

5. Összefoglalás

Doktori értekezésemben azokat a kutatási eredményeket összegeztem, amelyeket a sorosan kapcsolt kapilláris-gázkromatográfiás oszloprendszerek (tandemrendszerek) matematikai modellezése, gyakorlati megvalósítása, továbbá elválasztás optimalizálási és komponens-azonosítási feladatokban történő alkalmazása terén értem el:

Sorosan kapcsolt oszloprendszer közös termosztátban, passzív csatlakoztatóelemmel

1. Az elhanyagolható holtterefogatú csatlakoztatóelemmel összekötött, lényegesen eltérő polaritású állófázissal (*apoláris* fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánnal, illetve *poláris* polietilénlikollal) nedvesített ürescsőkolonnákat helyeztem a gázkromatográf termosztátjába. Tesztegyként alkánokat, alkéneket és aromás szénhidrogéneket tartalmazó oldatot alkalmaztam. Vizsgáltam, hogy a tandemrendszer eredő polaritása (a tesztvegyületek retenciós indexe) hogyan függ az oszlopsorrendtől (*apoláris-poláris*, illetve *poláris-apoláris* tandemrendszer), a kolonna-hőmérséklettől és a tandemrendszer belépési pontjának nyomásától.
 - a) A kísérleti eredmények megfeleltek annak az irodalomból ismert megfigyelésnek, hogy csupán a kolonnák sorrendjének felcserélésével a tandemrendszer eredő polaritása megváltozik, és mindig a *poláris-apoláris* kolonnaelrendezés eredményezi a polárisabb rendszert.
 - b) Megállapítottam, hogy ugyanakkora hőmérséklet-változtatás esetén az aromás szénhidrogének retenciós indexének változása a tandemrendszeren nagyobb, mint a különálló oszlopokon (például benzolra közel kétszeres). A vizsgált vegyületeknél a tandemrendszert alkotó két oszlopra (állófázisra) vonatkozó retenciósindexkülönbség (ΔI) jóval nagyobb, mint a tandemrendszeren 40 °C hőmérsékletemeléssel előidézhető indexváltozás (benzolra például 280, illetve 18 indexegység), ami azt jelenti, hogy a vizsgált tandemrendszer polaritásának változtathatósága az összetevő oszlopok által meghatározott polaritástartománynak csak egy viszonylag szűk részére terjed ki.
 - c) Szemben az egykolonnás rendszerekkel, ahol a retenciós index gyakorlatilag nem függ a kolonna nyomásesésétől (holtidejétől), a tandemrendszerek esetén a retenciós index számottevően változik az összetevő oszlopok nyomásesésének (holtidejének) módosítása esetén.
2. Matematikai modell alapján algoritmust (számítógépes programot) dolgoztam ki, amely lehetőséget ad a tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatok (retenciós idők, retenciós faktorok, retenciós indexek) kiszámítására az összetevő oszlopokon meghatározott adatok alapján. A számításokhoz ismerni kell a kolonnák hosszát és belső átmérőjét. Tapasztalatom szerint az oszlopok tényleges belső átmérője sokszor számot-

tevően (akár 5–10%-kal) is eltérhet a gyártók által megadott névleges értékektől, ami a számításoknál számottevő hibát eredményez. A probléma megoldására eljárást dolgoztam ki, amely a tandemrendszert alkotó oszlopokon végzett holtidőmérések alapján lehetővé teszi a csőátmérők megfelelően pontos meghatározását. Az újszerű eljárást alkalmazva a 0,5-nél nagyobb retenciós faktorra rendelkező tesztvegyületekre a modell alapján számított és a tandemrendszeren közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott retenciós faktorok átlagos eltérése 1,6%, a maximális eltérés pedig 4,4% volt, míg a retenciós indexek esetén az átlagos eltérés 0,5, a maximális eltérés pedig 4,5 indexegységnek adódott.

Két légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer

3. A polietilén-glikol nedvesítésű *poláris* kolonnát az 1. termosztátban, míg a fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánt tartalmazó *apoláris* oszlopot a 2. termosztátban helyeztem el. Tesztelegyként alkánokat, alkéneket és aromás szénhidrogéneket tartalmazó oldatot alkalmaztam. Megállapítottam, hogy a kolonnák hőmérsékletének egymástól független változtathatósága következtében a hőmérséklettel hangolható tandemrendszer eredő polaritása széles határok között változtatható (*hangolható*), azaz az összetevő oszlopok által meghatározott polaritástartomány jól kihasználható. Például benzol esetén az *apoláris* oszlop hőmérsékletének 60 °C-ról 100 °C-ra történő változtatása állandó, 70 °C-os polárisoszlop-hőmérséklet mellett mintegy 90 indexegység változást jelentett, míg a két összetevő oszlopra vonatkozó indexkülönbség $\Delta I = 280$.
4. A hőmérséklettel hangolható tandemrendszer matematikai modelljét, valamint a 2. pontban említett csőátmérő-meghatározási eljárást alkalmazva nagy pontossággal számítottam ki a tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatokat az összetevő oszlopokon meghatározott adatok alapján. Így a 0,3-nél nagyobb retenciós faktorra rendelkező tesztvegyületekre a modell alapján számított és a tandemrendszeren közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott retenciós faktorok átlagos eltérése 0,7%, a maximális eltérés pedig 2,9% volt, míg a retenciós indexek esetén az átlagos eltérés 1,1, a maximális eltérés pedig 3,7 indexegységnek adódott.
5. Eljárást dolgoztam ki, amelynek segítségével adott kolonnákból felépített, hőmérséklettel hangolható tandemrendszer polaritása (az oszlopok hőmérsékletének változtatásával) ismert összetételű elegy elválasztására optimalizálható. Az optimalizálás elvégzésére számítógépes programot készítettem. A módszer alkalmasságának bizonyítására 33 komponenses elegy elválasztásának optimalizálását végeztem el.
 - a) Retenciós faktor- és retenciós index-adatbázisokat hoztam létre. Ehhez állandó, 60 °C-os polárisoszlop-hőmérséklet mellett, az *apoláris* oszlop hat különböző hőmérsékleténél (55 °C, 60 °C, 62 °C, 65 °C, 70 °C és 75 °C) számos vegyület retenciós faktorát, illetve retenciós indexét határoztam meg. Az adatokra a legkisebb négyzetek módszerével másodfokú polinomot illesztettem. A polinomparaméterek ismeretében lehetővé vált, hogy az 55–75 °C intervallumban a retenciós faktorokat, illetve a retenciós indexeket tetszőleges hőmérsékleten kiszámítsam.

b) Az optimalizálást *ablakdiagram-módszerrel* végeztem. A kritikus pár (legrosszabbul elváló komponenspár) elválasztásának „jóságát” a csúcsfelbontással, illetve a retenciósindex-különbséggel jellemeztem. Az optimalizálás során az *apoláris* oszlop hőmérsékletét az 55–75 °C intervallumban változtattam, míg a *poláris* oszlop hőmérséklete 60 °C volt. A csúcsfelbontást, illetve a retenciósindex-különbséget feltüntető *ablakdiagramokat* összehasonlítva megállapítottam, hogy a két módszer lényegében azonos eredményre vezet.

Folyadék- és légtermosztáttal megvalósított hőmérséklettel hangolható tandemrendszer

6. Az injektorhoz csatlakoztatott, polietilén-glikol nedvesítésű *poláris* kolonnát a kromatográf légtermosztátjában helyeztem el, míg a detektorhoz csatlakoztatott, fenil{5%}-metil{95%}-polisziloxánt tartalmazó *apoláris* kolonna 0,1 °C pontossággal termosztált folyadékba (vízbe) merült. Az alkalmazott tesztelegy 14, a különféle vegyület-csoportokat reprezentáló komponenset tartalmazott. A kísérletek bebizonyították, hogy hőmérséklettel hangolható tandemrendszer esetén az egyik légtermosztát (gázkromatográf) sikeresen váltható ki folyadéktermosztáttal.
7. Az 5. pontban bemutatott módszerrel olyan elegy elválasztását optimalizáltam, amely a tetrametilbenzolok kivételével az összes C₆–C₁₀ szénatomszámú, telített oldallánc-cal rendelkező alkilbenzolt (33 komponens) tartalmazta.
8. Újszerű, a *keresztazonosítás* elvén alapuló komponensazonosítási módszert, illetve algoritmust dolgoztam ki. A keresztazonosítás lényege, hogy egy kérdéses komponens adott állófázison végzett, retenciós egyezésen alapuló azonosításának eredményét jelentősen meg lehet erősíteni egy másik, az előzőtől lényegesen különböző polaritású (például a komponenssel specifikus kölcsönhatásba lépő) állófázison végzett azonosítással. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy egy kérdéses komponens abban az esetben lehet – csupán gázkromatográfiás elválasztásra hagyatkozva – nagy megbízhatósággal azonosítani, ha a komponens retenciós adatai (például retenciós indexe) legalább két, a komponenssel különböző kölcsönhatásba lépő állófázison hibán belül megegyeznek a referencia („hiteles”) vegyület retenciós adataival. Sokkomponensű, komplex elegyek esetén azonban a keresztaszívás elvéből adódó komponensazonosítás nehézségekbe ütközhet, mivel az alkalmazott állófázisok nagy polaritáskülönbsége miatt a két oszlopon kapott csúcsprofil megfeleltetése többnyire nem lehetséges, azaz nem lehet eldönteni, hogy az egyik állófázison adott csúcsban eluálódó komponens a másik állófázishoz tartozó kromatogramon melyik csúcsnak felel meg. Tandemrendszer alkalmazása esetén az eltérő polaritású rendszerek egész sorozata valósítható meg a hangolhatóság következtében. Mivel a tandemrendszer polaritása az összetevő oszlopok által kijelölt határok között tetszőlegesen kis lépésekben változtatható, az egyes komponensek (csúcsok) kis polaritásváltoztatás hatására bekövetkező relatív (egymáshoz viszonyított) elmozdulása jól követhető. Ugyanakkor több ilyen kis lépés eredőjeként a polaritásváltozás már kellően nagy lehet ahhoz, hogy megbízható keresztazonosítást tudjunk végezni.

- a) Retenciósfaktor- és retenciósindex-adatbázisokat hoztam létre az 5. a) pontban leírtakkal analóg módon: Állandó apolárisoszlop-hőmérséklet (40 °C, 60 °C, illetve 80 °C) mellett, a *poláris* oszlop legalább négy, de tipikusan hat különböző hőmérsékleténél számos vegyület retenciós faktorát, illetve retenciós indexét határoztam meg. Az egyes vegyületekre vonatkozó adatokra a legkisebb négyzetek módszerével másodfokú polinomot illesztettem. A polinomparaméterek ismeretében lehetővé vált, hogy a vizsgált hőmérséklet-intervallumban a retenciós faktorokat, illetve retenciós indexeket tetszőleges hőmérsékleten kiszámítsam.
- b) Az újszerű, számítógéppel segített komponensazonosítási módszer hatékonyságát tíz, iparban, illetve háztartásban alkalmazott keverékoldószer komponensazonosításával demonstráltam. Az azonosításhoz szükséges kromatogramok felvételéhez az *apoláris* oszlop hőmérsékletét állandó értéken (40 °C, 60 °C, illetve 80 °C) tartottam, és a *poláris* kolonna hőmérsékletének változtatásával legalább három tandem-polaritást állítottam be úgy, hogy az átfogott hőmérséklet-intervallum legkevesebb 20 °C legyen, mivel ez a keresztazonosításhoz már megfelelő polaritáskülönbséget biztosított. A retenciós faktorok alapján történő azonosításnál a keverékoldószer komponenseire meghatározott retenciós faktorokat a megfelelő adatbázisok alapján kiszámított adatokkal hasonlítottam össze. Analóg módon jártam el a retenciós indexek alapján történő azonosításnál, de ebben az esetben a retenciósindex-adatbázisokat alkalmaztam. Tapasztalatom szerint retenciós index alkalmazása esetén a csúcsonosítás nagyobb biztonsággal végezhető el.

Áramlással hangolható tandemrendszer

9. Laboratóriumunkban olyan aktív csatlakoztatóelemet fejlesztettünk ki, amely alkalmas áramlással hangolható tandemrendszer megvalósítására. Az olcsó, könnyen hozzáférhető alkatrészekből összeállított csatlakoztatóelem alacsony holttérfogatú, inert kapcsolatot biztosít a tandemet alkotó két oszlop között.
10. Az áramlással hangolható tandemrendszer felépítéséhez 3,3,3-trifluoropropil{50%}-metil{50%}-polisziloxánnal nedvesített *poláris* oszlopot és polidimetilsziloxánnal nedvesített *apoláris* kolonnát alkalmaztam. A vizsgált elrendezésnél a poláris kolonnát kapcsoltam az injektorhoz, az *apoláris*at pedig a detektorhoz. A rendszer vizsgálatára különböző funkciós csoporttal rendelkező vegyületekből (alifás és aromás szénhidrogének, alkoholok, észterek, ketonok stb.) összeállított tesztelegyet használtam. Megállapítottam, hogy az összetevő kolonnákban kialakuló gázáramlás (a kolonnák nyomásesésének) független változtathatósága lehetővé teszi, hogy a tandemrendszer eredő polaritása széles határok között *hangolható* legyen, így az összetevő oszlopok által meghatározott polaritástartomány jól kihasználható. Például 1-nitropropán esetén a csatlakozási túlnyomás 80 kPa-ról 180 kPa-ra történő változtatása 220 kPa-os belépő túlnyomás mellett mintegy 160 indexegység változást jelentett, míg a két összetevő oszlopra vonatkozó indexkülönbség $\Delta I = 388$.
11. Az áramlással hangolható tandemrendszer matematikai modellje és a 2. pontban említett csőátmérő-meghatározási eljárás alapján nagy pontossággal számítottam ki a

tandemrendszerre vonatkozó retenciós adatokat az összetevő oszlopokon meghatározott adatokból kiindulva. A vizsgált testvegyületek esetén a modell alapján számított és a tandemrendszeren közvetlenül végzett mérések alapján meghatározott retenciós faktorok átlagos eltérése 0,9%, a maximális eltérés pedig 2,1% volt, míg a retenciós indexek esetén az átlagos eltérés 1,0, a maximális eltérés pedig 3,3 indexegységnek adódott.

12. Az áramlással hangolható tandemrendszer matematikai modellje alapján a tandemrendszer legalább két eltérő polaritásánál meghatározott retenciós faktorokból kiszámíthatók az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós indexek. A vizsgált 18 vegyület esetén a modell alapján számított és az összetevő oszlopokon közvetlenül meghatározott retenciós indexek átlagos eltérése mind az *apoláris*, mind a *poláris* kolonna esetében 2,0 indexegység volt, és az eltérés egyetlen esetben sem haladta meg az 5 egységet.
13. Az 5. pontban leírt elválasztás-optimalizálási módszert sikerrel alkalmaztam áramlással hangolható tandemrendszer esetén is. Példaként 25 komponenses elegy elválasztásának optimalizálását mutattam be saját készítésű algoritmust (számítógépes programot) alkalmazva.
 - a) Retenciósindex-adatbázist hoztam létre: 54 vegyület retenciós indexét határoztam meg a 80–180 kPa csatlakozási nyomás-intervallumban, 4–6 különböző nyomásérték esetén, állandó, 220 kPa névleges belépő túlnyomás és 60 °C kolonnahőmérséklet mellett. Az egyes vegyületekhez tartozó retenciós index – csatlakozási nyomás adatpárokra legkisebb négyzetek módszerével másodfokú polinomot illesztettem. Az egyes vegyületekhez tartozó polinomparaméterek ismeretében lehetővé vált, hogy a 80–180 kPa intervallumban a retenciós indexeket tetszőleges csatlakozási nyomásnál kiszámítsam.
 - b) Az elválasztási szám függvénye a szénatomszámnak (azaz függ attól, hogy melyik két normál alkánra vonatkozik), valamint az alkalmazott csatlakozási nyomásnak. Az elválasztási szám csatlakozási nyomástól való függését szintén másodfokú polinom segítségével írtam le.
 - c) Az optimalizálást *ablakdiagram-módszerrel* végeztem. A kritikus pár (legrosszabbul elváló komponenspár) elválasztásának „jóságát” a retenciósindex-különbség és az elválasztási szám ismeretében kiszámított csúcsfelbontással jellemeztem. Az optimalizálás során a csatlakozási nyomást a 80–180 kPa intervallumban változtattam a névleges belépő nyomás 220 kPa-os és az oszlophőmérséklet 60 °C-os értéke mellett.
14. A 8. pontban leírt *keresztazonosítás* elvén alapuló komponensazonosítási módszert, illetve algoritmust áramlással hangolható tandemrendszer esetén is sikerrel alkalmaztam. A számítógéppel segített komponensazonosítási módszer hatékonyságát négy, iparban, illetve háztartásban alkalmazott keverékoldószer komponensazonosításával demonstráltam. Az azonosításhoz szükséges kromatogramok felvételénél a névleges belépő túlnyomás 220 kPa, az oszlophőmérséklet pedig 60 °C volt, míg a csatlakozási túlnyomást 80 kPa és 180 kPa között változtattam.

15. Az a tény, hogy áramlással hangolható, sorosan kapcsolt oszloprendszer esetén az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós indexek könnyen kiszámíthatók a tandemrendszeren meghatározott retenciós adatokból, újszerű lehetőséget kínál komponensazonosítási feladatok megoldására. Egyrészt kihasználhatjuk tandemrendszernek azt az előnyös tulajdonságát, hogy a polaritás kis mértékű megváltoztatásakor a csúcselmozdulások jól követhetők, másrészt a komponensazonosítást már az összetevő oszlopoknak megfelelő, „tiszta” állófázisokra vonatkozó retenciósindex-adatbázisok alapján történhet. Az újszerű komponensazonosítási módszert négy, iparban, illetve háztartásban használt keverékoldószer vizsgálatára alkalmaztam.

Áramlással hangolható tandemrendszer nagy pontosságú nyomásszabályozással

16. A 9. pontban említett eszköz továbbfejlesztésével multidimenziós gázkromatográfias rendszerekhez is alkalmazható, újszerű felépítésű csatlakoztatóelemet hoztunk létre. A csatlakoztatóelem alacsony holtterefogatú, inert kapcsolatot biztosít a tandemet (multidimenziós rendszert) alkotó két oszlop között.
17. A 10. pontban említett áramlással hangolható tandemrendszeren végzett mérések értékelése során arra a megállapításra jutottam, hogy a vizsgált vegyületek körében a modell alapján az összetevő oszlopokra számított és az összetevő oszlopokon közvetlenül meghatározott retenciós indexek átlagos eltérése 2 indexegység, de előfordultak 4 egységet meghaladó eltérések is (lásd a 12. pontot). Annak vizsgálatára, hogy nagy pontosságú nyomásszabályozás, illetve nyomásmérés esetén ez az eltérés mennyire csökkenthető olyan „második generációs” áramlással hangolható tandemrendszert állítottam össze, amelyhez egy modern gázkromatográfot (CP-9001, Chrompack), a laboratóriumunkban kifejlesztett csatlakoztatóelemet, U csöves higanyos manométerrel kalibrált, 0,4% pontosságú nyomásmérő eszközt, valamint jó minőségű kapilláris-oszlopokat használtam fel. Az injektorhoz csatlakoztatott *apoláris* oszlop immobilizált polidimetilsziloxán, míg a detektorhoz csatlakoztatott *poláris* kolonna polietilén-glikol (Carbowax 20M) állófázist tartalmazott. A vizsgálatokba mintegy 60 vegyületet vontam be, amelyek különböző vegyülettípusokat reprezentáltak (alkánok, aromás szénhidrogének, észterek, ketonok, klórozott szénhidrogének, alkoholok, éterek, nitrovegyületek stb.).
18. A tandemrendszeren meghatározható retenciós faktorok, illetve retenciós indexek hosszú távú reprodukálhatóságának jellemzésére 80 kPa belépő és 40 kPa csatlakozási túlnyomás mellett, mintegy fél év leforgása alatt végzett 21 mérés adatait használtam fel. 20 vegyületre vonatkozó adatok alapján megállapítottam, hogy a retenciós faktorok esetén a variációs koefficiensek átlaga 0,19%, a maximális érték 0,62%, míg a retenciós indexek esetén a korrigált empirikus szórások átlaga 0,28, a maximális érték pedig 0,44 indexegység.
19. Az áramlással hangolható tandemrendszer matematikai modellje és a 2. pontban említett csőátmérő-meghatározási módszer alapján több olyan eljárást is kidolgoztam, amelyek célja az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós indexek kiszámítása a tandemrendszeren meghatározott retenciós faktorok alapján:

- a) A tandemrendszeren 30 kPa és 50 kPa csatlakozási túlnyomás mellett meghatározott retenciós faktorokat alkalmaztam kiindulási adatként. A számításokhoz az egyes tandempolaritásokhoz tartozó *relatív retentivitásokat* (az összetevő oszlopok „súlyát” figyelembe vevő tényezőket) a mért nyomások alapján kalkuláltam. 26 vegyületet figyelembe véve a számított és az összetevő oszlopokon közvetlenül meghatározott retenciós index eltéréseinek átlaga az *apoláris* kolonnán 1,5, míg a *poláris* kolonnán 3,5 indexegységnek (a három „legrosszabb” eredményt figyelmen kívül hagyva 1,4 indexegységnek) adódott. A polietilén-glikol állófázison a ciklohexán, a 4-metiloktán és a dibutil-éter esetén 10 indexegységnél nagyobb eltérés mutatkozott, amit azzal magyaráztam, hogy ezeknél a vegyületeknél a *poláris* fázisra vonatkozó retenciós faktor kicsi (rendre 0,15; 0,36; 0,82), ugyanakkor a két fázisra vonatkozó retenciós-faktor-arányuk nagy (rendre 5,5; 11,5; 5,6), így a *poláris* fázisra vonatkozó retenciós faktoruk csak nagy bizonytalansággal számítható ki.
- b) Ugyancsak a tandemrendszeren 30 kPa és 50 kPa csatlakozási túlnyomás mellett meghatározott retenciós faktorokat alkalmaztam kiindulási adatként, de az egyes tandempolaritásokhoz tartozó *relatív retentivitásokat* néhány (jelen esetben 11), meghatározott módon kiválasztott vegyület tandemrendszeren és összetevő oszlopokon meghatározott retenciós faktoraiból számítottam ki. A 19. a) pont módszeréhez képest a 26 vegyületre számított retenciós indexek pontossága számottevően javult: az *apoláris* kolonnán az átlagos eltérés 1,0, míg a *poláris* kolonnán 1,8 indexegységnek (a három „legrosszabb” eredményt figyelmen kívül hagyva 1,0 indexegységnek) adódott. A 19. a) pontban említett okokból a polietilén-glikol állófázison a ciklohexán, a 4-metiloktán és a dibutil-éter esetén 2 indexegységnél nagyobb eltérés mutatkozott (rendre 2,8; 15,8; 6,2).
- c) Az eltérések tovább csökkenthetők, ha a számításokhoz felhasználjuk a közbenső tandempolaritásnál meghatározott retenciós faktorokat is: 5 különböző csatlakozási nyomásnál (130 kPa, 135 kPa, 140 kPa, 145 kPa, 150 kPa) meghatározott adatokat felhasználva lineáris regressziót alkalmaztam az összetevő oszlopokra vonatkozó retenciós faktorok kiszámítására. Az egyes tandempolaritásokhoz tartozó *relatív retentivitásokat* a 19. b) pontban megadott módon számítottam ki. Így a 26 vegyületre számított és „mért” retenciós indexek átlagos eltérése az *apoláris* kolonnán 0,7, míg a *poláris* kolonnán 1,3 indexegységnek (a három „legrosszabb” eredményt figyelmen kívül hagyva 0,7 indexegységnek) adódott.
20. A rendszer alkalmazását *keresztválasztáson* alapuló komponensazonosítási feladat megoldására valós minta (*észter* hígító) példáján is bemutattam. Arra a megállapításra jutottam, hogy a tandemrendszer a 19. c) pontban bemutatott indexszámítási módszerrel kiválóan alkalmas arra, hogy adott vegyületpopuláción belül (jelen esetben oldószerkeverékekben előforduló vegyületek) a minta komponenseit nagy megbízhatósággal azonosítsuk.

Summary

Temperature and Flow Rate Controlled Serially Coupled Gas Chromatographic Capillary Column Systems with Tunable Polarity

Combination of the highly efficient chromatographic techniques with spectrometric methods (mass spectrometry, infrared spectrometry, atom-emission spectrometry), which furnish information on the composition and/or structure of the components enables rapid progress in the investigation of important multi-component complex mixtures (e.g. environmental samples, samples of biological origin).

By means of these so called hyphenated techniques (GC-AES, GC-MS, GC-FTIR, etc.), reliable identification of a component has become much easier. So the solution of an analytical problem is often based on information provided by the spectrometer, and possibilities provided by the separation step are neglected. The information provided by spectrometry alone might, however, be insufficient to solve an analytical task – for example when too many components coelute with the component of interest, or when the component to be determined is hidden by another eluting in much greater amount. These problems can be solved if the selectivity of the chromatographic system is enhanced with regard to the components of interest.

In gas chromatographic systems with open tubular columns five basic stationary phases can be distinguished regarding polarity: poly(dimethylsiloxane), poly(phenylmethylsiloxane), poly(trifluoropropylmethylsiloxane), poly(biscyanopropylsiloxane), and high molecular weight poly(ethylene glycol). Interim polarities (selectivities) can be set by the technique of polarity (selectivity) tuning. The solution is similar to the technique of a painter preparing green by mixing cyan and yellow paints, including the possibility of modification of the hue by altering the ratio of the two paints mentioned. The essence of the technique can be easily understood by solving a simple separation problem: A mixture contains three components, *A*, *B* and *C*. If components *A* and *B* can not be separated on the "cyan" phase and components *B* and *C* coelute on the "yellow" phase, the "green" phase obtained by mixing the two phases is suitable for the separation of all the three components.

With open tubular columns, the polarity tuning can be realized by three basic methods:

- (i) Synthesis of a new polymeric phase by using, in a predetermined ratio, the appropriate monomers which contain the functional groups needed to obtain the desired polarity.
- (ii) Mixing of two or more stationary phases in an appropriate ratio (assuming the phases are miscible).
- (iii) Coupling in series of two or more columns containing different stationary phases (creating a so called tandem system). To set the appropriate polarity, the length, phase ratio (tube diameter, coating thickness), temperature of the columns, and pressure drop across them can be altered.

Solution (i) requires the synthesis of a new stationary phase, this is usually beyond the scope of conventional chromatographic laboratories and is principally used by laboratories involved in the development of new stationary phases. Technique (ii) assumes that the laboratory is familiar with the manufacture of capillary columns, because realization of each polarity requires the preparation of a new column. For most chromatographic laboratories, possibility (iii) seems feasible, because in this case polarity tuning can be achieved by use of commercially available columns.

In the case of the simplest tandem systems, capillary columns of appropriately selected stationary phase, internal diameter, and coating thickness are coupled in series by means of a simple coupling element (e.g. a press-fit connector) and the desired polarity is obtained by adjustment of the length of each column. In practice, the length of one of the two columns remains unchanged while that of the other is reduced in stages by cutting a piece from it until the desired selectivity is reached. Another way of obtaining the desired polarity is to calculate the length of the two columns by means of theoretical or empirical models. Because realization of each new polarity requires dismantling of the system, modification of the column lengths, and rebuilding of the system, this technique can be denoted "off-line" polarity tuning.

A more sophisticated method of polarity tuning is when the two columns coupled in series are left unchanged and the desired polarity is set by independent modification of temperature and/or of pressure drops across the constituent columns. Because the polarity of the system can be continuously changed (tuned) solely by adjustment of the temperature and/or pressure drop (without dismantling the system), this technique can be named "on-line" polarity tuning.

The on-line-type tandem system can be used to solve the following tasks:

- (i) setting up an arbitrary column polarity within the limits determined by the constituent columns;
- (ii) checking peak purity,
- (iii) optimization of the separation of a given mixture;
- (iv) identification of components with reliability higher than is possible with single column systems (cross identification).

In this thesis, techniques of polarity (selectivity) tuning in gas chromatography using two capillary columns coupled in series (so called "tandem" system) were described. The investigation covers theoretical and practical aspects of tandem systems tunable by modification of temperature and/or gas flow rate of the constituent columns. Possibilities of mathematical modeling, optimization of separation, reliable component identification, as well as experimental realization of tandem systems were studied in detail.