas formovania našej prebiotickej Zeme. Avšak rôzne experimentálne a teoretické simulácie prebiotických atmosfér a samotného vzniku života až do dnešnej podoby nedisponujú s tak veľkým časovým údajom, aký mal prirodzený evolučný vývoj života na našej planéte už od jej samotného vzniku. Je tak cieľom mnohých vedeckých tímov objasniť túto otázku a spoločne prísť na jednotný mechanizmus, krok po kroku, ktorý mohol stáť za počiatkom života.

Diplomová práca sa zameriava na rešerš v oblasti najhlavnejších teórií zloženia atmosféry ranej Zeme so súčasnými hypotézami vzniku života a predstavuje dva hlavné scenáre možného vzniku prvotného genetického kódu vo forme RNA. Pojednáva taktiež o poznatkoch z úspešnej misie Cassini-Huygens so zameraním na mesiac Titan a popritom sa pozornosť sústreďí aj na predstavenie kľzavého oblúkového výboja, ktorý bol použitý v samotných experimentoch pre simuláciu prebiotických atmosfér. Taktiež je súčasťou rešerše aj priblíženie analytických techník využitých na štúdium produktov chemických reakcií v prebiotických atmosférach. Nedielnou súčasťou záverečnej práce je aj samotná experimentálna simulácia atmosfér s obsahom rôznych zmesí plynov N_2 , CH_4 , CO_2 a O_2 , pričom bol dôraz kladený na detekciu a identifikáciu produktov plyných zmesí pomocou analytických techník GC-MS, GC-FID, PTR-TOF-MS, ale aj analýzou pomocou analyzátoru spalín Testo 350 M/XL. Okrem samotnej identifikácie vznikajúcich produktov boli vykonané aj rôzne koncentračné a prúdové závislosti, za účelom štúdia vplyvu zmien podmienok experimentov na intenzity generovaných produktov chemických reakcií. Za účelom bližšieho porozumenia priebehu chemických reakcií, ktoré sa odohrávajú v reaktore, a predpovede tvorby produktov pre konkrétne plyné zmesi s následným porovnaním s výsledkami experimentálnych analýz, bol v spolupráci s kolegami z Přírodovedeckej fakulty Masarykovej univerzity pod vedením prof. RNDr. Davida Trunca, CSc. vyvinutý teoretický kinetický model pre reakčné plyné zmesi N_2-CH_4 a $N_2-CH_4-O_2$.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Prebiotická atmosféra

Otázka zloženia prebiotickej atmosféry v dobe vzniku života na Zemi trápí dodnes veľkú skupinu vedeckých tímov. Doteraz sa aj napriek vyspelým technikám a novým objavom nepodarilo presne stanoviť a preukázať jej zloženie, a tak za posledné storočie vzniklo viacero hypotéz zaoberajúcich sa jej potenciálnym zložením. Aj napriek všeobecnému prijatiu modelu vzniku atmosféry formou uvoľňovania plynov z hornín, nedošlo k objasneniu a zhode názorov na zloženie prebiotickej atmosféry. V nasledujúcich podkapitolách budú stručne rozobrané hypotézy za posledné storočie tak, ako sa postupne vyvíjal názor s novými poznatkami.

Medzi najdôležitejšími hypotézami o zložení prebiotickej atmosféry stále zohrávajú rolu teórie redukčnej atmosféry alebo neutrálnej atmosféry. V súčasnosti sa názor vedeckej spoločnosti ohľadom týchto dvoch hlavných teórií postupne mení v prospech neutrálneho zloženia prebiotickej atmosféry, avšak otázka skutočného zloženia dávnej atmosféry v období vzniku života na Zemi ostáva stále nepotvrdená [1].

2.1.1 Atmosféra CO₂-H₂O

Teóriu atmosféry pozostávajúcej z CO₂-H₂O uviedli Sidney W. Fox a Klaus Dose vo svojej štúdii o molekulárnej evolúcii a pôvode života. Následne sa k teórii prikláňali aj vedci ako Roger T. Revelle, Philip H. Abelson a ďalší.

Bádatelia vychádzali z dnešného zloženia sopečných exhalácií, pričom predpokladali rovnaké zloženie aj v čase prebiotickej atmosféry, kedy sopečná činnosť bola jednou z hlavných dominant ranej Zeme. Vďaka tomu by tak prebiotická atmosféra bola bohatá na oxid uhličitý a vodnú paru, s menším obsahom sírovodíka, oxidu siričitého a plynného dusíka [1, 2].

2.1.2 Redukčná atmosféra CH₄-NH₃-H₂O

Rozdielne stanovisko zastával ruský biochemik Alexander I. Oparin so svojou teóriou vzniku života formou prebiotickej polievky. Zo stanoviska neskôr vychádzali aj vedci Stanley Miller a Harold Urey, ktorí následne potvrdili Oparinovu hypotézu Miller-Urey experimentom a na dlhé roky tak nastolili preferenciu prebiotickej atmosféry s redukčnými vlastnosťami.

Predpoklad redukčnej atmosféry CH₄-NH₃-H₂O spočíval v zachovaní sa malého obsahu plynného vodíka z čias vzniku samotnej Zeme, ktorého pôvodný parciálny tlak, oproti súčasnému parciálnemu tlaku vodíka cca 10⁻⁶ atm, bol minimálne 10⁻³ atm. Zásluhou toho by bol plynný vodík schopný interakcie s uhlíkom, dusíkom a kyslíkom za vzniku silne redukčnej atmosféry s obsahom metánu, amoniaku a vody [1, 3].

2.1.3 Hypotéza troch štádií vo vývoji atmosféry

Spojenie hypotéz prebiotickej atmosféry CO₂-H₂O a redukčnej atmosféry CH₄-NH₃-H₂O predstavuje atmosféra vyslovená geochemikom Heinrichom D. Hollandom, ktorý ponúkol hypotézu založenú na postupnom vývoji prebiotickej atmosféry v troch štádiách. Teória sa odlišovala od hlavnej podstaty hypotézy atmosféry CO₂-H₂O, vzhľadom k tomu, že H. D. Holland nebral do úvahy rovnaké zloženie sopečných exhalácií v prebiotickej atmosfére

Zeme a v súčasnej atmosfére [1]. Na základe toho následne vytvoril hypotézu s tromi vývojovými štádiami prebiotickéj atmosféry a to:

- Atmosféra s vysokým obsahom metánu
- Atmosféra s vysokým obsahom dusíka
- Súčasná atmosféra

Prvé štádium popísal ako atmosféru bohatú na metán, čo pripisoval hypotéze, že vtedajšie zmesi vulkanických plynov v sopečných procesoch boli v rovnováhe s horúcou tekutou horninou na povrchu Zeme, ktorá mala veľký obsah elementárneho železa. Vulkanické plyny pravdepodobne obsahovali veľké množstvo vodíka, pričom vtedajšia atmosféra bola silne redukčného charakteru. Uhlík sa v atmosfére nachádzal formou metánu a dusík mohol byť prítomný v podobe amoniaku, zatiaľ čo voľný molekulárny kyslík bol absenčný okrem jeho nerovnovážnych stavov. Vzhľadom na tento jav potom prvotná atmosféra mohla mať vysoký obsah metánu.

Následne hlavnou zložkou v nastupujúcej druhej fáze bol plynný dusík. Túto chemickú zmenu atmosféry mal zapríčiniť jav, pri ktorom železo v podobe tekutej horniny začalo miznúť z povrchu Zeme. To zapríčinilo dramatickú zmenu atmosféry, kedy sa zdroj atmosférického uhlíku zmenil z metánu na oxid uhličitý, a ten sa následne ujal hlavnej role v procesoch zvetrávania a chemických zrážok. Voľný kyslík bol v tomto štádiu stále absenčný.

Posledné tretie štádium je už nami známa súčasná atmosféra na Zemi, ktorá nastala v momente, keď rýchlosť produkcie kyslíka fotosyntézou začala prevyšovať rýchlosť spotreby kyslíka na úplnú oxidáciu vstreknutých vulkanických plynov. Od tohto momentu sa v hypotéze pojednáva o tom, že došlo k nahromadeniu voľného kyslíka, čo zapríčinilo známe zloženie dnešnej atmosféry [1, 4].

2.1.4 Neutrálna atmosféra CO₂-N₂

Posledná hlavná hypotéza možnej prebiotickéj atmosféry a zároveň súčasne jedna z najpredpokladanejších hypotéz, je hypotéza neutrálnej atmosféry CO₂-N₂ od amerického vedca Jamesa C. G. Walkera. Teória pojednáva o prebiotickéj atmosfére s obsahom vodnej pary, oxidu uhličitého, dusíka a 1 % vodíka vulkanického pôvodu. Vďaka obsahu 1 % vodíka vulkanického pôvodu vystal predpoklad, že vulkanické plyny na vtedajšej Zemi museli obsahovať podstatne viac vodíka, ako je tomu dnes. Zároveň dochádzalo k tvorbe uhličitanov, zásluhou uvoľňovania veľkého množstva oxidu uhličitého, ktoré sa následne nahromadilo v oceáne kondenzáciou vody.

Podľa Walkerovho výskumu sa taktiež predpokladá, že vtedajšia prebiotická atmosféra nemala veľký obsah metánu a amoniaku, a teda nevykazovala redukčný charakter. Je tak možné, že redukčná atmosféra prebiotickéj Zeme trvala len krátky čas, k čomu sa následne so svojím súhlasom priklonil aj Heinrich D. Holland, autor hypotézy o troch vývojových štádiách prebiotickéj atmosféry [1].

2.2 Základné teórie vzniku života na Zemi

Otázka zloženia prebiotckej atmosféry má úzku súvislosť so základnými teóriami vzniku života na planéte Zem, a preto táto problematika rovnako poskytuje viacero hypotéz. Nejednoznačnosť predstavených teórií je hnacím motorom motivácie vedeckej spoločnosti k vykonávaniu ďalších výskumov a rady experimentov, s cieľom objasnenia možných krokov k vzniku života na Zemi. Nižšie uvedené kapitoly pojednávajú o jedných z najznámejších teóriách vzniku života, ktoré ovplyvnili vývin súčasných bádateľov.

2.2.1 Teória panspermie

Teória panspermie je jedna z najodvážnejších teórií, ktorá sa objavila už v 19. storočí po Pasteurovom vyvrátení hypotézy o samoplodení [1]. Viac pozornosti sa jej dostalo na začiatku 20. storočia propagáciou švédskeho fyzika S. A. Arrhenia, podľa ktorého došlo k prenosu mikrobiálnej genetickej informácie na Zem prostredníctvom komét alebo medzihviezdneho prachu tlakom elektromagnetického žiarenia. Arrhenius sa vo svojej teórii domnieval, že mikrobiálny zárodok o veľkosti 0,1–3 μm v podobe termofilných baktérií nemusel podľahnúť gravitačnému poľu Slnka a mohol tak byť unášaný vesmírom pomocou tlaku vesmírnych vln z Venuše, ktorej povrchová teplota bola vypočítaná na 320 K. Významný problém teórie panspermie však Arrhenius videl pri prechode cez zemskú atmosféru, pričom pripúšťal možnosť zhorenia mikrobiálnych zárodokov o veľkosti $>1 \mu\text{m}$ pri vstupe do atmosféry. Vzhľadom k týmto nedostatkom a novým poznatkom moderných teórií abiogenézy sa od hypotézy panspermie upustilo v priebehu 50. rokov 20. storočia [1, 5, 6].

Teóriu panspermie znovu oživil anglický kozmológ sir Fred Hoyle a N. C. Wickramasinghe, ktorých experimentálne výpočty potvrdili, že častice až do veľkosti 60 μm by boli schopné prechodu atmosférou bez ujmy. Taktiež predniesli výpočet, v ktorom by dochádzalo k prechodu až 10^{18} životaschopných buniek na Zem v priebehu jedného roka [1, 7].

Teória je dodnes stále živená aj faktom, že organické látky sa vo vesmíre nachádzajú vo veľkej miere. Vnútro niektorých hviezd preukázalo obsah veľkého množstva polycyklických aromatických uhlíkov. V samotnej Halleyovej kométe došlo k objavu, že až 25 % jej obsahu tvoria organické molekuly. Mimo toho je pozoruhodné zistenie po dopade Murchinsonského meteoritu v roku 1969 v Austrálii, ktorý obsahoval D,L-aminokyseliny, z ktorých časť aminokyselín bola proteinogenná. Pokiaľ by aj teda nedošlo k prechodu hotového života na Zem, tak je z nálezov zrejmé, že došlo minimálne k prechodu stavebných kameňov vo forme organických látok, čo však nezabezpečuje samotný vznik života. Hypotéza panspermie teda nepredstavuje riešenie otázky samotného vzniku a vývoja života na Zemi, a je tak skôr sci-fi oblasťou medzi hypotézami prebiotckej Zeme [1, 5, 8].

2.2.2 Teória prebiotckej polievky

Na základe hypotézy silne redukčnej prebiotckej atmosféry predstavil ruský biochemik Alexander I. Oparin v roku 1924 teóriu prebiotckej polievky, ktorá dala základ jedným z najviac prelomovým experimentom v histórii [6].

Prebiotická atmosféra s redukčnými vlastnosťami obsahovala stavebné prvky organických zlúčenín (C, O, N, S) v redukovanej forme ako CH_4 , H_2O , NH_3 a H_2S v stopovom množstve. Táto prvotná atmosféra bola vystavená pôsobeniu energií viacerých zdrojov od elektrických

výbojov v podobe bleskov, ultrafialového slnečného žiarenia až po vulkanické teplotné pôsobenie, čo malo za následok formáciu malých organických molekúl. Vzniknuté organické molekuly ako aminokyseliny, cukry, dusíkaté bázy a iné, sa následne mali hromadiť vo vtedajšej hydrosfére v podobe oceánu, pričom tak stavebné prvky prostredníctvom zhlukovania do polymérov mali formovať tzv. koacerváty [5, 6].

Oparinove koacerváty sú v podstate založené na proteínoch a predstavujú tak primitívny fyzikálny model protobunky, ktorý vzniká v koloidných roztokoch s rôznym chemickým zložením pomocou hydrofóbných a hydrofilných interakcií. Ich existenčne dôležitá vlastnosť spočíva v semipermeabilnej membráne, ktorej funkciou je oddeľovanie vnútorného a vonkajšieho prostredia koacervátu. Spoločnou charakteristickou vlastnosťou každého koacervátového systému je kooperácia alebo asociácia molekúl v koacervátových kvapkách. Koacervátové kvapky tak môžu absorbovať iné molekuly polymérov z rovnovážnej kvapaliny, pričom následne využívajú ich vlastnosti v prostredí koacervátov [9, 10].

Pri pokusoch v médiu s podobným zložením, aké mala predstavovať prebiotická polievka, dochádzalo k okamžitému vzniku koacervátov nahromadením rôznych skupín polymérov polypeptidového a polynukleotidového typu, vo forme kvapiek o mikroskopickej veľkosti. Pokiaľ išlo o molekuly vykazujúce enzymatickú aktivitu, bol v experimentoch použitý skutočný enzým. Vďaka tomu potom enzymatické koacerváty vsadené do substrátu, voči ktorému bola membrána koacervátov na rozdiel od produktov reakcie priepustná, museli nutne vykazovať postupnú kumuláciu reakčného produktu. Následne pôsobením osmotického tlaku dochádzalo k prestupu vody do vnútra koacervátov, až do momentu prasknutia a rozdelenia koacervátu na viac dcérskych koacervátov v dôsledku vzniknutej nestability systému. Po rozdelení systému však nedochádzalo k namnoženiu molekúl vykazujúcich enzymatickú aktivitu, pričom tak nastávalo nariedenie týchto molekúl v priebehu delenia koacervátov. Abiogenicky syntetizované polyméry nemali vlastnosť biologickej špecificity živých organizmov. Z toho dôvodu kolobeh rastu a delenia koacervátov predstavuje akurát povrchnú analógiu k autoreprodukčnému cyklu živých organizmov, pričom teória koacervátov disponuje s už vzniknutými enzymatickými molekulami a neposkytuje odpoveď na samotný možný vznik týchto molekúl [9, 11, 12].

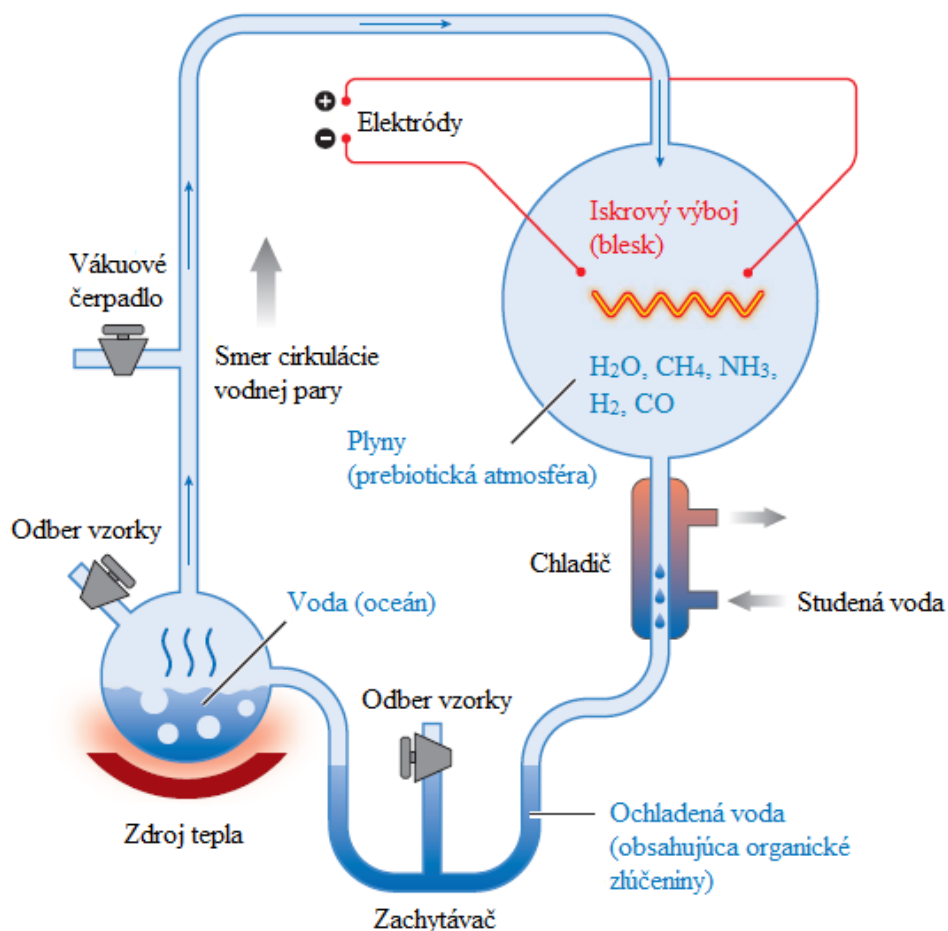
Často kritizovanou nevýhodou pôvodnej Oparinovej hypotézy prebotickej polievky je predpoklad, že koncentrácia stavebných látok životaschopných organizmov je v oceáne veľmi nízka, a tým pádom kvôli zriedenej koncentrácii nemohlo dochádzať k syntéze. Hypotéza sa za posledné storočie značne vyvinula jej vedeckými priaznivcom a z oceánu sa presunula do menších plytkých kaluží, jazier, pobrežných lagún, kde dochádzalo k striedavému zaplavovaniu a odparovaniu prebotickej polievky, čím tak prebiehal proces postupného zakoncentrovávania organických látok [1, 5].

2.2.3 Miller-Urey experiment

Rok 1953 sa zapísal do dejín ľudstva nielen vďaka objaveniu štruktúry nukleovej kyseliny DNA F. Crickom a J. D. Watsonom, ale aj vďaka preslávenému experimentu v podaní Stanleyho L. Millera a Harolda Ureyho, ktorí prvýkrát experimentálne nasimulovali tvorbu monomérov dôležitých pre vznik života v prebotickej atmosfére na Zemi [13, 14].

Vedci vychádzali z Oparinovej teórie prebiotckej polievky, ktorú sa rozhodli experimentálne overiť. Ich modelová atmosféra bola redukčného charakteru s obsahom metánu, amoniaku, vodnej pary a vodíka. Miller-Urey experiment pozostával z aparatury zloženej z dvoch sklenených varných bánk, pričom jedna obsahovala zmes plynov redukčnej prebiotckej atmosféry a druhá banka obsahovala vodný roztok symbolizujúci prebiotcký oceán. Banka, ktorá simulovala prebiotcký oceán bola naplnená vodou do polovice jej objemu a obe banky boli vzájomne prepojené. Aparatúra taktiež obsahovala komoru s wolfrámovými elektródami, medzi ktorými prebiehal iskrový výboj predstavujúci vysokoenergetickú zložku atmosféry v podobe bleskov. Pre správne fungovanie experimentu bol v aparature dôležitý chladič a sifón s vodou, ktorý bol použitý za účelom kumulácie produktov.

Po zostavení aparatury začal samotný experiment, pričom počas experimentu dochádzalo k iskrovému výboju z elektród, zatiaľ čo v druhej varnej banke bol vodný roztok uvádzaný do varu. Var vodného roztoku v menšej banke predstavoval prirodzený kolobeh vody v ranej zemskej atmosfére a zároveň zabezpečoval cirkuláciu so súčasným premiešavaním reakčných plynov s vodnou parou. Reakčná zmes kondenzovala na stenách banky a následne stekala nadol smerom k chladiču, pričom celý proces simuloval deje odohrávajúce sa na prebiotckej Zemi. Schému experimentálnej aparatury, ktorá bola použitá v Miller-Urey experimente, znázorňuje obrázok 1 [1, 14, 15].



Obrázok 1: Schéma aparatury v Miller-Urey experimente [14]

Po začatí experimentu bola varná banka s obsahom vody zahrievaná iba občas, pričom po dvoch dňoch priebehu pokusu sa roztok vplyvom vzniknutých usadenín sfarbil do bledožltého odtieňa. Po odobratí prvej várky vzorky a jej zakoncentrovaní bola prevedená papierová chromatografia, ktorá ukázala nález glycínu, najjednoduchšej aminokyseliny. Experiment pokračoval následne s búrlivejším varom vo varnej banke s obsahom vody, pričom farba roztoku prešla do ružového zafarbenia. Po týždni celkového experimentu bola odobraná druhá vzorka roztoku, na ktorej bola následne vykonaná dvojrozmerná papierová chromatografia s celkovou detekciou piatich základných aminokyselín vrátane glycínu, α -alanínu, β -alanínu, ako majoritných produktov, a ďalších jednoduchých organických zlúčenín [1, 14, 15].

Vzhľadom k tomu, že si bádatelia v čase prevedenia experimentu uvedomovali možný vývin analytických techník, tak zachovali vzorky pre ďalšie budúce analýzy pokročilejšími metódami. Vzorky rezíduí z experimentu podrobil Jeffrey L. Bada novým analýzám a došlo tak k identifikácii viac ako štyridsiatich aminokyselín na rozdiel od inštrumentálne obmedzeného množstva detegovaných aminokyselín z čias experimentu [16].

Výsledok Miller-Urey experimentu tak naznačil možnosť, ako sa jednoduchá chémia stala komplexnejšou za použitia špecifických podmienok. Experiment predstavuje jeden z najväčších míľnikov vo výskume možného vzniku života na prebiotckej Zemi. Od jeho vykonania sa do dnešnej doby previedlo nespočetné množstvo alternatívnych experimentov s rôznymi zloženiami atmosféry a s inými ďalšími modifikáciami, avšak podstata techniky ostala takmer nezmenená. Na základe tohto posunu bolo doteraz pomocou experimentov s elektrickým výbojom identifikovaných celkovo desať z dvadsiatich proteínogénnych a približne tridsať neproteínogénnych aminokyselín na princípe Miller-Urey experimentu. Preukázal sa aj fakt, že iskrový výboj je tak ideálnym zdrojom energie pre tvorbu kyanovodíka a aminokyselín, pričom tieto zlúčeniny sú považované za stavebné kamene proteínov a nukleových kyselín [1, 17].

2.2.4 Teória RNA sveta

Hypotéza RNA sveta je dnes jednou z najviac diskutovaných a dominantných teórií možného vzniku života v prebiotckej atmosfére Zeme. Teória vychádza z Oparinovej hypotézy prebiotckej polievky, na ktorú nadväzuje svojou alternatívnou formou vzniku živých organizmov [1]. Už v roku 1968 vyslovil Francis Crick myšlienku, že prvou genetickou molekulou mohla byť molekula RNA, ktorá navyše mohla vystupovať ako prvý enzým so súčasťou vlastnosťou replikátora [18].

Hypotéza začala objavom ribozým v 80. rokoch 20. storočia, za ktorým stoja vedci Thomas R. Cech a Sidney Altman. Názov ribozým predstavuje spojenie slova „ribonukleová kyselina“ so slovom „enzým“. Ide o molekuly RNA, ktoré vykazujú vlastnosti uchovávania informácií, pričom súčasne plnia katalytickú rolu enzýmov. Ribozými by tak boli schopné spájania a štiepenia iných molekúl RNA aj bez existencie proteínov, pričom by sa ešte zvládali replikovať. Tento objav bol v biochemickom svete natoľko prevratný, že bádatelia stojaci za objavom ribozým boli v roku 1989 ocenení Nobelovou cenou [1, 8].

Na základe objavu ribozým prišiel Walter Gilbert v roku 1986 s návrhom možného sveta RNA molekúl, ktorý by bol predchodcom dnes známeho sveta DNA, RNA a proteínov. Vývoj dnes známeho sveta genetického kódu začal jednoduchými ribozýmami ako prvými

RNA molekulami schopnými replikácie. Proces ribozýmovej katalyzácie dosiahol postupným evolučným vývojom široké spektrum reakcií, na základe ktorých nastal proces syntézy proteínov, ktoré dovtedy neexistovali. Posledný krok vývoja nastal v podobe RNA kódovania syntézy proteínov aj molekuly DNA, ktorá sa ukázala ako vhodnejšie a stabilnejšie médium pre uchovávanie genetickej informácie. Molekula DNA následne prevzala úlohu skladovania dlhšieho genetického kódu a celý systém sa presunul do bunky. Nakoľko systém proteínov vykazoval väčšiu presnosť a variabilitu katalyzovaných procesov so súčasne rýchlejšim pôsobením pri realizácii genetickej informácie, tak došlo k prevzatiu pôvodnej úlohy ribozýmov na schopnejšie novovytvorené proteíny. Ako pozostatok prevládania RNA sveta zostali dodnes jednotlivé formy molekúl RNA, ktoré sa podieľajú na veľkom množstve bunčných procesov. Vývoj pôvodných ribozýmov mal za následok, že mnohé z variácií ribozýmov zanikli, pričom niektoré pretransformovali svoju funkciu a istý zlomok ostal vykonávať svoju pôvodnú úlohu. Išlo o prvotnú funkčnú diferenciáciu živých organických molekúl [8, 18].

Napriek tomu, že teória RNA sveta predstavuje zaujímavú hypotézu o vzniku života, ako ho poznáme dnes, tak bohužiaľ neposkytuje preukázanú odpoveď na otázku, ako vôbec nastala cesta z prebiotckej polievky k vzniku prvotnej molekuly RNA. Hypotéza je z toho dôvodu ďalej skúmaná s cieľom prísť na funkčnú a preukázateľnú vývojovú dráhu prvotného vzniku životaschopnej molekuly [1, 18].

2.2.5 Teória hydrotermálnych prieduchov

Hypotéza vzniku života hlboko pod morskou hladinou na dne oceánov je založená na snahe predísť ničivému účinku voľného kyslíka na prvotné životne dôležité organické molekuly, ktoré stáli za vznikom prvých organizmov. Predpokladá sa, že voľný kyslík by mal inhibičné účinky na prvotné štádia života, a tak presunutie celého biogénneho deja sa zdalo ako logický krok po objave veľkého spektra života zdatných bakteriálnych spoločenstiev v okolí hydrotermálnych prieduchov (komínov). Tieto podmorské prieduchy boli objavené v roku 1977 v okolí Galapág a neskôr aj v mieste Stredoatlantického chrbátu (riftu), kde dochádza k narušeniu zemskej kôry a k interakcii zemskeho plášťa so studenou morskou vodou.

Hydrotermálne prieduchy predstavujú otvory na dne oceánu, s priemerom v rádoch stoviek metrov, vyvierajúce prehriatu vodu s obsahom síry a iných minerálnych látok, ktoré pri reakcii s okolitou studenou vodou kryštalizujú, a v podobe čierneho nánosu sedimentujú na morskom dne. Vďaka tomuto javu si hydrotermálne prieduchy vyslúžili taktiež prezývku „čiernych fajčiarov“. Ide o systémy vyznačujúce sa vysokým tokom tepelnej energie za súčasných silne redukčných podmienok, ktoré sa nachádzajú na vhodných katalytických povrchoch tvorených zo železato-horečnatých ílovitých minerálov, pričom obsahujú významné koncentrácie metánu, amoniaku, vodíka, kovov a ďalších významným zlúčenín. Predpokladá sa, že by v sekvencii reakcií v smere od pôvodných molekúl metánu, amoniaku a vodíka, mohli vzniknúť prvé aminokyseliny, z ktorých sa syntetizovali proteíny následne formulujúce komplexné polyméry, až do vzniku organizovaných metabolicky aktívnych štruktúr, ktoré finálne boli základom pre živé organizmy v blízkosti týchto hydrotermálnych systémov [8, 19].

Na prežitie v takýchto nehostinných podmienkach musia byť organizmy veľmi špecifické. Zásadný bol tak objav existujúceho spoločenstva termofilných baktérií pri výskumných vrtoch v miestach oceánskych chrbtov. Tieto termofilné mikroorganizmy, tzv. termofily, sú výlučne uspôsobené baktérie, ktoré žijú v podmienkach s vysokými teplotami. Ide o chemolitotrofné baktérie, ktoré ako zdroj energie využívajú anorganické minerály bohaté na síru a vďaka ich schopnosti chemosyntézy sú tak nezávislé na slnečnom žiarení ako zdroji energie formou fotosyntézy. Vďaka tejto vlastnosti sú tak termofily veľmi dôležitou časťou v oceánskom ekosystéme, zastupujúcou úlohu primárnych producentov organických látok, ktoré sú následne využívané inými organizmami potravinového reťazca od mäkkýšov až po ryby [8, 20, 21].

Hypotézu hydrotermálnych prieduchov v 80. rokoch minulého storočia po prvýkrát vyslovil nemecký evolučný biochemik Günter Wächtershäuser a neskôr bola doplnená americkými bádateľmi Williamom Martinom a Michaelom Russellom. Vedci predpokladajú, že na začiatku života mohol byť najprv iba jednoduchý metabolizmus zostavený rôznymi biochemickými cyklami, ktorý existoval skôr ako dedičnosť a až neskôr sa vyvinul do podoby komplexnejších látok a molekúl, schopných ukladať genetickú informáciu. Wächtershäuser taktiež navrhol, že anorganická zlúčenina sulfid železnatý (FeS), ktorá sa nachádza v prostredí hydrotermálnych prieduchov, môže slúžiť ako mediátor redukčných reakcií. No taktiež sa ukázalo, že FeS by mohol mať význam ako katalyzátor v rámci formovania organickej membrány z tholina, ktorý mohol byť prítomný v prebiotckej atmosfére neobsahujúcej voľný kyslík. Dutiny medzi časticami FeS a tholinom mohli obsahovať vodu, a celý systém by podľa navrhnutého reakčného modelu mohol byť jednoduchým systémom, z ktorého sa neskôr mohla vyvinúť prvotná primitívna bunka, v ktorej by dochádzalo k syntéze polypeptidov a polyesterov. Neskôr by z tejto primitívnej bunky mohli vzniknúť práve spomínané termofilné baktérie, ktorých dnešní potomkovia stále uchovávajú genetickú informáciu s možnosťou fixácie oxidu uhličitého, s jeho následnou redukciou na metán a schopnosť redukcie síranov a iných oxidovaných foriem síry [8, 22, 23].

2.3 Vznik genetického kódu vo forme RNA

Vznik života na Zemi sa na základe dôkazu izotopického posunu ^{13}C v zirkónoch datuje pred asi 3,8–4 miliardami rokov, pričom vrchnú hranicu tvorí izotopická analýza zirkónov, ktorá poukazuje na izotopický posun ^{13}C , ktorý je typický pre skamenelé organizmy. Spodná hranica je ohraničená objavením približne 3,8 miliardy rokov starých stromatolitov, ktoré už predstavujú najstaršie formy života vzniknuté činnosťami rôznych typov organizmov. Približne v tomto istom rozmedzí sa uvádza, že dochádzalo pravdepodobne k tzv. neskorému ťažkému bombardovaniu povrchu Zeme rôznymi meteoritmi. Zdá sa, že toto ťažké meteorické bombardovanie mohlo byť taktiež dôležitou udalosťou pre vznik samotného života [8, 24, 25].

Ako už bolo spomínané v kapitole 2.2.4, predpokladá sa, že molekula, ktorá ako prvá vykazovala definíciu života, bola molekula RNA schopná uchovávať informáciu so súčasou katalytickou rolou enzýmov. Aj napriek tomu, že už je možné odvodenie sledu procesov formujúcich dnešný život z molekuly RNA, tak ešte nie je možné stanovenie presného sledu reakcií molekulárneho vývoja samotnej molekuly RNA, s ohľadom na

prebiotické podmienky ranej Zeme. Molekula RNA pozostáva zo štyroch zložiek, a to z cukru ribózy, purínových báz adenínu a guanínu, pyrimidinových báz uracilu a cytozínu, a z kyseliny fosforečnej. V priebehu 20. storočia až doteraz sa prostredníctvom Miller-Urey experimentu a mnohých iných, utvorila predstava hlavných prekursorov biomolekúl, ktoré by následne dali možnosť vzniku prvej molekule RNA. Vzhľadom k očakávaným zloženiam prebiotickej atmosféry a k jej možným produktom, tak vyšla na povrch najviac vyskytujúca sa molekula, ktorou je molekula kyanovodíku (HCN), a ktorá je doteraz braná ako dominantný prekursor molekuly RNA. Za posledné roky, s prihliadnutím k novším náhľadom na problematiku, získal kyanovodíkový scenár vzniku života prekursorového konkurenta v podobe formamidu (H_2NCOH) [1, 26].

Kyanovodík je jeden z najviac študovaných biomolekulových prekursorov. Vzhľadom k svojmu vysokému stupňu nenasýtenosti je kyanovodík reaktívnou molekulou bohatou na energiu, ktorá sa exotermicky podrobuje adičným reakciám. Produkcia tohto vysoko energetického prebiotického prekursora je v značnom množstve, napríklad pôsobením elektrického výboja na simulovanú prebiotickú atmosféru. V experimentoch súvisiacich s prebiotickou atmosférou sa rovnako používajú aj vodné roztoky kyanidov [27, 28].

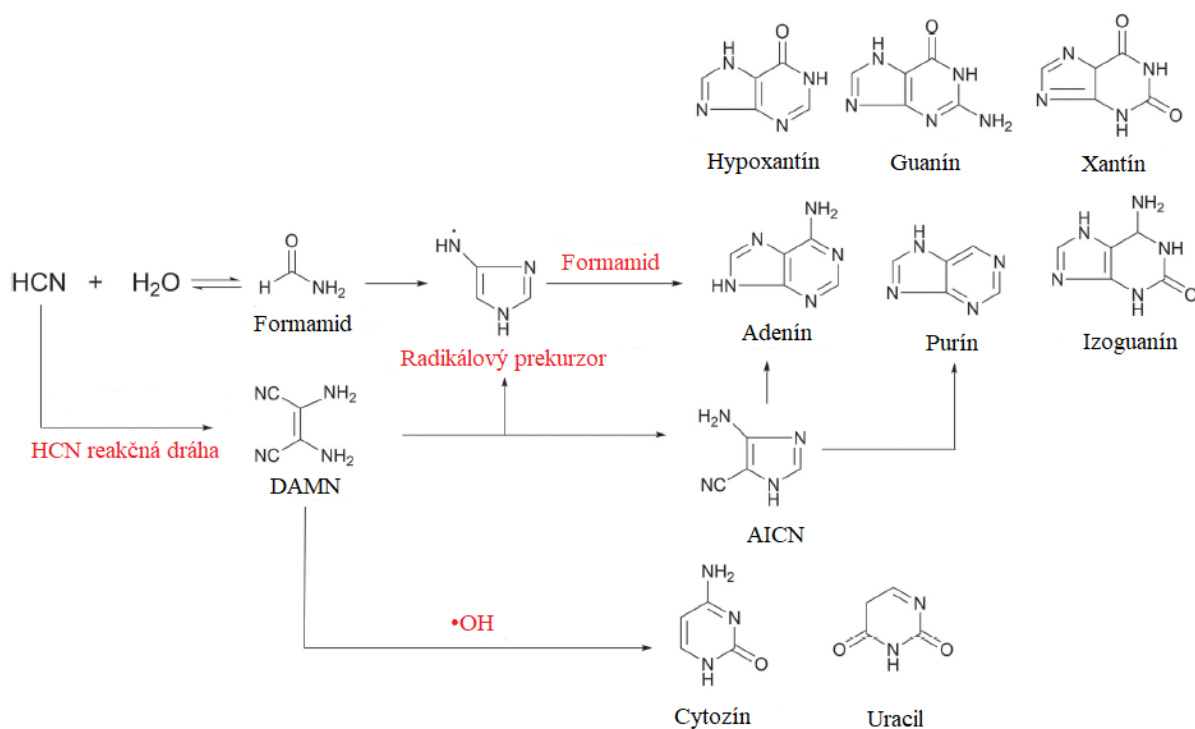
Kyanovodík je primárnym zdrojom hlavných prvkov dôležitých pre tvorbu DNA nukleobáz, medzi ktoré patrí 1,2-diaminomaleonitril (DAMN) a formamid (H_2NCOH). Ide o zlúčeniny, podľa ktorých sa následne vyvinuli scenáre vzniku života či už pod známym pomenovaním ako kyanovodíkový scenár vzniku RNA, v prípade série reakcií počínajúcich prostredníctvom prekursora DAMN, alebo formamidový scenár za využitia formamidu na následné formovanie nukleobáz. A teda aj napriek tomu, že sa hypotézy formácie prvotnej RNA rozdeľujú na kyanovodíkový a formamidový scenár, tak je dôležité brať na vedomie, že oba scenáre vychádzajú z primárnej molekuly kyanovodíka [29].

DAMN je stabilný tetramér kyanovodíka, ktorý je už dlhú dobu považovaný za prekursor nukleobáz. DAMN vzniká priamou reakciou z kyanovodíka skrz jeho reaktívnejšiu formu triméra, aminomalononitrilu. Následne, pomocou fotochemických reakcií, DAMN poskytuje zlúčeninu 4-aminoimidazol-5-karbonitril (AICN), ktorá je priamym prekursorom nukleovej bázy purínového typu, adenínu. Ide tak o chemickú reakčnú dráhu v smere vzniku od $\text{HCN} \rightarrow \text{DAMN} \rightarrow \text{AICN} \rightarrow \text{adenín}$.

Formamid, ako druhý hlavný prekursor nukleobáz, vzniká hydrolyzou kyanovodíku. Vyznačuje sa svojou stabilitou a vysokým bodom varu o 210°C , pričom je ľahko koncentrovateľný odparením vody. Významnou vlastnosťou je aj reakčná rovnováha medzi kyanovodíkovou reakciou s vodou a samotným formamidom ako produktom, ktorá umožňuje aj spätný chod reakcie. Vzhľadom k jeho vlastnostiam a prípadným podmienkam na prebiotickej Zemi by mohol formamid po zakoncentrovaní predstavovať potenciálne rozpúšťadlo pre prebiotické reakcie namiesto vody a sám vystupovať ako potenciálne prebiotické činidlo. Formamid bol taktiež detegovaný v hustých molekulových oblakoch medzihviezdnych hviezdotočných oblastí a mohol by taktiež zohrať dôležitú úlohu prekursora biomolekúl. Tomu nasvedčuje aj fakt, že hlavnou výhodou formamidového scenára vzniku života je aj priama formácia adenínu z formamidu jednoduchým zahrievaním, prípadne reakciou formamidínového izoméru s AICN. Možnosť formácie zlúčeniny DAMN z formamidu bola v minulosti taktiež navrhnutá, a tak alternatívna dráha generácie nukleobáz

z formamidu a DAMN už bola skúmaná. Vďaka tomu už existuje viacero dôkazov, že reakčné dráhy generácie nukleobáz, z kyanovodíkového a formamidového scenára, sú navzájom prepojené [27, 29, 30].

Obe alternatívy scenárov boli preukázané pomocou simulačných experimentov v laboratóriu za použitia vysokovýkonného lasera, ktorý indukoval tvorbu nukleobáz z DAMN a formamidu. Za použitia DAMN ako prekursora bola preukázaná tvorba adenínu, cytozínu, uracilu a guanínu. Návrh predstavoval vznik kyanovodíka, po ktorom nasledovala formácia kyanovodíkového diméra, triméra a nakoniec tetraméra v podobe DAMN. Prepojenie s reakčnými dráhami formamidového scenára bolo zaznamenané v podobe vzniku DAMN z formamidu jeho zahriatím skrz vytvorenie medziproduktov 2-amino-2-hydroxyacetonitrilu a 2-amino-2-hydroxymalononitrilu, ktoré boli identifikované pomocou infračervenej spektroskopie s fourierovou transformáciou so súčasťou kombináciou s kvantovými chemickými výpočtami. Navyše bolo preukázané, že kyanovodík, ktorý je produktom disociácie formamidu, poskytuje vznik aminokyselín prostredníctvom Streckerovej kondenzácie so samotným formamidom. Vďaka týmto experimentom bola následne predstavená kombinovaná experimentálna a teoretická štúdia o vzniku nukleobáz z DAMN a formamidu, pričom bol uvedený mechanický model so súčasťou tvorbou purínových a pyrimidínových nukleových báz. Reakčná dráha zahŕňa konverziu trisubstituovaného pyrimidinylového radikálu na 2,4-diaminopyrimidín, ktorý bol navrhnutý ako prekursor pre tvorbu báz pyrimidínového typu. Reakčná dráha je vysoko exotermická, pričom vznik cytosínu a uracilu vyžaduje zdroj kyslíka. Ako zdroj kyslíka pre formáciu pyrimidínových báz bol navrhnutý hydroxylový radikál, $\bullet\text{OH}$. Prepojenie reakčných dráh kyanovodíkového a formamidového scenára vzniku nukleobáz znázorňuje obrázok 2 [29, 31].



Obrázok 2: Prepojenie reakčných dráh HCN a formamidového scenára vzniku nukleobáz [29]

Hypotéza prepojenia reakčných dráh kyanovodíkového a formamidového scenára naznačuje, že aj napriek ich odlišnosti pri tvorbe nukleobáz, je možné ich vzájomné prepojenie za použitia vhodných podmienok zásluhou hydratačnej/dehydratačnej rovnováhy medzi kyanovodíkom a formamidom. V posledných rokoch sa tak zvažuje možnosť, že by jednotlivé dráhy mohli byť zjednotené a voľba reakčných dráh by závisela nielen na reakčných podmienkach, ale aj na východiskovej látke [29].

Molekula RNA a jej vznik však v sebe skrýva ešte veľké množstvo nejasností a objasnenie jej prirodzenej dráhy vzniku je stále otázkou mnohých budúcich experimentov a objavov. Navrhované reakčné dráhy aspoň približujú potenciálne procesy, ktoré mohli prebiehať počas prebiotckej atmosféry na Zemi, avšak presné atmosférické podmienky a celkový možný priebeh je stále veľkou neznámou. Veľký podiel pri jej formovaní mohli zohrať aj minerály s obsahom kovov v redukovanej forme, ktoré mohli byť aktívnejšie v priebehu chemického vývoja. Jedným z príkladov je FeS, ktorý sa ukázal ako dôležitý prvok prebiotckej Zeme pre syntézu a degradáciu zložiek nukleových kyselín. Je tak možné, že aj rôzne iné formy oxidov železa s vyšším oxidačným stavom mohli byť dôležité pre tvorbu významných biomolekúl vo forme nukleobáz z prekursorov, ako je napríklad formamid. Nemenej dôležitý význam majú boritanové minerály, ktoré zohrali veľkú úlohu pri vzniku cukrov, mimo iných aj ribózy, ktorá je jednou zo základných častí molekuly RNA [32, 33].

2.4 Atmosféra na mesiaci Titan

Titan je najväčším mesiacom planéty Saturn, ktorý vyniká svojimi vlastnosťami naprieč celou našou slnečnou sústavou. Ide o jediný mesiac majúci hustú atmosféru s prevažným obsahom dusíka, pričom podobne hustou atmosférou disponuje aj planéta Zem. Okrem toho, rovnako ako planéta Zem, predstavuje jediné solárne teleso slnečnej sústavy, ktoré má v súčasnosti na svojom povrchu stabilnú kvapalinu. Titan oplýva miernou redukčnou atmosférou, ktorá je priaznivá pre formáciu organického zákalu, pričom prítomnosť niektorých molekúl s kyslíkovou väzbou naznačuje, že by mohlo dochádzať k vzniku prebiotckých molekúl v jeho atmosfére. Dlhé roky si vedci po celom svete mysleli, že ide o vesmírne laboratórium, v ktorom by bolo možné sledovať prebiotcké procesy, ktoré sa odohrávali počas formovania prebiotckej Zeme. Avšak vďaka veľkému množstvu analýz a dôkazov, ktoré nám od roku 2004 poskytla vesmírna sonda Cassini s modulom Huygens, bolo zistené, že procesy odohrávajúce sa na Titane, nemajú so vznikom života na našej Zemi veľa spoločného. Aj napriek tomuto zisteniu bolo zásluhou tohto vesmírneho bádania a následne veľkým množstvom experimentálnych simulácií atmosféry Titanu odhalených veľa dôležitých procesov, ktoré vedeckú spoločnosť posunuli vpred aj pri úvahách o vzniku života na našej ranej Zemi [34, 35].

Atmosféra Titanu pozostáva z dvoch hlavných zložiek, a to z molekulárneho dusíka a metánu. Dusík tvorí približne 95 % atmosféry a množstvo metánu sa zvyšuje so znižujúcou sa vzdialenosťou od tropopauzy smerom k povrchu Titanu. Aj napriek nízkemu obsahu metánu je dusík jeho vplyvom udržiavaný v plynnej fáze a nedochádza tak ku kondenzácii dusíka z stratosféry a troposféry. Atmosféra Titanu obsahuje aj stopové množstvá ďalších uhlíkovodíkov, akými sú napríklad etán, diacetylén, metylacetylén, acetylén, propán, a iných

plynov ako kvanoacetylén, kvanovodík, oxid uhličitý, oxid uhoľnatý, dikyan, argón a hélium. Atmosféra Titanu oplýva aj značným množstvom vodíka [34, 36].

Zásluhou hustej atmosféry, zloženej z dusíka a metánu, sa Titan vyznačuje komplexnou chémiou, ktorá zahŕňa aj fotóny a energické elektróny. Tie prispievajú k tvorbe častíc organického základu, ktoré pôsobia v atmosfére ako kondenzačné jadrá a následne sedimentujú na povrchu vo forme usadenín, známych ako tzv. tholiny. Ide o formu aerosólov na Titane, ktoré spôsobujú jeho charakteristický oranžovohnedý vzhľad, pričom sa jedná o komplexne kombinované molekuly s obsahom atómov C, N, H, s rozsahom od nízkej molekulovej hmotnosti až po makromolekuly. Tholiny sú ľahko rozpustné v polárnych rozpúšťadlách a veľmi zle rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách. Ich molekulové hmotnosti boli laboratórne stanovené od 100–800 Da [36, 37].

Okrem toho sa na povrchu Titanu nachádzajú dunové polia, ktoré sú pravdepodobne tvorené organickými látkami vznikajúcimi v atmosfére. Rovnako sú prítomné aj pravidelné metánové zrážky, a zaznamenaný bol tiež výskyt polárnych jazier a morí tvorených z kvapalných uhoľovodíkov. Nedielnou súčasťou Titanu je aj vodný ľad, ktorý sa vyskytuje vo veľkom množstve a vytvára tak Titanov interiér. Dlhú dobu sa predpokladalo, že metánové rieky na Titane sú veľmi podobné vodným riekam na Zemi, a tak by ich vznik mohol naozaj predstavovať podobný vývoj Titanu, aký mala planéta Zem. Vedecký tím pod vedením Benjamin A. Blacka porovnal na základe týchto predpokladov pomocou numerického modelu vývoja krajiny topografické modely Zeme, Titanu a Marsu, ktorý vykazuje dávny výskyt systému riek. Zo zistení vyplýva, že každý z týchto troch modelov vďaka svojej topografii iným vplyvom, pričom v prípade Zeme ide o vznik riek vplyvom pretvárania tektonických platní. V prípade Titanu a Marsu nedošlo k zisteniu výskytu tektonických procesov a ide tak o systémy veľmi odlišné našej Zeme [36, 38].

Žiadne z týchto zistení by nebolo možné, nebyť úspešnej Cassini-Huygens misie, ktorá započala v roku 1997, s priletom k Saturnu v roku 2004. Táto misia trvajúca až do 15. septembra 2017 priniesla nespočetne veľa analýz z okolia Saturnu a jeho mesiacov, pričom inšpirovala vedeckú spoločnosť venujúcu sa nielen prebiotickým experimentom s ohľadom na samotný Titan. Modul Huygens, ktorý začiatkom roku 2005 svojím zostupom, trvajúcim 2 a pol hodiny, poskytol panoramatické snímky povrchu, meranie atmosférického zloženia a základných podmienok v atmosfére, tak začal celú éru simulačných experimentov atmosféry Titanu [39, 40].

Tematika atmosféry Titanu spôsobila veľký rozruch vo vedeckých kruhoch a jej simulačným štúdiám sa venovalo od prvotných poskytnutých analýz modulom Huygens veľké množstvo vedeckých tímov. Experimentálne simulácie boli vykonané nielen v laboratórnych podmienkach, ale aj za použitia rôznych simulačných modelov atmosféry. Najčastejšie podmienky experimentov tvorila plynná zmes N_2-CH_4 za použitia rôznych druhov elektrických výbojov, ktoré predstavovali časté úkazy v nižších vrstvách atmosféry Titanu, vo forme bleskov [34, 41, 42].

Medzi hlavné produkty vznikajúce simuláciou atmosféry Titanu, za použitia elektrických výbojov v plynnej zmesi N_2-CH_4 sa radia CH_4 (metán), C_2H_2 (acetylén), C_2H_4 (etylén), C_2H_6 (etán), C_3H_4 (propín), C_3H_6 (propén), C_3H_8 (propán), C_4H_2 (diacetylén), C_6H_6 (benzén),

HCN (kyanovodík), HC₃N (kyanoacetylén), CH₃CN (acetonitril) a C₂N₂ (dikyan). Model ich formácie znázorňuje tabuľka 1 [42, 43].

Tabuľka 1: Model formácie hlavných produktov v zmesi N₂-CH₄ [43]

Produkt	Formácia produktu
CH ₄	C ₄ H ₃ + CH ₃ → C ₄ H ₂ + CH ₄
C ₂ H ₂	C ₂ H ₄ + hν → C ₂ H ₂ + H ₂
C ₂ H ₄	CH ₄ + CH → C ₂ H ₄ + H
C ₂ H ₆	CH ₃ + CH ₃ + M → C ₂ H ₆ + M
C ₃ H ₄	C ₃ H ₃ + H + M → C ₃ H ₄ + M
C ₃ H ₆	C ₂ H ₃ + CH ₃ + M → C ₃ H ₆ + M
C ₃ H ₈	C ₂ H ₅ + CH ₃ + M → C ₃ H ₈ + M
C ₄ H ₂	C ₄ H ₃ + H → C ₄ H ₂ + H ₂
C ₆ H ₆	C ₄ H ₅ + C ₂ H ₂ → C ₆ H ₆ + H
HCN	CN + CH ₄ → HCN + CH ₃
HC ₃ N	CN + C ₂ H ₂ → HC ₃ N + H
CH ₃ CN	CN + CH ₄ → HCN + CH ₃
C ₂ N ₂	CN + CH ₂ CN → C ₂ N ₂ + CH ₂

2.5 Kĺzavý oblúkový výboj

Vzhľadom k výraznej bleskovej aktivite, ktorá tvorila veľkú časť nielen prebiotckej atmosféry, ale aj atmosféry na mesiaci Titan, bolo nutné nájsť vhodnú alternatívu bleskov pre simuláciu atmosfér. Ako vhodná alternatíva bleskov sa ukázali rôzne formy elektrických výbojov, pričom veľmi obľúbenou voľbou sa stal kĺzavý oblúkový výboj.

Kĺzavý oblúkový výboj (anglicky Gliding Arc Discharge, prípadne skrátene GAD) je fenomén, ktorému sa v posledných rokoch dostáva stále viac pozornosti vďaka jeho charakteristickým vlastnostiam a širokým možnostiam uplatnenia. Počínajúc jeho použitím pri uchovávaní energie a environmentálnej kontrole, ako je napríklad kontrola emisií plyných znečisťujúcich látok, degradácia odpadových vôd, reformovanie metánu, až po využitie v potravinárskom priemysle pri inaktivácii mikroorganizmov typu *Escherichia coli* vo vode a dekontaminácii kontaktných plôch obalových materiálov potravín [44, 45, 46].

Ide o auto-oscilačný periodický jav, ktorý vzniká najčastejšie za atmosferického tlaku medzi dvoma divergentnými elektródami vnorenými do laminárneho alebo turbulentného prietoku plynu [47].

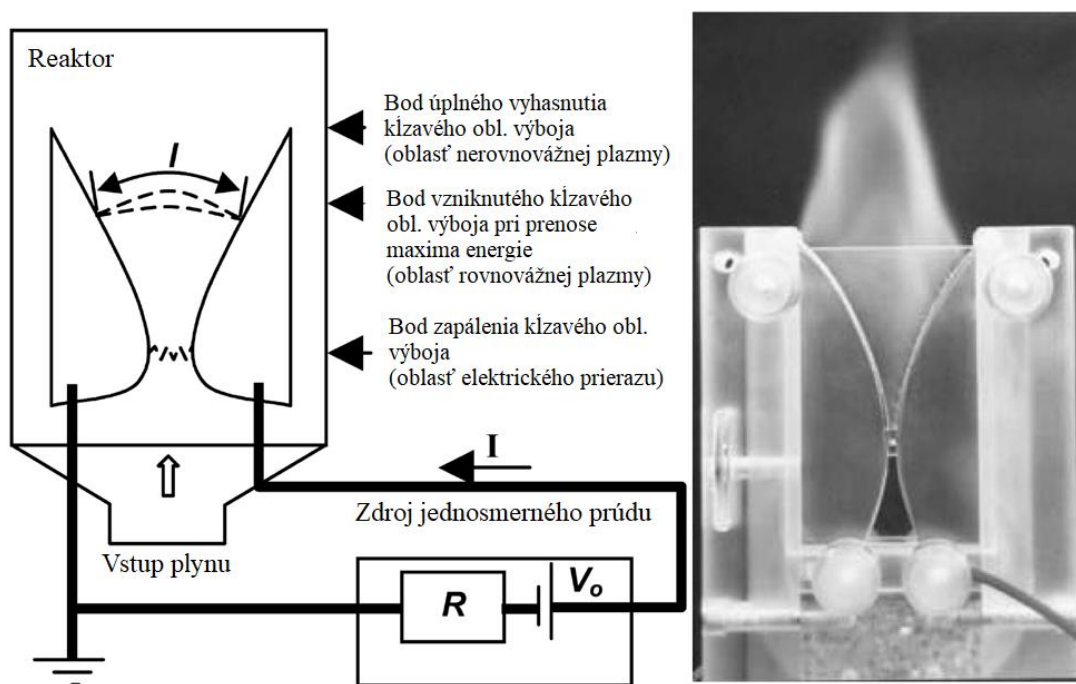
K zapáleniu výboja dochádza v najužšom mieste medzi elektródami, keď sila elektrického poľa dosiahne hodnotu približne 3 kV/mm vo vzduchu. V priebehu pár mikrosekúnd dosiahne oblúkový prúd svoje maximum, pričom napätie poklesne skoro na nulu. Za predpokladu, že je prietok plynu dostatočne silný, dochádza ku kĺzavému pohybu oblúku pozdĺž divergentných elektród a zároveň k jeho predlžovaniu. Predlžovanie oblúku má za následok zvyšovanie oblúkového odporu, čo sa prejaví zvýšením napätia a súčasným poklesom elektrického prúdu. Rastúci oblúk vyžaduje na svoje udržanie stále väčšiu energiu elektrického poľa, avšak energia dodávaná zdrojom je nedostatočná na vyrovnanie straty energie výboja s okolitým plynom. Oblúk sa ochladzuje a nakoniec prerušením elektrického obvodu zhasne, pričom ďalší cyklus nastáva, akonáhle v mieste najmenej vzdialenosti medzi elektródami dosiahne napätie hodnotu potrebnú pre zapálenie výboja. V špeciálnych prípadoch, pri aplikovaní

veľmi vysokého napätia alebo pri malom rozpätí medzi elektródami, môže dôjsť k zapáleniu výboja ešte pred vymiznutím pôvodného oblúka [48].

Pri správne zvolených podmienkach je možné vývoj kĺzavého oblúkového výboja rozdeliť do troch základných bodov:

- Oblasť elektrického prierazu
- Oblasť rovnovážnej plazmy (termálna fáza výboja)
- Oblasť nerovnovážnej plazmy (netermálna fáza výboja)

Kĺzavý oblúkový výboj je často udávaný ako nerovnovážny výboj, nakoľko sa v oblasti nerovnovážnej plazmy nachádza až 80 % celkovej energie výboja. Vzhľadom k tomu, že kĺzavý oblúkový výboj umožňuje vznik plazmy s vysokou hustotou, s vysokou elektrónovou teplotou a nízkou teplotou plynu, je možné taktiež považovať výboj za netermálny. Priebeh a schému kĺzavého oblúkového výboja znázorňuje obrázok 3 [46, 47, 48].



Obrázok 3: Schéma a priebeh kĺzavého oblúkového výboja [48]

Teplota kĺzavého oblúkového výboja sa udáva okolo 3 000 K, pričom počiatočný oblúkový výboj v mieste najmenej vzájomnej vzdialenosti elektród predstavuje zdroj vzniku elektrónov, excitovaných iónov, atómov a veľmi reaktívnych radikálov [44, 48].

Kĺzavý oblúkový výboj je z hľadiska jeho produkcie plazmy s vysokou elektrónovou hustotou, chemickou selektivitou v prechodnom režime, ale hlavne aj jeho kompaktnou veľkosťou a flexibilitou pri súčasne nízkych zriaďovacích a operačných nákladoch za použitia atmosferického tlaku, jedným z najatraktívnejších výbojov súčasnosti [46, 49].

2.6 Analytické metódy

2.6.1 Plynová chromatografia

Plynová chromatografia je analytická separačná metóda, ktorá je zásluhou svojich kvalít a dostupnosťou jednou z najpoužívanejších metód pre organickú analýzu. Je ideálnou kvalitatívnou i kvantitatívnou separačnou technikou pre stanovenie plynov vrátane inertných, prchavých látok vo forme polárnych a nepolárnych rozpúšťadiel (napr. acetón, benzén, tetrachlórmetán,), alifatických a aromatických uhľovodíkov, pesticídov, niektorých druhov liečiv a mnoho iných látok [50].

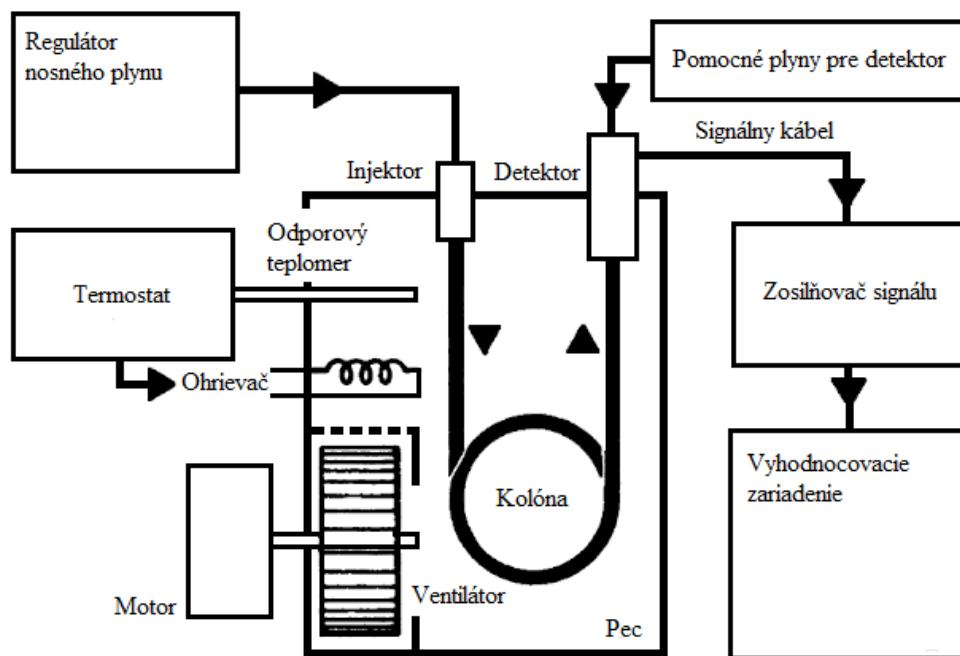
Použitie plynovej chromatografie je obmedzené prchavosťou a termickou stabilitou analyzovaných látok s teplotou varu do 400 °C. Veľká výhoda metódy spočíva v rýchlosti samotnej analýzy, ktorá sa pohybuje v radoch niekoľkých minút, jednoduchom prevedení a v možnosti analýzy malého množstva vzorky s obsahom analytu aj pod 10^{-9} g [50, 51].

Princíp plynovej chromatografie je založený na rozdielnej afinite zložiek v stanovovanej vzorke k stacionárnej fáze. Mobilnú fázu tvorí v plynovej chromatografii nosný plyn. Stacionárnou fázou môže byť pevná látka, pričom ide o plynovú adsorpčnú chromatografiu (angl. Gas-Solid Chromatography, GSC) alebo kvapalná látka ukotvená na nosiči – plynová rozdeľovacia chromatografia (angl. Gas-Liquid Chromatography, GLC). Nosný plyn unáša zložky analyzovanej vzorky kolónou, pričom dochádza k separácii zložiek medzi nosným plynom a stacionárnou fázou. Separácia pomocou GSC prebieha najčastejšie formou adsorpcie alebo sieťového efektu, a pri separácii za použitia GLC sa zložka separuje medzi mobilnú fázu v plynnom skupenstve a stacionárnou fázou v kvapalnom skupenstve. V oboch prípadoch separácie spôsobuje stacionárna fáza selektívnu retenciu zložiek analyzovanej vzorky na kolóne, pričom ovplyvňuje ich elúciu a následne dochádza k unášaniu separovaných zložiek nosným plynom z kolóny smerom do detektora, ktorý zaznamenáva ich množstvo v závislosti na čase alebo objeme pretečeného nosného plynu [50].

2.6.1.1 Inštrumentácia plynovej chromatografie

Medzi základné časti plynového chromatografu patrí zdroj nosného plynu, dávkovacie zariadenie (injektor), termostatovaná separačná kolóna, detektor a vyhodnocovacie zariadenie s integrátorom plochy pík (najčastejšie počítač s príslušným softvérom).

Ako zdroj inertnej plynnej mobilnej fázy (dusík, hélium), ale aj pomocných pracovných plynov pre detektor, slúžia tlakové fľaše s redukčným ventilom, prípadne čoraz viac využívané generátory plynov (dusík, vodík, vzduch). Výber nosného plynu je závislý na použitom detektore. V ojedinelých prípadoch sa využíva aj vodík, argón alebo oxid uhličitý. Regulácia prietoku nosného plynu prebieha pomocou ihlových ventilov, pričom rýchlosť prietoku nosného plynu ovplyvňuje tlak v kolóne, ktorý je okrem iného závislý aj na dĺžke kolóny, jej vnútornom priemere a voľbe náplne. Schému základného prevedenia plynového chromatografu zobrazuje obrázok 4 [50, 52].

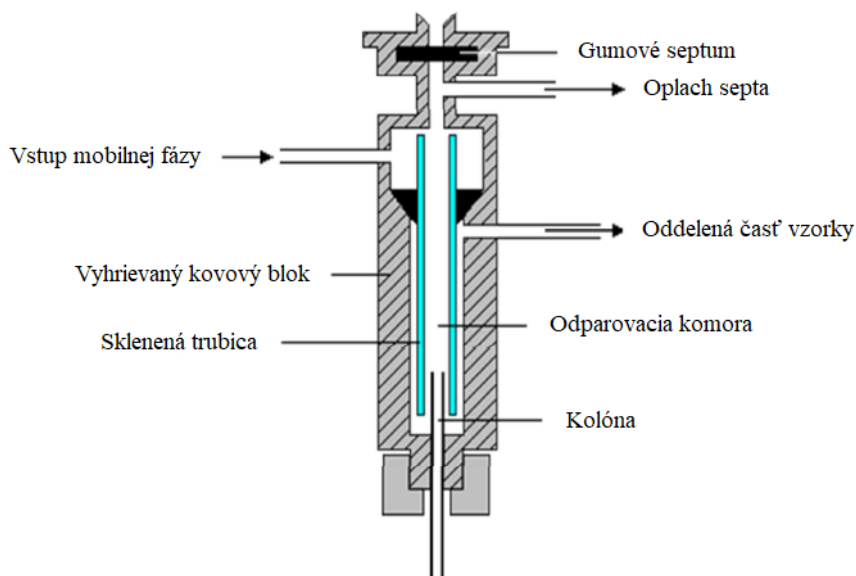


Obrázok 4: Schéma plynového chromatografu [53]

Dávkovacie zariadenie slúži na vpravenie vzorky do chromatografickej kolóny. Pre plyné vzorky ide o priame dávkovanie do systému rádo vo mililitroch, napríklad pomocou plynosnej striekačky. Bežnejšie je však dávkovanie vzoriek v kvapalnom skupenstve (rozpustenie vzorky v organickom rozpúšťadle), pričom následne dochádza k nástreku vzorky v množstve niekoľkých mikrolitrov pomocou mikrostriekačky skrz gumové septum do vopred termostatovaného dávkovacieho zariadenia. V injektore prebieha okamžité splynenie vzorky, ktorá je ďalej transportovaná nosným plynom do chromatografickej kolóny. Za účelom dosiahnutia symetrického tvaru píkov sa odporúča nastavenie teploty injektora o niekoľko stupňov vyššej, akou je najväčšia teplota varu niektorej zo zložiek vzorky, zásluhou čoho sa celý proces obíde bez kondenzácie a postupného vyparovania zložky.

Za predpokladu použitia kapilárnych kolón je možné voliť nástrek vzorky priamo do kolóny bez deliča toku (tzv. „on column“), kedy je potrebné dosiahnuť separáciu zložiek s veľmi nízkou koncentráciou, alebo formou využitia nástreku s deličom toku (tzv. splitr), pričom dochádza k deleniu nastrekovanej vzorky a miešaniu s nosným plynom v určitom pomere. Do kolóny sa tak dostáva len určitá časť celkového objemu vzorky, aby sa zabránilo zahlteniu kolóny pri vysokých koncentráciách látok. Možnosť nástreku v prípade kapilárnych kolón zobrazuje obrázok 5.

V prípade moderných prístrojov sa čoraz častejšie stretávame s automatickým dávkovaním vzorky, ktoré je navyše dopĺňané programovo riadeným termostatom, čo zabezpečuje dobrú separáciu zložiek vrátane celkového skrátenia doby analýzy [50, 52].



Obrázok 5: Injektor pre kapilárne kolóny [50]

Chromatografické kolóny sú jednou z najdôležitejších častí plynového chromatografu, delia sa na náplňové a kapilárne kolóny.

Náplňové kolóny sú ďalej delené podľa druhu náplne, pričom ide buď o plnenie adsorbentom (GSC) alebo inertným nosičom zmočeným ukotvenou stacionárnou fázou (GLC), pričom dĺžka náplňových kolón sa pohybuje v rozmedzí 1–5 m s vnútorným priemerom 2–5 mm. Zjednodušene ide o plnené trubice z nerezovej ocele alebo skla.

V prípade GSC kolón sa ako sorbent najviac využíva aktívne uhlie, silikagel, oxid hlinitý, molekulové sito alebo organické styrenové a divinylbenzénové polyméry.

GLC kolóny sú plnené zrnami inertného nosiča najčastejšie kremelinového typu, ktorého vlastnosti spĺňajú malú adsorpčnosť, požadovanú tvrdosť a vhodný priemer zrn, 0,1–0,2 mm. Veľkou nevýhodou kremelinových nosičov sú silanolové skupiny Si-OH, ktoré môžu ovplyvňovať výsledky analýzy interakciou so zložkami vzorky. Z toho dôvodu sa vykonáva dezaktivácia nosiča pomocou kyslého premývania alebo silylácie silylačnými činidlami dimetyldichlorsilanom či hexametyldisilazanom.

Voľba kvapalnej stacionárnej fázy pre GLC kolóny závisí na type analyzovanej látky, pričom všeobecne platí, že by malo ísť o fázu s podobnou polaritou a zložením ako daná látka. Selektivita stacionárnej fázy rastie s jej väčšou polaritou, v prípade nepolárnej fázy dochádza k separácii zložiek podľa teploty varu. Tabuľka 2 udáva zoznam najviac používaných stacionárnych fáz podľa polaritu.

Náplňové kolóny sa v dnešnej dobe využívajú predovšetkým na separáciu zmesí plynov [50, 52].

Tabuľka 2: Zoznam používaných stacionárnych fáz podľa polaritu [9]

Polarita	Názov	Použitie
Nepolárna	squalan, Apiezon, SE-30	Uhľovodíky, steroidy, amidy
Stredne polárna	dinonylfthalát, SP-2250	Chlórované pesticídy, fenoly, estery
Silne polárna	Carbowax 20M, SP-2340, OV-275	Alkoholy, prchavé mastné kyseliny, estery, ketóny

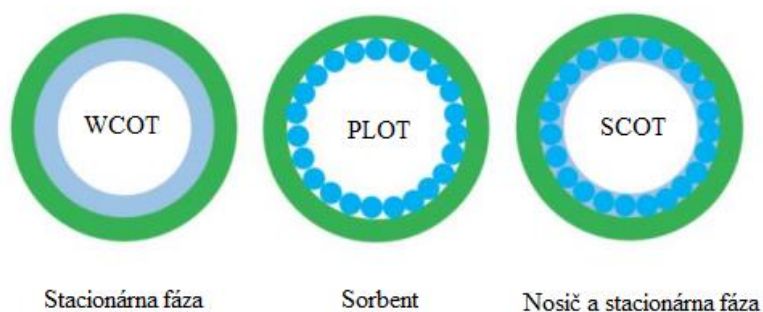
Kapilárne kolóny sú dnes v plynovej chromatografii používaným variantom, nakoľko ich niekoľkonásobne vyššia deliaca účinnosť oproti náplňovým kolónam je často využívaná pri separácii vysokomolekulárnych a prchavých látok. Žiaducim faktorom je aj kratšia doba analýzy a potreba menšieho objemu vzorky pre analýzu (maximálne 1-2 μl rozpúšťadla).

Povrch zdrsnených stien kolón je potiahnutý filmom stacionárnej fázy, ktorá je zložením veľakrát rovnaká ako pri náplňových kolónach. Voľba dĺžky kolóny, priemeru, hrúbky filmu stacionárnej fázy a polarita je závislá na typu separácie, pričom dĺžka kapilárnych kolón je štandardne v rozmedzí od 30–70 m a vnútorný priemer 0,20–0,35 mm.

Kapilárne kolóny sa delia na tri základné typy, a to:

- WCOT (Wall Coated Open Tubular)
- PLOT (Porous Layer Open Tubular)
- SCOT (Support Coated Open Tubular)

Kolóny typu WCOT sú najčastejšie používanými kapilárnymi kolónami, pričom film stacionárnej fázy je nanosený priamo na vnútornej stene kapiláry. Kolóny typu PLOT majú na vnútornej stene kapiláry poréznu vrstvu, zatiaľ čo kolóny typu SCOT majú poréznu vrstvu na vnútornej stene kapiláry zmočenú stacionárnou fázou. Zobrazenie prierezu typmi kapilárnych kolón znázorňuje obrázok 6 [50, 52].



Obrázok 6: Prierez kapilárnymi kolónami WCOT, PLOT, SCOT [54]

Detektor zaznamenáva eluované látky opúšťajúce chromatografickú kolónu s nosným plynom na základe vyvolanej odozvy detektora na fyzikálno-chemické zmeny vlastností nosného plynu, ktoré zapríčiňuje prítomnosť separovaných látok [52]. Detektor by mal mať okamžitú odozvu úmernú množstvu detegovanej látky, pričom by si mal zachovať čo najnižšiu medzu detekcie, aby tak bol schopný odlišiť aj slabý signál malého množstva látky od šumu detektora [50]. Nakoľko nosné plyny používané v plynovej chromatografii sú pre väčšinu detektorov z plynovej chromatografie transparentné, tak úroveň pozadia a interferencie sú veľmi nízke. Vďaka tomu je možné v plynovej chromatografii, na rozdiel od iných chromatografií, mať širokú voľbu v detektoroch a dizajnovnej jednoduchosti [55].

Detektory sa delia na dve základné kategórie, a to na univerzálne a selektívne detektory. Univerzálne detektory sú schopné detekcie všetkých alebo väčšiny eluovaných látok, zatiaľ čo selektívne detektory detegujú iba vybrané skupiny látok na základe niektorých molekulárnych, prvkových alebo fyzikálnych vlastností. Podskupina selektivity je taktiež

špecifickosť, vďaka ktorej je možná detekcia látok so špecifickým atómom alebo funkčnou skupinou so súčasným vylúčením iných látok.

Ďalším možným rozdelením detektorov je rozdelenie podľa druhu odozvy detektorov na detektory reagujúce na koncentráciu prechádzajúceho analytu, koncentračne citlivé detektory, alebo detektory s odozvou na množstvo prechádzajúceho analytu, hmotnostne citlivé detektory. Medzi najviac používaný koncentračne citlivý detektor patrí tepelne vodivostný detektor – katarometer (Thermal Conductivity Detector, TCD), zatiaľ čo plameňový ionizačný detektor (Flame Ionization Detector, FID) je hlavným predstaviteľom hmotnostne citlivých detektorov.

Nemenej dôležitým rozdelením pre správnu voľbu detektora je taktiež rozdelenie podľa ich deštruktívnosti na deštruktívne a nedeštruktívne detektory. Nedeštruktívne typy detektorov sú väčšinou zároveň aj koncentračne citlivé detektory ako tepelne vodivostný detektor alebo detektor elektrónového záchytu (Electron Capture Detector, ECD). Ide o detektory schopné detekcie látok bez zmeny ich chemických vlastností, čo je značnou výhodou pri použití za účelom zberu frakcií, následnou detekciou pomocou čuchového zmyslu (olfaktometricky) alebo pri tandemovom spojení s iným detektorom s cieľom získania najlepších limitov detekcie z oboch detektorov [55].

Jedny z najviac používaných detektorov v plynovej chromatografii sú tepelne vodivostný detektor, plameňový ionizačný detektor, detektor elektrónového záchytu a v dnešnej dobe čoraz viac obľúbenejší hmotnostný detektor (Mass Selective Detector, MSD) [50].

Nakoľko v diplomovej práci bude použité spojenie plynovej chromatografie s hmotnostným spektrometrom (MS) a s plameňovým ionizačným detektorom, tak o jednotlivých typoch detektorov bližšie pojednávajú kapitoly 2.6.1.2 a 2.6.1.3.

2.6.1.2 Analytická technika GC-MS

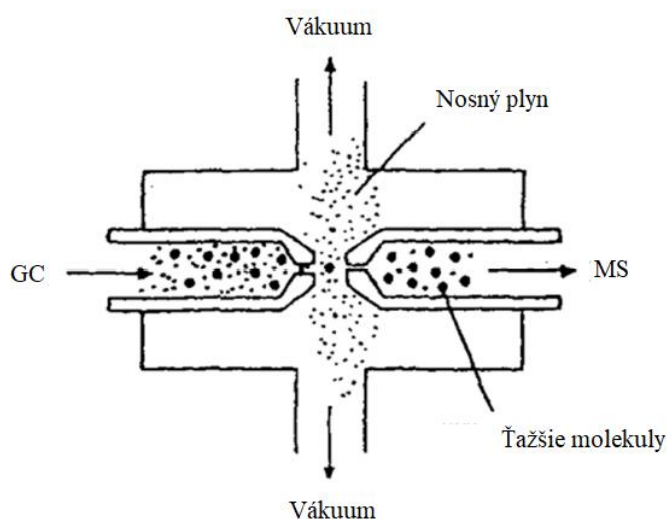
Spojenie hmotnostného spektrometra ako detektora s plynovou chromatografiou (GC-MS) je vďaka jednoduchej a presnej identifikácii nielen organických zlúčenín nenahraditeľné v moderných analytických procesoch [50].

Hmotnostný spektrometer v danom analytickom tandeme vystupuje ako univerzálny detektor deštruktívneho charakteru, ktorý analyzuje separované látky na princípe rozdielneho pomeru náboja a hmotnosti m/z ionizovaných foriem zložiek v plynnej fáze. Konečný výstup analýzy je potom samotné hmotnostné spektrum jednotlivých látok, ktorých následná identifikácia prebieha jednoduchou formou porovnania získaného spektra s knižnicou spektier zlúčenín v softvérovej podobe nachádzajúcej sa v počítači [56, 57, 58].

Použitie hmotnostného spektrometra ako detektora v plynovej chromatografii ponúka viacero výhod oproti iným detektorom vďaka tomu, že poskytuje jedinečnú informáciu o chemickom zložení analytu. Táto informácia tak dodáva ďalší rozmer do chromatografických analýz. Neposlednou výhodou hmotnostného spektrometra ako detektora je aj jeho vysoká citlivosť na prchavé zlúčeniny a zásluhou toho môže byť odozva detektora využitá aj pre kvantitatívne účely [59].

Spojenie plynovej chromatografie s hmotnostným spektrometrom je obmedzené na možné zapojenie iba s použitím kapilárnej plynovej chromatografie, s nutnosťou oddelenia prebytočných molekúl nosného plynu od molekúl analytu pred vstupom do detektora. Na

oddelenie molekúl sa využívajú separátory molekúl. Samotný proces s využitím tryskového molekulového separátora zobrazuje obrázok 7 [50, 56].



Obrázok 7: Schéma tryskového molekulového separátora [50]

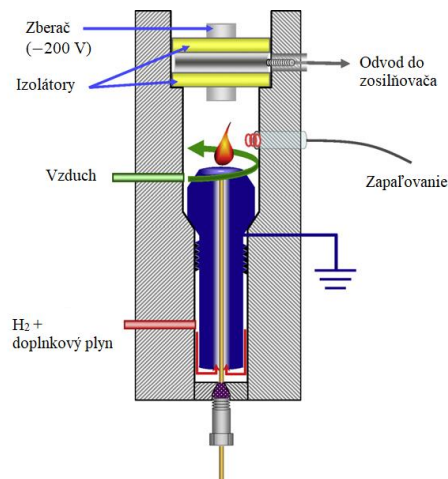
V spojení GC-MS je najčastejšie vyskytujúcim sa technickým zapojením hmotnostného spektrometra kvadrupólový detektor [50].

2.6.1.3 Analytická technika GC-FID

Plameňový ionizačný detektor je reprezentantom skupiny ionizačných detektorov, pričom v dnešnej dobe ide o najpoužívanejší detektor v plynovej chromatografii.

Princíp plameňového ionizačného detektora spočíva v ionizácii eluovaných látok z chromatografickej kolóny v detekčnom priestore spaľovaním pomocou vodíkového plameňa horiaceho medzi dvoma elektródami za vzniku iónov, radikálov a elektrónov pri štiepení väzieb organických molekúl. Vzniknuté častice následne vedú elektrický prúd medzi elektródami, pričom veľkosť generovaného prúdu je úmerná počtu iónov v detektore a táto závislosť je merateľná. Faktorom ovplyvňujúcim odozvu detektora je počet aktívnych uhlíkových atómov (t.j. atómy v plameni poskytujúce ióny), počet neuhlíkatých atómov a charakter väzieb medzi uhlíkmi.

Hlavnou časťou plameňového ionizačného detektora je miniatúrny horák, v ktorom dochádza k spaľovaniu vystupujúceho nosného plynu z chromatografickej kolóny zmiešaného s vodíkom pred vstupom do horáka. Za účelom udržiavania stabilného vodíkového plamienka je regulačným ventilom privádzaný vzduch do spodnej časti detektora. Výsledná geometria horáka a elektród sa taktiež podieľa na veľkosti odozvy detektora. Schému plameňového ionizačného detektora znázorňuje obrázok 8 [50, 52, 55].



Obrázok 8: Plameňový ionizačný detektor (FID) [55]

Popularitu si plameňový ionizačný detektor vybudoval najmä svojou rýchlou odozvou na zlúčeniny s väzbou C–H a veľkým lineárnym rozsahom v kombinácii s nízkymi zriaďovacími nákladmi, jednoduchosťou použitia a robustnosťou. Za zmienku taktiež stojí detekčný limit detektora, ktorý sa pohybuje v pikogramoch analytu, čomu prispieva hmotnostne citlivý princíp detektora.

Nevýhodou FID je jeho deštruktívny charakter a neuniverzálnosť v podobe neposkytovania odozvy na látky ako napríklad H_2O , CS_2 , HCOOH , $(\text{COOH})_2$, NH_3 a iné [52, 55].

2.6.2 Analyzátor spalín Testo 350 M/XL

Analyzátor Testo 350 M/XL je prenosný analyzátor s nenáročnou obsluhou, ktorý hrá dôležitú úlohu pri kontrolách emisií zo zdrojov všetkého druhu, ale aj pri nastavení účinnosti horákov v priemysle, alebo pri kontrole a optimalizácii tepelných procesov [60].

Vzhľadom k svojmu senzоровému vybaveniu je Testo 350 M/XL ideálny analyzátor na meranie koncentrácie molekúl O_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , C_xH_y a H_2S , s možnosťou voľby NO_{low} , CO_{low} alebo priameho merania koncentrácie CO_2 pomocou integrovaného bezrozkladového infračerveného senzora. Meracie rozsahy a rozlíšenie senzorov pre Testo 350 M/XL udáva tabuľka 3. Celkový maximálny počet aktívnych senzorov môže byť v analyzátoch spalín 6 [60, 61].

Tabuľka 3: Meracie rozsahy a rozlíšenie senzorov pre Testo 350 M/XL [17]

Senzor	Merací rozsah	Rozlíšenie
O_2	0–25 obj. %	0,1 obj. % O_2
CO_2	0– CO_2 max.	0,01 obj. % CO_2
CO (H_2)	0–10 000 ppm	1 ppm
CO_{low} (H_2)	0–500 ppm	0,1 ppm
SO_2	0–5 000 ppm	1 ppm
NO_2	0–500 ppm	0,5 ppm
NO	0–3 000 ppm	1 ppm
NO_{low}	0–300 ppm	0,1 ppm
H_2S	0–300 ppm	0,1 ppm
C_xH_y	0,01–4 % metán 0,01–2,1 % propán 0,01–1,8 % bután	0,001 % = 10 ppm

Analyzátor spalín Testo 350 M/XL je vybavený prevažne elektrochemickými senzormi, ktoré využívajú princípy iónovo selektívnej potenciometrie. Detekčné elektrochemické senzory tvorí roztok elektrolytu s obsahom 2–3 vnorených elektród napojených na elektrické napätie. Sensory sú prepojené s okolím pomocou plynovo-priepustnej membrány. Zásluhou elektrochemických sensorov, ktoré disponujú malými rozmermi a nízkou spotrebou energie, je Testo 350 M/XL často používaným prenosným analyzátorom.

Bezrozkladový infračervený senzor pre priame stanovenie koncentrácie CO₂ využíva jednokanálovú dvojpaprskovú metódu, kde sú dva rozdielne optické filtre (merací a referenčný) umiestnené pred dva infračervené prijímače nachádzajúce sa v obale v miniatúrnom prevedení. Koncentrácia CO₂ v plyne je stanovená porovnaním signálov z meracieho a referenčného filtra, pričom meracím filtrom prestupuje iba vlnová dĺžka žiarenia o hodnote cca 4,27 μm, ktorá je absorbovaná molekulami CO₂, zatiaľ čo referenčným filtrom prestupuje žiarenie s vlnovou dĺžkou okolo 4,0 μm, ktoré molekuly plynu CO₂ neabsorbujú [61].

Analyzátor spalín Testo 350 M/XL je tvorený troma základnými časťami, medzi ktoré patrí kontrolná jednotka, samotný analyzátor spalín a odberová sonda. Kontrolná jednotka analyzátoru je ľahko odnímateľná a mimo samotného analyzátoru je možné jej použitie na meranie diferenčného tlaku, vlhkosti prúdenia a teploty, po doplnení o vhodné konektory odberových sond. V prípade zlej dostupnosti testovaného priemyslového zariadenia je možné prepojenie kontrolnej jednotky so samotným analyzátorom spalín pomocou databusového kábla. Na nastavenie kontrolnej jednotky slúži integrovaný displej a vyhodnotenú dáta je možné vytlačiť pomocou integrovanej tlačiarne v jednotke.

K zvýšeniu dostupnosti meraného zariadenia slúžia aj odberové sondy, ktorých súčasťou je nastaviteľná trubica s maximálnou dĺžkou 3 metre. Nastaviteľná trubica sondy je aj s rukoväťou odberovej sondy vyhrievaná, aby sa minimalizovalo riziko vzniku kondenzátu. Na samotnej odberovej sonde je priradený spalinový filter s obsahom podielu prachu a odberová sonda taktiež obsahuje špeciálnu teplotne-ochrannú trubicu do maximálnej teploty 1 800 °C [62].

Analyzátor spalín Testo 350 M/XL obsahuje taktiež čerpadlo, Peltierov chladič za účelom odstraňovania vlhkosti zo spalín, možnosť odpojenia senzora CO a ventil slúžiaci pre preplach senzora čerstvým vzduchom pri dlhodobých meraniach. Zariadenie je taktiež vybavené nabíjateľnými akubatériami, vstavaným sieťovým napätím, ale aj pamäťou 1 MB, ktorá obsiahne až 250 000 nameraných hodnôt [60].

Testo 350 M/XL je vďaka svojim špecifickým vlastnostiam, ale aj širokou výbavou príslušenstva (napr. chladič plynu, možnosť automatickej kalibrácie a čistenia odberovej sondy) ideálny pre kontinuálne merania v dĺžke niekoľkých týždňov. Základné prevedenie analyzátoru spalín Testo 350 M/XL zobrazuje obrázok 9 [61].



Obrázok 9: Analyzátor spalín Testo 350 M/XL [63]

2.6.3 Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou

Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou (PTR-MS) je pomerne novou analytickou metódou, ktorá vznikla vďaka vedeckému tímu pod vedením Wernera Lindingera v druhej polovici 90. rokov 20. storočia [64]. Ide o presnú, veľmi citlivú techniku s vysoko rozlišovacou schopnosťou v reálnom čase, s možnosťou priameho vstrekovania analyzovanej látky, ktorá umožňuje jej rýchlu charakterizáciu v podobe kvantitatívnej i kvalitatívnej informácie na základe detekcie prchavých organických zlúčenín (Volatile Organic Compound, VOC).

Aplikácia PTR-MS siaha od stanovenia prchavých organických zlúčenín v leteckom priemysle a v tesnej blízkosti zdrojov emisií, ako aj pri meraní organických peroxidov a peroxyacylnitrátov, dôkladnejšom štúdiu atmosférického cyklu organického uhlíka v jeho súvislosti s tvorbou ozónu a aerosólu v znečistenej atmosfére, až po charakterizáciu potravinárskych výrobkov a monitorovanie procesov v potravinárskom a poľnohospodárskom priemysle bez predbežnej úpravy vzoriek [65, 66].

Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou (PTR-MS) funguje na princípe chemickej ionizácie prchavých organických látok s prenosom náboja z iónu H_3O^+ , podľa rovnice:



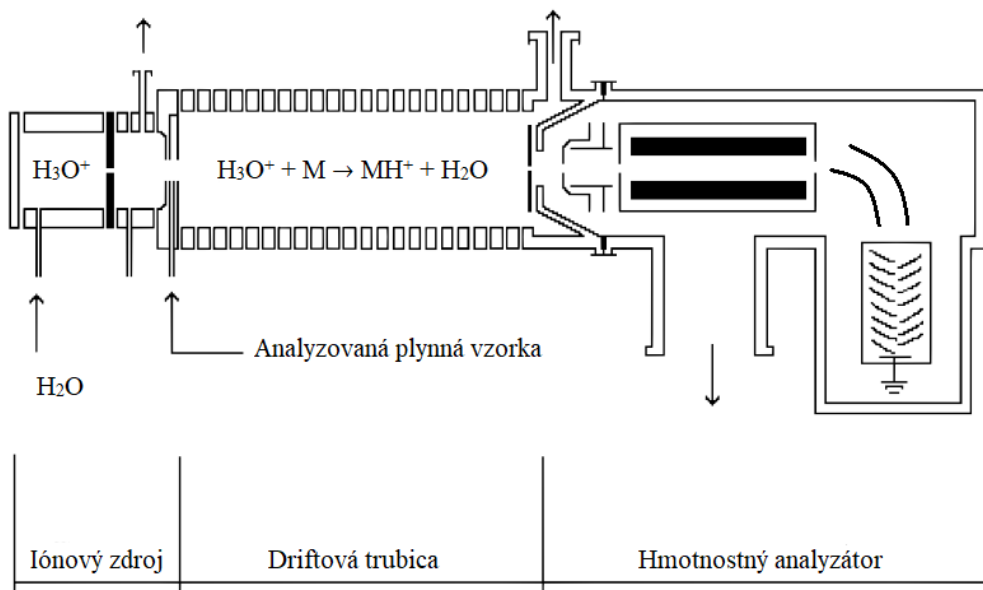
kde M predstavuje molekulu prchavej organickej látky.

K prenosu náboja dochádza v driftovej trubici reaktora, vďaka čomu sa zvyšuje kinetická energia iónu a účinne sa tak obmedzuje vznik klastrových iónov s nezreagovanými molekulami vodnej pary v okolitom vzduchu. Zásluhou toho sa zjednodušuje proces prenosu náboja a zároveň aj následná interpretácia hmotnostných spektier. Reakcie prenosov náboja majú dostatočne nízky exotermický charakter, čo spôsobuje obmedzenú fragmentáciu iónov a umožňuje použitie získaných spektier ako jedinečných identifikátorov pre mnoho dôležitých atmosférických VOC [64, 67].

Bohužiaľ vzniku klastrových iónov sa nedá úplne zabrániť ani prostredníctvom zrážok indukovanej disociácie a dochádza k ich výskytu v hmotnostných spektrách, čo môže spôsobiť nežiaducu interferenciu pri detekcii iónov stanovovaných analytov [68].

2.6.3.1 Inštrumentácia hmotnostnej spektrometrie s protónovou ionizáciou

Hmotnostný spektrometer s protónovou ionizáciou pozostáva z troch hlavných častí, a to z iónového zdroja, driftovej trubice a hmotnostného analyzátor. Základné prevedenie PTR-MS znázorňuje obrázok 10 [68].



Obrázok 10: Schéma hmotnostného spektrometra s protónovou ionizáciou (PTR-MS) [24]

Iónový zdroj v PTR-MS predstavuje tlecí výboj s dutou katódou, ktorý z vodnej pary generuje najčastejšie používaný donor protónov v podobe iónu H_3O^+ s čistotou $>99,5\%$, vďaka čomu nie je potrebné použitie hmotnostného filtra medzi iónovým zdrojom a driftovou trubicou.

Ionizácia prenosom náboja patrí medzi mäkké ionizačné techniky, čo predstavuje výhodu v použití PTR-MS, nakoľko by mal vznikáť iba jeden produkt iónu na každú molekulu prítomných VOC v analyzovanom plyne, čím sa zabráni prílišnej zložitosti hmotnostných spektier, vzhľadom k nižšej fragmentácii iónov.

Ión H_3O^+ je najviac používaným donorm protónov, avšak v ojedinelých prípadoch je možné použitie aj iných alternatív za účelom zvýšenia špecifickosti PTR-MS a obmedzenia fragmentácie iónov pre niektoré typy zlúčenín. Takýmto prípadom je aj ión NH_4^+ , ktorý vykazuje vyššiu protónovú afinitu NH_3 ako protónovú afinitu H_2O , a je tak vhodnejšou alternatívou pri stanovovaní molekúl analytu s vyššou afinitou protónu ako NH_3 . Ďalšími alternatívami protónového donora môžu byť ióny O_2^+ , NO^+ a Kr^+ , kde v prípade Kr^+ ide o generáciu iónov Kr^+ s čistotou $>93\%$. Zásluhou vyššej ionizačnej energie iónu Kr^+ , v porovnaní s inými alternatívami donora protónu, a následnej možnosti ionizácie molekúl analytu prenosom náboja, je možná detekcia a kvantifikácia väčšieho rozsahu plynov, pričom záujem je cieleň predovšetkým na kvantifikáciu anorganických plynov, ktoré sú v analytoch prítomné častokrát vo väčších koncentráciách ako VOC. Vzhľadom na to, že hlavný záujem pri využití iónov Kr^+ je cieleň na rozdielne zlúčeniny ako VOC, tak sa využitie tohto donora

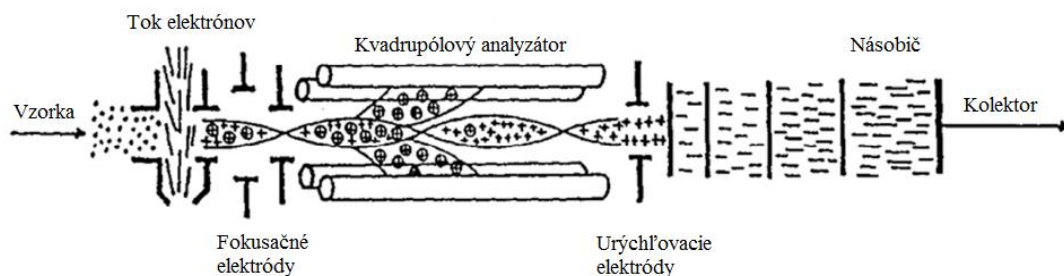
protónu dostáva na tenkú hranicu techniky PTR-MS, avšak je možné, že v blízkej dobe napomôže k rozšíreniu jej rozsahu [68].

Driftová trubica je kritickou súčasťou zariadenia PTR-MS, nakoľko jej účel spočíva vo vytvorení jednotného elektrického poľa, ktoré ťahá ióny pozdĺž driftovej trubice a poskytuje tak zvýšenú migračnú rýchlosť iónov, pričom zároveň obmedzuje formáciu iónových klastrov s H_3O^+ . Na začiatok driftovej trubice je pomocou Venturiho trysky privádzaná plynná vzorka s obsahom VOC určená k stanoveniu, pričom dochádza k interakcii molekúl analytu s primárnymi iónmi H_3O^+ formou ionizácie prenosom protónu. Molekuly sú následne urýchľované smerom od iónového zdroja k hmotnostnému analyzátoru a separované podľa ich mobility. Menšie molekuly sú vďaka svojej mobilite zdržiavané v driftovej trubici kratší čas v porovnaní s molekulami väčšieho typu.

Vo svojom najbežnejšom prevedení pozostáva zo série rovnomerne rozmiestnených elektród, ktoré sú oddelené izolačnými teflónovými rozperami za účelom udržania vákuua a napätia aplikovaného na každú elektródu [64, 68, 69].

Hmotnostný analyzátor v dobe vzniku techniky PTR-MS bol kvadrupólový analyzátor, avšak s rozširovaním aplikácie PTR-MS dochádza k častejšiemu používaniu hmotnostných analyzátorov typu iónovej pasce a preletového analyzátoru (TOF) [64].

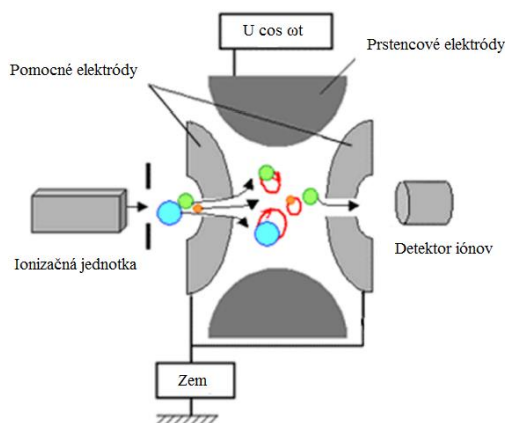
Kvadrupólový analyzátor pozostáva zo štyroch kovových tyčí (20–30 cm) kruhového alebo hyperbolického prierezu pripojených k zdroju jednosmerného napätia so superponovanou vysokofrekvenčnou zložkou, tak že dve a dve protiľahlé tyče sú vždy na spoločnom potenciáli. Kovové tyče umožňujú pohyb iónov smerom k detektoru osciláciou svojho elektromagnetického poľa, pričom kvadrupólom prejdú ióny so špecifickým pomerom m/z , ktoré dosiahnu pri určitej hodnote aplikovaného napätia stabilné oscilácie. Ióny, ktoré nedosiahli stabilné oscilácie a neboli prepustené cez kvadrupólový analyzátor, sa zachytia na niektorej z kovových tyčí, čím následne dôjde k ich vybitiu a odstráneniu zo systému vákuovými pumpami. Kvadrupól sa správa ako hmotnostný filter, ktorého hlavnou prednosťou je možnosť rýchlej zmeny hodnôt napätia vkladanej na tyče. Princíp kvadrupólového analyzátoru zobrazuje obrázok 11 [50, 52, 70].



Obrázok 11: Schéma kvadrupólového analyzátoru [7]

Trojrozmerným variantom kvadrupólu je iónová pasca, ktorá v sebe uzaviera ióny v ohraničenom priestore za použitia striedavého elektrického poľa. Iónová pasca je zložená z troch elektród, z čoho dve krajné elektródy sú uzemnené a jedna stredná elektróda prstencového tvaru je pripojená na zdroj vysokofrekvenčného napätia s premennou amplitúdou. Iónová pasca zachytáva ióny, ktoré sa pohybujú kruhovými dráhami v jej

priestore a z ktorých sú v závislosti na použitom napätí a pomere m/z vypudzované. Iónovú pascu znázorňuje obrázok 12 [50, 70].



Obrázok 12: Schéma iónovej pasce [50]

Preletový analyzátor (Time of Flight, TOF) je najjednoduchším hmotnostným analyzátorom pozostávajúcim z evakuovanej trubice (1–2 m), vďaka ktorému je možné dispergovať ióny s rozdielnou hodnotou m/z podľa ich trvania letu z iónového zdroja až do detektora, pričom rozmernejší ión má nižšiu rýchlosť a dopadá na detektor pomalšie. Na možnú aplikáciu preletového analyzátoru je potreba použiť zapojenie s iónovými zdrojmi v pulznom režime. Vzhľadom k tomuto faktoru je potom celá vzorka iónov urýchlená v úzkej disperzii počiatkovej štartovacej línie v jednotnom čase a všetky ióny nadobudnú rovnakú počiatkovú energiu, čím sa zabezpečí dostatočne spoľahlivé meranie doby letu. Pri rovnakej kinetickej energii majú ióny s rozdielnym pomerom m/z odlišnú rýchlosť, zásluhou čoho ión s väčšou hmotnosťou a pomalším pohybom dopadá na detektor neskôr ako ión s nižšou hmotnosťou. TOF disponuje vysokou citlivosťou analýzy, využívajúc dopadu všetkých iónov na detektor v priebehu stanovenia [50, 52, 70].

V porovnaní s použitím kvadrupólového analyzátoru v prvotnom systéme PTR-MS, dosahuje preletový analyzátor podstatne vyššie rozlíšenie a väčšiu citlivosť analýzy, súčasne s možnosťou získania celého hmotnostného spektra zároveň v priebehu 30–50 μs . Iónová pasca funguje na podobnom princípe nasnímania celého hmotnostného spektra simultánne za približne 20 ms. Preletový analyzátor a iónová pasca vďaka tejto výhode, a mnohým iným, býva efektívnejšou a žiadanejšou voľbou hmotnostného analyzátoru v dnešnej dobe oproti pôvodnému použitému kvadrupólovému analyzátoru [64].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom diplomovej práce bolo štúdium produktov chemických reakcií v prebiotických atmosférach, pričom boli experimentálne simulácie atmosfér vykonané v rôznych zmesiach plynov N_2 , CH_4 , CO_2 a O_2 .

Za účelom simulácie atmosfér bol skonštruovaný špeciálny multifunkčný nerezový reaktor, ktorý je ideálny aj pre experimenty v bezkyslíkatej atmosfére, so súčasným zabezpečením vysokého vákua. Multifunkčný charakter reaktora spočíva v širokej škále možných elektródových usporiadaní, vďaka ktorému je možné dosiahnutie rôznych typov elektrických výbojov. Medzi konštrukčne možnými elektrickými výbojmi v reaktore je aj korónový výboj, dielektrický bariérový výboj a kĺzavý oblúkový výboj. Skonštruovaný reaktor je možné jednoducho pripojiť k analytickým zariadeniam pomocou ventilov. Reaktor zhotovený pre experimentálnu simuláciu atmosfér znázorňuje obrázok 13.



Obrázok 13: Reaktor pre experimentálnu simuláciu atmosfér

V experimentoch v rámci diplomovej práce bolo použité elektródové usporiadanie pre kĺzavý oblúkový výboj (Gliding Arc Discharge, GAD) a elektródové usporiadanie pre tleci výboj, pričom samotné experimenty boli vykonané na dvoch rôznych pracoviskách, zásluhou čoho bolo možné využitie väčšieho spektra analytických metód. Typy elektródových usporiadaní, použitých v experimentoch, zobrazuje obrázok 14.



Obrázok 14: Elektródové usporiadanie pre kĺzavý oblúkový výboj (vľavo) a tlecí výboj (vpravo)

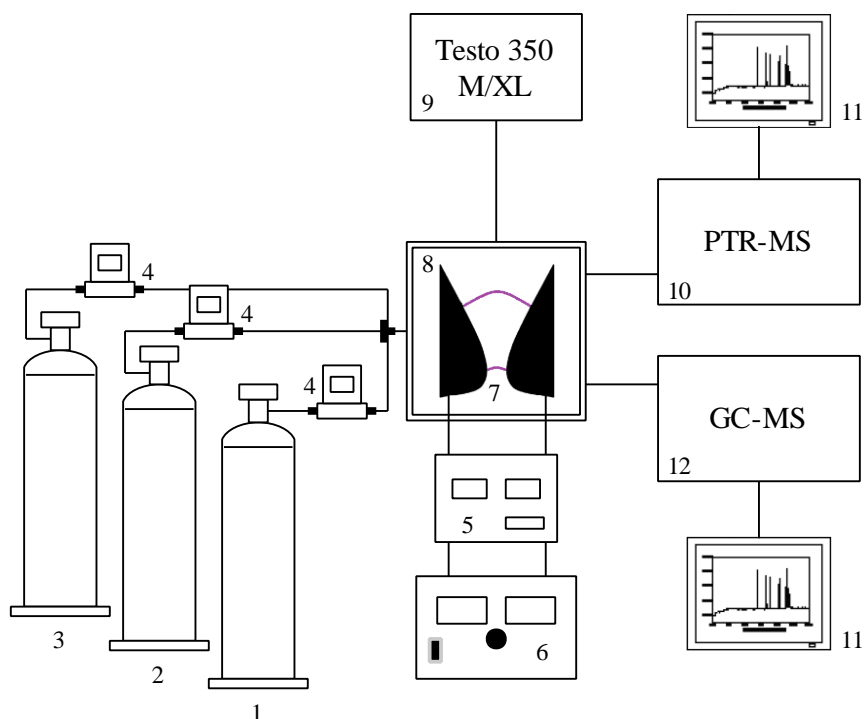
Prvá séria experimentov bola vykonaná na Přírodovědecké fakulte Masarykovské univerzity, kde bola k detekcii a následnej identifikácii reakčných produktov využitá analytická technika plynovej chromatografie s hmotnostným spektrometrom (GC-MS) a s plameňovo ionizačným detektorom (GC-FID).

Druhá séria experimentov bola vykonaná na domovskej pôde Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně, kde boli pre porovnanie detekcií reakčných produktov použité dve analytické techniky, a to analýza produktov pomocou analyzátora spalín Testo 350 M/XL a hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou (PTR-MS). Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou slúžila na potvrdenie detegovaných produktov chemických reakcií pomocou plynovej chromatografie s hmotnostným spektrometrom a s plameňovo ionizačným detektorom. Pre sledovanie koncentračnej závislosti vzniknutých plynných látok na rozdielnych podmienkach experimentov bola zvolená analýza pomocou analyzátora spalín Testo 350 M/XL.

3.1 Inštrumentácia

K analýze produktov chemických reakcií boli v experimentoch diplomovej práce využité celkovo štyri analytické techniky s použitím dvoch rôznych elektródových usporiadaní.

Vo väčšine experimentálnych meraní bolo použité elektródové usporiadanie pre kĺzavý oblúkový výboj, s výnimkou prvej série experimentov na PŘF MUNI, kedy bola vykonaná séria experimentov aj s elektródovým usporiadaním pre tlecí výboj za účelom porovnania intenzít vznikajúcich produktov oproti elektródovému usporiadaniu pre kĺzavý oblúkový výboj. Vzhľadom k tomu bolo možné vyhodnotenie účinnosti jednotlivých typov výbojov pre experimentálnu simuláciu atmosfér. Rozdielne elektródové usporiadanie nemalo vplyv na celkové usporiadanie aparatury použitej v experimentoch. Schému použitej aparatury pri experimentálnych simuláciách atmosfér znázorňuje obrázok 15, pričom jednotlivé zapojenie analytických zariadení a použitých plynov záviselo od konkrétnych sérií experimentov a jednotlivých meraní. Celkový zoznam použitých zariadení v experimentoch a ich špecifikáciu, zobrazuje tabuľka 4.



Obrázok 15: Schéma aparatury v experimentoch: 1 – zásobná fľaša dusíka, 2 – zásobná fľaša metánu, 3 – zásobná fľaša oxidu uhličitého alebo kyslíka, 4 – regulátor hmotnostného prietoku, 5 – VN jednosmerný zdroj napätia, 6 – regulátor striedavého prúdu, 7 – elektródové usporiadanie GAD, 8 – vlastný reaktor, 9 – analyzátor Testo 350 M/XL, 10 – PTR-TOF-MS, 11 – počítač, 12 – GC-MS

Tabuľka 4: Zoznam použitých zariadení v experimentoch a ich špecifikácia

Zariadenie	Špecifikácia zariadenia
Zdroj napätia	FUG HCP 1 400–20 000, stabilizovaný jednosmerný vysokonapäťový zdroj
Regulátory hmotnostného prietoku	Bronkhorst, El-Flow mass flow controller, rozsah 20 a 200 sccm, kalibrácia na N ₂
Regulátor hmotnostného prietoku	Bronkhorst, El-Flow mass flow controller, rozsah 5 sccm, kalibrácia na CH ₄
Regulátor hmotnostného prietoku	Bronkhorst, El-Flow mass flow controller, rozsah 20 sccm
Manometer	WIKA
Rotačná olejová výveva	VR005-20
Plynový chromatograf	Agilent Technologies 7890B GC System
Detektor	Plameňovo ionizačný detektor (FID)
Hmotnostný spektrometer	Agilent Technologies 5977A MSD, kvadrupólový spektrometer
Analyzátor spalín	Testo 350 M/XL
Hmotnostný spektrometer	Ionicon, PTR-TOF-MS 1000
Ionizátor protónov	Ionicon, Proton-Transfer-Reaction (PTR)
Analyzátor	Preletový analyzátor (Time of flight, TOF)

3.2 Metodika a priebeh experimentov

Priebeh experimentov sa odohrával pri laboratórnej teplote a súčasnej bezkyslíkatej atmosfére v reaktore. Z toho dôvodu sa pred každým začiatkom samotného experimentu vykonávala kontrola utesnenia reaktora a následne bolo prevedené vákuové odčerpanie celého vnútorného priestoru reaktora rotačnou olejovou vývevou po dobu 15 minút. Po uplynutí doby odčerpania systému bola realizovaná kontrola tesnosti, ktorá spočívala v sledovaní tlaku tlakomerom po dobu 1 hodiny. Kontrola tesnosti bola úspešná, pokiaľ nedošlo k zmene hodnoty tlaku po jeho ustálení a uplynutí doby sledovania. Prívod zmesi plynov do reaktora mohol byť začatý, až po dosiahnutí úspešnej kontroly tesnosti.

Prívod zmesi plynov pre experimentálnu simuláciu atmosfér bol regulovaný pomocou regulátorov hmotnostných prietokov, pričom celkový prietok zmesi plynov bol nastavený na 100 sccm. Plyny použité v experimentoch a ich čistotu udáva tabuľka 5. Konkrétne zloženie plynných zmesí používaných v jednotlivých experimentoch je uvedené v podkapitolách kapitoly 3.3.

Tabuľka 5: Čistota použitých plynov v experimentoch

Plyn	Čistota (%)
N ₂	99,999
CH ₄	99,995
CO ₂	99,5
O ₂	99,998

Po začatí prívodu zmesi plynov musel byť reaktor ponechaný bez zmeny približne po dobu 45 minút, aby došlo k vytvoreniu homogénneho zloženia vo vnútri systému. Počas priebehu nastoľovania rovnováhy v systéme bol výstupný ventil reaktora pre analytické zariadenie uzavretý. Po uplynutí homogenizačnej doby bol v nerezovom reaktore zvýšením napätia zapálený výboj. V prípade elektródového usporiadania pre kĺzavý oblúkový výboj išlo o pár divergentných nerezových elektród so vzájomnou vzdialenosťou 1–2 mm, zatiaľ čo elektródové usporiadanie pre tlecí výboj bolo tvorené párom medených elektród. K zapáleniu samotného výboja došlo pri aplikácii zápalného napätia na elektródy v rozmedzí 5–5,5 kV, pričom len čo došlo k vzniku výboja medzi párom elektród, nastalo prudké zníženie hodnôt napätia až na rozsah 1,2–2,9 kV. Toto rozmedzie bolo priamoúmerné aplikovanému prúdu v rozsahu od 10–40 mA, ktorý sa využíval v experimentoch.

Po zapálení výboja v reaktore a nastavení na požadované aplikované napätie, bol reaktor ponechaný s uzavretým výstupným ventilom, pre každú ďalšiu zmenu napätia alebo koncentrácie plynov po dobu 10 minút. Po uplynutí doby na ustálenie systému po zmene bol uzavretý výstupný ventil pre analytické zariadenie pomaly otvorený, pričom došlo k prenosu generovaných plynných produktov do analytického zariadenia. Následne tak začala samotná analýza plynných produktov chemických reakcií. Po ukončení analýzy produktov analytickým zariadením bol výstupný ventil znovu uzavretý a celý proces sa opakoval po nasledujúcej zmene aplikovaného napätia alebo koncentrácie plynov.

Všetky použité analytické metódy využívali na prenos plynných produktov chemických reakcií priame spojenie z výstupu reaktora, pričom v prípade plynovej chromatografie s hmotnostným spektrometrom a plameňovo ionizačným detektorom, rovnako ako aj pri

hmotnostnej spektrometrii s protónovou ionizáciou, bolo nutné z hľadiska veľkej citlivosti zariadení regulovať prietok plynných produktov na vstupe do zariadení, aby tak nedošlo k zahmleniu systémov a zároveň sa zlepšila kvalita samotných analýz.

3.3 Metódy analýzy produktov chemických reakcií

3.3.1 Analytická technika GC-MS a GC-FID

Ako hlavná analytická technika pre analýzu plynných produktov chemických reakcií v experimentálnych simuláciách prebiotických atmosfér bola zvolená plynová chromatografia v kombinácii s hmotnostným spektrometrom a plameňovým ionizačným detektorom. Detekcia generovaných produktov prebiehala simultánne pomocou MSD a FID, nakoľko analytické zariadenie Agilent Technologies 7890B GC System disponuje s FID ako primárnym detektorom, ku ktorému bol pripojený hmotnostný spektrometer Agilent Technologies 5977A MSD. Separačný proces prebiehal na chromatografickej kolóne PoraPLOT Q GC CP7557PT od firmy Agilent Technologies, o rozmeroch 25 m × 0,32 mm a s hrúbkou poréznej vrstvy 10 µm. Základné špecifikácie systému GC-MS a GC-FID predstavuje tabuľka 6.

Tabuľka 6: Základné špecifikácie analýz produktov pomocou Agilent Technologies 7890B GC System s Agilent Technologies 5977A MSD

Kolóna	Agilent, PoraPLOT Q GC CP7557PT, (25 m × 0,32 mm, 10 µm)
Nosný plyn	N ₂ s prietokom 3 sccm
Nástrek	1 µl
Metóda nástreku	S deličom toku, splitovací pomer 5 : 1
Splitovací prietok	15 sccm
Teplotný program	Počiatková teplota 35 °C, konštantná 3,3 minút, teplotná rampa 15 °C/min do 250 °C, konštantná 3 minúty
Primárny detektor	Plameňovo ionizačný detektor (FID)
Teplota detektora	300 °C
Prietok make up plynu (N ₂)	25 sccm
Sekundárny detektor	Agilent Technologies 5977A MSD
Teplota transfer line	230 °C
Solvent delay	0,00 min
Detekčný rozsah m/z	10–200
Druh ionizácie	Elektrónová ionizácia (EI), 70 eV
Teplota iónového zdroja	230 °C
Typ analyzátora	Kvadrupól
Teplota analyzátora	150 °C
Doba analýzy	20,63 min
Softvér	MassHunter GC/MS Acquisition B.07.01.1805

Simulácia prebiotických atmosfér za využitia detekčných a identifikačných analytických techník GC-MS a GC-FID prebiehala v sérii experimentov pre obe elektródové usporiadania (GAD a tlecí výboj) vykonaných v plynnej zmesi N₂-CH₄, pričom v elektródovom usporiadaní pre tlecí výboj bol navyše vykonaný experiment v plynnej zmesi N₂-CH₄-O₂. Presné zloženie plynných zmesí v oboch experimentoch udáva tabuľka 7 a tabuľka 8. Séria experimentov v plynnej zmesi N₂-CH₄ bola vykonaná pre obe elektródové usporiadania

v rozpätí aplikovaného prúdu 10–40 mA. Pre experimenty v plynnej zmesi N₂-CH₄-O₂ bol zvolený aplikovaný elektrický prúd o hodnote 30 mA.

Tabuľka 7: Zloženie plyných zmesí N₂-CH₄, GC-MS a GC-FID, GAD a tleci výboj, 10–40 mA

Plynná zmes	N ₂ (%)	CH ₄ (%)
1	99	1
2	98	2
3	97	3
4	96	4
5	95	5

Tabuľka 8: Zloženie plyných zmesí N₂-CH₄-O₂, GC-MS a GC-FID, tleci výboj, 30 mA

Plynná zmes	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	O ₂ (%)
1	94	5	1
2	93	5	2
3	92	5	3

Systém GC-MS a GC-FID bol riadený počítačovým softvérom MassHunter GC/MS Acquisition B.07.01.1805 od spoločnosti Agilent Technologies, ktorý zároveň slúžil aj na zber a spracovanie dát z experimentálnych analýz, pričom umožňoval aj identifikáciu plyných produktov.

3.3.2 Analýza pomocou analyzátora spalín Testo 350 M/XL

Analyzátorom spalín Testo 350 M/XL bola uskutočnená analýza vznikajúcich produktov chemických reakcií z hľadiska ich koncentračnej závislosti na rozdielnych zloženiach zmesí plynov a aplikovanom napätí. Používaný analyzátor v experimentoch v rámci diplomovej práce bol vybavený senzormi na meranie koncentrácie molekúl CO, NO, NO₂, H₂ a NO_x.

V experimentoch bolo využívané elektródové usporiadanie GAD, pričom boli realizované analýzy v zmesi plynov N₂-CO₂, kde bol premeraný rozsah aplikovaného elektrického prúdu od 15–40 mA. Rovnako boli vykonané analýzy aj v zmesi plynov N₂-CH₄ pri zvolenom elektrickom prúde o hodnote 30 mA. Konkrétne zloženie zmesí reakčných plynov uvádza tabuľka 9 a tabuľka 10.

Tabuľka 9: Zloženie plyných zmesí N₂-CO₂ s využitím analyzátora Testo 350 M/XL, 15–40 mA

Plynná zmes	N ₂ (%)	CO ₂ (%)
1	99	1
2	98	2
3	96	4
4	94	6
5	93	7
6	92	8
7	91	9
8	90	10

Tabuľka 10: Zloženie plynných zmesí N_2-CH_4 s využitím analyzátoru Testo 350 M/XL, 30 mA

Plynná zmes	N_2 (%)	CH_4 (%)
1	99	1
2	98	2
3	97	3
4	96	4
5	95	5

Pre správnu funkciu a zachovanie citlivosti senzorov bolo nutné po každom meraní odpojiť odberovú sondu napojenú na výstup z reaktora a ponechať analyzátor na preplachovanie čistým vzduchom aspoň po dobu 5 minút. Preplachovanie analyzátoru čistým vzduchom bolo nevyhnuté aj pred začatím prvotného merania.

3.3.3 Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou

Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou predstavuje poslednú použitú analytickú techniku, vďaka ktorej bol sledovaný priebeh chemických reakcií v reálnom čase a detegované plynné produkty výboja boli následne porovnané s analýzami pomocou GC-MS a GC-FID.

Vysoko citlivý spektrometer PTR-TOF-MS 1000 od spoločnosti Ionicon, ktorý bol použitý pre experimentálne analýzy, poskytuje veľkú rýchlosť odozvy. Aby nedošlo k zahlteniu systému množstvom generovaných plynných produktov, bola pred vstupom do hmotnostného spektrometra plynná zmes riedená dusíkom s prietokom 20 sccm. Prenos produktov z reaktora do hmotnostného spektrometra prebiehal pomocou kapiláry temperovanej na teplotu cca 60 °C za účelom minimalizovania rizika kondenzácie produktov generovaných výbojom na stenách kapiláry, čo by následne mohlo viesť k jej upchatiu. Tabuľka 11 zobrazuje základnú špecifikáciu zariadenia PTR-TOF-MS 1000.

Tabuľka 11: Špecifikácia zariadenia PTR-TOF-MS 1000

Druh ionizácie	Ióny H_3O^+
Prúd iónového zdroja	5 A
Analyzátor	Preletový analyzátor (Time of flight, TOF)
Detekčný limit	10 pptv
Detekčný rozsah	10 pptv–20 ppmv
Detekčný rozsah hmotností	1–10 000 amu
Rozlíšenie FWHM	> 1500 m/ Δ m; pre m/z > 60
Citlivosť	> 40 cps/ppbv
Doba odozvy	100 ms

Experimentálne analýzy pomocou spektrometra PTR-TOF-MS 1000 prebiehali pri elektródovom usporiadaní kľzavého oblúkového výboja, pričom boli premerané koncentračné a prúdové závislosti pri reakčných plynných zmesiach N_2-CH_4 a $N_2-CH_4-CO_2$.

Reakčná plynná zmes N_2-CH_4 bola sledovaná za účelom zistenia koncentračnej závislosti na koncentrácii CH_4 v dusíku, ale aj na vplyv aplikovaného elektrického prúdu, pričom analýzy boli merané pri hodnote elektrického prúdu 15–40 mA. V prípade experimentov s použitím reakčnej plynnej zmesi $N_2-CH_4-CO_2$ bola sledovaná koncentračná závislosť pri konštantnom

aplikovanom elektrickom prúde o hodnote 30 mA. Presné pomerové zloženie použitých plynných zmesí udáva tabuľka 12 a tabuľka 13.

Tabuľka 12: Zloženie plynných zmesí N_2-CH_4 s využitím PTR-TOF-MS 1000, GAD, 15–40 mA

Plynná zmes	N_2 (%)	CH_4 (%)
1	99	1
2	98	2
3	97	3
4	96	4
5	95	5

Tabuľka 13: Zloženie plynných zmesí $N_2-CH_4-CO_2$ s využitím PTR-TOF-MS 1000, GAD, 30 mA

Plynná zmes	N_2 (%)	CH_4 (%)	CO_2 (%)
1	96	1	3
2	95	2	3
3	94	3	3
4	93	4	3
5	92	5	3

Celková doba experimentálnej analýzy pri jednotlivom meraní zo série experimentov pre zvolené reakčné podmienky pomocou PTR-MS-TOF 1000 bola stanovená na 30 min.

3.4 Teoretický model

Za účelom bližšieho porozumenia priebehu chemických reakcií, ktoré sa odohrávajú v reaktore, bol vyvinutý kinetický model pre plynné zmesi N_2-CH_4 a $N_2-CH_4-O_2$ v spolupráci s kolegami z PrF Masarykovej univerzity pod vedením prof. RNDr. Davida Trunca, CSc. Kinetický model v sebe zahŕňa neutrálne častice, radikály, excitované častice a ich vzájomné interakcie. Z hľadiska zachovania jednoduchosti modelu sa pred začatím výpočtu predpokladá s už disociovaným stavom molekúl N_2 , CH_4 a O_2 pomocou pôsobenia elektrónov, prípadne iných procesov.

Molekula N_2 má vo výboji stupeň disociácie v ráde niekoľkých percent (2 %) spolu s molekulou O_2 (10 %), nakoľko sa molekula CH_4 vyznačuje až 100% stupňom disociácie za vzniku prevažne CH_3 (89 %), následne CH_2 (10 %) a CH (1 %). Kinetický model však neoplýva vysokou citlivosťou na výsledky hodnôt týchto počiatočných podmienok. V reakčnej plynnej zmesi N_2-CH_4 je ionizačná rýchlosť veľmi nízka, pohybujúca sa v rádoch 10^{-6} – 10^{-8} , a tým pádom nedochádza k braniu ohľadu na elektrónové a iónové zrážky, ktoré nie sú v modeli zahrnuté.

Vzhľadom k tomu, že použitý kľzavý oblúkový výboj nie je homogénny, čo spôsobuje odlišné rýchlostné koeficienty ionizácie elektrónovým nárazom a taktiež aj rozdielne disociácie v rôznych oblastiach výboja, nie je možné vytvorenie podrobnejšieho kinetického modelu. Plynné produkty vo výboji môžu podliehať ionizácii, avšak môžu podstupovať aj ďalším disociáciami, podľa chemických reakcií o doteraz neznámych rýchlostných koeficientoch.

Z toho dôvodu má vytvorený kinetický model akurát kvalitatívne využitie, pričom slúži na predpoveď vzniku konkrétnych plynných produktov z použitých plynných zmesí a udáva len približný údaj o ich koncentracii v pomere s ostatnými produktmi.

Konkrétne zloženie plynných zmesí N_2-CH_4 a $N_2-CH_4-O_2$ vo výboji, pre ktoré bol vytvorený kinetický model, znázorňuje tabuľka 14.

Tabuľka 14: Zloženie plynných zmesí N_2-CH_4 a $N_2-CH_4-O_2$ pre vytvorenie kinetického modelu

Plynná zmes	N_2 (%)	CH_4 (%)	O_2 (%)
1	95	5	–
2	92	5	3

3.5 Odhad experimentálnych neistôt

Odhad experimentálnych neistôt pri získaných hodnotách z vykonaných meraní pri použití skonštruovaného nerezového reaktora v spojení s jednotlivými analytickými technikami je náročný z hľadiska potrebného zahrnutia faktorov, ktoré súvisia so stabilitou samotného výboja, akými sú aj nastavenie aplikovaného prúdu výboja a prietoky použitých plynov. Dôležitý význam má aj celková tesnosť systému a prítomnosť rušivých vplyvov počas merania, ktoré môžu zvyšovať šum pri samotných analýzach. Pomocou experimentálnych skúseností, ktoré zahŕňajú skúsenosti s použitím vybraných analytických techník, je možné neistotu experimentov iba odhadnúť. Vďaka tomu, že jednotlivé analytické zariadenia využívali priame spojenie s reaktorom pomocou ventilu a teda nebola nutná úprava plynných produktov pred samotnou analýzou, je možné odhadnúť experimentálne neistoty pre techniky GC-MS a GC-FID zhruba na 20 %. Rovnaké percento neistôt experimentu bolo odhadnuté aj v prípade pre analýzu plynných produktov analyzátorom spalín Testo 350 M/XL a pre analýzu pomocou PTR-TOF-MS.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Analytická technika GC-MS a GC-FID

V rámci vykonaných sérií experimentov s využitím analytických techník GC-MS a GC-FID bola identifikácia všetkých detegovaných látok v chromatografoch vykonaná pomocou softvéru MassHunter GC/MS Acquisition B.07.01.1805 od spoločnosti Agilent Technologies, ktorý oplyval databázou hmotnostných spektier NIST MS. Okrem kvalitatívnych výsledkov experimentov boli identifikované látky z chromatografov podrobené integráciám plôch pod príslušnými píkmi za účelom získania pomerových vzťahov koncentrácií jednotlivých látok generovaných výbojom. Táto pomerová koncentrácia poskytuje informáciu o ich intenzite vo výboji, pričom tak umožňuje stanovenie najviac dominantných látok pre daný experiment.

4.1.1 Séria experimentov v plynnej zmesi N₂-CH₄

V plynnej zmesi N₂-CH₄ bola realizovaná simulácia atmosféry pri koncentrácii metánu v zmesi od 1–5 % pre aplikované elektrické prúdy v rozmedzí 10–40 mA pre obe elektródové usporiadania. Na základe toho bol získaný veľký počet analýz, ktorých výsledky budú prezentované v rámci tejto kapitoly.

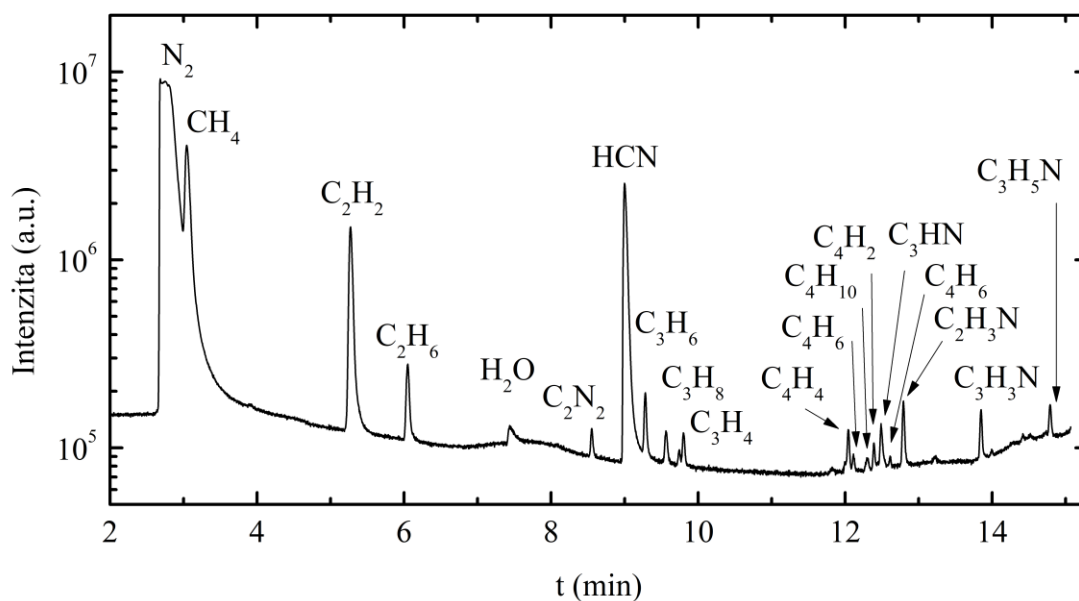
Pre elektródové usporiadanie GAD mali chromatogramy pre koncentrácie metánu od 1–5 % veľmi podobný priebeh, ktorý sa líšil intenzitou generovaných produktov. S narastajúcou koncentraciou metánu došlo k nárastu intenzity pre jednotlivé produkty, pričom v prípade zvýšenia koncentrácie metánu na 5 % za použitia aplikovaného napätia 30–40 mA, bolo zaznamenané najväčšie spektrum detegovaných látok a nových produktov. Nárast celkového počtu detegovaných produktov môže mať za následok zvýšená koncentrácia metánu, ktorá bola nevyhnutá pre ich vznik. Iným vysvetlením môže byť fakt, že pri nižších koncentráciách metánu nemuseli produkty vykazovať dostatočnú intenzitu, kvôli čomu ich nebolo možné odlíšiť od pozadia a previesť samotnú identifikáciu.

Prvé dva vzniknuté píky v chromatogramoch patria dusíku a metánu zo zdroja plynnej zmesi N₂-CH₄. Dusík a metán nie sú brané ako produkty chemických reakcií, avšak sú uvedené medzi detegovanými látkami. Medzi hlavné produkty chemických reakcií v reakčnej plynnej zmesi N₂-CH₄ patrí s najväčšou intenzitou v chromatogramoch, kyanovodík (HCN). Druhú najväčšiu detegovanú intenzitu v chromatogramoch vykazoval acetylén (C₂H₂), pričom acetonitril (C₂H₃N) bol tretím najvýznamnejším produktom. Medzi ďalšie významné produkty s výraznejšími intenzitami patrí etán (C₂H₆), dikyan (C₂N₂), propén (C₃H₆), ale aj but-3-ín (C₄H₄), kyanoacetylén (C₃HN), akrylonitril (C₃H₃N) a propanitril (C₃H₅N).

V chromatogramoch bola taktiež detegovaná voda (H₂O), ktorá by nemala byť produktom reakčnej plynnej zmesi N₂-CH₄, avšak jej detekcia mohla byť spôsobená pravdepodobne nedostatočnou tesnosťou prepojení medzi samotným reaktorom a analytickým zariadením, kedy sa mohla dostať do systému v podobe zreagovanej formy niektorého z oxidov.

Okrem vody je možné zaradiť vzniknuté produkty do dvoch kategórií a to medzi uhl'ovodíky alebo dusíkaté zlúčeniny. Celkovo bolo okrem vody detegovaných 16 produktov, z čoho 10 produktov patrí medzi uhl'ovodíky a 6 produktov sa radí k dusíkatým látkam. Všetky detegované látky a generované produkty chemických reakcií v plynnej zmesi N₂-CH₄

zobrazuje tabuľka 15. Získaný chromatogram s identifikovanými látkami pre koncentráciu metánu 5 % pri aplikovanom elektrickom prúde 30 mA znázorňuje obrázok 16.



Obrázok 16: Chromatogram pre koncentráciu 5 % metánu v plynnej zmesi N_2-CH_4 , 30 mA

Tabuľka 15: Zoznam detegovaných látok a produktov v zmesi N_2-CH_4 pomocou GC-MS a GC-FID

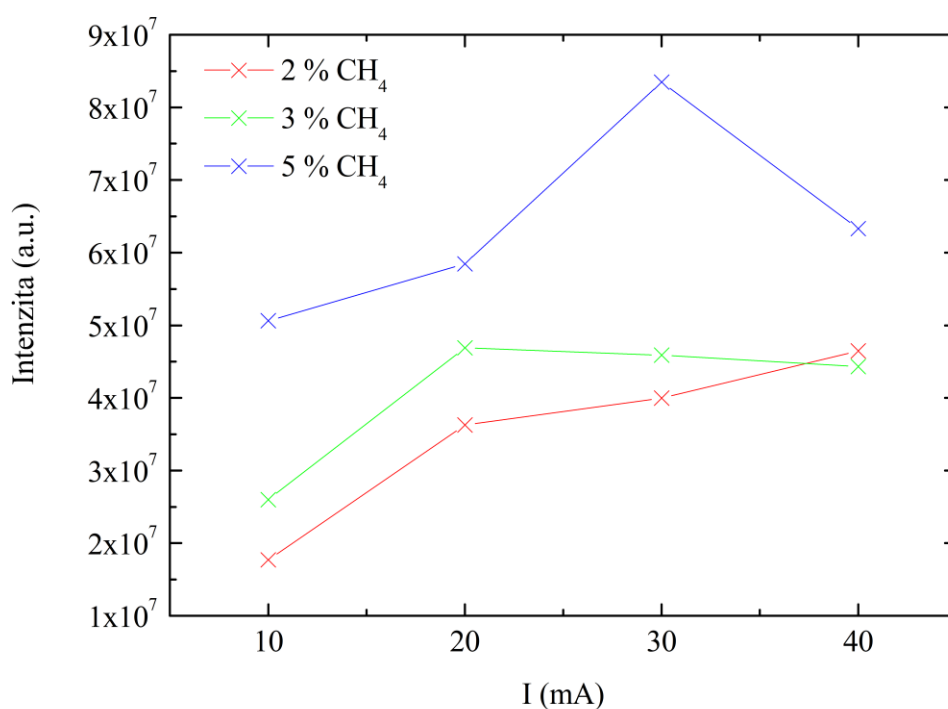
Pozícia látky v chromatograme	Detegovaná látka	Sumárny vzorec	Retenčný čas (min)	Zaradenie látky
1	Dusík	N_2	2,73	Reakčná zmes
2	Metán	CH_4	3,05	Reakčná zmes
3	Acetylén	C_2H_2	5,30	Uhl'ovodíky
4	Etán	C_2H_6	6,05	Uhl'ovodíky
5	Voda	H_2O	7,44	–
6	Dikyan	C_2N_2	8,56	Dusíkaté látky
7	Kyanovodík	HCN	9,00	Dusíkaté látky
8	Propén	C_3H_6	9,30	Uhl'ovodíky
9	Propán	C_3H_8	9,58	Uhl'ovodíky
10	Propín	C_3H_4	9,82	Uhl'ovodíky
11	But-3-ín	C_4H_4	12,05	Uhl'ovodíky
12	1,2-butadién	C_4H_6	12,12	Uhl'ovodíky
13	Bután	C_4H_{10}	12,30	Uhl'ovodíky
14	1,3-butadiín	C_4H_2	12,40	Uhl'ovodíky
15	Kyanoacetylén	C_3HN	12,50	Dusíkaté látky
16	2-butín	C_4H_6	12,60	Uhl'ovodíky
17	Acetonitril	C_2H_3N	12,80	Dusíkaté látky
18	Akrylonitril	C_3H_3N	13,86	Dusíkaté látky
19	Propionitril	C_3H_5N	14,80	Dusíkaté látky

Identifikované uhl'ovodíky by bolo možné následne separovať podľa počtu uhlíkových atómov v zlúčenine na dvojuhlíkaté (C_2), trojuhlíkaté (C_3) a štvoruhlíkaté (C_4) uhl'ovodíky. Z detegovaných uhl'ovodíkov majú najväčšie zastúpenie v podobe štyroch C_4 uhl'ovodíkov,

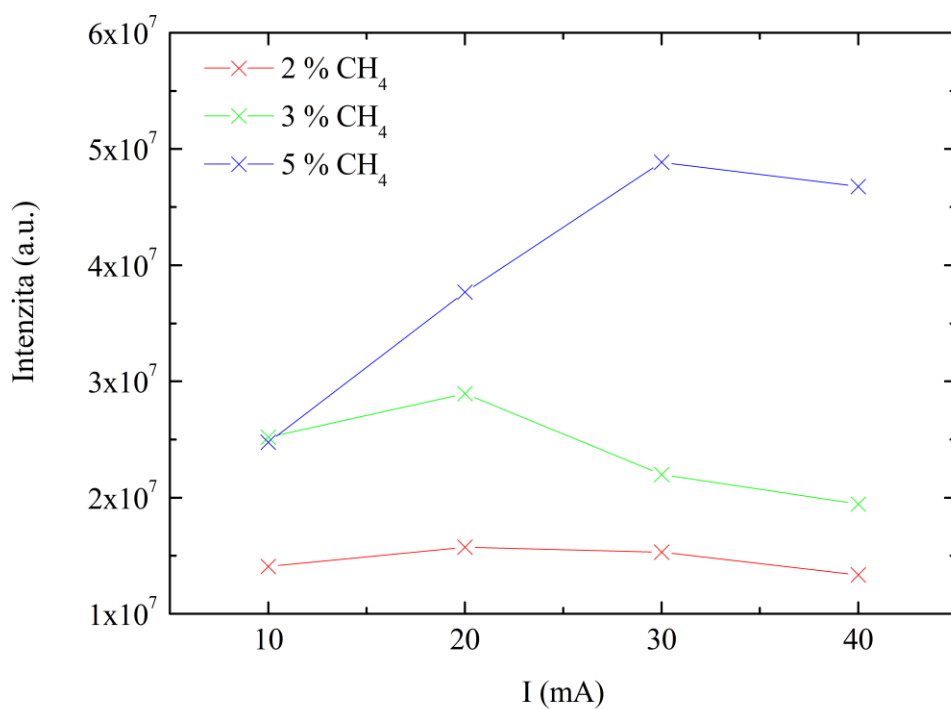
pričom sa jedná o but-3-ín, 1,2-butadién, bután, 1,3-butadiín a 2-butín. Druhé najviac zastúpené uhľovodíky sú C_3 uhľovodíky, medzi ktoré patrí propén, propán, propín, a posledné sú C_2 uhľovodíky acetylén a etán.

K detekcii zložitejších dusíkatých látok došlo po 12. minúte analýzy. Látky boli následne identifikované ako kyanoacetylén, acetonitril, akrylonitril a propionitril.

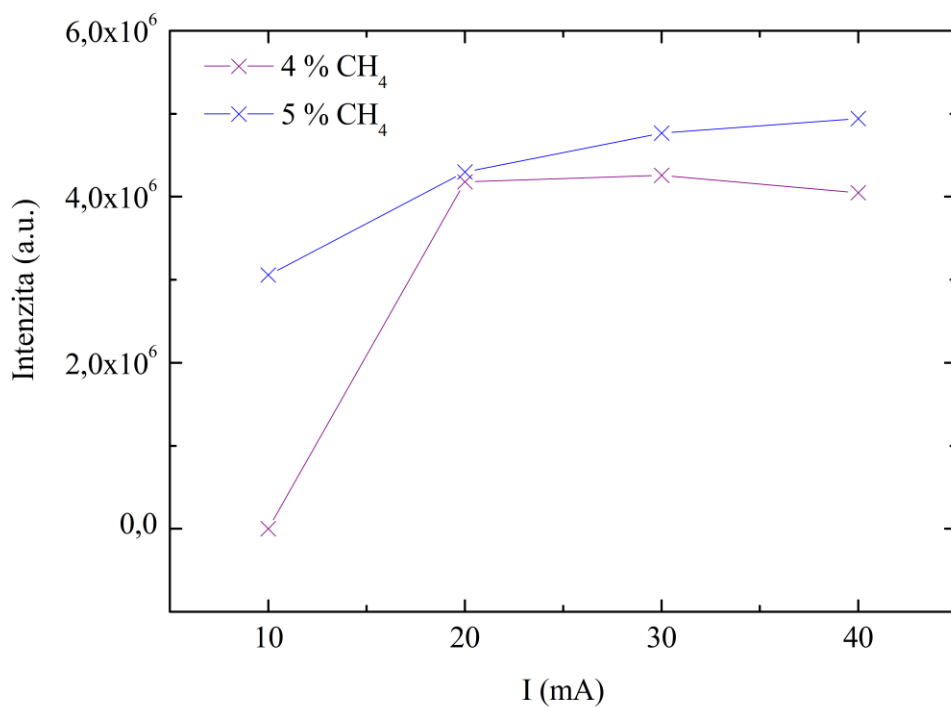
Okrem základnej detekcie a identifikácie produktov boli sledované aj závislosti, ktoré sa zaoberali vplyvom zmeny aplikovaného elektrického prúdu na výslednú intenzitu produktov. Rovnako sa s ohľadom na výslednú intenzitu generovaných produktov študoval aj vplyv samotnej koncentrácie CH_4 v plynnej zmesi N_2-CH_4 . Za týmto účelom bola integráciou vyhodnotená plocha pod píkom jednotlivých zlúčenín pre rôzne podmienky experimentov. Vzhľadom k tomu, že dostatočnú intenzitu pre vykonanie celého rozsahu závislostí vykazovalo iba zopár produktov z chromatogramu, tak boli ako modelové príklady vybrané majoritné produkty, kyanovodík a acetylén, pričom zároveň ide o zástupcov pre skupinu dusíkatých látok (HCN) a uhľovodíkov (C_2H_2). Závislosti intenzity produktov na elektrickom prúde boli vytvorené pri vybraných modelových koncentráciách 2 %, 3 % a 5 % metánu v reakčnej plynnej zmesi N_2-CH_4 . Túto závislosť pre kyanovodík znázorňuje obrázok 17 a pre acetylén obrázok 18. Taktiež bola vytvorená rovnaká závislosť aj pre etán pri koncentráciách 4–5 % metánu v dusíku, ktorú zobrazuje obrázok 19. Pri nižších koncentráciách metánu v plynnej zmesi etán nevykazoval dostatočnú intenzitu, ktorá by mohla byť podrobená integrácii. Neschopnosťou integrácie na základe malej intenzity pre všetky koncentrácie metánu sa vyznačoval propén, ale aj zvyšné detegované produkty.



Obrázok 17: Závislosť intenzity HCN na aplikovanom elektrickom prúde (10–40 mA) pri koncentrácií 2 %, 3 %, 5 % CH_4 v plynnej zmesi N_2-CH_4



Obrázok 18: Závislosť intenzity C₂H₂ na aplikovanom elektrickom prúde (10–40 mA) pri koncentracii 2 %, 3 %, 5 % CH₄ v plynnej zmesi N₂-CH₄



Obrázok 19: Závislosť intenzity C₂H₆ na aplikovanom elektrickom prúde (10–40 mA) pri koncentracii 2 %, 3 %, 5 % CH₄ v plynnej zmesi N₂-CH₄

Vytvorené závislosti intenzít s narastajúcim aplikovaným prúdom pre kyanovodík, acetylén a etán, nevykazujú výraznú tendenciu nárastu intenzity pri zvyšujúcom sa elektrickom prúde, zatiaľ čo pri zmene koncentrácie obsahu metánu v zmesi je zaznamenaný významnejší vplyv na intenzitu generovaných látok. Tento výsledok môže byť spôsobený aj faktom, že počas priebehu experimentov v plynnej zmesi N_2-CH_4 dochádzalo k výraznému usadzovaniu sadzí z uhl'ovodíkov na samotných elektródach. Zvýšené množstvo uhl'ovodíkových usadenín bolo pozorovaných pri medených elektródach, pričom pri použití nerezových elektród dochádzalo k vzniku vrstvy sadzí v menšom množstve a pomalšie. Sadze sa usadzovali primárne v oblasti vzniku samotných výbojov, pričom pri dlhšom priebehu experimentov došlo až k prepojeniu sadzí medzi elektródami, čoho následkom bol zánik výboja a elektródy museli byť očistené. Obrázok 20 znázorňuje vzniknuté uhl'ovodíkové sadze na elektródovom usporiadaní pre GAD s nerezovými elektródami, ale aj pri medených elektródach použitých v elektródovom usporiadaní pre tlecí výboj.



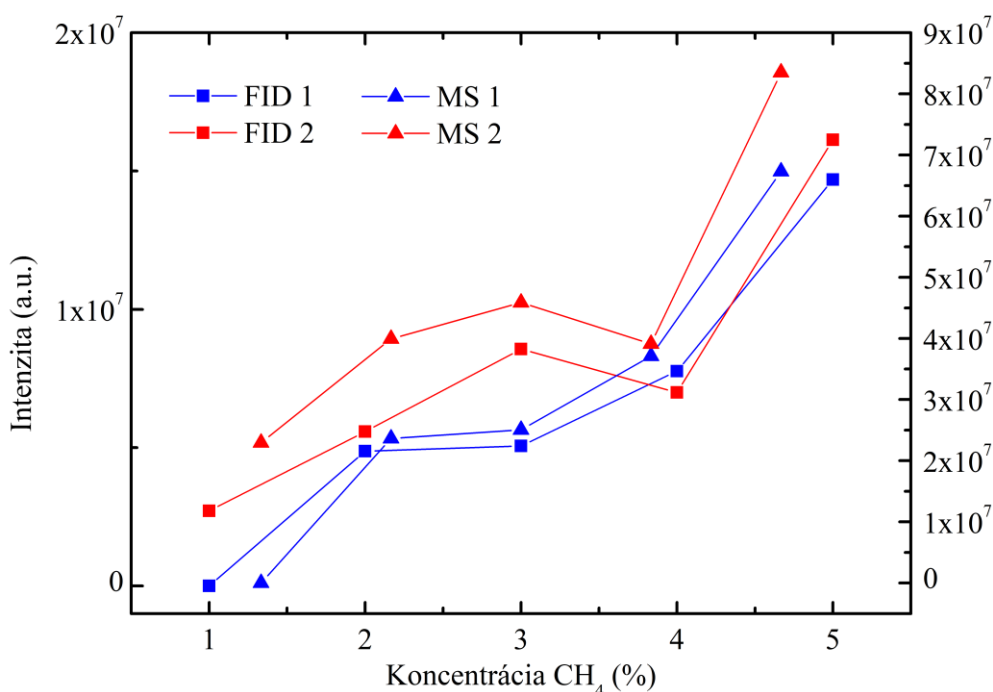
Obrázok 20: Vznikajúca uhl'ovodíková sadza v experimentoch s plynou zmesou N_2-CH_4 : nerezové elektródy pre GAD (vľavo), medené elektródy pre tlecí výboj (vpravo)

Ako už bolo spomínané, ukázalo sa, že na intenzitu generovaných produktov má významný vplyv koncentrácia použitého metánu v plynnej zmesi N_2-CH_4 . S rastúcou koncentráciou metánu v dusíku dochádza k nárastu intenzity pri všetkých detegovaných produktoch a oboch typoch elektródových usporiadaní. Zvýšený nárast intenzít generovaných produktov má na svedomí väčšie množstvo metánu v reakčnej plynnej zmesi, ktorý podlieha disociácii, pričom tak následne dochádza k vzniku väčšieho množstva jednotlivých detegovaných látok s obsahom uhlíkového atómu formujúcich sa práve zo zvýšeného procesu disociácie metánu v plynnej zmesi N_2-CH_4 . Závislosť intenzít majoritných produktov, kyanovodíka a acetylénu, na použitej koncentrácii metánu zobrazuje pre HCN obrázok 21 a pre C_2H_2 obrázok 22. Vo vytvorených koncentračných závislostiach je zároveň možné vidieť aj porovnanie intenzít pri použití kĺzavého oblúkového výboja a tlecieho výboja. Taktiež je zo závislosti možné vyčítať aj porovnanie detekcií pomocou techník GC-MS a GC-FID.

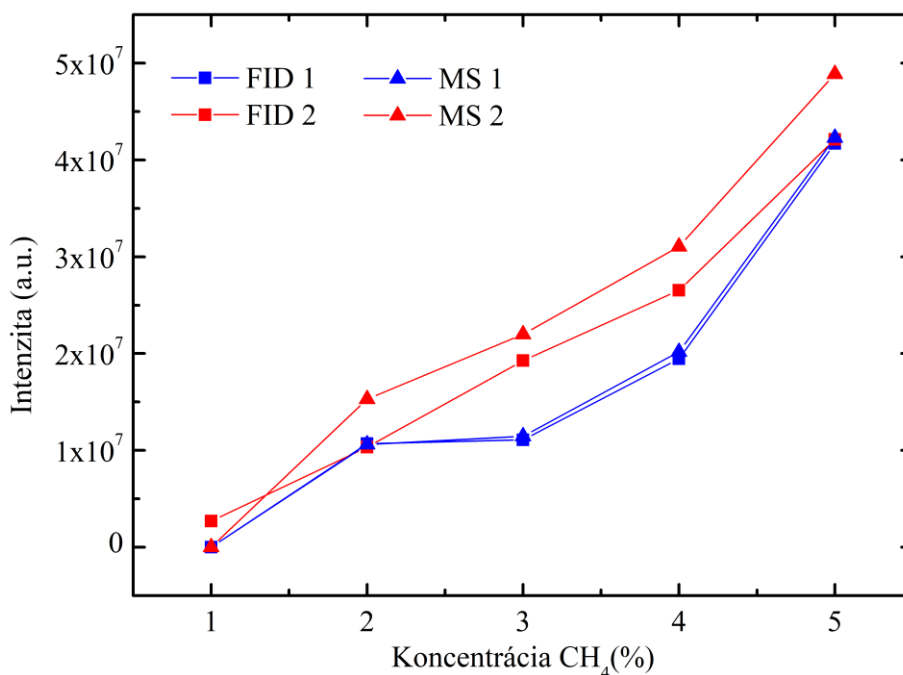
Porovnanie analytických techník GC-MS a GC-FID s ohľadom na ich detekciu generovaných produktov reakčnej plynnej zmesi N_2-CH_4 bolo vykonané simultánnym využitím oboch analytických metód pri experimentoch. Pri detekcii uhl'ovodíkov ponúkal GC-FID takmer totožnú mieru detekcie ako GC-MS, avšak pri dusíkatých látkach vykazoval menšiu mieru intenzít detegovaných produktov. V prípade HCN, tak v oboch elektródových usporiadaniach, došlo pri detekcii pomocou techniky GC-FID k poklesu intenzít generovaného produktu na hodnotu intenzít do 2×10^7 a.u., zatiaľ čo detekcia s využitím techniky GC-MS poskytuje

hodnotu intenzít HCN rádovo do 9×10^7 a.u. GC-FID je vhodnejšou metódou na stanovenie látok uhlíkovodíkového typu, pričom GC-MS sa hodí viac na detekciu produktov o širšom spektre zloženia látok, kde sa GC-MS javí ako univerzálnejšia technika detekcie. Vďaka tomu tak GC-MS podáva komplexnejšiu informáciu pomerového zastúpenia produktov vytvorených v plynnej zmesi N_2-CH_4 .

Porovnanie elektródových usporiadaní pre GAD a tlecí výboj bolo uskutočnené experimentami pri totožných podmienkach plynnej zmesi N_2-CH_4 , pričom sa porovnávali intenzity kyanovodíku a acetylénu pre koncentrácie metánu v rozmedzí 1–5 % a aplikovanom elektrickom prúde o hodnote 30 mA. Zo závislostí, kde MS/ FID 1 označuje elektródové usporiadanie pre tlecí výboj a MS/ FID 2 predstavuje elektródové usporiadanie GAD, je v oboch prípadoch možné vidieť iba mierny pokles intenzít pri elektródovom usporiadaní pre tlecí výboj MS/ FID 1. Tento trend bol zaznamenaný naprieč všetkými chromatogramami, ktoré porovnávali elektródové usporiadania pri totožných podmienkach. Pomocou tlecieho výboja v plynnej zmesi N_2-CH_4 dochádzalo k detegovaniu rovnakého počtu stanovených produktov, pričom ich intenzita bola oproti elektródovému usporiadaniu GAD nižšia len o zlomok. Z toho dôvodu teda nedošlo k preukázaniu významnejšej závislosti medzi použitým elektródovým usporiadaním a intenzitou vzniknutých produktov, nakoľko povrchové reakcie nepreukázali výraznejší vplyv pri vzniku produktov.



Obrázok 21: Závislosť intenzity HCN na koncentrácii CH_4 1–5 % v N_2 pri 30 mA, porovnanie GAD a tlecieho výboja, a súčasne detekcie pomocou GC-MS a GC-FID



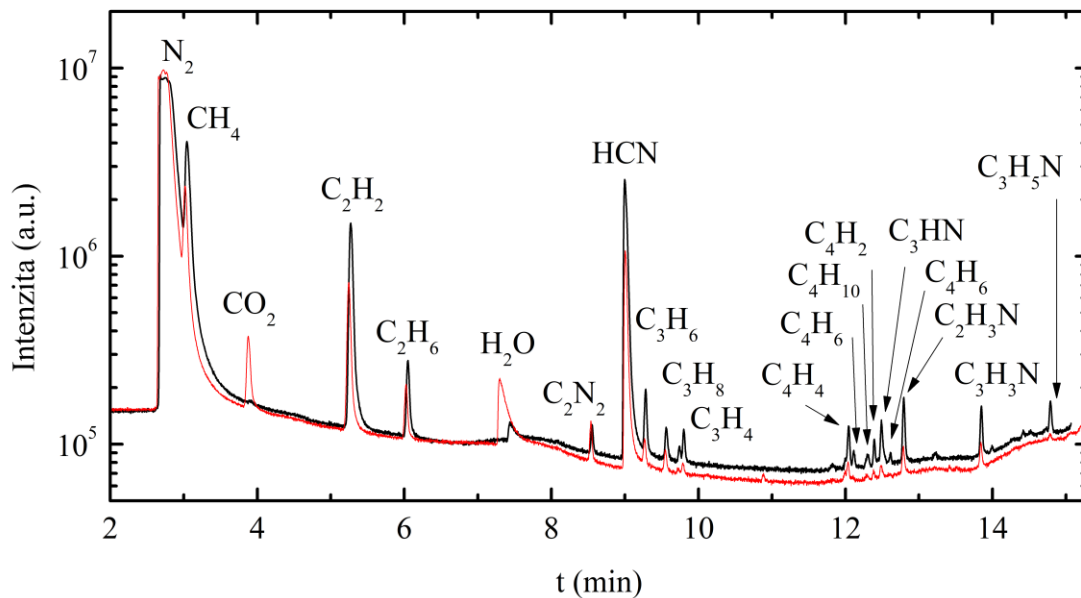
Obrázok 22: Závislosť intenzity C_2H_2 na koncentrácii CH_4 1–5 % v N_2 pri 30 mA, porovnanie GAD a tlecieho výboja, a súčasne detekcie pomocou GC-MS a GC-FID

4.1.2 Séria experimentov s N_2 - CH_4 - O_2

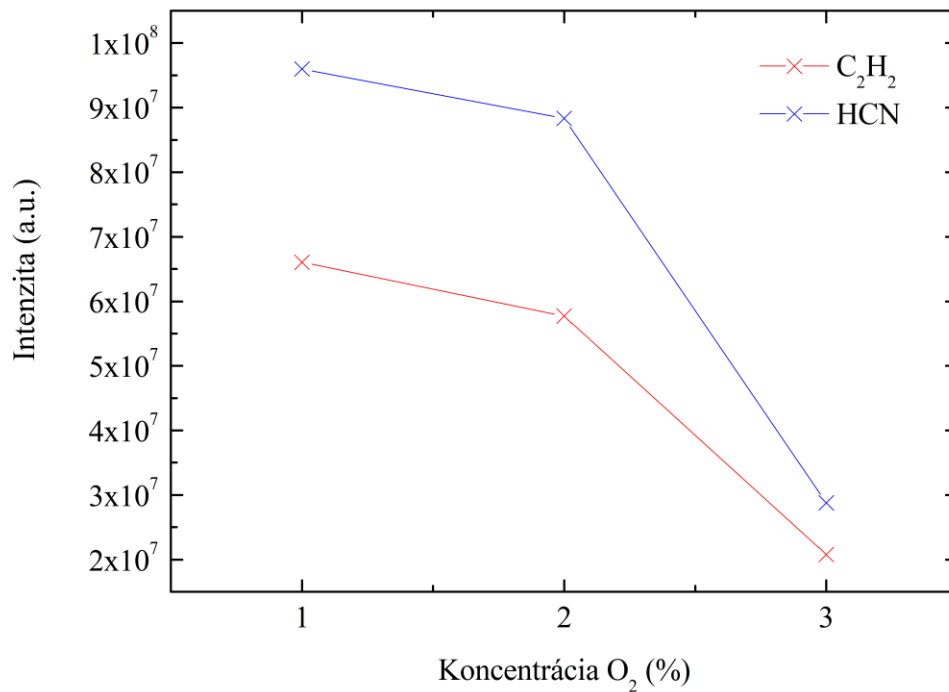
Séria experimentov s reakčnou plynnou zmesou N_2 - CH_4 - O_2 bola vykonaná za účelom porovnania generácie produktov po adícii kyslíka o koncentrácii 1–3 % do zmesi N_2 - CH_4 . Experiment bol vykonaný s elektródovým usporiadaním pre tlecí výboj a s aplikovaným elektrickým prúdom o hodnote 30 mA. Následne bol získaný chromatogram z analýzy porovnaný s chromatogramom odpovedajúcim plynnnej zmesi N_2 - CH_4 o koncentrácii 5 % metánu v dusíku pri 30 mA. Porovnanie chromatogramov vyobrazuje obrázok 23.

Ako je možné vidieť z porovnania chromatogramov pre plynnú zmes s obsahom kyslíka oproti pôvodnej reakčnej plynnnej zmesi N_2 - CH_4 , došlo k celkovému poklesu intenzít generovaných produktov, mimo generovaných látok s kyslíkovou väzbou. Intenzita produktov s obsahom atómov kyslíka naopak prudko narástla, kde v prípade detegovanej vody došlo k takmer trojnásobnému nárastu intenzity. Jediný nový produkt za použitia zmesi N_2 - CH_4 - O_2 oproti reakčnej zmesi bez kyslíka nastal v podobe oxidu uhličitého (CO_2) s retenčným časom krátko pred 4. minútou analýzy. CO_2 a H_2O sa tak so svojimi dosiahnutými intenzitami stali ďalšími významnými produktami chemických reakcií v plynnnej zmesi N_2 - CH_4 - O_2 .

Z hľadiska sledovania závislosti stávajúcich majoritných produktov zo zmesi N_2 - CH_4 , kyanovodíku a acetylénu, na koncentrácii O_2 v plynnnej zmesi od 1–3% bol zaznamenaný pokles formácie oboch produktov s narastajúcou koncentráciou O_2 . Je možné, že disociované uhľikové zložky z metánu v zmesi boli využité na formáciu CO_2 a nedošlo tak ku kompletnému využitiu metánu pre uhľovodíkové a dusíkaté látky. Závislosť formácie HCN a C_2H_2 na koncentrácii O_2 v reakčnej plynnnej zmesi N_2 - CH_4 - O_2 znázorňuje obrázok 24.



Obrázok 23: Chromatogram pre koncentráciu 5 % CH_4 v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$, 30 mA (čierna linka), vs. Chromatogram pre koncentráciu 3 % O_2 v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$, 30 mA (červená linka)



Obrázok 24: Závislosť formácie HCN a C_2H_2 na koncentrácii 1–3 % O_2 v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$, elektródové usporiadanie pre tleci výboj, 30 mA

4.2 Analýza pomocou analyzátora spalín Testo 350 M/XL

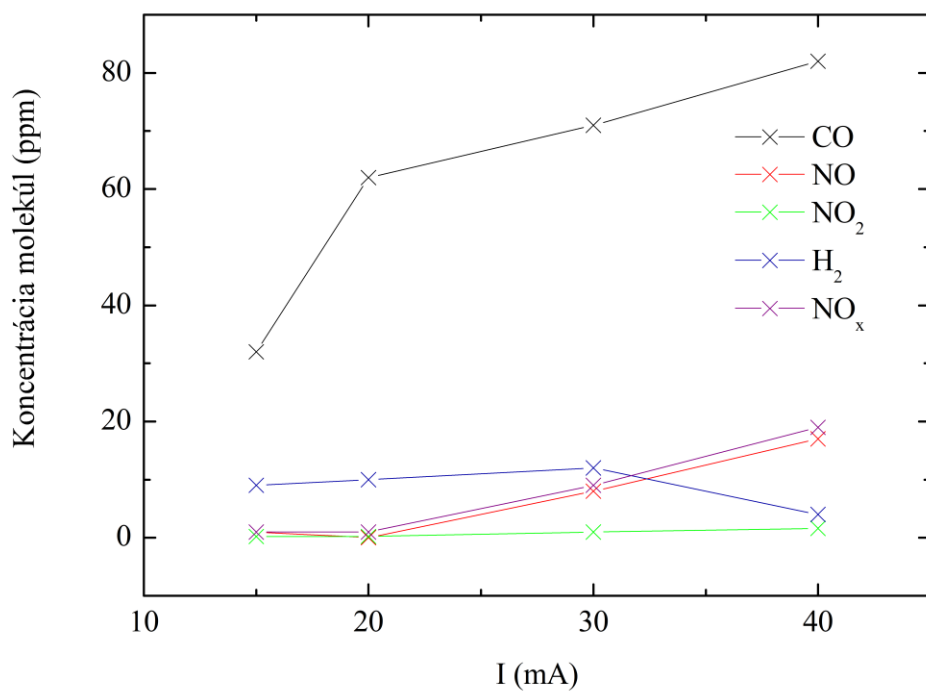
Koncentračné závislosti produktov boli experimentálne stanovené pomocou analyzátora spalín Testo 350 M/XL, pričom boli sledované koncentrácie vznikajúcich molekúl CO, NO, NO₂, H₂ a NO_x, pre rôzne plynné zmesi a hodnoty aplikovaného elektrického prúdu. Pri všetkých experimentoch s využitím analyzátora Testo 350 M/XL bolo použité elektródové usporiadanie pre GAD. Pred samotnými experimentami bola vykonaná analýza bez použitia výboja, pričom boli zaznamenané nulové hodnoty koncentrácií na všetkých senzoroch analyzátora, z čoho vyplýva, že prítomnosť výboja má vplyv na generáciu produktov.

4.2.1 Séria experimentov v plynnej zmesi N₂-CO₂

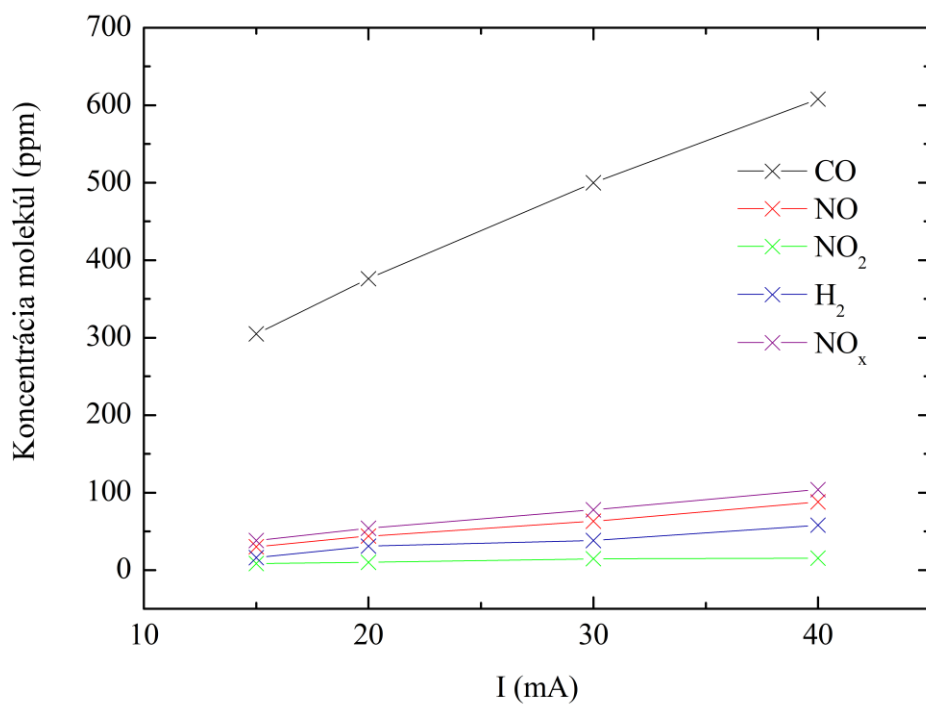
Hlavná koncentračná analýza pomocou analyzátora spalín Testo 350 M/XL premeriavala koncentrácie vznikajúcich molekúl v plynnej zmesi N₂-CO₂ v rozmedzí aplikovaného elektrického prúdu od 15–40 mA, pričom bol sledovaný vplyv nielen aplikovaného elektrického prúdu, ale aj koncentrácie CO₂ v reakčnej plynnej zmesi v rozsahu 1–10 %, na výslednú koncentráciu analyzovaných molekúl. Koncentračné rozpätie 1–10 % obsahu CO₂ v plynnej zmesi N₂-CO₂ bolo premerané okrem koncentrácií 3 % a 5 % CO₂ v dusíku. Vzhľadom k tomu, že priebeh a výsledky analýz pre všetky koncentrácie CO₂ mali totožný trend, pričom sa menili akurát hodnoty koncentrácií jednotlivých molekúl so zvyšovaním koncentrácie CO₂, tak sú v diplomovej práci uvedené akurát prehľadové grafy výsledných analýz pre koncentráciu 1 % a 10 % CO₂ v plynnej zmesi N₂-CO₂. Závislosť koncentrácie molekúl na aplikovanom elektrickom prúde pri koncentrácii 1 % CO₂ zobrazuje obrázok 25 a pri koncentrácii 10 % CO₂ v reakčnej plynnej zmesi závislosť znázorňuje obrázok 26. Z vytvorených závislostí je možné vidieť, že nárast koncentrácie sledovaných molekúl vplyvom zvýšenia hodnoty aplikovaného elektrického prúdu je veľmi pozvoľný a viac ako nárast aplikovaného elektrického prúdu má vplyv na výslednú koncentráciu molekúl zvýšenie obsahu CO₂ v plynnej zmesi N₂-CO₂. Z toho dôvodu boli následne sledované koncentrácie samotných molekúl v závislosti na použitej koncentrácii CO₂ v dusíku pri 30 mA.

Zo sledovaných molekúl CO, NO, NO₂, H₂ a NO_x, vykazoval oxid uhoľnatý (CO) najvyššiu koncentráciu z produktov plynnej zmesi N₂-CO₂. Pomocou kĺzavého oblúkového výboja tak pravdepodobne dochádzalo k disociácii CO₂ prevažne na CO, pričom tak oxid uhoľnatý predstavuje majoritný produkt chemických reakcií v zmesi N₂-CO₂, ktorý bolo možné detegovať pomocou senzorov na analyzátore Testo 350 M/XL. Závislosť koncentrácie generovaného CO na koncentrácii CO₂ v dusíku ukazuje obrázok 27.

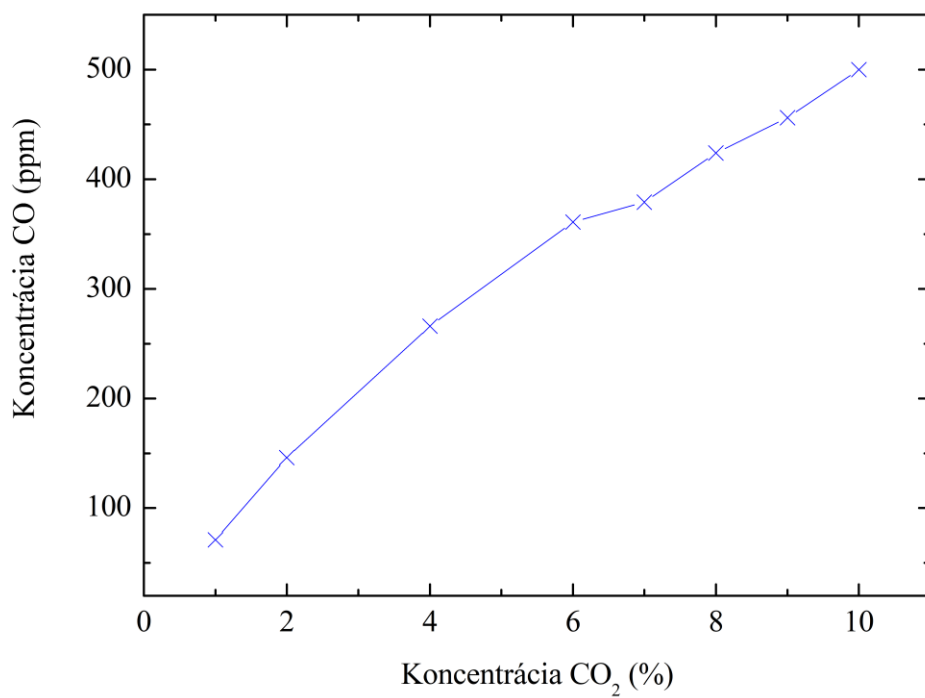
Druhou najviac koncentrovanou molekulou v priebehu chemických reakcií v reakčnej plynnej zmesi bola molekula NO_x, ktorá predstavuje súhrn celkových oxidov dusíka obsiahnutých vo výslednej zmesi. Najčastejšie sa tak jedná o oxid dusnatý (NO) alebo oxid dusičitý (NO₂). Do skupiny NO_x patria aj oxid dusitý (N₂O₃), tetraoxid dusíku (N₂O₄) a oxid dusičitý (N₂O₅), avšak z hľadiska výsledkov experimentov je možné predpokladať, že v prípade vykonaných analýz sa jednalo primárne o zmes NO a NO₂, nakoľko súčet hodnôt koncentrácií samostatných senzorov týchto molekúl takmer tvorí detegovanú hodnotu koncentrácie NO_x. V tejto skupine oxidov dusíka prevažuje NO, pravdepodobne z dôvodu jeho primárneho vzniku transformáciou molekulárneho dusíka radikálovými reakciami. Koncentračná závislosť oxidov dusíka je zobrazená na obrázok 28.



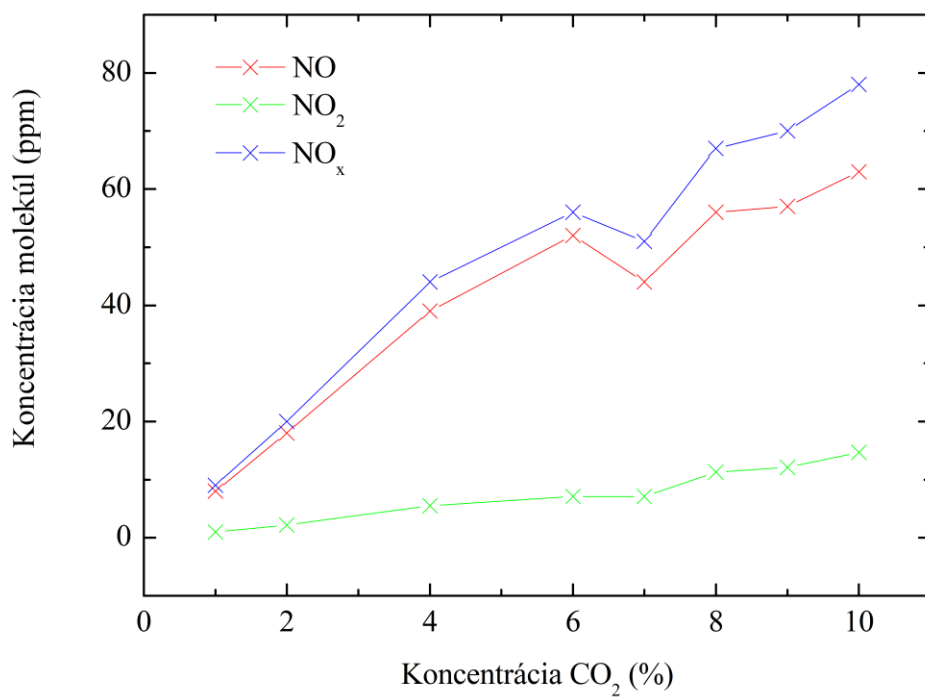
Obrázok 25: Závislosť koncentrácie molekúl na aplikovanom elektrickom prúde v rozsahu 15–40 mA pre koncentráciu 1 % CO₂ v plynnej zmesi N₂-CO₂



Obrázok 26: Závislosť koncentrácie molekúl na aplikovanom elektrickom prúde v rozsahu 15–40 mA pre koncentráciu 10 % CO₂ v plynnej zmesi N₂-CO₂

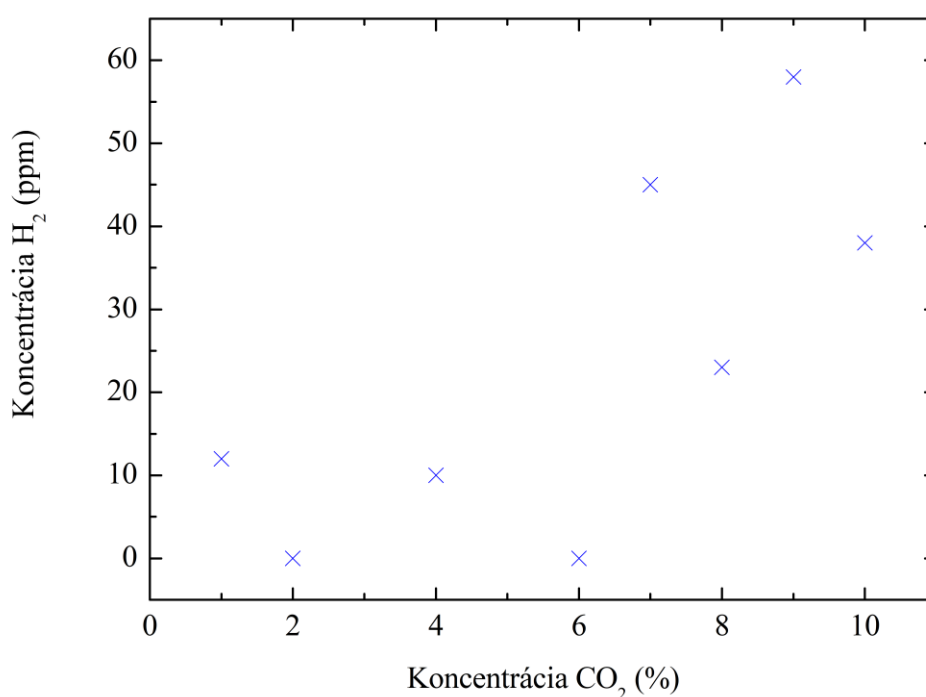


Obrázok 27: Závislosť koncentrácie generovaného CO na koncentrácii 1–10 % CO₂ v plynnej zmesi N₂-CO₂, 30 mA



Obrázok 28: Závislosť koncentrácie generovaného NO, NO₂, NO_x na koncentrácii 1–10 % CO₂ v plynnej zmesi N₂-CO₂, 30 mA

Posledný senzor analyzátora spalín Testo 350 M/XL stanovoval koncentráciu molekuly H_2 v plynnej zmesi N_2-CO_2 , ktorá by nemala byť produktom chemických reakcií v danej reakčnej plynnej zmesi. Napriek tomu počas experimentov došlo k detekcii H_2 , pre niektoré koncentrácie CO_2 až do hodnoty koncentrácie H_2 60 ppm. Takáto koncentrácia sa v porovnaní s ďalšími stanovenými produktami chemických reakcií v plynnej zmesi N_2-CO_2 považuje za významnú. Detekciu molekúl H_2 môžu mať na svedomí pravdepodobne zvyškové stopy sadz uhl'ovodíkov usadených v reaktore z predchádzajúcich experimentov v reakčnej plynnej zmesi N_2-CH_4 , ktoré sa vplyvom vyšších koncentrácií CO_2 v reakčnej zmesi N_2-CO_2 začali radikálovými reakciami uvoľňovať a tvoriť možné zlúčeniny uhl'ovodíkového typu. Závislosť koncentrácie molekúl H_2 na zvyšovaní použitej koncentrácie CO_2 v dusíku udáva obrázok 29.

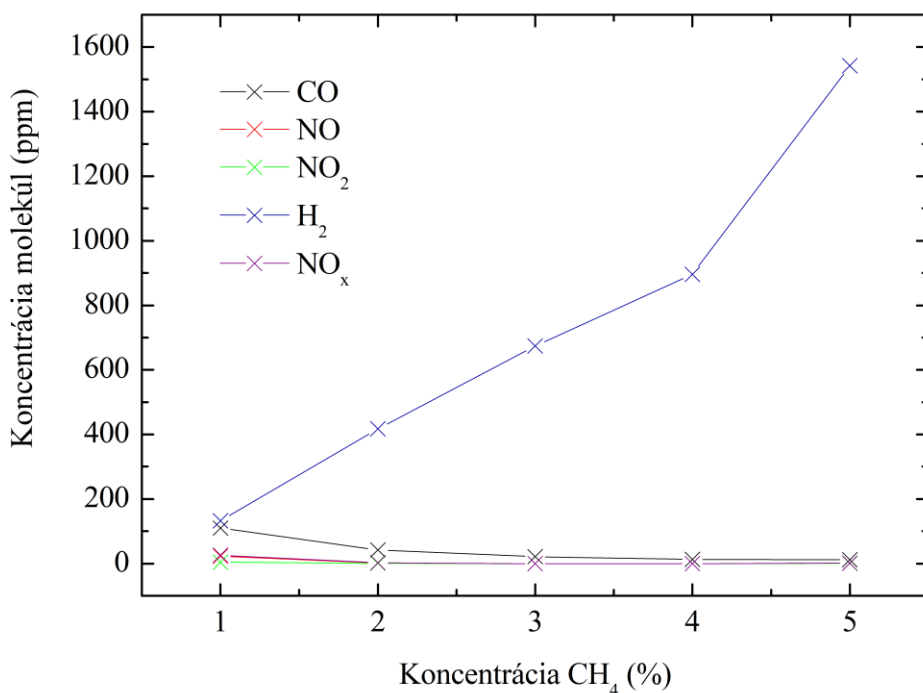


Obrázok 29: Závislosť koncentrácie generovaného H_2 na koncentrácii 1–10 % CO_2 v plynnej zmesi N_2-CO_2 , 30 mA

4.2.2 Séria experimentov v plynnej zmesi N_2-CH_4

Pre porovnanie priebehu analýz pomocou analyzátora Testo 350 M/XL bola taktiež vykonaná séria experimentov s použitím reakčnej plynnej zmesi N_2-CH_4 pri aplikovanom elektrickom prúde o hodnote 30 mA. Závislosti boli realizované na základe rôznej koncentrácie metánu v rozmedzí 1–5 % v plynnej zmesi. Koncentračná závislosť pre všetky sledované molekuly je zobrazená na obrázku 30.

Hlavným produktom chemických reakcií v reakčnej plynnej zmesi N_2-CH_4 sú, ako už bolo spomínané v kapitole 4.1.1, uhl'ovodíky alebo dusíkaté látky bez obsahu kyslíkovej väzby. Vzhľadom k senzorovému vybaveniu analyzátora by tak malo dochádzať výlučne k detekcii molekúl H_2 bez iných molekúl.



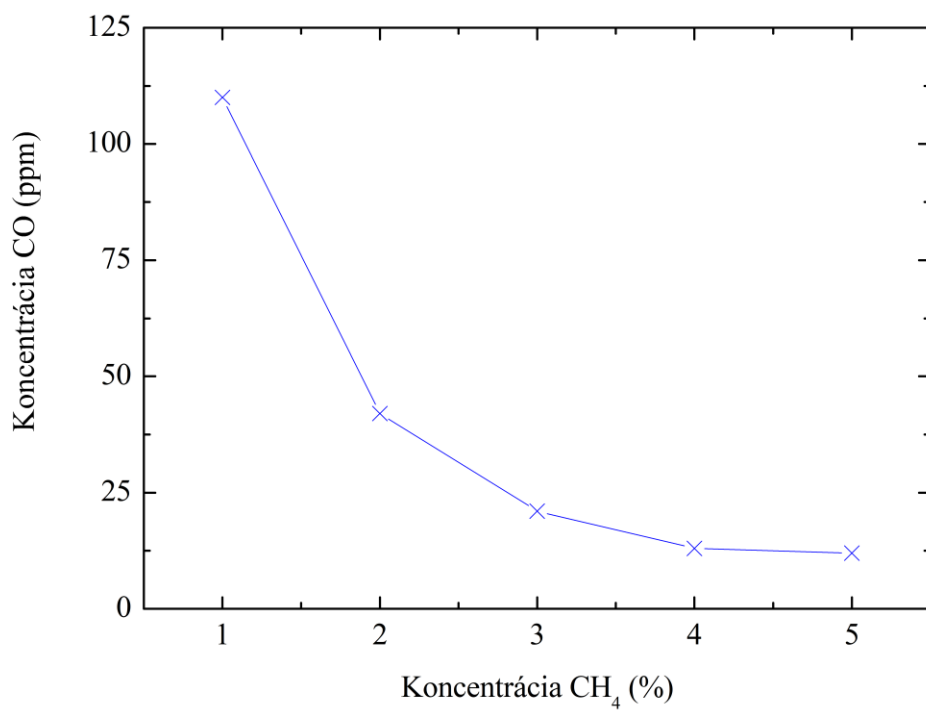
Obrázok 30: Závislosť koncentrácie generovaných molekúl na koncentrácii 1–5 % CH₄ v plynnej zmesi N₂-CH₄ pri 30 mA

Ako je možné vidieť na koncentračnej závislosti pre všetky molekuly, H₂ je so svojim prudkým nárastom koncentrácie majoritným produktom chemických reakcií v reakčnej zmesi N₂-CH₄. Avšak okrem molekúl H₂ boli detegované aj iné molekuly s obsahom kyslíkovej väzby, ktoré nie sú produktmi plynnej zmesi N₂-CH₄. Vo všetkých prípadoch ide o zostupnú tendenciu detegovaných molekúl, čo podobne ako v prípade uhľovodíkových sadz v reakčnej zmesi N₂-CO₂ naznačuje možnú pravdepodobnosť zostatkových produktov z predchádzajúcich experimentov. Do úvahy je braná taktiež možná nedostatočná tesnosť samotného reaktora, avšak v prípade prvotných analýz bez použitia výboja neboli senzormi analyzátora detegované žiadne sledované molekuly.

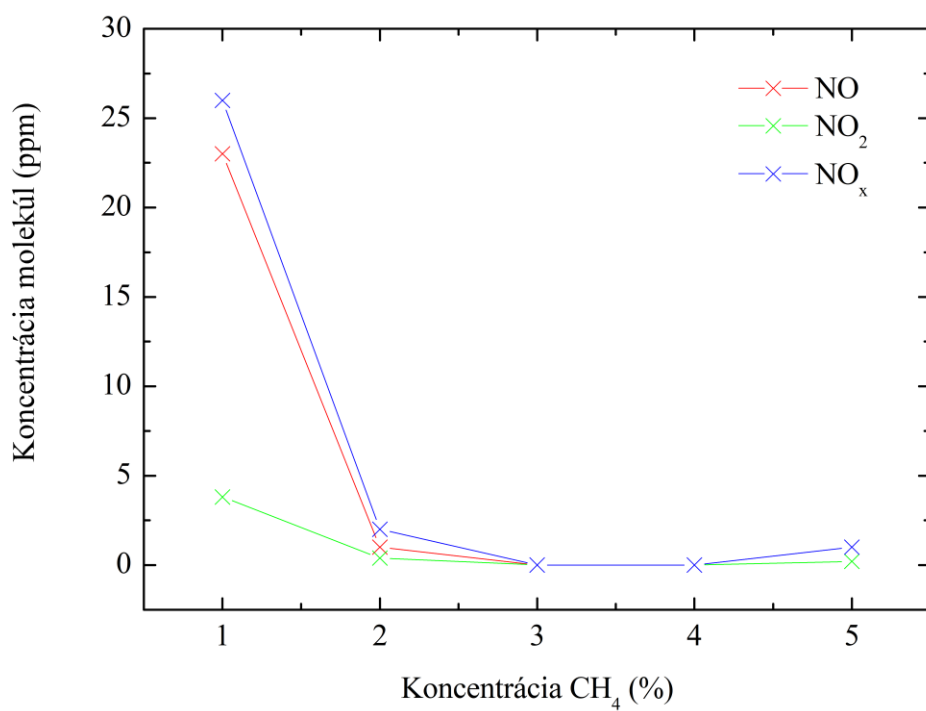
Druhý majoritný produkt počas analýz v zmesi N₂-CH₄ bol CO, ktorý v predchádzajúcom experimente pri použití reakčnej zmesi N₂-CO₂ dosahoval najväčšiu koncentráciu. V priebehu experimentov nastal pokles koncentrácie CO z 110 ppm až na 12 ppm. Závislosť koncentrácie CO na zmene koncentrácie CH₄ v plynnej zmesi N₂-CH₄ zobrazuje obrázok 31.

Pre koncentrácie molekúl NO_x, rovnako ako aj pre jednotlivé členy skupiny, NO a NO₂, dochádza k rovnakému poklesu ako pri molekulách CO s rastúcou koncentráciou metánu v dusíku. Priebeh generácie oxidov dusíka vplyvom koncentrácie CH₄ ukazuje obrázok 32.

Aj napriek nečakanej detekcie iných sledovaných molekúl počas chemických reakcií v reakčnej plynnej zmesi N₂-CH₄ je možné vidieť, že s priebehom ďalších experimentov a s nárastom koncentrácie metánu v dusíku dochádza k značnému poklesu koncentrácií molekúl pomocou postupného obmieňania generovanej zmesi v reaktore a odvádzania zostatkových molekúl z predchádzajúcich experimentov pri zmesi N₂-CO₂ vo forme zreagovaných produktov s novou plynou zmesou N₂-CH₄.



Obrázok 31: Závislosť koncentrácie CO na koncentrácii 1–5 % CH₄ v plynnej zmesi N₂-CH₄, 30 mA



Obrázok 32: Závislosť koncentrácie generovaného NO, NO₂, NO_x na koncentrácii 1–5 % CH₄ v plynnej zmesi N₂-CH₄, 30 mA

4.3 Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou

Experimentálna analýza pomocou PTR-TOF-MS bola vykonaná v reakčných plynných zmesiach N_2-CH_4 a $N_2-CH_4-CO_2$ za účelom potvrdenia majoritných produktov chemických reakcií pri použití elektródového usporiadania pre GAD, ktoré boli stanovené v kapitole 4.1.1 pomocou GC-MS a GC-FID. Taktiež boli vykonané koncentračné a prúdové závislosti.

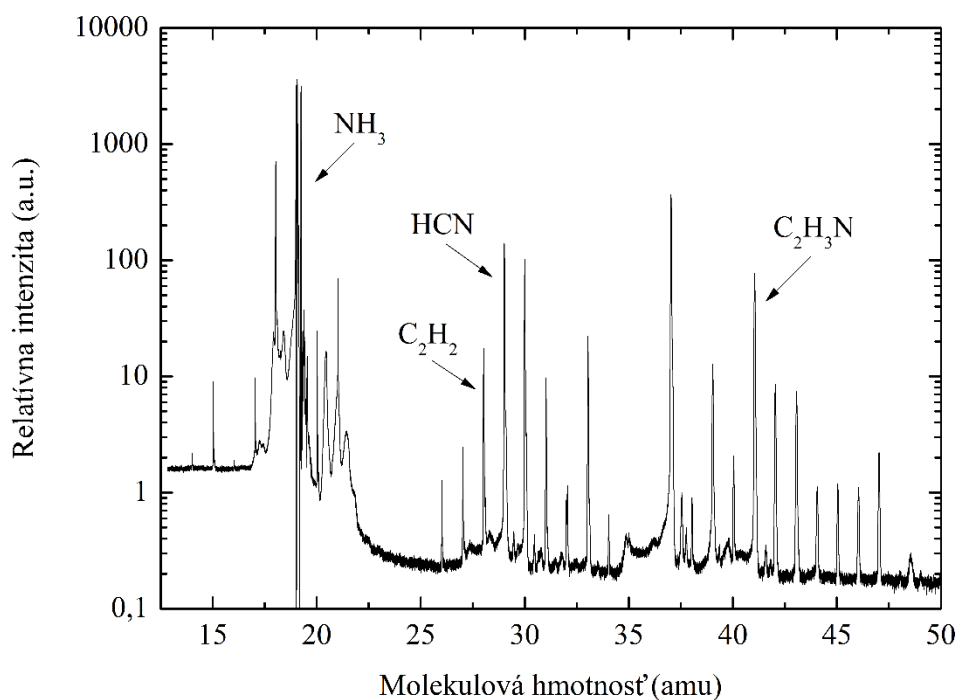
Séria experimentov prebehla pomocou hmotnostného spektrometra PTR-TOF-MS 1000 pri laboratórnej teplote a atmosférickom tlaku, pričom výsledné spektrá boli spracované do molekulovej hmotnosti o hodnote 50 amu.

Nakoľko sa pri samotných experimentoch bohužiaľ vyskytovali technické poruchy na zariadení, ktoré boli v priebehu meraní priebežne riešené priamo s výrobcom hmotnostného spektrometra Ionicon, tak dochádzalo k nameraniu nižších intenzít spektier ako zvyčajne a tým pádom nebolo možné s vysokou pravdepodobnosťou odčítanie všetkých produktoch chemických reakcií. Aj napriek technickým poruchám zariadenia však priebeh spektier vykazoval správny tvar a teda výsledky mohli byť v záverečnej práci prezentované. Za účelom ďalšieho merania je nutná potreba kalibrácia prístroja, prípadne ďalší servis.

4.3.1 Séria experimentov v plynnej zmesi N_2-CH_4

Priebeh experimentov v reakčnej zmesi N_2-CH_4 pomocou PTR-TOF-MS bol takmer totožný s realizáciou experimentov za využitia analytických techník GC-MS a GC-FID s tým rozdielom, že závislosti relatívnych intenzít produktov na aplikovanom elektrickom prúde boli vykonané v rozsahu elektrického prúdu od 15–40 mA.

Analýzou PTR-TOF-MS boli detekciou potvrdené tri najviac majoritné produkty identifikované prostredníctvom GC-MS a GC-FID, medzi ktoré patrí kyanovodík, acetylén a acetonitril. Mimo to bola vďaka PTR-TOF-MS identifikovaná aj nová zlúčenina, ktorú sa dovtedy nepodarilo detegovať a to amoniak (NH_3). Spektrum s hlavnými produktami plynnej zmesi N_2-CH_4 zobrazuje obrázok 33, pričom sa jedná o koncentráciu 5 % CH_4 v N_2 pri hodnote aplikovaného elektrického prúdu 40 mA, pri ktorom došlo k najvýraznejšiemu nárastu relatívnej intenzity produktov.



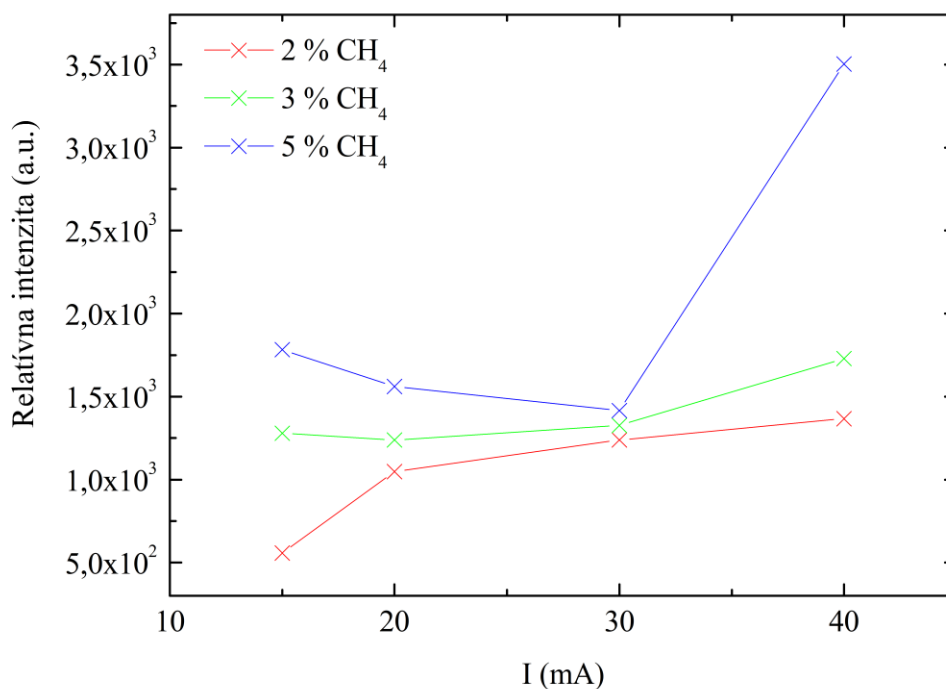
Obrázok 33: Hmotnostné spektrum do molekulovej hmotnosti 50 amu pre koncentráciu 5 % CH_4 v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$, 40 mA

Ako je možné z hmotnostného spektra vidieť, tak amoniak, ktorý bol novou detegovanou zlúčeninou v reakčnej plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$, navyše vykazoval najväčšiu relatívnu intenzitu spomedzi majoritných produktov. Následne druhou najväčšou relatívnou intenzitou disponoval kyanovodík, po ktorom nasledoval acetonitril. Acetylén oplýval najmenšou relatívnou intenzitou spomedzi detegovaných majoritných produktov. Hlavné detegované produkty, do molekulovej hmotnosti 50 amu, pomocou PTR-TOF-MS za použitia reakčnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$ udáva tabuľka 16.

Tabuľka 16: Zoznam detegovaných produktov do molekulovej hmotnosti 50 amu v reakčnej plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$ pomocou PTR-TOF-MS

Detegovaná látka	Sumárny vzorec	Molekulová hmotnosť (amu)	Zaradenie látky
Amoniak	NH_3	17	Dusíkaté látky
Acetylén	C_2H_2	26	Uhľovodíky
Kyanovodík	HCN	28	Dusíkaté látky
Acetonitril	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	41	Dusíkaté látky

Schopnosť detekcie amoniaku predstavuje veľkú výhodu analytickej techniky PTR-TOF-MS. Závislosť jeho generácie bola skúmaná s ohľadom na zvýšenie koncentrácie metánu v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$, ale rovnako bol sledovaný aj vplyv zvyšovania elektrického prúdu. Dependenciu relatívnej intenzity amoniaku pri koncentráciách metánu v dusíku 2 %, 3 % a 5 %, a na aplikovanom elektrickom prúde v rozsahu 15–40 mA, znázorňuje obrázok 34.

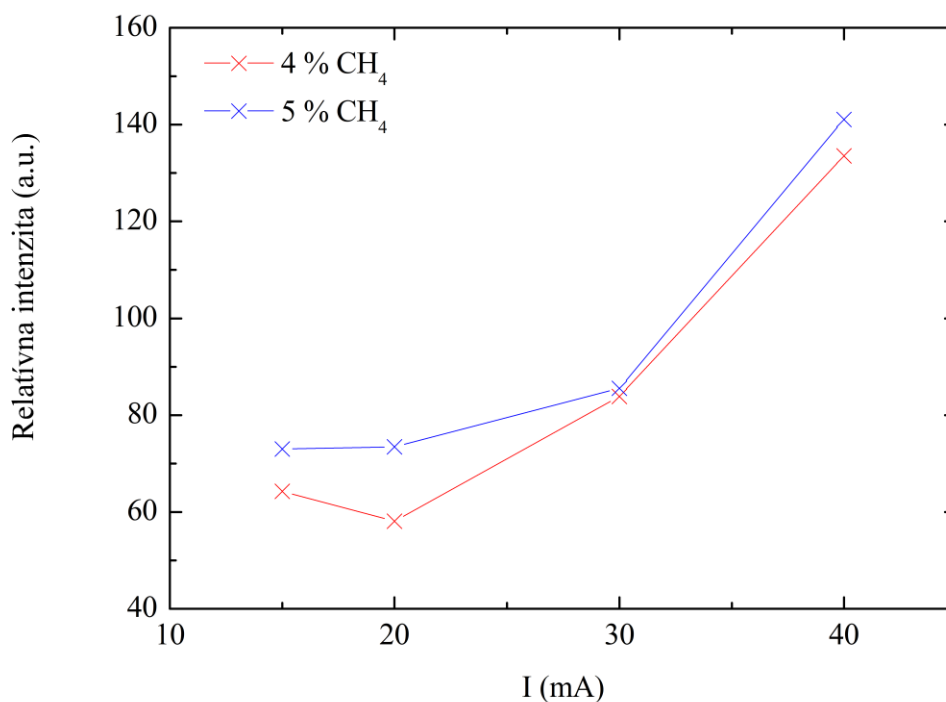


Obrázok 34: Závislosť relatívnej intenzity NH_3 na aplikovanom elektrickom prúde (15–40 mA) pri koncentracii 2 %, 3 %, 5 % CH_4 v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$

Zo znázornenia závislosti relatívnej intenzity generovaného NH_3 je možné vidieť, že okrem koncentrácie s obsahom 5 % CH_4 v N_2 dochádza skôr k pozvoľnému nárastu relatívnej intenzity až do hodnoty aplikovaného prúdu 40 mA. V prípade elektrického prúdu o hodnote 40 mA, tak pri 5 % metánu v plynnej zmesi došlo k prudkému nárastu produktu. Rovnako je možné pozorovať závislosť relatívnej intenzity s narastajúcou koncentráciou metánu v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$ tak, ako tomu bolo doteraz aj pri iných experimentoch v tejto reakčnej plynnej zmesi. Je teda možné potvrdiť, že obsah metánu v zmesi má výrazný vplyv na generáciu produktov.

Takmer totožný priebeh závislostí bol zaznamenaný aj pri detekcii druhého najviac generovaného produktu, kyanovodíka. Závislosť jeho produkcie na aplikovanom elektrickom prúde bola sledovaná pri 4 % a 5 % koncentracii metánu v zmesi, pričom vzhľadom k jeho menšej relatívnej intenzite oproti amoniaku nebolo možné prezentovať závislosť pre nižšie koncentrácie metánu, nakoľko nemali veľkú výpovednú hodnotu z dôvodu technických porúch zariadenia. Relatívnu intenzitu kyanovodíka v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$ pre rôzne experimentálne podmienky zobrazuje obrázok 35.

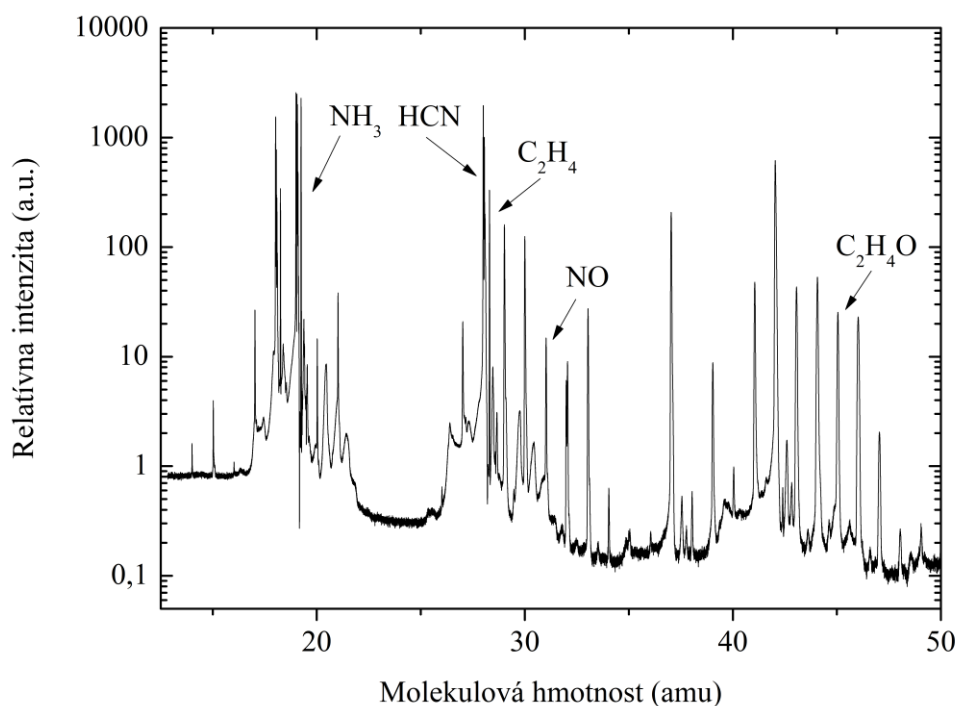
V prípade HCN je znovu možné vidieť mierny nárast s hodnotou aplikovaného prúdu, pričom pri aplikácii elektrického prúdu o hodnote 40 mA dochádza k vysokému skoku v náraste relatívnej intenzity. Závislosť na obsahu metánu v plynnej zmesi bola taktiež potvrdená s nárastom relatívnej intenzity pre vyššie koncentrácie metánu v reakčnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$.



Obrázok 35: Závislosť relatívnej intenzity HCN na aplikovanom elektrickom prúde (15–40 mA) pri koncentrácii 4 %, 5 % CH₄ v plynnej zmesi N₂-CH₄

4.3.2 Séria experimentov v plynnej zmesi N₂-CH₄-CO₂

Podobne ako v kapitole 4.1.2 bola vykonaná aj séria experimentov s adíciou zložky s kyslíkatou väzbou k reakčnej plynnej zmesi N₂-CH₄. Obmena analýzy s prídavnou zložkou oproti predchádzajúcemu porovnaní spočívala v použití CO₂ namiesto pôvodnej kyslíkatej zložky O₂. V priebehu analýzy generovaných produktov pomocou PTR-TOF-MS bol skúmaný vplyv CO₂ na relatívnu intenzitu vznikajúcich produktov v zmesi N₂-CH₄-CO₂, pričom sa jednalo o konštantnú koncentráciu 3 % CO₂ v reakčnej zmesi s použitím rôznych koncentrácií CH₄ v rozsahu od 1–5 %, so súčasnou konštantnou hodnotou aplikovaného elektrického prúdu 30 mA. Charakteristické hmotnostné spektrum s detegovanými majoritnými produktami do molekulovej hmotnosti 50 amu pre koncentráciu 5 % CH₄ v reakčnej zmesi N₂-CH₄-CO₂ pri 30 mA zobrazuje obrázok 36.



Obrázok 36: Hmotnostné spektrum do molekulovej hmotnosti 50 amu pre koncentráciu 5 % CH_4 v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$, 30 mA

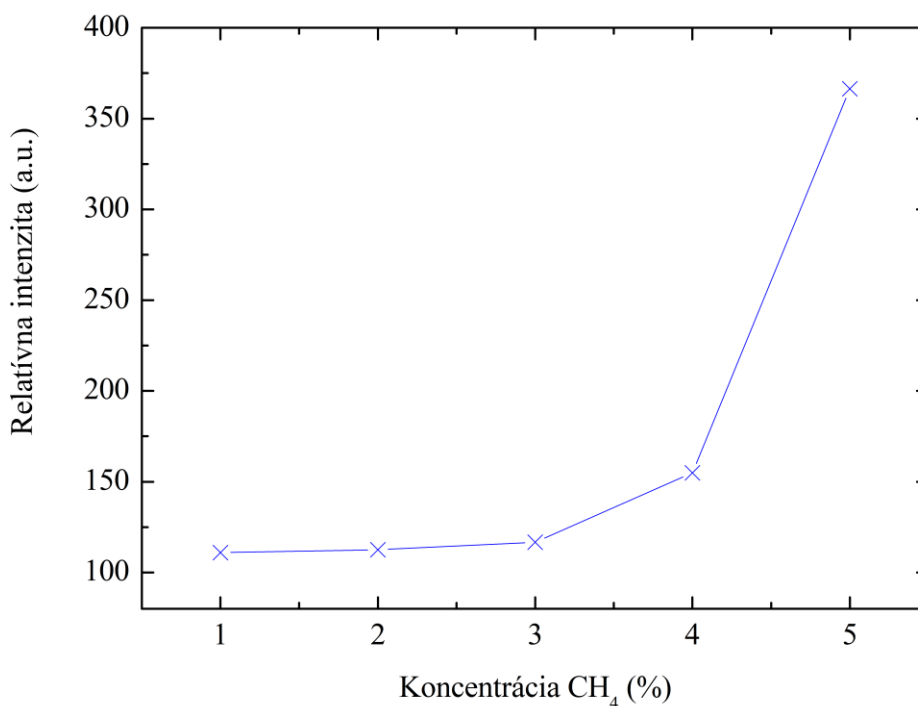
Vďaka adícii CO_2 do zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4$ došlo k produkcii kyslíkatých zlúčenín, medzi ktorými je NO a etylénoxid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Rovnako bol pomocou PTR-TOF-MS detegovaný aj formaldehyd, avšak jeho relatívna intenzita vykazovala veľmi nízku hodnotu a teda nebol vyznačený v hmotnostnom spektre. Medzi hlavné produkty chemických reakcií v reakčnej plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$, ktoré boli detegované pomocou PTR-TOF-MS, patrí amoniak, kyanovodík a oxid dusnatý. Tabuľka 17 udáva hlavné detegované produkty do molekulovej hmotnosti 50 amu, ktoré boli detegované pomocou PTR-TOF-MS za použitia reakčnej plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$.

Tabuľka 17: Zoznam detegovaných produktov do molekulovej hmotnosti 50 amu v reakčnej plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ pomocou PTR-TOF-MS

Detegovaná látka	Sumárny vzorec	Molekulová hmotnosť (amu)	Zaradenie látky
Amoniak	NH_3	17	Dusíkaté látky
Kyanovodík	HCN	28	Dusíkaté látky
Etén	C_2H_4	29	Uhľovodíky
Oxid dusnatý	NO	30	Dusíkaté látky
Etylénoxid	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	44	Dusíkaté látky

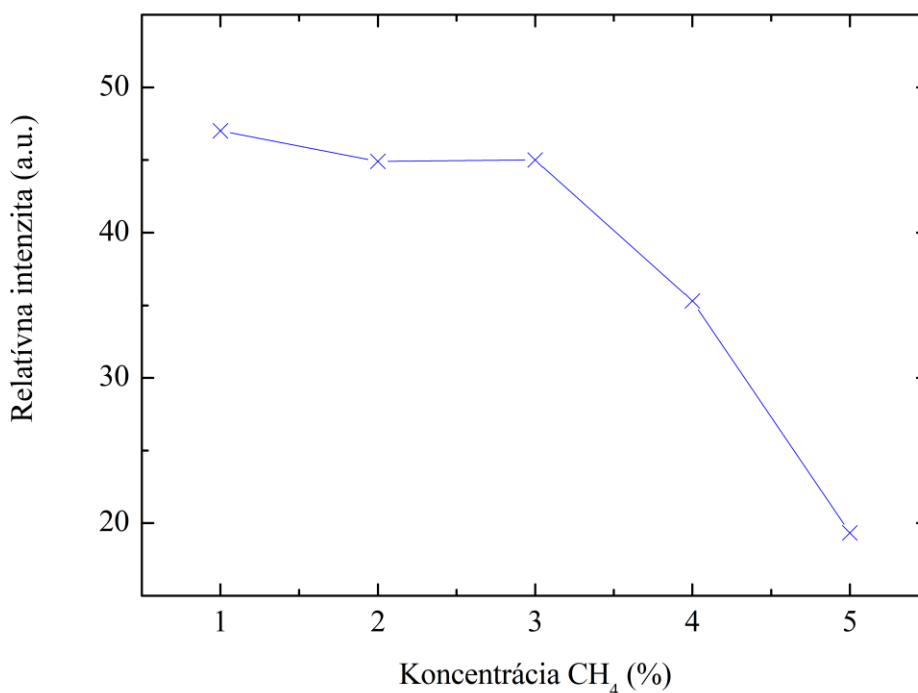
Jednotlivé závislosti relatívnej intenzity na koncentrácii 1–5 % metánu v reakčnej plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ boli vykonané pre kyanovodík a oxid dusnatý. Obrázok 37 znázorňuje priebeh formácie kyanovodíku s rastúcou koncentráciou 1–5 % metánu v zmesi s prídavkom oxidu uhličitého. Z vytvorenej závislosti je možné pozorovať, že aj napriek prídavku CO_2 do reakčnej zmesi je zaznamenaný stály nárast relatívnej intenzity HCN so zvyšujúcou

koncentraciou CH_4 . Jedná sa tak o opačný priebeh generácie kyanovodíku ako v kapitole 4.1.2, kde za adície O_2 do reakčnej zmesi dochádzalo k poklesu intenzít produktu. Túto zmenu môže mať na svedomí obsah atómu uhlíka v zlúčenine CO_2 , ktorý tak po disociácii zlúčeniny môže aj naďalej pomocou radikálových reakcií prispievať k tvorbe produktov obsahujúcich uhlíkový atóm.



Obrázok 37: Závislosť formácie HCN na koncentrácii 1–5 % CH_4 v plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$, 30 mA

V prípade generovaného oxidu dusnatého je tento priebeh v závislosti zvyšovania koncentrácie metánu v reakčnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ opačný oproti kyanovodíku. A tak aj napriek tomu, že pomocou adície CO_2 došlo k tvorbe NO , nedochádza naďalej k zvyšovaniu jeho relatívnej intenzity s nárastom koncentrácie CH_4 v plynnej zmesi. Je možné, že s rastúcou koncentraciou CH_4 v reakčnej zmesi dochádza k ďalšej disociácii molekuly NO za tvorby zložitejších zlúčenín s obsahom kyslíka. Závislosť relatívnej intenzity NO na rastúcej koncentrácii CH_4 v reakčnej plynnej zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ je zobrazená na obrázku 38.



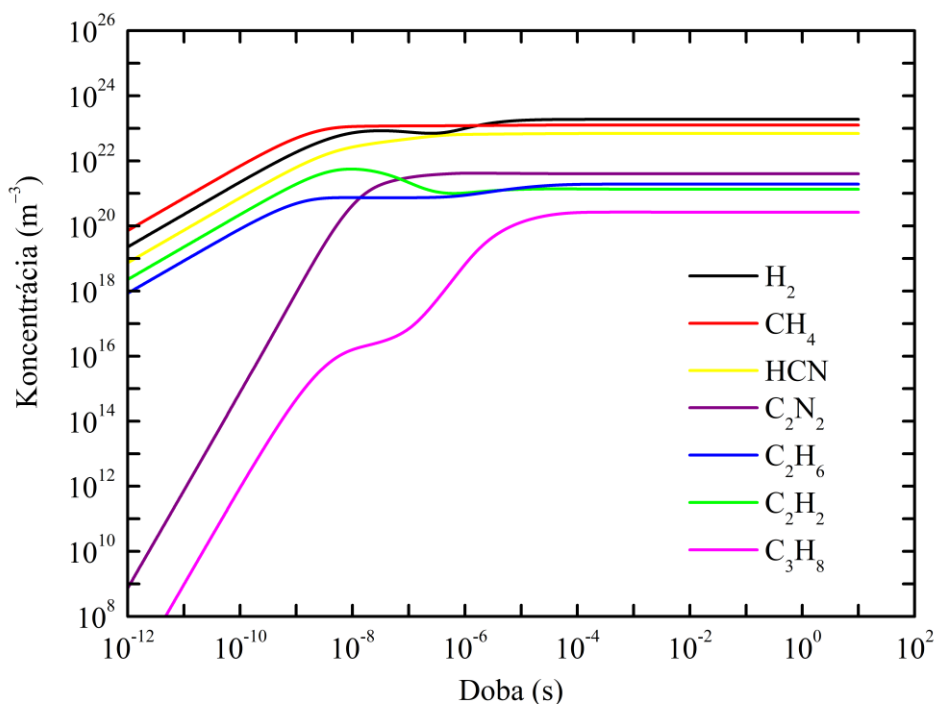
Obrázok 38: Závislosť formácie NO na koncentrácii 1–5 % CH₄ v plynnej zmesi N₂-CH₄-CO₂, 30 mA

4.4 Teoretický model

Kinetický model predpovedajúci vznik produktov chemických reakcií na základe zloženia reakčných plyných zmesí bol vytvorený pre plynú zmes s obsahom N₂-CH₄ a N₂-CH₄-O₂. Predpoveď generácie stabilných produktov nastáva pomocou modelu už po 1 milisekunde, kedy dochádza k vzniku takmer konštantných koncentrácií stabilných produktov.

Vytvorený kinetický model pre reakčnú zmes N₂-CH₄ s koncentráciou 5 % metánu v dusíku zobrazuje obrázok 39. Ako je možné z vytvoreného modelu vidieť, medzi produkty s najvyššou koncentráciou patrí molekulárny vodík, metán, kyanovodík, acetylén, dikyan, kyanoacetylén, etán a propán. Veľké množstvo molekulárneho vodíka vzniká početnými rekombináciami vodíkových atómov vzniknutých disociáciou metánu z reakčnej plynnej zmesi. Kyanovodík predstavuje najviac zastúpený produkt chemických reakcií z plynnej zmesi N₂-CH₄, pričom tento výsledok kinetického modelu sa rovnako, ako aj s inými predpovedanými zlúčeninami, zhoduje s experimentálnymi analýzami pomocou analytických techník GC-MS a GC-FID, kde tieto zlúčeniny boli detegované.

Teoretický model taktiež predpovedá vznik dusíkatých látok ako metylamín (CH₃NH₂), kyanopropín (C₄H₃N), acetonitril (CH₃CN), propionitril (C₃H₅N), ktoré nie sú zobrazené v grafickom znázornení modelu. Z uvedených dusíkatých zlúčenín boli experimentálne preukázané zlúčeniny CH₃CN a C₃H₅N pomocou analýz prostredníctvom GC-MD a GC-FID. Je možné, že zlúčeniny metylamín a kyanopropín, ktoré neboli experimentálne detegované, vykazovali nižšiu intenzitu oproti iným produktom a ich intenzita tak nebola dostatočne výrazná oproti pozadiu, aby bola umožnená ich následná identifikácia.

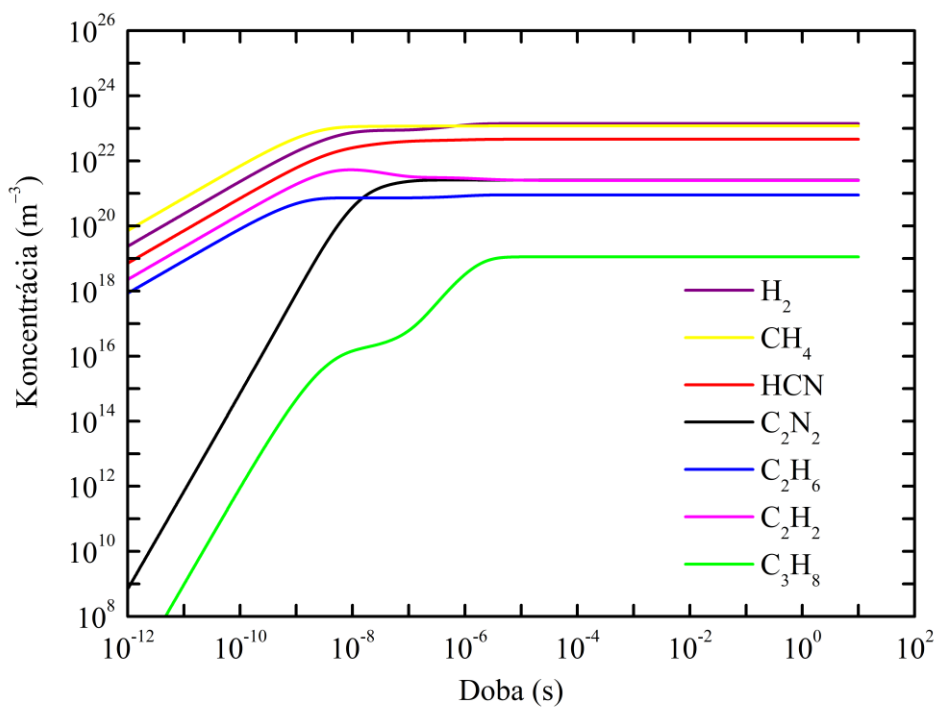


Obrázok 39: Teoretický model generácie produktov chemických reakcií v plynnej zmesi N_2-CH_4

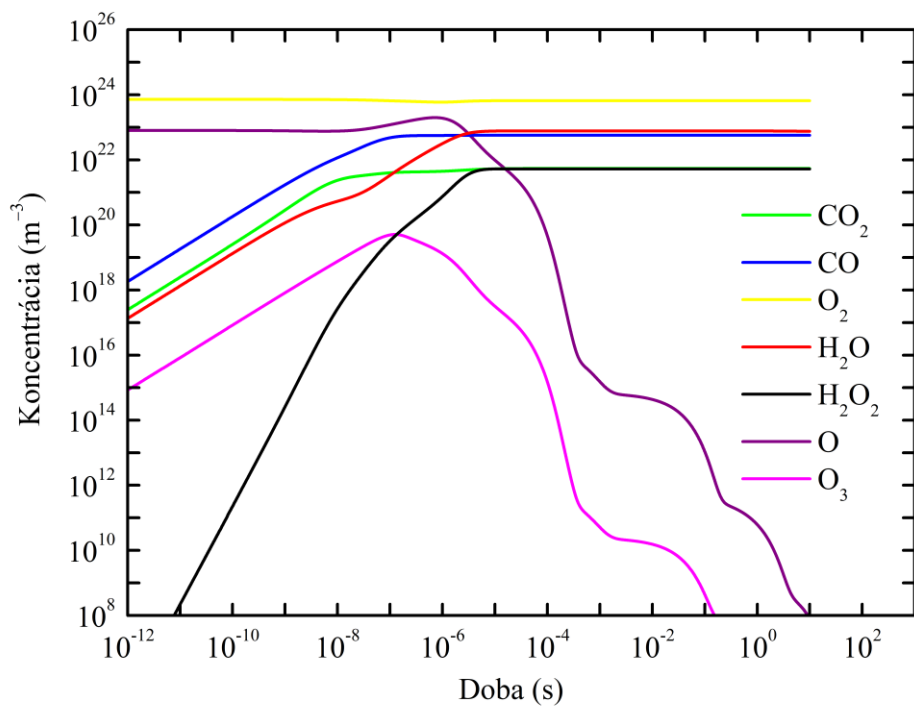
Okrem teoretického modelu pre reakčnú plynú zmes N_2-CH_4 bol taktiež vyhotovený kinetický model pre reakčnú zmes $N_2-CH_4-O_2$ s koncentráciou 5 % metánu a 3 % kyslíka. Grafické znázornenie vytvoreného teoretického modelu pre reakčnú zmes $N_2-CH_4-O_2$ zobrazuje pre zlúčeniny bez kyslíkovej väzby obrázok 40 a pre zlúčeniny s kyslíkovou väzbou obrázok 41.

Pre produkty bez kyslíkovej väzby vyzerá grafické znázornenie teoretického modelu v zmesi $N_2-CH_4-O_2$ takmer totožne s teoretickým modelom pre reakčnú plynú zmes N_2-CH_4 až na mierny nárast koncentrácie acetylénu, kedy tak na rozdiel od plynnej zmesi bez obsahu kyslíka dochádza k rovnakej koncentračnej hladine acetylénu s dikyanom, zatiaľ čo v zmesi bez kyslíka sa hladina koncentrácie pohybuje pod koncentráciou dikyanu a etánu.

Medzi hlavné produkty s kyslíkovou väzbou navrhnuté pomocou teoretického kinetického modelu v zmesi $N_2-CH_4-O_2$ patrí oxid uhoľnatý, voda a oxid uhličitý. Prostredníctvom experimentálnej analýzy v reakčnej plynnej zmesi $N_2-CH_4-O_2$ boli pomocou analytických techník GC-MS a GC-FID identifikované dva hlavné produkty s výrazným nárastom intenzity po adícii kyslíka do reakčnej zmesi, a to CO_2 a H_2O , pričom teoretický model predpokladá vyššiu koncentráciu CO oproti CO_2 , ktorý ale nebol detegovaný. Nakoľko teoretický model nie je ešte vo finálnom štádiu vývoja, tak nemusí poskytovať presné informácie a môže dôjsť k odchýlke oproti experimentálnym stanoveniam.



Obrázok 40: Teoretický model generácie produktov chemických reakcií bez kyslíkovej väzby v plynnej zmesi N₂-CH₄-O₂



Obrázok 41: Teoretický model generácie produktov chemických reakcií s kyslíkovou väzbou v plynnej zmesi N₂-CH₄-O₂

5 ZÁVER

Cieľom záverečnej práce bolo preskúmanie produktov chemických reakcií v prebiotických atmosférach, pričom štúdium generácie produktov bolo vykonané experimentálnymi simuláciami atmosfér v špeciálnom nerezovom reaktore za použitia rôznych reakčných plynných zmesí počínajúc plynnou zmesou N_2-CH_4 , N_2-CH_4-O , N_2-CO_2 až po $N_2-CH_4-CO_2$. Elektrický výboj pre simuláciu atmosfér bol generovaný elektródovým usporiadaním pre kĺzavý oblúkový výboj a pre porovnanie aj v elektródovom usporiadaní pre tlecí výboj.

V prvej sérii experimentov boli pomocou analytických techník GC-MS a GC-FID detegované hlavné produkty chemických reakcií v zmesi N_2-CH_4 , pričom hlavným produktom vykazujúcim najväčšiu intenzitu sa stal kyanovodík (HCN). Ďalšími hlavnými produktami zmesi sú acetylén (C_2H_2) a acetonitril (C_2H_3N). Celkovo bolo detegovaných 16 produktov, z toho 10 uhl'ovodíkov a 6 dusíkatých látok. Pri použití rozličných elektródových usporiadaní nebol zaznamenaný výraznejší rozdiel, pričom pri oboch usporiadaniach došlo k detekcii rovnakého množstva produktov. Pri použití elektródového usporiadania pre kĺzavý oblúkový výboj bola pozorovaná mierne vyššia intenzita vznikajúcich produktov oproti tleciemu výboju. Adícia kyslíka v reakčnej zmesi $N_2-CH_4-O_2$ mala za následok navyše detekciu CO_2 a H_2O , pričom celková intenzita pôvodne detegovaných produktov sa znižovala s nárastom koncentrácie O_2 v plynnej zmesi.

V druhej sérii experimentov bola pomocou analyzátoru spalín Testo 350 M/XL sledovaná koncentračná závislosť vznikajúcich molekúl CO , NO , NO_2 , H_2 a NO_x . V reakčnej plynnej zmesi N_2-CO_2 bol ako majoritný produkt stanovený CO s výrazným nárastom pred inými molekulami. Nasledovala skupina oxidov dusíka NO_x , s hlavným obsahom molekúl NO a NO_2 . S rastúcou koncentráciou CO_2 v dusíku dochádzalo k zvyšovaniu koncentrácie všetkých sledovaných molekúl, zatiaľ čo hodnota aplikovaného elektrického prúdu nemala významný vplyv na koncentráciu molekúl. Detekcia významnej koncentrácie molekúl H_2 naznačila možný obsah zvyškových stôp sadz uhl'ovodíkov usadených v reaktore z predchádzajúcich experimentov v reakčnej plynnej zmesi N_2-CH_4 , nakoľko H_2 nie je očakávaným produktom plynnej zmesi N_2-CO_2 . Taktiež bola pre porovnanie vykonaná séria experimentov v reakčnej plynnej zmesi N_2-CH_4 , kde hlavným produktom boli práve molekuly H_2 , ktorých koncentrácia narastala so zvyšujúcou sa koncentráciou CH_4 v N_2 . Zvyšné sledované molekuly boli v plynnej zmesi N_2-CH_4 taktiež detegované, čo značí zvyškové množstvo produktov z experimentov pri N_2-CO_2 . S postupným zvyšovaním obsahu metánu v plynnej zmesi nastal pokles koncentrácie všetkých sledovaných molekúl okrem H_2 .

Experimentálna analýza pomocou PTR-TOF-MS do molekulovej hmotnosti 50 amu potvrdila hlavné produkty chemických reakcií v reakčnej plynnej zmesi N_2-CH_4 detegované pomocou analytických techník GC-MS a GC-FID, pričom došlo navyše k detekcii NH_3 , ktorý vykazoval najväčšiu relatívnu intenzitu. Závislosť rastúcej relatívnej intenzity vznikajúcich produktov na zvyšovaní koncentrácie CH_4 v dusíku bola preukázaná, zatiaľ čo vplyv aplikovaného elektrického prúdu nebol okrem hodnoty elektrického prúdu 40 mA moc výrazný. Vďaka adícii CO_2 v plynnej zmesi $N_2-CH_4-CO_2$ boli detegované kyslíkaté zlúčeniny NO a etylénoxid (C_2H_4O). Rovnako bol detegovaný aj formaldehyd, avšak jeho relatívna intenzita vykazovala veľmi nízku hodnotu. Adícia CO_2 nemala negatívny vplyv na relatívnu intenzitu HCN so

zvyšovaním koncentrácie CH_4 v zmesi $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$, avšak v prípade NO nastal pokles s nárastom koncentrácie CH_4 v plynnej zmesi.

Vytvorený teoretický kinetický model pre reakčnú plynnú zmes $\text{N}_2\text{-CH}_4$ potvrdzuje vznik hlavných produktov detegovaných pomocou GC-MS a GC-FID s najväčšou koncentráciou produktu HCN . Teoretický model pre reakčnú plynnú zmes $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ taktiež potvrdzuje experimentálne prevedenie analýz s hlavnými produktami chemických reakcií v podobe kyslíkatých zlúčenín CO_2 a H_2O .

Získané poznatky z experimentálnej simulácie atmosfér za účelom štúdia produktov chemických reakcií približujú priebeh možných procesov odohrávajúcich sa v prebiotických atmosférach. Nakoľko oblasť možného vzniku stavebných kameňov života nie je doteraz podrobne prebádaná, tak so sebou nesie široké spektrum možných experimentov a má obrovský potenciál pre objav nových mechanizmov.

6 LITERATÚRA

- [1] THAXTON, Charles B., Walter L. BRADLEY a Roger L. OLSEN. Tajemství vzniku života: kritická analýza současných teorií. Praha: Návrat domů, 2003. ISBN 80-725-5062-4.
- [2] SIDNEY W. FOX, KLAUS DOSE, Sidney W. Fox, Klaus Dose a WITH A FOREWORD BY A. OPARIN. *Molecular evolution and the origin of life*. San Francisco: W.H. Freeman, 1972. ISBN 978-071-6701-637.
- [3] MILLER, S. L. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* [online]. **117**(3046), 528-529 [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.1126/science.117.3046.528. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.117.3046.528>
- [4] *Petrologic Studies* [online]. USA: Geological Society of America, 1962 [cit. 2018-04-10]. ISBN 0813770165. Dostupné z: <https://pubs.geoscienceworld.org/books/book/847/chapter/3918651/>
- [5] VYKOUŘIL, Jaroslav. *Nová teorie vzniku života na Zemi*. Brno: Computer Press, 2010. ISBN 978-80-251-3183-1.
- [6] RAUCHFUSS, Horst. *Chemical evolution and the origin of life*. Berlin: Springer, c2008. ISBN 978-3-540-78822-5.
- [7] HOYLE, Fred a Chandra WICKRAMASINGHE. Comets - A Vehicle for Panspermia. *Comets and the Origin of Life* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1981, 1981, , 227-239 [cit. 2018-04-10]. DOI: 10.1007/978-94-009-8528-5_15. ISBN 978-94-009-8530-8. Dostupné z: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-009-8528-5_15
- [8] KEJNOVSKÝ, Eduard. *Tajemství genů: od vzniku života po genom člověka*. Praha: Academia, 2015. Průhledy (Academia). ISBN 978-80-200-2478-7.
- [9] FLEGR, Jaroslav. *Evoluční biologie*. Třetí opravené a rozšířené vydání. Praha: Academia, 2018. ISBN 978-80-200-2796-2.
- [10] EVREINOVA, T. N., T. W. MAMONTOVA, V. N. KARNAUHOV, S. B. STEPHANOV a U. R. HRUST. Coacervate Systems and Origin of Life. *Cosmochemical Evolution and the Origins of Life* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1974, 1974, , 201-205 [cit. 2018-04-11]. DOI: 10.1007/978-94-015-1118-6_15. ISBN 978-94-015-1120-9. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-94-015-1118-6_15
- [11] KIMBALL, A. P. a J. ORÓ. *Prebiotic and biochemical evolution*. Amsterdam: North-Holland Pub. Co., 1971. ISBN 04-441-0074-1.
- [12] OPARIN, A.I. a K.L. GLADILIN. Evolution of self-assembly of probionts. *Biosystems* [online]. 1980, **12**(3-4), 133-145 [cit. 2018-04-11]. DOI: 10.1016/0303-2647(80)90011-8. ISSN 03032647. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0303264780900118>

- [13] WATSON, J. D. a F. H. C. CRICK. Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature*[online]. 1953, **171**(4356), 737-738 [cit. 2018-04-11]. DOI: 10.1038/171737a0. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/171737a0>
- [14] 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. 2018-04-11]. DOI: 10.1146/annurev-earth-040610-133457. ISSN 0084-6597. Dostupné z: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-earth-040610-133457>
- [15] LESCH, Harald a Jörn MÜLLER. *Velký třesk: druhé dějství : po stopách života ve vesmíru*. V Praze: Knižní klub, 2005. ISBN 80-242-1460-1.
- [16] BADA, Jeffrey L. New insights into prebiotic chemistry from Stanley Miller's spark discharge experiments. *Chemical Society Reviews* [online]. 2013, **42**(5), 2186- [cit. 2018-04-11]. DOI: 10.1039/c3cs35433d. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs35433d>
- [17] BEGINNINGS. *Big Picture Magazine* [online]. 2015, (22), 4-4 [cit. 2018-04-11]. ISSN 17590922.
- [18] LAL, Ashwini Kumar. Origin of Life. *Astrophysics and Space Science* [online]. 2008, **317**(3-4), 267-278 [cit. 2018-04-11]. DOI: 10.1007/s10509-008-9876-6. ISSN 0004-640X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10509-008-9876-6>
- [19] CORLISS, J. B., J. A. BAROSS a S. E. HOFFMAN. An Hypothesis Concerning the Relationships Between Submarine Hot Springs and the Origin of Life on Earth. *Oceanologica Acta: Special issue* [online]. 1981, **4**, 59-69 [cit. 2018-04-12]. Dostupné z: <http://archimer.ifremer.fr/doc/00245/35661/34170.pdf>
- [20] CORLISS, J. B., J. DYMOND, L. I. GORDON, et al. Submarine Thermal Springs on the Galapagos Rift. *Science* [online]. 1979, **203**(4385), 1073-1083 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1126/science.203.4385.1073. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.203.4385.1073>
- [21] EDITED BY N. G. HOLM. *Marine Hydrothermal Systems and the Origin of Life Report of Scor Working Group 91*. Dordrecht: Springer Verlag, 2013. ISBN 978-940-1052-160.
- [22] FRANCIS, Brian. The Hypothesis that the Genetic Code Originated in Coupled Synthesis of Proteins and the Evolutionary Predecessors of Nucleic Acids in Primitive Cells. *Life* [online]. 2015, **5**(1), 467-505 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.3390/life5010467. ISSN 2075-1729. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2075-1729/5/1/467>
- [23] [EDITED BY] JUERGEN WIEGEL AND MICHAEL W.W. ADAMS. *Thermophiles: the keys to molecular evolution and the origin of life?*. London, 1998. ISBN 978-074-8407-477.

- [24] KEJNOVSKÝ, Eduard, Jiří ŠPONER, Martin FERUS, Svatopluk CIVIŠ a Judit E. ŠPONER. Preludium o sopkách, bombardování Země a formamidu. *Vesmír*. 2018, **97**(148), 140–144.
- [25] FLANNERY, Maura C. From the Beginning. *The American Biology Teacher* [online]. 2010, **72**(2), 123-126 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1525/abt.2010.72.2.13. ISSN 0002-7685. Dostupné z: <http://abt.ucpress.edu/cgi/doi/10.1525/abt.2010.72.2.13>
- [26] FERUS, Martin, Fabio PIETRUCCHI, Antonino Marco SAITTA, Antonín KNÍŽEK, Petr KUBELÍK, Ondřej IVANEK, Violetta SHESTIVSKA a Svatopluk CIVIŠ. Formation of nucleobases in a Miller–Urey reducing atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2017, **114**(17), 4306-4311 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1073/pnas.1700010114. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1700010114>
- [27] SALADINO, Raffaele, Claudia CRESTINI, Samanta PINO, Giovanna COSTANZO a Ernesto DI MAURO. Formamide and the origin of life. *Physics of Life Reviews* [online]. 2012, **9**(1), 84-104 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1016/j.plrev.2011.12.002. ISSN 15710645. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1571064511001473>
- [28] MATTA, Chérif F. *Quantum biochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, c2010. ISBN 978-3-527-32322-7.
- [29] JEILANI, Yassin Aweis, Phoenix N. WILLIAMS, Sofia WALTON a Minh Tho NGUYEN. Unified reaction pathways for the prebiotic formation of RNA and DNA nucleobases. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2016, **18**(30), 20177-20188 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1039/C6CP02686A. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP02686A>
- [30] MIYAKAWA, Shin, H. JAMES CLEAVES a Stanley L. MILLER. THE COLD ORIGIN OF LIFE: A. IMPLICATIONS BASED ON THE HYDROLYTIC STABILITIES OF HYDROGEN CYANIDE AND FORMAMIDE. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* [online]. 2002, **32**(3), 195-208 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1023/A:1016514305984. ISSN 01696149. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1016514305984>
- [31] FERUS, Martin, Svatopluk CIVIŠ, Arnošt MLÁDEK, Jiří ŠPONER, Libor JUHA a Judit E. ŠPONER. On the Road from Formamide Ices to Nucleobases: IR-Spectroscopic Observation of a Direct Reaction between Cyano Radicals and Formamide in a High-Energy Impact Event. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2012, **134**(51), 20788-20796 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1021/ja310421z. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja310421z>

- [32] SHANKER, Uma, Brij BHUSHAN, G. BHATTACHARJEE a KAMALUDDIN. Formation of Nucleobases from Formamide in the Presence of Iron Oxides: Implication in Chemical Evolution and Origin of Life. *Astrobiology* [online]. 2011, **11**(3), 225-233 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1089/ast.2010.0530. ISSN 1531-1074. Dostupné z: <http://www.liebertonline.com/doi/abs/10.1089/ast.2010.0530>
- [33] ŠPONER, Judit E., Jiří ŠPONER a Ernesto Di MAURO. New evolutionary insights into the non-enzymatic origin of RNA oligomers. *Wiley Interdisciplinary Reviews: RNA* [online]. 2017, **8**(3), e1400- [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1002/wrna.1400. ISSN 17577004. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/wrna.1400>
- [34] HÖRST, S. M. Titan's atmosphere and climate. *Journal of Geophysical Research: Planets* [online]. 2017, **122**(3), 432-482 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1002/2016JE005240. ISSN 21699097. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/2016JE005240>
- [35] GILLIAM, Ashley E. a Abraham LERMAN. Titan's missing ethane: From the atmosphere to the subsurface. *Icarus* [online]. 2016, **275**, 252-258 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1016/j.icarus.2016.04.025. ISSN 00191035. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103516300860>
- [36] HENDRIX, Amanda R a Yuk L YUNG. Energy Options for Future Humans on Titan. *Journal of Astrobiology & Outreach*[online]. 2017, **05**(02), - [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.4172/2332-2519.1000157. ISSN 23322519. Dostupné z: <https://www.omicsonline.org/open-access/energy-options-for-future-humans-on-titan-2332-2519-1000157.php?aid=90148>
- [37] NNA-MVONDO, Delphine, José L. DE LA FUENTE, Marta RUIZ-BERMEJO, Bishun KHARE a Christopher P. MCKAY. Thermal characterization of Titan's tholins by simultaneous TG-MS, DTA, DSC analysis. *Planetary and Space Science* [online]. 2013, **85**, 279-288 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1016/j.pss.2013.06.025. ISSN 00320633. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032063313001669>
- [38] BLACK, Benjamin A., J. Taylor PERRON, Douglas HEMINGWAY, Elizabeth BAILEY, Francis NIMMO a Howard ZEBKER. Global drainage patterns and the origins of topographic relief on Earth, Mars, and Titan. *Science* [online]. 2017, **356**(6339), 727-731 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1126/science.aag0171. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aag0171>
- [39] End of Cassini's Saturn exploration. *Chemistry in Australia*. 2017, 10. ISSN 0314-4240.
- [40] PORCO, Carolyn. Cassini at Saturn. *Scientific American* [online]. 2017, **317**(4), 78-85 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1038/scientificamerican1017-78. ISSN 0036-8733. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/scientificamerican1017-78>

- [41] PLANKENSTEINER, Kristof, Hannes REINER, Bernd M. RODE, et al. Discharge experiments simulating chemical evolution on the surface of Titan. *Icarus* [online]. 2007, **187**(2) [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1016/j.icarus.2006.12.018. ISSN 00191035. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103507000218>
- [42] BERNARD, J.-M., P. COLL, A. COUSTENIS a F. RAULIN. Experimental simulation of Titan's atmosphere: Detection of ammonia and ethylene oxide. *Planetary and Space Science* [online]. 2003, **51**(14-15), 1003-1011 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1016/j.pss.2003.05.009. ISSN 00320633. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032063303001314>
- [43] KRASNOPOLSKY, Vladimir A. Chemical composition of Titan's atmosphere and ionosphere: Observations and the photochemical model. *Icarus* [online]. 2014, **236**, 83-91 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1016/j.icarus.2014.03.041. ISSN 00191035. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103514001675>
- [44] BO, Zheng, Jianhua YAN, Xiaodong LI, Yong CHI a CEN. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **166**(2-3) [cit. 2018-03-28]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.030. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408018621>
- [45] KIM, Hyoungh S., Young I. CHO, In H. HWANG, Dong H. LEE, Daniel J. CHO, Alexander RABINOVICH a Alexander FRIDMAN. Use of plasma gliding arc discharges on the inactivation of E. Coli in water. *Separation and Purification Technology* [online]. 2013, **120**, 423-428 [cit. 2018-03-28]. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.09.041. ISSN 13835866. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586613005807>
- [46] DASAN, Beyhan Gunaydin, Baran ONAL-ULUSOY, Joanna PAWLAT, Jaroslaw DIATCZYK, Yasin SEN a Mehmet MUTLU. A New and Simple Approach for Decontamination of Food Contact Surfaces with Gliding Arc Discharge Atmospheric Non-Thermal Plasma. *Food and Bioprocess Technology* [online]. 2017, **10**(4), 650-661 [cit. 2018-03-28]. DOI: 10.1007/s11947-016-1847-2. ISSN 1935-5130. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11947-016-1847-2>
- [47] FRIDMAN, Alexander A. a Lawrence A. KENNEDY. *Plasma physics and engineering*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, c2011. ISBN 978-143-9812-280.
- [48] *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. 2005, **33**(1) [cit. 2018-03-28]. ISSN 0093-3813. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1396119/>
- [49] SAGAS, Julio C., Antônio Hadade NETO, Alberto C. PEREIRA FILHO, Homero S. MACIEL a Pedro T. LACAVA. Basic Characteristics of Gliding-Arc Discharges in Air and Natural Gas. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. 2011, **39**(2), 775-780 [cit. 2018-03-28]. DOI: 10.1109/TPS.2010.2096481. ISSN 0093-3813. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5688480/>
- [50] PRAUS, Petr a Jiřina VONTOROVÁ. *Analytická chemie II*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2015. ISBN 9788024837345.

- [51] SMOLKOVÁ-KEULEMANSOVÁ, E. a L. FELTL. *Analysis of substances in the gaseous phase*. New York, NY, U.S.A.: Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1991. ISBN 978-044-4891-228.
- [52] KRÍŽEK, Martin a Jan ŠÍMA. *Analytická chemie*. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 2015. ISBN 9788073944865.
- [53] ODHAM, Göran, Lennart LARSSON a Per-Anders. MÅRDH. *Gas chromatography/mass spectrometry applications in microbiology*. New York: Plenum Press, c1984. ISBN 978-030-6413-148.
- [54] GC COLUMNS: A BRIEF OVERVIEW OF GAS CHROMATOGRAPHY. *Chromatography Central: Resources for the Chromatography Industry* [online]. c2018 [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: <https://www.chromatography.co/gc-columns/>
- [55] POOLE, C. F. *Gas chromatography*. Amsterdam: Elsevier, 2012. ISBN 978-012-3855-404.
- [56] MERMET, Jean-Michel., Matthias. OTTO a Miguel. VALCÁRCEL CASES. *Analytical chemistry: a modern approach to analytical science*. 2nd ed. Great Britain: Wiley-VCH, c2004. ISBN 978-3-527-30590-2.
- [57] HARRIS, Daniel C. *Quantitative chemical analysis*. 8th ed. New York: W.H. Freeman and Co., c2010. ISBN 978-1-4292-1815-3.
- [58] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.
- [59] ABIAN, Joaquin. The coupling of gas and liquid chromatography with mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*. 1999, **34**(3), 157–168.
- [60] KISEL, Dušan a Juraj KOLESÁR. Konceptia 'prenosného' analyzátoru spalín Testo 350 M/XL. *Súčasnú úlohu environmentalistiky a rádioenvironmentalistiky: zborník V. Banskotiavnické Dni 2003, BŠD*. Mochovce, 2003, s. 295–298. ISBN 8088682592.
- [61] DRAGOUN, Martin. Analýza kouřových plynů. *AUTOMA: časopis pro automatizační techniku* [online]. **2004**(12) [cit. 2018-04-07]. Dostupné z: http://automa.cz/cz/casopis-clanky/analyza-kourovych-plynu-2004_12_32662_1081/
- [62] Testo 350 M/XL: měřicí systém pro analýzu spalin. In: *MARCOMPLET* [online]. [cit. 2018-04-07]. Dostupné z: http://marcomplet.cz/docs/Testo/testo_350.pdf
- [63] Testo Model 350 Portable Flue Gas Analyzer. In: *PowrTech Solutions* [online]. [cit. 2018-04-07]. Dostupné z: <http://www.powrtechsolutions.com/page/testo.htm>
- [64] YUAN, Bin, Abigail R. KOSS, Carsten WARNEKE, Matthew COGGON, Kanako SEKIMOTO a Joost A. DE GOUW. Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences. *Chemical Reviews* [online]. 2017, **117**(21), 13187-13229 [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00325. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00325>

- [65] BIASIOLI, Franco, Flavia GASPERI, Chahan YERETZIAN a Tilmann D. MÄRK. PTR-MS monitoring of VOCs and BVOCs in food science and technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2011, **30**(7), 968-977 [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1016/j.trac.2011.03.009. ISSN 01659936. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993611001233>
- [66] DE GOUW, J. A., P. D. GOLDAN, C. WARNEKE, et al. Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* [online]. 2003, **108**(D21), - [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1029/2003JD003863. ISSN 01480227. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1029/2003JD003863>
- [67] AMANN, Anton, Konrad SCHWARZ, Gejza WIMMER a Viktor WITKOVSKÝ. Model Based Determination of Detection Limits for Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer. *Measurement Science Review* [online]. 2010, **10**(6), - [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.2478/v10048-010-0031-5. ISSN 1335-8871. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/msr.2010.10.issue-6/v10048-010-0031-5/v10048-010-0031-5.xml>
- [68] ELLIS, Andrew M. a Christopher A. MAYHEW. *Proton transfer reaction mass spectrometry: principles and applications*. Chichester, West Sussex, 2014. ISBN 978-1-4051-7668-2.
- [69] LINDINGER, W., A. HANSEL a A. JORDAN. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* [online]. 1998, **173**(3), 191-241 [cit. 2018-04-09]. DOI: 10.1016/S0168-1176(97)00281-4. ISSN 01681176. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168117697002814>
- [70] ŠTULÍK, Karel. *Analytické separační metody*. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0852-9.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

AICN	4-aminoimidazol-5-karbonitril
DAMN	1,2-diaminomaleonitril
DNA	deoxyribonukleová kyselina
ECD	detektor elektrónového záchytu
GAD	klzavý oblúkový výboj
GC-FID	plynová chromatografia s plameňovo ionizačným detektorom
GC-MS	plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou
GLC	plynová rozdeľovacia chromatografia
GSC	plynová adsorpčná chromatografia
MSD	hmotnostný detektor
PLOT	kapilárna kolóna so sorbentom
PTR-MS	hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou
RNA	ribonukleová kyselina
SCOT	kapilárna kolóna s nosičom a stacionárnou fázou
TCD	tepelne vodivostný detektor
TOF	preletový analyzátor
VOC	prchavé organické zlúčeniny
WCOT	kapilárna kolóna so stacionárnou fázou
<i>m</i>	hmotnosť
<i>z</i>	náboj