

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Zastosowanie chromatografii gazowej w pozaziemskich misjach badawczych

MICHAŁ GRABKA¹, PRZEMYSŁAW ŻUKOWSKI¹, ZYGFRYD WITKIEWICZ^{1,2,3}

¹WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, WARSZAWA

²CENTRALNY OŚRODEK BADAWCZO ROZWOJOWY APARATURY BADAWCZEJ I DYDAKTYCZNEJ
COBRABiD SP Z O.O., WARSZAWA

³UNIwersytet JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, INSTYTUT CHEMII

Słowa kluczowe: chromatografia gazowa, spektrometria mas, misje kosmiczne

STRESZCZENIE

Chromatografia gazowa jest metodą analityczną pozwalającą na bardzo dobre rozdzielanie składników różnego rodzaju mieszanin. Połączenie tej metody ze spektrometrią mas jest szczególnie często stosowane w praktyce laboratoryjnej. Prócz zastosowania w laboratoriach, chromatografy gazowe mogą być stosowane w miejscu występowania analizowanych substancji. Stanowią także istotny element modułów analitycznych pozaziemskich misji badawczych. Urządzenia te dowiodły swojej przydatności w kosmicznych misjach eksploracyjnych najdalszych zakątków Układu Słonecznego. W artykule przedstawiono przegląd pozaziemskich misji badawczych, w których układach analitycznych wykorzystywano bądź wykorzystuje się chromatografię gazową, jako jedną z metod badawczych. Wśród nich opisano misję Viking na Marsa, Pionner na Wenus, Cassini – Huygen na Saturna i jego największy księżyc Tytan oraz misję Rosetta, której celem jest zbadanie komety okresowej 67P (Czuriumow – Gierasimienko). Artykuł zawiera również charakterystyki poszczególnych elementów konstrukcyjnych chromatografów gazowych przeznaczonych do pozaziemskich misji badawczych, z uwzględnieniem różnic względem analogicznych elementów wykorzystywanych w warunkach ziemskich. W końcowej części opisano najbardziej prawdopodobne kierunki rozwoju aparatury tego typu.

Application of gas chromatography in extraterrestrial research missions

Keywords: gas chromatography, mass spektrometry, cosmic missions

ABSTRACT

Gas chromatography is an analytical method which enables very good separation of components of different mixtures. The combination of this method with mass spectrometry is very often used in laboratory practice. Besides stationary use, gas chromatographs are commonly applied as significant part of analytical modules in space missions. Those devices proved their usefulness in many deep solar system missions. The paper briefs on the space exploration mission, the analytical modules of which took and still take advantage of gas chromatographs as one of the research techniques. Among others there are some missions described – Viking Mission to Mars, Pioneer Mission to Venus, Cassini – Huygens Solstice Mission to Saturn and its biggest moon Titan, and Rosetta Mission to explore the periodic comet 67P/Churyumov – Gerasimenko. Moreover, the paper presents the characteristics of modular construction elements of gas chromatographs for space exploration missions along with differences in comparison to the same elements used under terrestrial conditions. The final part contains most probable directions to develop the apparatus of that kind.

1. WSTĘP

Układy aparaturowe, w skład których wchodziły chromatografy gazowe, stanowiły bardzo istotny element systemów analitycznych stosowanych już w pierwszych pozaziemskich misjach badawczych. Pomimo swojej względnie prostej budowy dostarczyły wielu cennych informacji na temat składu chemicznego atmosfer planet Układu Słonecznego, jak również związków występujących na ich powierzchniach. Chromatografia gazowa znalazła zastosowanie w modułach próbników mających na celu odnalezienie pozaziemskich form życia, np. w module biologicznym sondy Viking. Oprócz standardowych wymagań stawianych chromatografom używanym w praktyce laboratoryjnej, takich jak dobra wykrywalność i wysoka czułość, urządzenia przeznaczone do badań kosmicznych muszą spełniać szereg wymagań, wynikających z warunków związanych z misjami kosmicznymi. Szczególnie ważne są ograniczenia gabarytowe, niski pobór mocy i długi okres bezobsługowej eksploatacji. Ostatnimi czasy postęp techniczny, szczególnie w obszarze nowoczesnych materiałów i układów elektronicznych, pozwolił na osiągnięcie znacznych sukcesów w spełnianiu tych wymagań. Dzięki temu chromatografia gazowa stała się jeszcze doskonalszą niż poprzednio metodą eksploracji przestrzeni kosmicznej.

2. APARATURA CHROMATOGRAFICZNA PRZEZNACZONA DO POZAZIEMSKICH MISJI BADAWCZYCH

W budowie chromatografu gazowego występuje kilka zasadniczych elementów, stałych dla wszystkich rozwiązań konstrukcyjnych, niezależnie od tego czy urządzenie jest wykorzystywane do badań kosmicznych, czy do pracy w laboratorium. Pierwszym takim elementem jest układ dozowania próbek. Układ ten umożliwia bezpośrednio dozowanie gazów i substancji w innym stanie skupienia po przeprowadzeniu ich w stan gazu lub pary. Następnym elementem chromatografu jest kolumna lub zespół kolumn chromatograficznych, dzięki którym możliwe jest dokonanie chromatograficznego rozdzielania składników analizowanych mieszanin. Bezpośrednio za kolumną znajduje się detektor. Często funkcję detektora pełni spektrometr mas. Przyrządy stanowiące połączenie chromatografu gazowego i spektrometru mas (GC-MS) są coraz częściej stosowane w analizie chromatograficznej. Ostatnim elementem, bez którego nie obeszłoby się żadne urządzenie chromatograficzne jest układ rejestrujący i przetwarzający sygnał. W przypadku badania kosmosu dochodzi jeszcze konieczność przekazywania wyników analizy z dużej odległości na Ziemię.

2.1 Układy wprowadzania próbek

W chromatografach wykorzystywanych w laboratoriach próbki wprowadza się do kolumny chromatograficznej zwykle za pomocą strzykawki lub mikrostrzykawki, ręcznie albo przy użyciu automatycznego dozownika [1]. W badaniach kosmicznych próbki są wprowadzane do przyrządu automatycznie na różnej wysokości, podczas zbliżania się lądownika do powierzchni badanego ciała niebieskiego. Temperatura analizowanych gazów może wynosić np. 160°C [2].

Układy wprowadzania próbek są tak konstruowane i z takich materiałów aby nie występowały w nich zjawiska sorpcji i reakcje, które mogłyby zmieniać skład gazów wprowadzanych do chromatografu. Budowa tych układów jest jednocześnie odpowiednia do celów misji badawczej. Dlatego układ wprowadzania próbek może mieć np. trzy wloty [3]. Jeden z nich służy do bezpośredniej analizy atmosfery za pomocą samego spektrometru mas, drugi do analizy za pomocą chromatografu sprzężonego ze spektrometrem mas. Trzeci wlot jest przeznaczony do badania cząstek zebranych z atmosfery. Cząstki te są stopniowo ogrzewane a wydzielane gazy są wprowadzane do kolumny chromatograficznej lub bezpośrednio do spektrometru mas.

W przypadku analizy materii stałej, np. z jądra komety albo z powierzchni planety, pobrana próbka jest zamykana w piecu i ogrzewana a wydzielające się gazy są wprowadzane do kolumny [4]. Do ogrzewania takich próbek stosuje się np. temperaturę 180°C albo 600°C. Wydzielane gazy są wprowadzane albo bezpośrednio do kolumny albo przez pośredni etap adsorpcji na sorbencie Tenax i cieplnej desorpcji analitów.

2.2 Kolumny

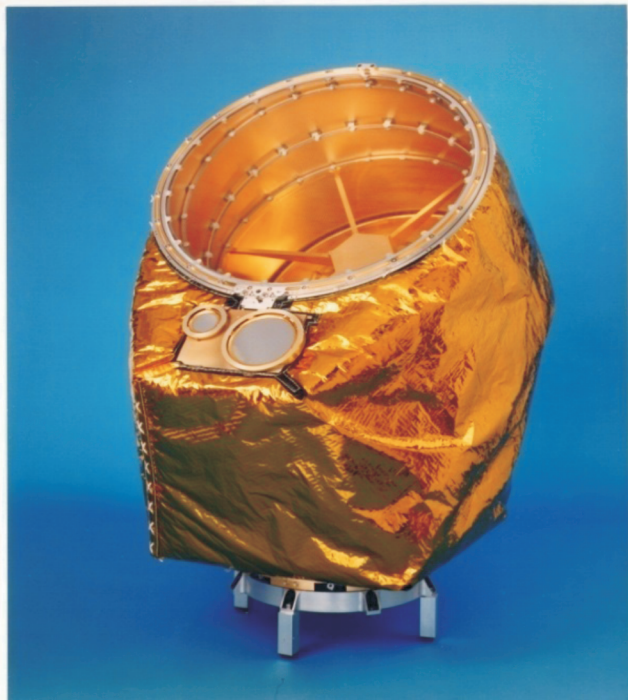
Do analizy składników atmosfer ciał niebieskich stosuje się głównie chromatografię adsorpcyjną. Po raz pierwszy w chromatografii gazowej kolumny wypełnione porowatym polimerowym adsorbentem zastosował Baum [5]. Użył on kolumn wypełnionych adsorbentem w postaci mikroporowatego polietylenu. Rozdzielanie składników mieszanin wkolumnach adsorpcyjnych dawało dobre rezultaty a ich właściwości umożliwiały zastosowanie tych kolumn w pozaziemskich misjach badawczych. Aby umożliwić ich wykorzystanie do badań prawdopodobnych składników atmosfery Marsa, Hollis zmodyfikował kolumny

Bauma [6]. Zmiany polegały na zwiększeniu wytrzymałości mechanicznej wypełnienia kolumn, co znacząco zwiększyło ich żywotność. Stosowano kolumny pakowane i mikropakowane.

Kolumny Hollisa charakteryzowały się dobrym rozdzieleniem takich substancji jak: H₂, N₂, O₂, Ar, CO, CO₂, SO₂, CH₄ i H₂O. W dodatku Hollis zauważył, że ziarna polimerowego adsorbentu nie ulegają zniszczeniu pod wpływem próżni czy promieniowania kosmicznego. Wykazywały one również wysoką odporność termiczną dochodzącą do 250°C [2]. Te właściwości czyniły kolumny adsorpcyjne przydatne do zastosowania w badaniach przestrzeni kosmicznej. Kolumny tego typu wykorzystano w misjach Viking (Porapak Q), Pioneer (Porapak N), Vega (Porapak T). Kolejną wartą wzmianki kolumną jest opracowana przez Novotnego kolumna wypełniona sorbentem MPE-Tenax [7]. Została ona zastosowana w systemie badawczym lądownika Viking. Charakteryzowała się wyjątkowo dobrą właściwością rozdzielania śladowych ilości związków organicznych w obecności dużych ilości wody i ditlenku węgla [2].

Opisane powyżej kolumny dawały satysfakcjonujące rezultaty w badaniach atmosfery Marsa. Jednak w przypadku zastosowania ich do misji badawczych w innych rejonach Układu Słonecznego, ze względu na dość długi czas analizy i dość słabą rozdzielczość składników bardzo złożonych mieszanin, mogłyby okazać się niewystarczające. Przykładowo analizy prowadzone na pokładzie lądownika Huygens wymagały rozdzielania skomplikowanej mieszaniny węglowodorów, nitryli, tlenku węgla, wodoru oraz ditlenku węgla w towarzystwie dużych ilości azotu i argonu w czasie do ok. 15 minut [3,8,9]. W przypadku dotychczas opisanych kolumn dokonanie tego było niemożliwe.

W celu zaradzenia pojawiającym się problemom i sprostania nowym wymaganiom przeprowadzono serie badań dotyczących zarówno kolumn z porowatą warstwą adsorbentu (PLOT) jak i kolumn z gładkimi ściankami, pokrytymi cienką warstwą fazy stacjonarnej (WCOT). Po wstępnej selekcji, główny ciężar badań skierowano na kolumny kapilarne (PLOT) z nieorganicznymi sitami cząsteczkowymi oraz kolumny mikropakowane z nieorganicznymi i węglowymi sitami cząsteczkowymi [2]. Badane kolumny dawały zadowalające rezultaty i spełniały warunki ich stosowania w aparatach kosmicznych. Znalazły one zastosowanie



Rysunek 1 Analizator pyłu kosmicznego – urządzenie wykorzystane jako jeden z podstawowych instrumentów badawczych próbnika Huygens misji Huygens – Cassini. Podstawą analiz prowadzonych przez to urządzenie jest chromatografia gazowa [10]

Figure 1 Cosmic dust analyzer – one of the research devices of Huygens-Cassini mission. Gas chromatography is the basic method of analysis performed by this device [10]

między innymi w analizatorze pyłu kosmicznego lądownika Huygens (Rys. 1).

Przeprowadzone eksperymenty wykazały wyższość kolumn PLOT nad mikropakowanymi, ale również niektóre ich słabości. Ich główną wadą była mała wytrzymałość mechaniczna wypełnienia, dlatego konieczne było chemiczne związanie ziaren adsorbentu w kolumnach.

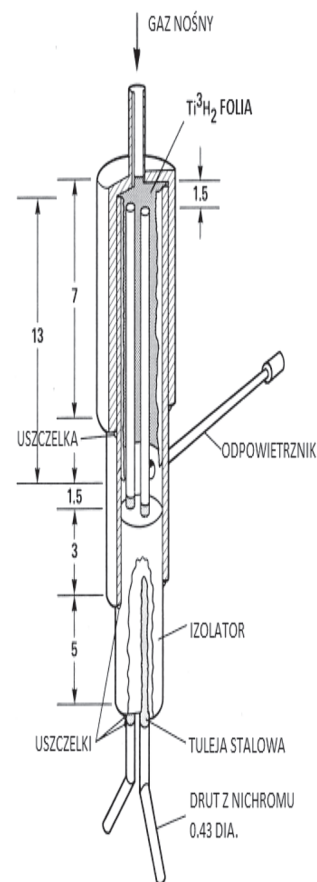
Dalsze wysiłki w kierunku rozwijania kolumn chromatograficznych do zastosowań w badaniach kosmicznych skupiają się na produkcji kolumn otrzymywanych przez bezpośrednią polimeryzację monomeru adsorbentu w kapilarze. Kolumny otrzymywane w ten sposób charakteryzowały się lepszymi właściwościami rozdzielania i wysoką trwałością mechaniczną wypełnienia [2].

2.3 Detektory

Potrzeba analizy chemicznej lotnych składników atmosfery i powierzchni różnych ciał występujących w Układzie Słonecznym, powoduje nieprzerwany rozwój detektorów stosowanych w chro-

matografach gazowych, przeznaczonych do badań kosmicznych. Detektory stają się coraz mniejsze, wzrasta ich czułość, obniżają się granice wykrywalności. Początkowo w aparatach kosmicznych używano głównie detektorów ciepło - przewodnościowych (Viking, Pioneer), jednak ich wykrywalność i odporność na przeciążenia towarzyszące chwili startu rakiety z sondą kosmiczną z powierzchni Ziemi pozostawiały wiele do życzenia. Duże trudności techniczne, polegające między innymi na zapotrzebowaniu na źródła energii, stwarzała również konieczność dokładnego termostatowania takich urządzeń [2].

Obecnie duże nadzieje wiąże się z detektorami jonizacji metastabilnej (Metastable Ionization Detector - MID). Charakteryzują się one ponadprzeciętną stabilnością temperaturową, czułością i szerokim liniowym zakresem wskazań, jak również dużo większą odpornością na przeciążenia niż detektory ciepło - przewodnościowe. Schemat detektora MID przedstawia Rysunek 2. Detektory MID charakteryzują się małymi gabarytami i masą rzędu kilku gramów. Dalsze badania nad



Rysunek 2 Schemat detektora jonizacji metastabilnej [2]

Figure 2 Schematic of metastable ionisation detector [2]

tymi detektorami skupiają się wokół jeszcze dalej posuniętej miniaturyzacji i stworzenia detektora o objętości wewnętrznej rzędu mikrolitrów.

Jedyną informacją dotyczącą chromatografowanych substancji, jaką można uzyskać stosując detektory MID, jest ich czas retencji. Dlatego w chromatografach gazowych do badań kosmicznych stosowane są dodatkowo spektrometry mas (Mas Spectrometer – MS) i spektrometry ruchliwości jonów (Ion Mobility Spectrometer – IMS). Umożliwiają one identyfikację rozdzielonych składników [2,8].

2.4. Przetwarzanie sygnału

Głównym celem przetwarzania sygnału jest selekcjonowanie ważnych informacji z otrzymanego chromatogramu. System obróbki sygnału składa się zazwyczaj z kilku elementów, takich jak modulator, filtr i czujnik. Zadaniem powyższego układu jest przetworzenie zmierzonej wartości wielkości fizycznej na serie impulsów elektrycznych. Nowoczesne układy przetwarzania sygnału charakteryzują się dużym stopniem skomplikowania i zastosowaniem programowalnych układów mikroprocesorowych. W stosunku do urządzeń wykorzystywanych w warunkach ziemskich, urządzenia przeznaczone do pozaziemskich misji badawczych wyróżniają się dużo większą wydajnością przetwarzania danych. Podyktowane jest to koniecznością przeprowadzania wielu analiz w bardzo krótkim czasie, a w niektórych technikach także wielu analiz w tym samym czasie. Stosuje się do tego celu tzw. multipleksową chromatografię gazową [2].

3. MISJE KOSMICZNE

3.1 Viking - misje na Marsa

Istnieją liczne dowody na to, że początkowo klimat Marsa, tzw. czerwonej planety, był bardzo podobny do klimatu panującego obecnie na Ziemi. W pewnym momencie w przeszłości jego atmosfera była gęsta i ciepła a na tej planecie występowało dużo wody w postaci ciekłej. W związku z tym Mars jest najlepszym źródłem informacji, potrzebnych do wyjaśnienia zjawisk chemicznej ewolucji i pochodzenia życia na innych planetach Układu Słonecznego. Misje Viking zostały zaplanowane tak, aby sondy okrążyły czerwoną planetę, następnie wylądowały na jej powierzchni i przeprowadziły badania [8]. Wśród przyrządów

zamontowanych na dwóch sondach, które lądowały na powierzchni Marsa w 1976 roku, znajdowały się dwa układy w skład których wchodził chromatograf gazowy ze spektrometrem mas, do przeprowadzenia eksperymentów środowiskowych, oraz drugi do przeprowadzenia eksperymentów biologicznych [2].

3.1.1 Moduł środowiskowy

Głównymi celami badawczymi modułu środowiskowego było: przeprowadzenie eksperymentów pozwalających wyznaczyć skład chemiczny atmosfery Marsa oraz zbadanie związków chemicznych uwalnianych z jego gleby podczas jej podgrzewania bądź pirolizy. Kolumna chromatograficzna o wymiarach 2 m x 0,75 mm, wykonana ze stali nierdzewnej była wypełniona sorbentem MPE-Tenax (60-80 mesh), pokrytym polimetafeniloksylenem. Jako gaz nośny zastosowano wodór. Związki rozdzielone w kolumnie trafiły do spektrometru mas o zakresie pomiarowym 10-220 m/z przy rozdzielczości wynoszącej 1:200 [2]. Układ ten zapewniał dobre wyniki pomiarów w przypadku substancji występujących w postaci alkoholi i amin oraz innych związków organicznych występujących w ilościach śladowych w obecności wody i CO₂.

3.1.2 Moduł biologiczny

Eksperyment biologiczny polegał na założeniu wymiany gazowej. Założono mianowicie, że organizmy powinny pobierać z gleby substancje odżywcze i emitować gaz. Dlatego do próbki gleby pochodzącej z powierzchni Marsa wprowadzono substancje odżywcze, następnie analizowano zmiany składu chemicznego fazy gazowej znad powierzchni gleby marsjańskiej. Do analizy wykorzystywano miniaturowy chromatograf gazowy sprzężony z automatycznym dozownikiem próbek. Zastosowano dwie kolumny, z których jedna służyła jako odnośnik. Kolumny wykonane zostały ze stali nierdzewnej i były wypełnione adsorbentem Porapak Q o rozdrobnieniu 100-200 mesh. Gazem nośnym był hel a rozdzielone składniki mieszaniny wykrywano za pomocą detektora ciepłno-przewodnościowego. Układ ten zapewniał dobre wykrywanie wodoru, azotu, tlenu, kryptonu oraz ditlenku węgla i metanu, nie umożliwiał natomiast wykrywania obecności argonu i tlenku węgla [2].

3.2 Pioneer - misja na Wenus

Pomimo nieprzychylności panujących warunków, planeta Wenus, najbliższa Ziemi, jest celem podróży licznych bezzałogowych misji badawczych. Na wyposażeniu pierwszej sondy kosmicznej Pioneer, której zadaniem było zbadanie atmosfery i jonosfery oraz umożliwienie opracowania mapy powierzchni Wenus znalazł się chromatograf gazowy. Pobierał on próbki z trzech wysokości nad powierzchnią Wenus i przeprowadzał analizę ich składu chemicznego. Został on zaprojektowany tak, aby mógł przeprowadzać analizę gazów występujących w skrajnej temperaturze 160°C i schłodzonych do stanu aerozolu.

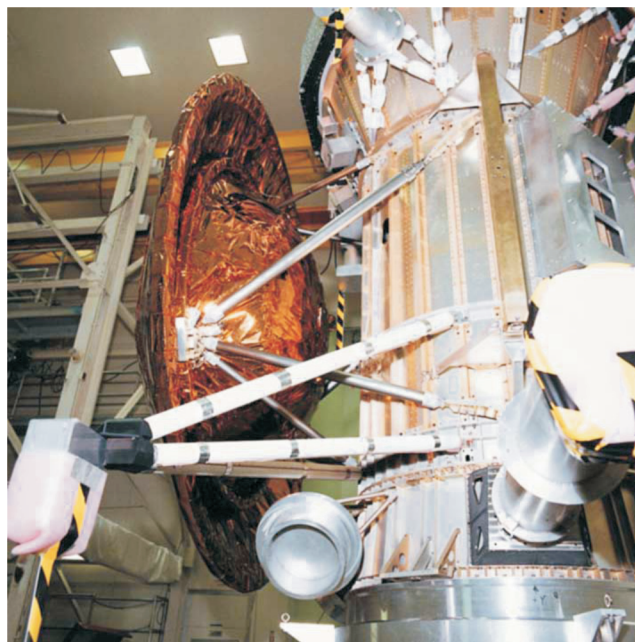
W skład chromatografu wchodziły dwa zestawy kolumn chromatograficznych. Pierwszy zestaw złożony z dwóch kolumn o wymiarach 15,8 m x 1,1 mm, wypełnionych adsorbentem Porapak N (100 – 120 mesh), zapewniał rozdzielanie wodoru, neonu, azotu, argonu, tlenku węgla i kryptonu. Drugi zestaw, para kolumn o wymiarach 2,3 m x 1,2 mm, wypełniona polidwinylobenzenem o rozdrobnieniu 180-220 mesh, pozwalała na rozdzielanie gazów w obecności wody i ditlenku siarki. Oba zestawy zostały sprzężone z detektorem ciepłno-przewodnościowym.

Za pomocą chromatografu zamontowanego w sondzie Pioneer wykryto, że atmosfera Wenus zbudowana jest głównie z takich gazów jak ditlenek węgla (96%) i azot (3,4%) oraz wielu gazów występujących w ilościach śladowych [2].

3.3 Cassini-Huygen - misja na Saturna i jego księżyc Tytan

Tytan jest największym księżycem Saturna. Jego średnica jest większa niż średnica Merkurego, a atmosfera gęstsza niż atmosfera Ziemi. Saturn ze swoimi pierścieniami i księżycami stanowi potencjalne źródło informacji na temat składu i ewolucji materii budującej planetę i inne ciała niebieskie. Jednym z ważniejszych celów misji badawczej była analiza atmosfery Tytana [2]. Chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas był jednym z ważniejszych komponentów próbnika Huygen wchodzącego w skład sondy Cassini-Huygen, która w październiku 1997 roku rozpoczęła misję mającą na celu badanie Saturna i jego największego księżyca (Rys. 3).

W skład chromatografu wchodziły trzy równolegle działające kolumny. Mikropakowana kolumna wypełniona węglowymi sitami cząsteczkowymi używana była do rozdzielania tlenku węgla, azotu



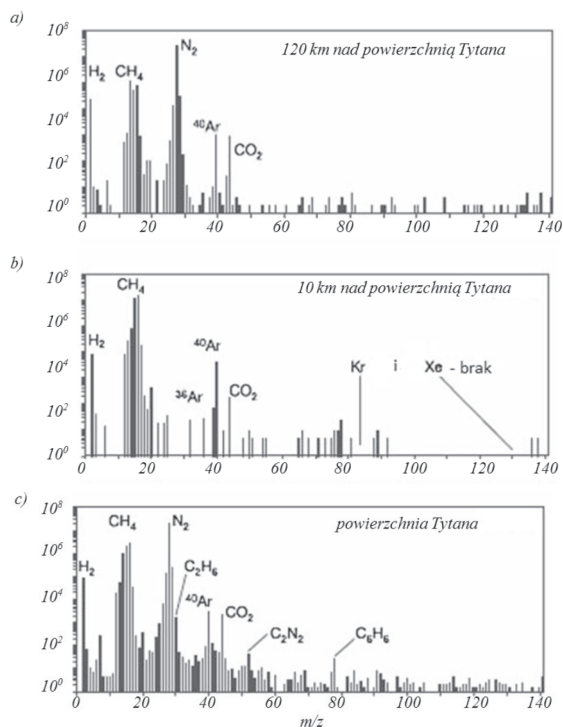
Rysunek 3 Próbnik Huygen sprzężony z orbiterem [8]
Figure 3 Huygen probe connected with orbiter [8]

i innych gazów trwałych. Druga kolumna kapilarna wypełniona została stacjonarną fazą cyjanopropylodimetylopolisiloksanową. Mogła ona służyć do analizy węglowodorów o długości łańcucha C4-C8 i nitryli o niskich masach cząsteczkowych. Cięższe związki analizowane były głównie w wyniku pirolizy aerozoli przez użycie kolektorowego urządzenia pirolizującego [9].

W wyniku analiz wykonanych za pomocą CC-MS stwierdzono, że atmosfera Tytana zbudowana jest głównie z azotu, ponadto w jej skład wchodzi następujące związki i pierwiastki chemiczne: argon, metan, tlenek węgla, ditlenek węgla, wodór, woda i inne substancje występujące w ilościach śladowych [11, 12] (Rys. 4).

3.4 Misja Rosetta

Celem misji Rosetta jest zbadanie materii, z której zbudowana jest kometa okresowa 67P (Czuryumow-Gierasimienko). Misja ta ma dostarczyć informacji dotyczących pochodzenia życia na Ziemi. Jest to pierwsza misja kosmiczna tego typu. Po tym jak lądownik Philae osiągnie powierzchnię komety (wg planów stanie się to w 2014 roku), orbiter będzie z nim w kontakcie przez wiele miesięcy. Lądownik Philae waży około 100 kg. Zawiera dziewięć urządzeń naukowych, wśród których dwa zawierają chromatograf gazowy [13]. Jedno z tych urządzeń (the cometary sampling and composition – COSAC) służy do wykrywania i identyfikacji złożonych cząsteczek organicznych (Rys. 5).



Rysunek 4 Widma masowe otrzymane w wyniku analizy próbek: a) z wysokości 120 km nad powierzchnią, b) z wysokości 10 km nad powierzchnią, c) z powierzchni Tytana; wykonane za pomocą urządzenia GC-MS [12]

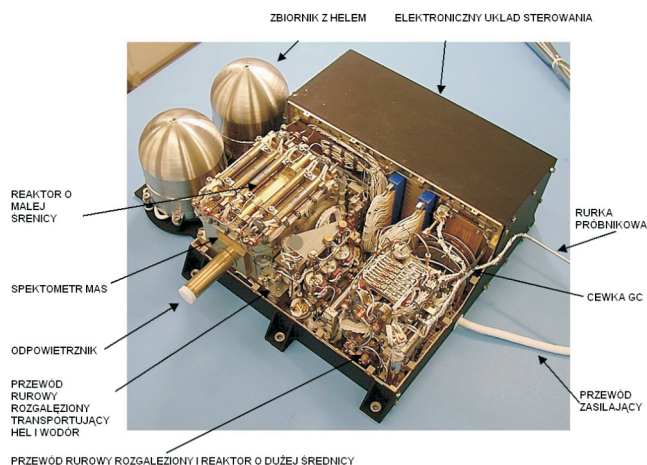
Figure 4 GC-MS spectra obtained during samples analysis, a) at the height of 120 km above surface, b) at the height of 10 km above surface, c) on the Titan surface [12]



Rysunek 5 Urządzenie badawcze (COSAC) stosowane w misji Rosetta. W środku widoczne są dwa zbiorniki gazu nośnego, na górze jest skrzynka układów elektronicznych, po prawej stronie znajduje się spektrometr mas a na dole termostat z kolumnami. Urządzenie ma 400 mm szerokości i 500 mm wysokości [4]

Figure 5 The research equipment used in Rosetta mission. Two gas containers containing carrier gas are visible in the centre. Box containing electronic systems there is on the top. Mass spectrometer is located right side and column thermostat below it. This equipment is 400 mm wide and 500 mm high [4]

Inne urządzenie, Modulus Ptolemy, służy do wyznaczania stosunków izotopowych pierwiastków, takich jak: H, C, N, O (Rys. 6) [14]. Chromatografy gazowe w tych urządzeniach są sprzężone ze spektrometrami mas i zawierają specjalną konstrukcję umożliwiającą pracę w warunkach panujących w przestrzeni kosmicznej. Jako gaz nośny zastosowany został hel. Oprócz tego, że jest on obojętny chemicznie, prawdopodobnie nie występuje na powierzchni komety a jego przewodność cieplna jest znacznie większa od przewodności cieplnej związków organicznych.



Rysunek 6 Kompletny instrument MODULUS Ptolemy. Jego waga wraz z osłoną wynosi około 4,5 kg, zużywa mniej niż 10 W mocy elektrycznej [15]

Figure 6 Complete instrument MODULUS Ptolemy. Its weight along with guard is about 4,5 kg and it consumes fewer than 10 W of electrical Power [15]

W omawianym urządzeniu zamontowanych zostało osiem kolumn wypełnionych takimi fazami stacjonarnymi jak CarboBond, MXT U-PLOT, MXT 1701, MXT 20, MXT 1, Chirasil Dex CB, Chirasil L Val oraz Cyclodextrin G-TA o długości od 10 do 15 metrów. Kolumny te podłączone są do detektora ciepłoprzewodnościowego. Może on pracować w trybie pracy ciągłej i czasowej, pozwalając oszczędzać energię elektryczną [4]. Modulus Ptolemy składa się z następujących podzespołów: źródła gazu nośnego, układu pobierania próbek, kolumny chromatograficznej, spektrometru mas oraz układów elektronicznych zbierania, przetwarzania i przesyłania danych. Pomimo skomplikowanej budowy waży zaledwie 4,5 kg i zużywa mniej niż 10 W mocy elektrycznej. Konstrukcja urządzenia pozwala na bezpośrednie dozowanie próbek do spektrometru mas z pominięciem trójkanałowego

chromatografu gazowego. Kanał pierwszy (kolumna Varian Chrompack Ultimetall CP-Sil 8CB) służy do rozdzielania węglowodorów i innych związków organicznych. Zadaniem kanału drugiego (kolumna Varian Chrompack Ultimetall Pora PLOT Q) jest rozdzielanie gazów takich jak: CO₂, CO, CH₄ i N₂. Kanał trzeci (kolumna Varian Chrompack Ultimetall Molsieve 5A sprzężona z reaktorem odpowiedzialnym za rozkład wody) służy do ustalenia składu izotopowego wody [15].

3.5. Wyniki pomiarów

W Tabeli 1 znajduje się zestawienie wyników pomiarów uzyskanych w trakcie misji opisanych w po-

przednich podpunktach. Dane uzyskane z misji sondy Viking zostały wyznaczone przy ciśnieniu powierzchniowym 7 mbar i temperaturze powierzchni Marsa wynoszącej 140-295°K. W przypadku misji na Venus, ciśnienie powierzchniowe wynosiło 90 bar, natomiast temperatura powierzchni planety 730°K. Zawartość związków chemicznych uzyskana z misji sondy Huygens - Cassini odnosi się do atmosfery Tytana. Dominacja azotu w atmosferze tego księżycy spowodowana jest bardzo niską temperaturą jego powierzchni wynoszącą 94°K. Ciśnienie pary wodnej w tych warunkach jest na tyle niskie, że nie zachodzi utlenianie metanu do ditlenku węgla [12].

Tabela 1. Zawartość związków chemicznych w atmosferach ciał niebieskich
Table 1. Contents of chemical compounds in celestial objects atmosphere

Viking (misja na Marsa ¹⁾)		Pioneer (misja na Venus ¹⁾)		Huygens - Cassini (misja na Saturna i jego księżyc Tytan ²⁾)		Rosetta (misja na kometę 67P/Czuriumow-Gierasimienko)
Związek	Molowa zawartość procentowa [%]	Związek	Molowa zawartość procentowa [%]	Związek	Molowa zawartość procentowa [%] ¹⁾	Sonda powinna dotrzeć do komety w 2014 roku ³⁾ .
CO ₂	95,3	CO ₂	96	N ₂	100	
N ₂	2,7	N ₂	3,4	CH ₄	1,6*10 ⁻²	
⁴⁰ Ar	1,6	Związek	Zawartość związku [ppm]	⁴⁰ Ar	4,32 +/- 0,1*10 ⁻⁵	
O ₂	0,13	H ₂ O	1-1000	³⁶ Ar	2,8+/-0,3*10 ⁻⁷	
CO	0,27-0,08	CO	20-200	H ₂	9,8+/-0,4*10 ⁻⁴	
H ₂ O	0,03	Ne	2,5	Izotop (związek)	Stosunek molowy izotopów w związku	
Związek	Zawartość związku [ppm]	SO ₂	0,1-200	¹⁵ N/ ¹⁴ N (N ₂)	5,5*10 ⁻³	
Ne	2,5	H ₂ S	1-80	¹⁵ N/ ¹⁴ N (HCN)	1,8*10 ⁻²	
³⁶ Ar	0,5	COS	0,35-40	¹³ C/ ¹² C (CH ₄)	82,3+/-1	
Kr	0,3	H ₂	25	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar (-)	1,5*10 ²	
Xe	0,08	Ar	70	D/H (H ₂)	2,85*10 ⁻⁴	
O ₃	0,003-0,03	Ne	7	D/H (CH ₃ D)	1,32*10 ⁻⁴	
-	-	HCl	0,4	D/H (H ₂ O)	-	
-	-	HF	5*10 ⁻³	D/H (HCN)	-	
-	-	S ₃	4*10 ⁻⁵	-	-	

¹⁾ - na podstawie [5], ²⁾ - na podstawie [12], ³⁾ - na podstawie [16]

4. PODSUMOWANIE

Chromatografia gazowa jest obecnie jedną z podstawowych i najbardziej skutecznych metod badania materii kosmicznej gazowej a w pewnym zakresie także stałej. Postępujące tempo eksploracji przestrzeni kosmicznej wymusiło rozwój tej techniki i uczyniło ją niezastąpionym elementem systemów badawczych wszystkich współczesnych misji kosmicznych. Instrumenty stosowane w statkach kosmicznych różnią się znacznie budową i właściwościami urządzeń wykorzystywanych w warunkach ziemskich. Priorytetowe znaczenie otrzymuje tu oprócz niezawodności, dokładności i precyzji pomiarów, podwyższona wytrzymałość aparatów na wstrząsy i inne niekorzystne oddziaływania panujące w rejonach prowadzenia misji kosmicznych. Zgodnie z obowiązującą dewizą NASA: „szybciej, lepiej, taniej” parametry nowych urządzeń powinny być zoptymalizowane pod kątem

maksymalnej skuteczności wykonywania pomiarów, bilansowania kosztów produkcji i wdrażania. Chromatografy gazowe wykorzystywane w pozaziemskich misjach są nieustannie udoskonalane, tak aby w przyszłości jak najlepiej spełniały stawiane im wymagania. Dotyczy to kolumn, detektorów, procesu obróbki sygnału jak i samych metod pomiarowych. Przewiduje się, że znaczenie chromatografii gazowej w przyszłych badaniach przestrzeni kosmicznej będzie nadal rosło. Największy potencjał rozwojowy mają zintegrowane systemy analityczne, w których chromatografia gazowa występuje w połączeniu ze spektrometrią mas, spektrometrią ruchliwości jonów, skaningową kalorymetrią różniczkową oraz termiczną analizą różnicową. W dwóch ostatnich urządzeniach pobrane próbki materii są ogrzewane a powstające produkty przemian termicznych są analizowane chromatograficznie.

LITERATURA

- [1] Witkiewicz Z., Kałużna-Czaplińska J., Podstawy chromatografii i technik elektromigracyjnych, WNT, Warszawa 2011.
- [2] Akapo S. O., Dimandja J.-M. D., Kojiro D. R., Valentin J. R., Carle G. C., Chromatogr J., A, 842 (1999) 147-162.
- [3] Sternberg R., Szopa C., Coscia D., Zubrzycki S., Raulin F., Vidal-Madjar C., Niemann H., Israel G., Chromatogr J., A, 846 (1999) 307-315.
- [4] Goesmann F., Rosenbauer H., Roll R., Szopa C., Raulin F., Sternberg R., Israel G., Meierhenrich U., Thiemann W., Munoz-Caro G., Space Science Review, 128 (2007) 257-280.
- [5] Baum E. H., Gas Chromatogr J., 1 (1963) 13.
- [6] Hollis O. L., Anal. Chem., 38 (1966) 309.
- [7] <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/viking.html> (stan na dzień: 23.01.2011 r.).
- [8] Lemberon J. P., Matson D. L., Space Science Review, 104 (2002) 59-100.
- [9] <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/huygens.html> (stan na dzień: 23.01.2011 r.).
- [10] <http://www.mpi-hd.mpg.de/dustgroup/cassini> (stan na dzień: 23.01.2011 r.).
- [11] Gautier D., Raulin F., European Space Agency (ESA)-SP-117 7 (1997) 359.
- [12] Lebreton J. P., Coustenis A., Lunine J., Raulin F., Owen T., Strobel D., Astronomy and Astrophysics Review, 17 (2009) 149-179.
- [13] http://www.esa.int/esami/rosetta/semymf374od_0.html (stan na dzień: 05.03.2011 r.).
- [14] http://www.esa.int/specials/operations/semoqmqjnve_0.html (stan na dzień: 05.03.2011 r.).
- [15] Todd J. F. J., Barber S. J., Wright I. P., Morgan G. H., Morse A. D., Sheridan S., Leese M. R., Maynard J., Evans S. T., Pillinger C. T., Drummond D. L., Heys S. C., Huq S. E., Kent B. J., Sawyer E. C., Whalley M. S., Waltham N. R., Spectrom J. M., 42 (2007) 1-10.
- [16] http://www.esa.int/esaMI/Rosetta/SEMMA0YTVKG_0.html (stan na dzień: 07.05.2011 r.).