DISS. B 970

A FÜSZERPAPRIKA FESTÉKKOMPONENSEINEK MENNYISÉGI MEGHATÁROZÁSA SPEKTROFOTOMETRIÁS MÓDSZERREL

egyetemi doktori értekezés

Dr.Halász Norbertné Fekete Mária

Készült a József Attila Tudományegyetem
Kisérleti Fizikai Intézetében

Szeged, 1973.

Tartalomjegyzék

Bevezetés

I. A füszerpaprika festékanyag-meghatározási módszereinek kritikai elemzése 4

II.Kisérletek, eredmények és azok értékelése.....20

1.Modellkisérletek; eredményeik és értékelésük...22

2.A füszerpaprika festékeivel végzett kisérletek, eredmények és azok értékelése.....61

A/ A capsantin, capsorubin, β-karotin, zeaxantin, cryptoxantin és lutein benzolos oldatainak abszorpciós görbéi 62

B/ A capsantin, capsorubin, β-karotin, zeaxantin, cryptoxantin és lutein benzolos oldatainak moláris extinkciós koefficiensei 65

C/ A paprika karotinoidjaiból álló keverékoldat vizsgálata 67

D/ A komponensek mennyiségi meghatározása a keverék-oldat extinkciójából 69

3.Különböző minőségü füszerpaprikák festékkomponenseinek meghatározása az összes festéket tartalmazó benzolos extraktum extinkciójának mérése és egyenletrendszer megoldása alapján 79

Összefoglalás 88

Irodalomjegyzék 92

Köszönetnyilvánitás

B e v e z e t é s

A magyar füszerpaprika világszerte ismert, márkás exportcikk. Török [18] megállapitásai szerint 1968-ban hazánk a világ paprikaexportjában a második helyen, az európai országokba irányuló export terén pedig az első helyen állt. Azóta a magyar füszerpaprika-iparban feldolgozott paprika mennyisége jelentősen csökkent.

Az európai piacok többségén korábban az iz és a szin egyformán fontos követelményei szerint minősitették a paprikát. A tengerentuli kereskedelem a paprikaőrleményt elsősorban nem füszer gyanánt, hanem természetes ételszinezékként értékesitette, igy a csipősségmentesség mellett előtérbe került a magas festéktartalom követelménye. A paprikaőrlemények festéktartalma a jelenlegi exportlehetőségek szempontjából szinte valamennyi piacon, igy Európában is döntő minőségi jellemzővé lépett elő. A fentiekből következik, hogy a magyar füszerpaprika, amely hazánk időjárási viszonyai között csak alacsony festékmennyiséget halmoz fel, egyre kevésbé versenyképes. Példaként hozzuk fel, hogy Magyarország minőségjavitás céljából 1971-ben 569 t füszerpaprikát kényszerült importálni, melyet a hazai, gyengébb minőségü termékkel keverten tudtunk értékesiteni.

A füszerpaprika értékét meghatározó legfontosabb vegyületek tehát a szint meghatározó festékanyagok, ezek mellett az iz alakulását befolyásoló capsaicin, a biológiai értéket hordozó vitaminok, és különböző illóolajok.

1958-ban a gyakorlatban is egyszerüen kivitelezhető összfestéktartalom-meghatározási módszert dolgoztak ki [1]. Ezt megelőzően a paprikaőrlemények minőségi osztályokba sorolásakor kizárólag az őrlemény szinét minősitették, amelyet szubjektiv módon, érzékszervi birálattal valósitottak meg. Az [1]-ben kidolgozott, az összfestéktartalom mérésén alapuló értékelést csak lassan és nehezen fogadta el a kereskedelem. Ennek oka elsősorban abban keresendő, hogy a vevő "szemre" vásárolt, azaz minél élénkebb volt az őrlemény szine, annál

értékesebbnek tartotta. E tény mellett az objektiv minősitési rendszer elfogadását gátolta az is, hogy az őrlemény szine, és a szinezőképességet eredményező összes festéktartalom között nem találtak összefüggést [2,3]. A paprika feldolgozása során mód nyilik arra, hogy mechanikai beavatkozással az őrlemény szinét feljavitsák, élénkitsék: ez a pirositás müvelete [4]. Ezen eljárás lényege az, hogy az őrleményt kizárólag dörzsölő hatásnak teszik ki, amely felmelegszik 40-45°C-ra, igy az olaj fokozottabb mértékben szabadul ki a szétroncsolt termésfalból, és bedörzsölődik a megőrölt szemcsékbe. A meleg olaj a paprika festékeit jobban oldja, és a piros olaj megfesti a kifehérlő maghéjakat is. Az igy kikészitett őrlemény pirosabb, mélyebb, tüzesebb szinü és szebb fényü lesz. Ha viszont azt vesszük figyelembe, hogy a konzervipar és a konyhatechnika nem a szint, hanem a szinezőképességet eredményező festéktartalmat hasznositja, a paprika-őrleményeket helyesebb lenne ez utóbbi alapon értékelni.

A paprika felületi szinének objektiv, müszeres meghatározására irányuló ujabb kutatások jelentős eredménnyel jártak [5,6]. A magyar MOMCOLOR müszer megjelenésével a szinmérés hazai lehetőségei megjavultak; a müszer alkalmazásával nyert tapasztalatok, melyeket a hagyományos, vizuális módszerrel kombinálva használtak fel, közismertek [19], de nem oldják meg a kereskedelem jelenlegi kivánalmai szerint az őrlemények minősitését.

Ugy tünik, hogy a minősités terén akkor lépnénk előre, ha az objektiv szinmeghatározás mellett egy olyan szinezőképesség-mérési módszert sikerülne kidolgozni, amelynek segitségével a birálat alkalmával egyidejüleg, jelentőségének megfelelő sullyal vehetnénk figyelembe a szinpontszámot és a szinezőképességet.

Az előzőekban vázolt, a minősitéssel kapcsolatos nehézségek inditottak arra bennünket, hogy uj minősitési eljárásokat tárjunk fel. Javasolt módszerünk lényege az, hogy a capsantint, amely a paprikában legnagyobb arányban fellelhető festék, kromatografálás mellőzésével, egyszerüen és

gyorsan tudjuk meghatározni. Ezen tulmenően módszert dolgoztunk ki a paprika szinének kialakitásában fontos összes piros festék, valamint a szinezésben kevésbé jelentős összes sárga festék egymás melletti mennyiségi meghatározására; e módszerünk sem igényel kromatografálást. Ezek a módszerek egyszerüségük folytán különösen alkalmasnak látszanak nagyszámu vizsgálat pontos, rutinszerü elvégzésére.

I. A füszerpaprika festékanyag-meghatározási módszereinek kritikai elemzése

Elsőként Zechmeister és Cholnoky[7] dolgozott ki kolorimetrikus eljárást a paprika festékeinek meghatározására. Benedek [8] ezt a hosszadalmas módszert egyszerüsitette, igy alkalmassá vált kereskedelmi minősités céljaira is. Sajnálatos módon e módszerek egyike sem szolgáltat reális adatokat, mert abból a feltételezésből indul ki, hogy a paprika csak capsantint és karotint tartalmaz, és hogy ezek egymáshoz viszonyitott sulyaránya állandó. Cholnoky 1928-ban közölte abszorpciós kromatográfiás módszerét, amellyel a paprika öt fő festékanyagát elkülönitette, és az alkohol-azobenzol keverék szinével kolorimetrikusan hasonlitotta össze a komponensek szinét. Idegen összehasonlitó anyagok alkalmazását az indokolta, hogy a karotinoidok gyorsan bomlanak. A paprika karotinoidjainak izolálására Cholnoky és munkatársai 1934-ben dolgoztak ki egy abszorpciós kromatográfián alapuló eljárást [10]. Az eljárás lényege: az őrlemény benzines kivonatát -minden előzetes kezelés /elszappanositás/ nélkül- $CaCO_3$ és $Ca/OH/_2$ -ból álló oszlopra viszik, s itt a festékek abszorpciós képességük szerinti sorrendben szelektiven kötődnek meg. A felvágott oszlopról a szinezőanyagok leoldhatók, és az egymástól elkülönitett festékek mennyisége fotometriásan mérhető. Cholnokynak ez a dolgozata irányitotta a figyelmet a nemesitési kisérletek beinditásának elkerülhetetlenségére, melyeknek célja a füszerpaprika festéktartalmának fokozása volt. Ugyanakkor Cholnoky ezen eredményeit hosszu ideig nem használhatták fel a gyakorlati minősitési munkákban, mert az általa alkalmazott vizsgálati módszer tul bonyolultnak bizonyult. Későbbi kutatások eredményeképpen Karrer [11] felderitette a karotinoid epoxidok szerkezetét, és megállapitotta, hogy a füszerpaprika addig ismeretlen festékei nagyrészt a karotinoid epoxidokhoz tartoznak. Ezt követően Cholnoky és munkatársai továbbfejlesztették az oszlopkromatográfiás meghatározási eljárást [12]. Ezzel a

módszerrel kb. 20 különböző karotinoidot tudtak a paprika anyagából elkülöniteni. Módszerük lényege: a füszerpaprika festékanyagát éterrel extrahálva, 20%-os methanolos KOH-dal elszappanositva, a lug kimosása után az étert ledesztillálták, a száraz maradékot pedig 1:1 arányu petroléter-methanol elegyben oldva vitték fel a $CaCO_3$ és $Ca/OH/_2$ -ból készült oszlopra. Az oszlopon szétvált festékkomponenseket methanollal eluálták, majd szürés, benzinbe átrázás és a methanol nyomainak vizes kimosása következett. A vörös és sárga komponensek benzinben egyformán sárga szinnel oldódnak, ezért a kapott oldatok extinkcióját S-47 szürővel fotometriásan, vagy 465 nm hullámhosszon spektrofotométeren határozták meg, s ebből a paprikában jelenlevő festékkomponensek mennyiségére következtettek.

A Cholnoky által kidolgozott vizsgálati eljárás a füszerpaprika festékanyagának teljes analizisét jelentette. Ez a módszer kiválóan alkalmas a füszerpaprika festékeinek egyenkénti mennyiségi meghatározására, pl. a termésfal vagy az őrlemény A-provitamin-tartalmának, a β-karotinnak, vagy a kriptoxantin-tartalomnak a pontos kimutatására. Ugyanakkor sokrétü és bonyolult munkafolyamatai miatt nem alkalmas a minősitési munkában, valamint a tárolás és feldolgozás folyamán elengedhetetlenül szükséges nagyszámu ellenőrző vizsgálathoz. Példaként emlitjük, hogy az utóérlelés hat szakaszát rögzitő vizsgálatok elvégzése három jól begyakorolt vegyész hat napi összehangolt munkáját igényelte [13].

Zechmeister és Cholnoky uttörő munkássága alapján Benedek a gyakorlati minősités és az ipar számára egyaránt alkalmas, gyors és egyszerü festőképesség-meghatározási módszert dolgozott ki [1]. Ezt a módszert fenti tulajdonságai miatt egész Közép-Európa kereskedelmi minősitésében alkalmazzák. A módszer kidolgozója nevét viseli, és napjainkban is ez az alapja a füszerpaprika-őrlemények minőségi besorolásának.

A Benedek-eljárást Pulfrich-fotométerre alapozták. Lényege abban foglalható össze, hogy a termésfal összes festékét együtt oldják ki benzol segitségével, és az oldat extinkció-

ját fotométeren, S-50 szürő használata mellett állapitják meg. Az összes festéktartalmat a paprikában legnagyobb mennyiségben előforduló piros festéknek, a capsantinnak a kalibrációs görbéjéből számitják ki. Igy tehát a festéktartalmat capsantinban mérik, és ezt az értéket tekintik egyben a szinezőképesség mértékének is. Tudjuk azonban, hogy az extraktum különböző festékkomponenseket tartalmaz, amelyek természetesen eltérő abszorpciós szinképpel és extinkciós koefficiensekkel rendelkeznek. Belátható, hogy a közösen eredményezett extinkció mérése egy adott hullámhosszon olyan adatokat szolgáltathat csupán, melyekből az egyes komponensekre vonatkozóan semmilyen egzakt következtetést nem tudunk levonni.

Vizsgáljuk meg, milyen megfontolásokra alapozta Benedek a paprika festéktartalmának fenti módon kivitelezett meghatározását. Benedek elemezte a paprika legfontosabb festékeinek moláris extinkciós koefficienseit benzolos oldatban 500 nm hullámhossznál. A mérési adatok Cholnokytól származnak, aki adatait tiszta preparátumok méréséből nyerte. Az adatokból kitünik, hogy mig a capsorubin ε moláris dekadikus extinkciós koefficiens értéke kb 10%-kal nagyobb ezen a hullámhosszon, mint a capsantiné, a β-carotin, cryptoxantin és zeaxantin ε értékei kereken 5%-kal kisebbek annál. Mivel ez utóbbi festékek mennyisége normálisan kb. kétszerese a capsorubinénak, a koncentrációk $\pm$ irányu eltérései kiegyenlithetik egymást, igy ezek koncentrációinak capsantinra számitásából nem származhat nagyobb hiba. Benedek [1] is megemliti, hogy ha a sárga festékek /β-carotin, cryptoxantin, zeaxantin/ a normálisnál magasabb arányban fordulnak elő a paprikában, a capsantinra számitott összes festékmennyiség kisebbnek adódik a valóságosnál. Megállapitásai szerint a füszerpaprika összes festéktartalmának csak kb. 25-30%-a áll sárga festékekből, s ez az érték nem mutat nagyobb ingadozást.

Az extinkciós koefficiensek viszonyára vonatkozó megállapitások a technika korabeli szinvonalához mérten valószinü-

leg megállták a helyüket. Ezt bizonyitani nem tudjuk, mert a szakirodalomban nem találtunk adatokat arra vonatkozóan, hogy milyen tipusu spektrofotométeren végezték a meghatározást. Nem ad választ az irodalom arra sem, hogy ezen spektrofotométer 500 nm hullámhosszán mért extinkciós koefficiensek, továbbá a koefficiensek közötti viszonyok megegyeznek-e a Pulfrich-fotométer S-50 szürőjével nyert adatokkal.

Saját vizsgálatainkban a napjainkban elérhető legmodernebb Optica Milano gyártmányu keskeny sávu spektrofotométerrel határoztuk meg a fentiekben emlitett karotinoidok benzolos oldatának extinkciós koefficienseit. Az adatokat a 28. táblázatban és a 19. ábrán mutatjuk be. Mind a táblázatból, mind pedig az ábrából kitünik, hogy az 500 nm-nél nyert extinkciós koefficiensek egymással nem a Benedek szerint megadott viszonyban állnak.

A Benedek-féle módszer használhatóságának másik feltétele az, hogy állandónak tételezi fel a füszerpaprika piros és sárga festékeinek arányát. Ujabb keletü vizsgálatokban ez a feltételezés nem mindenben nyert megerősitést, amint azt Benedek és Mécs [17], Horváth és André [16], valamint Vidácsné [23] munkái tanusitják. [17] szerint a piros és sárga festékek aránya szigoruan azonon, 85:15. Horváth és André kimutatja, hogy ez az arány széles határok között változhat; vizsgálataik során ugyanis találtak olyan paprikafajtát is, amely 40% piros és 60% sárga festéket tartalmazott. [23] szerint a füszerpaprika piros és sárga festékeinek aránya adott határok között tetszőlegesen alakulhat; igy a piros festékek összege 55-75%, a sárga komponenseké pedig ennek megfelelően 25-45% között változik.

Összegezve a fentieket megállapithatjuk tehát, hogy a paprika piros és sárga festékkomponenseinek állandó arányára vonatkozó feltételezés nem teljesül, s igy a mérés eredményeként kapott u.n. Benedek-számnak nincs egzakt alapja. Ezen tulmenően a módszer kivitelezése olyan vizuális fotométert igényel, amely a napjainkban jogosan igényelt pontosságnak nem felel meg, sőt, laboratóriumaink müszerei között már alig lelhető

fel. Ugyanakkor tagadhatatlan, hogy a Benedek-módszer a nemesitési kisérletek szorgalmazása idején nagy előrelépést jelentett a paprika minősitésében.

Az igények és lehetőségek fejlődését ismerték fel a [14, 17, 23, 24] munkák szerzői, és vizsgálataikkal a kor követelményeinek megfelelő módositásokat hajtottak végre a festékmeghatározási eljárásokon. E módszerek részletes tanulmányozása előtt megjegyezzük, hogy a paprika minősitésére egyes impostáló országok /elsősorban az USA-ba irányuló szállitmányok átvételekor/ az Amerikai Füszerkereskedők Egyesületének /ASTA/ módszerét is használták, és használják ma is. Röviden összefoglaljuk, hogy az ASTA-adatokat miképpen állapitják meg. Előzetesen kiszáritott paprikaőrleményből 0,1 g-ot mérnek be csiszoltdugós Ehrlenmeyer-lombikba, majd 100 ml 99%-os izopropilalkoholt adnak hozzá. A lezárt edényt 3 óráig 70°C vizfürdőn tartják, és időnként összerázzák. A lehütött oldat tisztájából 50 ml-t kipipettáznak, s azt ismételten 100 ml-re töltik fel izopropilalkohollal. Az extinkció mértékét Beckman B spektrofotométerrel 450 nm-en desztillált vizes közegben határozzák meg. Összehasonlitó oldatsorozatot készitenek 100-100 ml 1,8 M H_2SO_4-ban oldott 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 és 80 mg $K_2Cr_2O_7$-ból. Az extinkció értékét itt 1,8 M kénsav ellenében határozzák meg. Az adatok kiszámitását az alábbi képlet segitségével végzik, melynek eredménye a festéktartalmat szinpontszámban, u.n. ASTA-egységben adja meg:

$$\frac{A_1}{B} \cdot \frac{C}{P} \cdot 200 = 1 \text{ ASTA egység,} \qquad /1/$$

ahol A_1 a paprika izopropilalkoholos extraktumának extinkciója, B az A-t legjobban megközelitő $K_2Cr_2O_7$ oldat extinkciója, C a $K_2Cr_2O_7$ mennyisége mg-ban kifejezve, P a 100 ml izopropilalkoholban jelenlevő, törzsoldatból vett paprikafesték-extraktum mennyisége ml-ben /példánkban 50 ml, lásd feljebb/, a 200-as tényező pedig önkényesen megválasztott konstans.

Ha összevetjük az előzőekben tárgyalt Benedek- és ASTA-

módszert, arra kell jussunk, hogy a két eljárás elvi alapja közös. Ez könnyen belátható, ha /1/-et átrendezzük az alábbi formába:

$$A_1 \cdot \frac{C}{B} \cdot \frac{200}{P} = \text{ASTA egység} \qquad /2/$$

A $\frac{C}{B} = \frac{1}{\varepsilon_{bk}}$ összefüggés felhasználásával pedig /2/-t a következő egyenletté alakithatjuk:

$$A_1 \cdot \frac{1}{\varepsilon_{bk}} \cdot \frac{200}{P} = \text{ASTA egység} \qquad /3/$$

A Benedek-eljárás számitási módszerét a következő képlettel irhatjuk fel:

$$A_2 \cdot \frac{1}{\varepsilon_{ctin}} 20 = \text{capsantin g / szárazanyag kg egység} \qquad /4/$$

A /3/, /4/ egyenletekben az ε_{bk} az 1%-os $K_2Cr_2O_7$ oldat extinkciós koefficiense, az ε_{ctin} az 1%-os benzolos capsantin oldat extinkciós koefficiense, A_2 pedig a paprika benzolos extraktumának extinkciója.

Mindkét módszer a paprika-kivonatok oldatának extinkciójából jut adathoz, amely különböző festéktartalmu paprikafélesé-geket festéktartalmuknak megfelelő numerikus értékekkel jellemez. Különbség csak a kivitelezés miként jében mutatkozik: Benedek a benzolos extraktum Pulfrich-fotométeren S-50 szürő mellettnyert extinkciójából, az ASTA-módszer pedig alkoholos kivonat Beckman B spektrofotométeres /450 nm/ adatából indul ki. A méréshez mindkét módszer 1 cm-s küvettát használ. Az egy-egy füszerpaprika-minőség összfestéktartalmát jellemző pontszám kiszámitási módja közötti különbség is csupán formai. Az ASTA-módszer a pontszámot ugy kapja meg, hogy a paprikaoldat extinkcióját osztja az 1% $K_2Cr_2O_7$ ugyanezen hullámhosszon mért extinkciós koefficiensével, és igy a paprikaoldat extinkcióját a $K_2Cr_2O_7$ oldat százalékában fejezi ki. /4/-ből kitünik, hogy a Benedek-eljárás az összfestéktartalmat jellemző pontszámhoz ugy jut, hogy az el-

járásnak megfelelő módon mért paprika-oldat extinkcióját osztja az 1%-os benzolos capsantin-oldat ugyanezen szürőn át mért extinkciós koefficiensével. Ezt a müveletet a Benedek-módszer táblázattal egyszerüsiti, amelynek használatakor a mért A_2 extinkció értékéből közvetlenül jutunk a hasonlóan kezelt capsantin-oldat százalékához. Az ASTA-egység kiszámitásához a fentieken kivül egy önkényes $\frac{200}{P}$ szorzófaktort használnak, amely az ezen egységekben kifejezett, festéktartalomban jelentkező kis különbségeket felnagyitja. A Benedek-módszer számitási müveleteinél jelentkező 20-as szorzó faktor az 1 kg szárazanyagra vonatkoztatott, g-ban kifejezett festékmennyiség megadására nyujt módot.

A két módszer összevetése igazolja azt a kisérletileg már korábban bizonyitott tényt, hogy az egyik módszerrel kapott pontszám megfelelő szorzófaktor alkalmazásával kifejezhető a másik módszer pontszámában is. Ezt a faktort Palotás és munkatársai [31] 1963-ban kisérletileg többféle minőségü paprikán kivitelezett sorozatvizsgálatok eredményei alapján állapitották meg.

Az átszámitási faktort az alábbi összefüggés alapján kapjuk:

$$\frac{\frac{g}{kg}\ \text{capsantin}}{\text{ASTA egység}} = \frac{A_2 \cdot \frac{1}{\varepsilon_{ctin}} \cdot 20}{A_1 \cdot \frac{1}{\varepsilon_{bk}} \cdot \frac{200}{P}} = \frac{A_2}{A_1} \cdot C \,, \qquad /5/$$

ahol C= const.

/5/-ből látható, hogy az átszámitás pontosságát korlátozza az a tény, hogy az $\frac{A_2}{A_1}$ hányadosnak konstansnak kell lennie. Ebből következik, hogy különböző minőségü paprika esetén a kétféle módon nyert értékek átszámitásának egyik feltétele az alkotó festékkomponensek szigoruan azonos aránya. Ez a feltétel azonban nem teljesül.

Az eredeti Benedek-féle festékmeghatározási módszer [1] módositásával először maga Benedek és Mécs foglalkozott [16]. Az eredeti elv és eljárás megtartása mellett a szerzők az

extinkció mérésére nem Pulfrich-fotométert használtak, hanem megadtak egy konkrét hullámhosszt, amelyen spektrofotometriás méréssel juthatunk a kivánt eredményhez. Céljuk az volt, hogy a Pulfrich-fotométer vizsgálati adatait spektrofotométerrel végzett mérésekkel azonositsák, mert igy továbbra is használni lehetne Cholnoky mérési eredményeit. Emlékezetes, hogy Cholnoky [20] a legtisztább anyagok felhasználásával a Pulfrich-fotométer S-50 szürője mellett készitette el a capsantin kalibrációs táblázatát.

Benedek és Mécs ugy jártak el, hogy Beckman DU spektrofotométerrel a különböző minőségü őrlemények benzolos kivonatának fényabszorpcióját a 470-500 nm közötti hullámhossztartományban 2 nm-enként mérték, és azt keresték, hogy mely hullámhosszon kapják a Pulfrich-fotométer adatait legjobban megközelitő eredményeket. Ezt a hullámhosszt 492 nm-nek találták. A fentiek alapján kimondták, hogy a füszerpaprika capsantinban kifejezett összes festéktartalmának meghatározásakor a Pulfrich-fotométer S-50 jelzésü szürőjével kapott értékeket spektrofotométereken a 492 nm hullámhosszon végzett mérésekkel lehet reprodukálni.

Meg kell jegyeznünk, hogy ezek a következtetések csak az alábbi feltételek mellett teljesülhetnek pontosan: 1. A méréseket minden esetben Beckman DU spektrofotométeren kell végezni. 2. Az anyagkeveréknek számitó, különböző minőségü paprikafélék extraktumainak oldataiban a komponensek arányának szigoruan állandónak kell lennie.

Könnyen belátható, hogy egy fotométer adott szürőjén mért extinkciós értéknek egy bizonyos spektrofotométer adott hullámhosszán való reprodukálhatósága a spektrofotométer sávszélességétől, és az oldat abszorpciós szinképétől függ. Igy a módositott Benedek-módszer értékelését abban kell összegeznünk, hogy az eljárás spektrofotométerre adaptálásának ez a módja kiküszöböli ugyan az egyik hibaforrást /t.i. a vizuális fotométer alkalmazását/, de ugyanakkor ujakat támaszt, az eredmények nem általánosithatók. Hibája a módositott eljárásnak az is, hogy egy nagy pontossággal meghatározható extink-

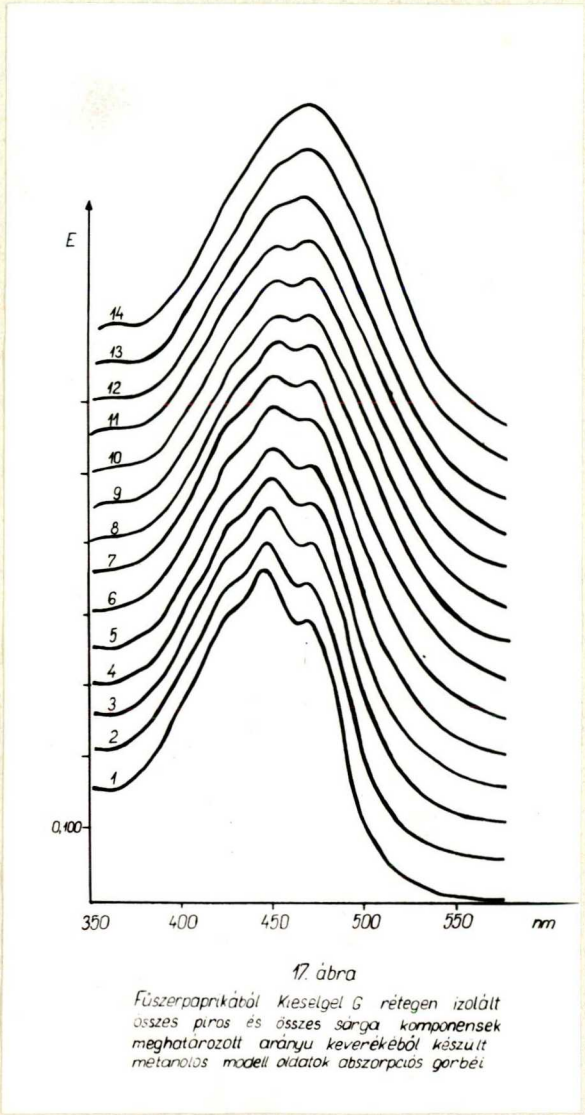
ciós értéket kiván összevetni egy vizuális fotométer alkalmazásával készitett kalibrációs táblázattal.

Az utóbbi években a füszerpaprikánál tapasztalható szinromlás okainak kutatása szükségessé tette, hogy egyre pontosabb és gyorsabb eljárásokat alkalmazzanak. Ez az igény a paprikában előforduló főbb szinezőanyag-komponensek meghatározására alkalmas vékonyréteg-kromatográfiás eljárás kidolgozásához vezetett. E munkát a Konzerv- és Paprikaipari Kutató Intézetben /KOPAKI/ Kiszelné és munkatársai [24] végezték el 1970-ben. A módszer lényege az, hogy a paprikapor elszappanositása utján nyert benzolos extraktum festékkomponenseit aktivált Kieselgel-G rétegen sávos technikával választják el egymástól, majd a rétegről methanollal eluálják azokat, és a megfelelő térfogatra feltöltött festékoldatok extinkcióját spektrofotométerrel az abszorpciós maximumnak megfelelő hullámhosszon mérik. A standard festékanyagokból számitott extinkciós koefficiensek birtokában -megfelelő képlet segitségével- az egyes festékkomponensekre jellemző mennyiségi adatokhoz jutnak.

Vizsgálataik során öt különböző festéktartalmu paprikával 5-5 mérésből álló méréssorozatot végeztek el. Eredményeiket összevetették a [12]-ben leirt, Cholnoky által alkalmazott abszorpciós kromatográfiás eljárás eredményeivel, azaz a benzinben oldott festékkomponensek értékeivel. Megállapitották, hogy a methanol és a benzin egyaránt alkalmas oldószer a paprika festékkomponenseinek méréséhez. Mégis, a gyakorlatban sokszor nehézségek merültek fel, különösen akkor, amikor a capsantint benzines fázisba kellett átrázni. A benzines oldat közbeiktatása munkaigényessé tette a vizsgálatot, és a hosszu munkafolyamat a festékek bomlására is módot nyujt. A [24] szerzői szerint 1 minta teljes analizise 4,5 órát igényel. Ez a festékmeghatározási módszer -annak ellenére, hogy egyszerübb a korábbi, teljes analizist jelentő oszlopkromatográfiás eljárásnál- még mindig munkaigényesebb, semhogy meghonosodhatna a gyakorlatban, és ez a KOPAKI-ban ujabb próbálkozásokat serkentett.

Vidácsné és munkatársai [23] módszerének célja az, hogy a

paprikapor benzolos extraktuma abszorpciós szinképe görbéjének alakjából a vizsgálati anyagban jelenlevő sárga és piros festékanyagok százalékos arányára következtessen. A módszer kidolgozásához modellkisérletek sorozatát végezték el, melyek eredményeit az 1. ábrán mutatjuk be. Rétegkromatográfiás eljárással szétválasztották a fűszerpaprika összes piros és összes sárga festékkomponensét, majd azonos koncentrációju piros és sárga festékekből methanolos oldatokat állitottak elő. Ezt követően a sárga és piros oldatot meghatározott arányokban elegyitették egymással, és felvették az abszorpciós spektrumokat /1. ábra/. A szerzők a modellkisérletsorozattal bebizonyitották, hogy lehetséges a piros és sárga komponensek arányának gyors becslése az összes szinezéket tartalmazó oldat abszorpciós spektrumának elemzése utján. Ugyanakkor ugy tünik, hogy ebből a helyes kiindulási alapból egy ellentmondásos adatokat szolgáltató vizsgálati módszer kidolgozásához jutottak el.



17. ábra

Fűszerpaprikából Kieselgel G rétegen izolált összes piros és összes sárga komponensek meghatározott arányu keverékéből készult metanolos modell oldatok abszorpciós gorbéi

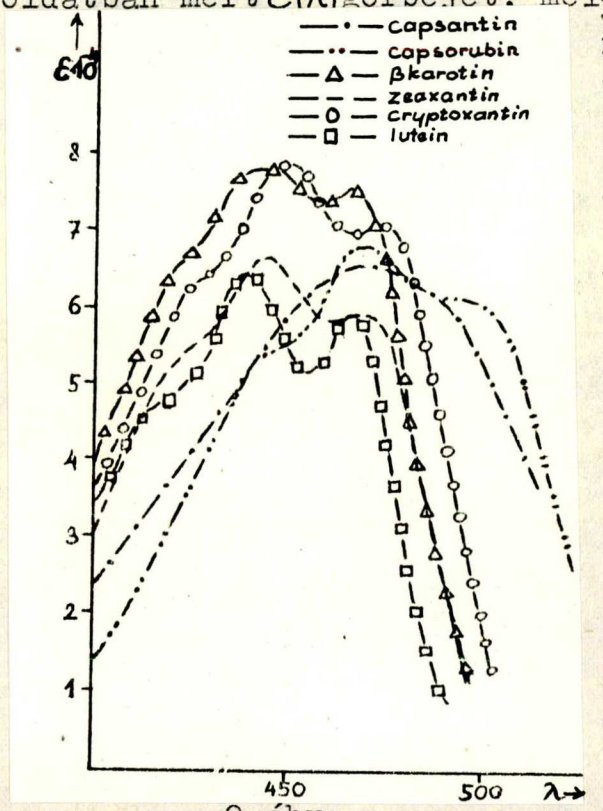
1.ábra

350 és 580 nm között felvették annak a benzolos oldatnak az abszorpciós spektrumát, amely a vizsgálandó paprika-minta Benedek-számának meghatározására szolgál.Ezt az oldatot a methanolos modell-oldatok abszorpciós görbéivel hasonlitották össze, és következtettek a legfontosabb komponensek arányára.

[23] szerint a benzolos és methanolos oldat szinképének összehasonlitása lehetséges, mivel a görbék alakja megegyező, csupán a maximumok helye tolódik balra / az első csucs 455, a második 475 nm-nél található/.

Ugy tünik, hogy a [23] -ban leirt eljárás, nevezetesen az, hogy a paprikaszinezék benzolos oldatának abszorpciós spektrumanalizisét ugyanezen szinezékek methanolos modell oldatsorozatai alapján végzik el, hamis adatokra és hibás következtetésekre vezet. Állitásunkat az alábbiakban részletesen igazoljuk .

1. Felvettük annak a 6 tiszta festékkomponensnek a benzolos oldatban mért $\mathcal{E}(\lambda)$ görbéjét. melyek a füszerpaprika valamennyi festéke közül a legfontosabbak, és ezeket a 19. ábrán közös koordinátarendszerben ábrázoltuk.



2.ábra

A 2.ábrán bemutatjuk a Vidácsné és munkatársai [23] által felhasznált 6 fő paprikafestékkomponens methanolos oldatának $\mathcal{E}(\lambda)$ görbéit is a [24] munka alapján. A benzolos és methanolos oldatok ábráin /19. és 2.ábra/ az $\mathcal{E}(\lambda)$ görbék összevetésekor feltünő, hogy a görbék alakja eltérő, és egymáshoz viszonyitott helyzetük is nagymértékben különbözik.

2. Számszerüleg is bizonyitható, hogy a [23]-ban közölt eljárássalnyert adat, amely a füszerpaprika piros és sárga festékeinek arányára vonatkozik, pontatlan. Bizonyitás céljából az 1., 2/A és 2/B táblázatokat állitottuk össze.

Az 1.táblázatban kétféle /65:35 , 50:50/ piros és sárga

festékarány esetében a festékek molaris megoszlását adtuk meg. A 2/A táblázatban a 65 és 35, a 2/B táblázatban pedig az 50-50% piros ás sárga festékaránynak megfelelő, 465 és 486 nm hullámhosszokhoz tartozó extinkciókat foglaltuk összse. ΔE az összes festék két hullámhosszon mért extinkciójának különbsége, $\Delta E\%$ ugyanez a különbség a maximumok százalékában kifejezve.

Festék	összes piros		összes sárga	összes piros és sárga
	capsantin	capsorubin		
%	65		35	100
10^{-7} mol/l	26	3	16	45
%	50		50	100
10^{-7} mol/l	20	2,5	22,5	45

1. táblázat

	capsantin	capsorubin	összes sárga	összes piros és sárga
$E_{/465/}$	0,235	0,027	0,191	0,454
$E_{/486/}$	0,293	0,039	0,165	0,498
			ΔE	0,044
			$\Delta E\%$	10 %

2/A táblázat

	capsantin	capsorubin	összes sárga	összes piros és sárga
$E_{/465/}$	0,195	0,018	0,274	0,488
$E_{/486/}$	0,225	0,016	0,233	0,475
			ΔE	0,013
			$\Delta E\%$	2,5 %

2/B táblázat

A 6 fő /benzolban oldott/ szinezék extinkcióját azon a két hullámhosszon számitottuk ki /465 és 486 nm/, ahol az irodalmi

adatok szerint abszorpciós maximumok vannak. Számitásunknál olyan koncentrációkat vettünk alapul, hogy az oldatban levő piros és sárga festékek aránya megfeleljen azoknak az arányoknak, melyeket az 1. ábrán Vidácsné a methanolos oldatsorozat 9. sz. görbéjéhez rendelt. A számitáshoz szükséges, benzolos közegben mért moláris extinkciós koefficienseket a 28. táblázatból választottuk ki. Az abszorpciós maximumok helyén kapott extinkciók különbségét a maximumhoz viszonyitott százalékban fejeztük ki. Ezt követően az 1.ábrán feltüntetett methanolos modelloldat-sorozatból kiválasztott 9.sz.görbénél is -az abszorpciós maximumoknak megfelelő két hullámhosszon- meghatároztuk az extinkciók különbségét, és ezt a különbséget is a maximumhoz viszonyitott százalékban adtuk meg. Számszerüleg a következő adatokhoz jutottunk: mig a 65% piros és 35% sárga festéket tartalmazó paprikaszinezék benzolos oldata abszorpciós görbéjének jobboldali /486 nm/ maximuma 10%-kal magasabb a baloldali /465 nm/ maximumnál, addig az ugyancsak 65% piros és 35% sárga festéket tartalmazó methanolos oldat abszorpciós görbéjének a két maximuma egyenlő nagyságu /1.ábra, 9.görbe/. A kétféle görbe maximumainak viszonyában tapasztalható ilyen foku eltérés a piros-sárga arányszám kb. 50%-os eltolódására utal.

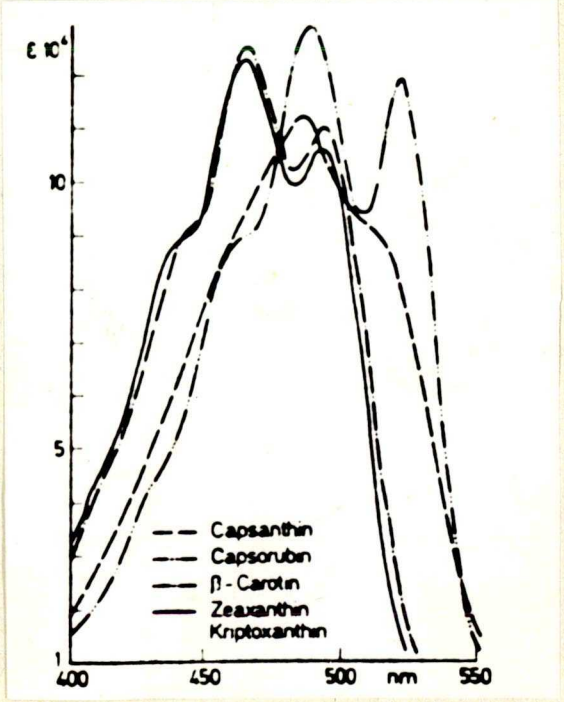
Számitásainkat hasonló módon alkalmaztuk 50% piros és 50% sárga festék keverékére. Ez alkalommal a maximumokon számitott extinkciók százalékban megadott különbségét a methanolos modelloldatsor szintén 50:50 aránynak megfelelő /1.ábra, 6.görbe/abszorpciós görbe maximumainak a különbségével vetettük össze. Azt tapasztaltuk, hogy a benzolos oldat abszorpciós maximumainak százalékos eltérése 2,5 / 2/B táblázat/, a methanolos oldaté viszont 5%. Ez az eltérés az arányszám kb. 30%-os eltolódását tükrözi.

-Az elmult években a Hamburgi Egyetem Növénytani Intézete és a Kecskeméti Minőségvizsgáló Intézet közös munkával nagyszámu, a két intézetben párhuzamosan végzett méréssel igyekezett meggyőződni arról, hogy a füszerpaprika minősitésében milyen létjogosultsága van a Benedek-eljárásnak. Mivel a két intézet összfestéktartalomra vonatkozó eredményei több esetben nem egyeztek meg, felvetődött a módszer felülvizsgála-

tának szükségessége, és az esetleges módositások igénye. A birálatot és az ajánlott módositást 1973-ban tették közzé André és munkatársai [14]. Szerzők részletes vizsgálat tárgyává teszik az eljárás minden főbb lépését , igy 1.a festék extrahálásának módját, 2.a spektrofotometriás mérést, és 3.a festékanyag-tartalom kiszámitását.

1.Az extrahálási mód elemzésekor a benzol mennyiségének, a rázásnak, valamint a paprikaliszt szemcsenagyságának a kinyerhető festéktartalom mennyiségével való összefüggésére térnek ki. Megállapitották, hogy 0,25 g paprikaliszt festéktartalmának kioldásához tökéletesen elegendő /az eredeti eljárásban alkalmazott/ 50 ml benzol. Kiderült továbbá, hogy szükségtelen 30'-ig rázni az anyagot; sötétben 15'állás bőven elegendő a teljes extrakcióhoz. A munka kifejti azt is, hogy az eredeti eljárásban megadott 0,2 mm-s szemcsenagyságtól való eltérés nem okoz jelentős eltérést a kioldható festék mennyiségében.

2. A festékanyagtartalom meghatározásához szükséges extinkciómérést [14]-ben André és munkatársai spektrofotométerre adaptálták. A benzolos festékoldatok extinkcióját 477 nm hullámhosszon mérték, ahol véleményük szerint a moláris extinkciós koefficienseknek izoabszorpciós pontjuk van.A 477 nm-nél mutatkozó izoabszorpciós pont jelenlétét a [21]-ből átvett adatok alapján a 3.ábrával bizonyitják.



3.ábra

Ebben a munkában az extinkció-mérés pontositása céljából különböző tipusu spektrofotométerekhez hitelesitési eljárást dolgoztak ki. A következő kalibráló oldatot ajánlották: 1, 35 g $CoCl_2$ és 0,0125 g $K_2Cr_2O_7$ 5%-os kénsavval 100 ml-re töltendő fel. Ennek az oldatnak az extinkciója a tiszta 5%-os kénsavval szemben 1 cm-s küvettában $E^{1\%}_{1\ cm} = 0,315 \pm 0,002$. Amennyiben ettől az értéktől eltérés mutatkozna, a készülék hitelesitési faktorát /f/ a következő módon számitják ki:

$$f = \frac{0,315}{E^{1\%}_{bikromát}} , \qquad /6/$$

ahol 0,315 a valódi E érték, $E_{bikromát}$ pedig az ettől esetlegesen eltérő mért extinkció.

3. A festéktartalom meghatározására André és munkatársai a /6/ szerint kiszámitott f értékkel módositott 477 nm-nél mért extinkció értékét, valamint az 1%-os benzolos capsantinoldat ugyanezen hullámhosszon mért értékét használja fel, és az alábbi képletben összegzi:

$$B = \frac{k \cdot f}{1826 \cdot b} \cdot 1000 , \qquad /7/$$

ahol B a paprika festéktartalma g/kg capsantinban kifejezve, k a benzolos extraktum 1 cm-s küvettában mért extinkciója, b a bemért paprika tömege g-ban, f a készülék hitelesitési tényezője, az 1826-os érték pedig az 1%-os benzolos capsantinoldat extinkciós koefficiense.

Véleményünk szerint André és szerzőtársainak munkája [14] nagyjelentőségü az összes festéktartalom meghatározásának röviditése és pontositása szempontjából. Az izoabszorpciós pont meglétét saját vizsgálatainkkal is alátámasztottuk. Méréseink szerint, melynek adatai a 19.ábrán láthatók, 475 nm-nél 5 paprika-festékkomponens benzolos oldatának $\varepsilon(\lambda)$ értéke 8%-os eltéréssel egyezik. Ugy véljük, hogy a /7/ alapján számitott "B" értéke független a piros és sárga festékek arányának esetlegesen fellépő ingadozásától, igy a "B" reális kvantitativ alappal rendelkezik. Ez a szám azt adja meg, hogy

hány g capsantinnal lenne reprodukálható az összes festék által eredményezett extinkció. A kivitelezésben azonban fölöslegesnek tünik a készülék fent megadott hitelesitése, mert a leggyakrabban előforduló /a sávszélesség eltéréséből és a hullámhossz eltolódásából adódó/ hibák kiküszöbölésére nem alkalmas.

II. Kisérletek, eredmények és azok értékelése

A paprikaőrlemény festéktartalom-meghatározási módszereinek áttekintése után megállapithatjuk, hogy napjaink igényeinek csupán két eljárás tesz eleget. Az egyik Kiszelné és munkatársai [24] vékonyréteg-kromatográfiás módszere, ez viszont a gyakorlati életben szükségelt nagyszámu vizsgálat követelményeihez képest nagyon idő- és munkaigényes. Ugyanakkor ez a módszer részletes analizist ad; a capsantin és a capsorubin mennyiségét külön-külön, a β -carotin és cryptoxantin, valamint a zeaxantin és lutein mennyiségét pedig páronként határozhatjuk meg vele.

A másik alkalmasnak tünő módszer az André [14] által módositott Benedek-eljárás, amely egyszerü és gyors, viszont eredménye csak a paprika összfestéktartalmát kifejező mérőszámot adja meg. A korábban felvetett problémák megoldása olyan módszert igényel, amely átmenetet biztosithat a két eljárás között, tehát egyszerü és gyors, de pontossága és információgazdagsága meghaladja a [14] -et, ha nem is éri el a kromatográfiás eljárás részletességét. Ezt a célt kivántuk elérni a következőkben ismertetendő paprika festékmeghatározási módszer kidolgozásakor.

Röviden felvázoljuk módszerünk alapelvét. Több szerző [15,25,26] bizonyitotta, hogy adott feltételek teljesülése mellett többkomponensü festékoldatok egy-egy hullámhosszon mért extinkciói a részkomponensek ugyanazon hullámhosszon mért extinkcióiból összegezéssel állithatók elő:

$$\begin{aligned} E(\lambda_1) &= E_1(\lambda_1) + E_2(\lambda_1) + \ldots + E_n(\lambda_1) \\ E(\lambda_2) &= E_1(\lambda_2) + E_2(\lambda_2) + \ldots + E_n(\lambda_2) \\ &\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ E(\lambda_n) &= E_1(\lambda_n) + E_2(\lambda_n) + \ldots + E_n(\lambda_n) \end{aligned} \qquad /8/$$

ahol E a keverékoldat, E_i a komponensek azonos rétegvastagságon mért extinkcióit, λ_i pedig a hullámhosszakat jelenti, amikor i=1...n . A kijelölt hullámhosszokon a komponensek

oldataira a Beer-törvény érvényessége mellett a /8/ egyenletrendszer $E_i/\lambda_j/ = \varepsilon_i/\lambda_j/ \cdot c_1 \cdot d$ helyettesitéssel a következő alakban irható fel:

$$\begin{aligned} E(\lambda_1) &= \varepsilon_1(\lambda_1)\cdot c_1 \cdot d + \ldots + \varepsilon_n(\lambda_1)\cdot c_n \cdot d \\ &\vdots \\ E(\lambda_n) &= \varepsilon_1(\lambda_n)\cdot c_1 \cdot d + \ldots + \varepsilon_n(\lambda_n)\cdot c_n \cdot d \end{aligned} \qquad /9/$$

ahol ε_i a komponensek oldatainak moláris extinkciós koefficienseit, c_i a moláris koncentrációkat, d a rétegvastagságot jelenti, minden esetben i = 1...n. Természetesen d értéke mindig megegyezik azzal a rétegvastagsággal, amelyen a keverék extinkciójának mérése történt. /9/ egyszerüsitése céljából bevezettük a következő jelölést:

$$\frac{E(\lambda_j)}{d} = E'(\lambda_j) \qquad /j = 1\ldots n/$$

Igy a jobboldali d konstansok kiemelésével, az egyenletek d-vel való osztásával, valamint a jelölés bevezetésével kapjuk:

$$\begin{aligned} E'(\lambda_1) &= \varepsilon_1(\lambda_1)\cdot c_1 + \ldots + \varepsilon_n(\lambda_1)\cdot c_n \\ &\vdots \\ E'(\lambda_n) &= \varepsilon_1(\lambda_n)\cdot c_1 + \ldots + \varepsilon_n(\lambda_n)\cdot c_n \end{aligned} \qquad /10/$$

ahol $E'(\lambda_j)$ $/j=1\ldots n/$ azt jelenti, hogy a keverékoldat extinkcióját d=1 cm rétegvastagságon mértük, vagy 1 cm rétegvastagságra számitottuk.

A /10/ egyenletrendszerből látható, hogy n komponensü rendszer esetén a koncentrációk az n egyenletből álló egyenletrendszer megoldásával elvileg pontosan megkaphatók, Az egyenletrendszer felállitásához a keverékoldat extinkcióinak $E'(\lambda_j)$ $/j=1\ldots n/$, valamint a komponensek ugyanazon oldószerben mért moláris extinkciós koefficienseinek $\varepsilon_i(\lambda_j)$ az ismerete szükséges, adott n számu hullámhosszon.

Több szerző /Joslin [26] , Miller [29]/ ismerteti ezt az elvet, amelyet az analitikai kémiában két vagy több komponens meghatározására lehet felhasználni. Ezt a gyakorlatban kevesen valósitották meg. A [27] munka modellkisérletet közöl négy komponens meghatározása céljából, MacKinney és Weast [28] pedig

zöld növények kivonatában a módszert a pheophytin és a chlorophyll százalékos arányának kiszámitására használta, de olyan módon, hogy a c_t teljes koncentrációt más kémiai módszerrel határozta meg, majd egy hullámhosszon mért extinkciót, és ezzel a pheophytin koncentrációjához jutott a következő egyenlet utján:

$$E(\lambda) = \varepsilon_A(\lambda) \cdot c_A + \varepsilon_B(\lambda) \cdot (c_t - c_A) . \qquad /11/$$

Itt $E(\lambda)$ a mért extinkciót jelenti a kiválasztott hullámhosszon, $E_A(\lambda)$ a pheophytin, $E_B(\lambda)$ a chlorophyll moláris extinkciós koefficienseit ugyanazon a hullámhosszon; C_A a pheophytin, C_t pedig a teljes koncentráció értéke.

A fenti elven alapuló mennyiségi meghatározással foglalkozó szerzők a módszer alkalmazhatóságának feltételeit a következőkben adják meg:

1. A komponens-oldatokra külön-külön érvényes legyen a Beer-törvény.
2. A keveréket alkotó oldatok elegy formájában is kövessék a Beer-törvényt.

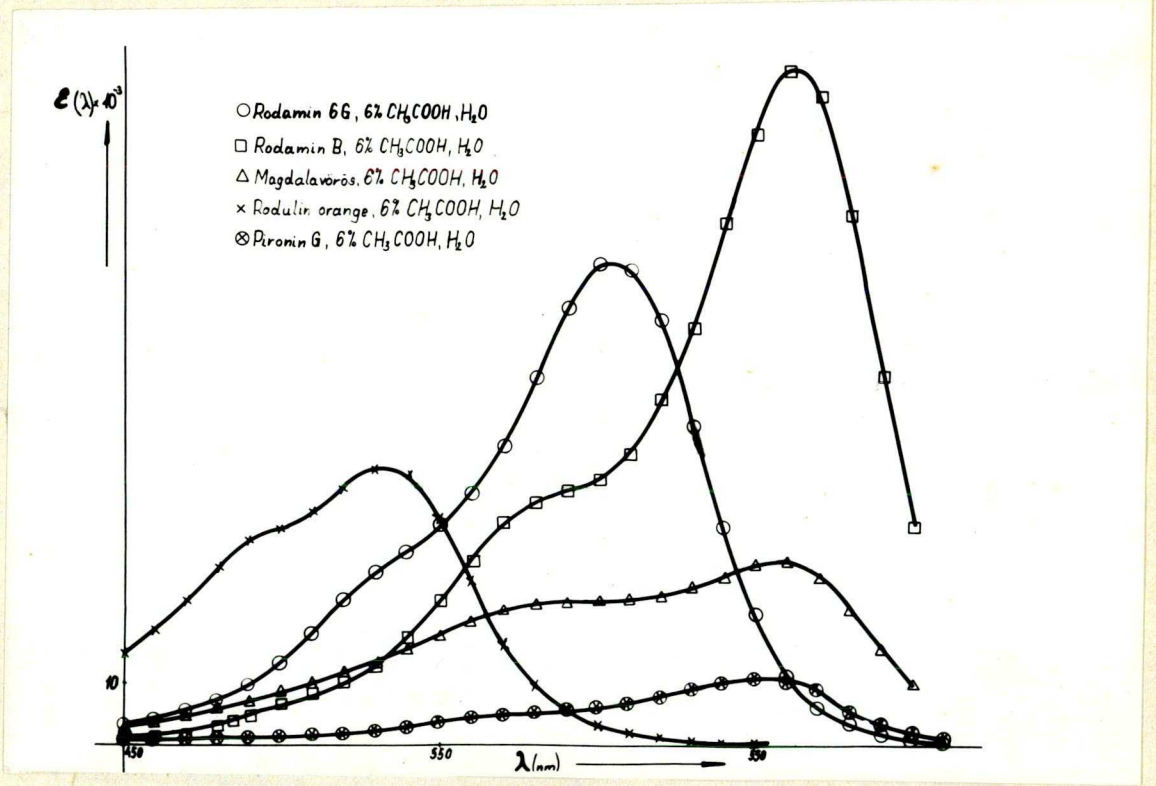
A szerzők azokat a hullámhosszakat ajánlják mérésre, ahol a legnagyobb a különbség a komponensek moláris extinkciós koefficiensei között.

1. Modellkisérletek; eredményeik és értékelésük

A paprikafesték-meghatározási módszer konkrét kidolgozása előtt két, három- és ötkomponensü modell-oldatokon végeztünk méréseket. Kisérleteink célja az volt, hogy megvizsgáljuk, hogyan befolyásolja a számitott koncentráció-értékek pontosságát a mérés helyéül kiválasztott hullámhossz, valamint az egyes pontokon végzett extinkciómérés hibája. A modell-oldat alkalmazása azért vált szükségessé, mert a paprika speciálisan tisztitott festékkomponensei nagyon drágák, nehezen beszerezhetők, és nagyfoku bomlékonyságuk miatt különleges kisérleti feltételeket is igényelnek. Ezért a természetes festékkomponensekkel csak a legfontosabb méréseket végeztük el.

A modell-oldatokat ugy választottuk ki, hogy a komponensek eleget tegyenek a fent emlitett két feltételnek. Emellett igyekeztünk olyan oldatokat beállitani, amelyekben az abszorpciós maximumok kb. ugyanolyan hullámhossz-távolságokkal követik egymást, mint a benzolban oldott paprikafesték-komponensek abszorpciós maximumai. Ezeknek a feltételeknek legjobban a Rodamin 6G, Rodamin B, Magdala vörös, Rodulin orange és a Pironin G 6%-os ecetsavas oldatai feleltek meg. A keverékoldatok készitésekor olyan koncentrációkat választottunk, hogy /a töményebb oldatok mérését veszélyeztető/ koncentráció-effektus ne lépjen fel. Igy viszonylag kicsiny, 10^{-5} -10^{-6} mol/liter töménységü festékoldatokat elegyitettünk. Ismeretes, hogy a Beer-törvény ezeknél a festékoldatoknál ilyen nagyságrendü koncentráció-tartományban érvényes, amint azt Ketskeméty [32] munkája bizonyitja.

A kiválasztott öt oldat moláris extinkciós koefficienseit a 480-580 nm hullámhossz-tartományban 5 nm-enként határoztuk meg, és eredményeinket a 3. táblázatban adjuk meg; az extinkciós koefficiensek spektrális eloszlását a 4.ábrán



4. ábra

λ nm	Rodamin 6 G $\varepsilon(\lambda)\cdot 10^2$	Rodamin B $\varepsilon(\lambda)\cdot 10^2$	Magdala vörös $\varepsilon(\lambda)\cdot 10^2$	Rodulin orange $\varepsilon(\lambda)\cdot 10^2$	Pironin G $\varepsilon(\lambda)\cdot 10^2$
450	30	13,3	27,4	144,4	4,2
455	41,1	14,9	32,8	183,6	5,1
460	54,8	18,9	38,9	228	6,3
465	71,3	25,4	46,3	281	7,9
470	94,4	35,6	56,1	325	9,9
475	128,3	44	68,8	344	11,9
480	176,4	65,8	83,6	371	14,9
485	230,4	83,4	98,2	410	17,7
490	276,8	100	112,6	439	22,5
495	308	125	131	430	28,3
500	350	171	152,7	362	35
505	404	231,6	176	260	41,1
510	480	296,6	199	160	46
515	588	356	215,2	90,6	49,6
520	700	388	224,8	56,8	53
525	770	409	228	32,3	58,3
530	760	427	229,6	18,3	66,2
535	679	468	230,4	10,6	75,8
540	510	555	235,6	6,3	87,6
545	346	668	251,6	3,8	98,6
550	209,3	836	268	2,4	104,4
555	111,1	980	288	1,6	98,2
560	55,8	1080	292	1,2	78,8
565	25,9	1040	267,6	0,8	53,8
570	12,6	850	214,4	0,8	31,5
575	6,3	591	152	0,7	17,5
580	3,1	349	95,2	0,7	10,3

3. táblázat

közös koordináta-rendszerben tüntettünk fel.

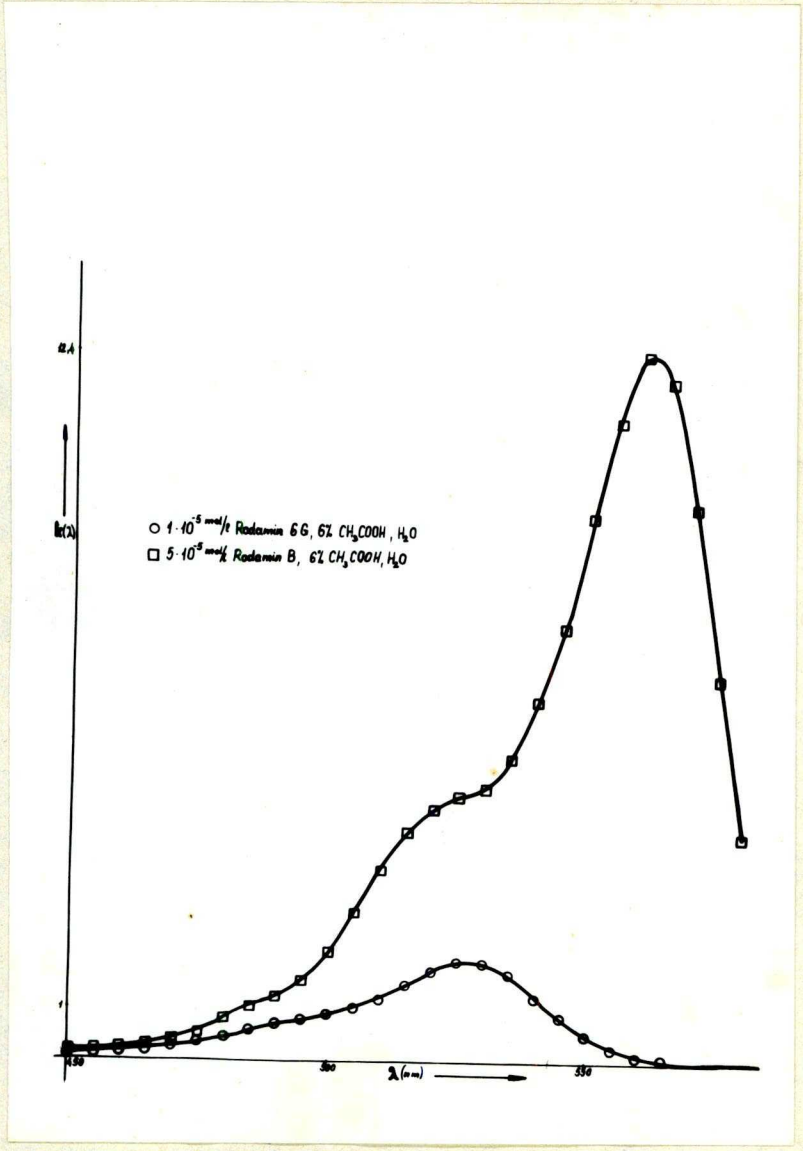
Az 5. ábrán a kétkomponensü modell-oldat összetevőinek abszorpciós görbéit tüntettük fel. A szinképeket a mért abszorpciós koefficiensek és a keverék összeállitásakor használt koncentráció-értékek felhasználásával számitottuk ki. A 6. ábra a kétkomponensü keverék-oldat mért abszorpciós szinképét, valamint ugyanennek az oldatnak a számitott abszorpciós szinképét mutatja be, amelyet az 5. ábrán látható szinképek addiciójával állitottunk elő. A 7. ábra a három komponensszinképeit, a 8. ábra pedig a három komponensü keverék mért, valamint a kétkomponensü oldattal megyegyező módon számitott abszorpciós görbéit ábrázolja. A 9. ábrán öt komponens abszorpciós szinképei, a 10. ábrán az ugyanezen komponensekből előállitott keverékoldatnak a megmért és kiszámitott abszorpciós görbéit rajzoltuk fel. A feltüntetett, mért és számitott extinkciókat, melyek a keverékoldatok abszorpciós görbéinek felenek meg, a 4., 5. és 6. táblázatokban foglaltuk össze. Ha a két, három-ill. ötkomponensü oldatok mért extinkcióit rendre összevetjük a számitott extinkciókkal, azt tapasztaljuk, hogy az értékek 0-3% eltéréssel egyeznek meg. Ez a megegyezés tanusitja, hogy az oldatok elegy formájában is követik Beer törvényét, s e feltétel teljesülése hijján a koncentráció-számitás nem vezethet pontos eredményre. A számitáshoz leginkább megfelelő hullámhossz kiválasztására alkalmazott meggondolásokat az alábbiakban a kétkomponensü modell alapján ismertetjük.

A két festékoldatból létrehozott keverékre felirható a következő egyenletrendszer:

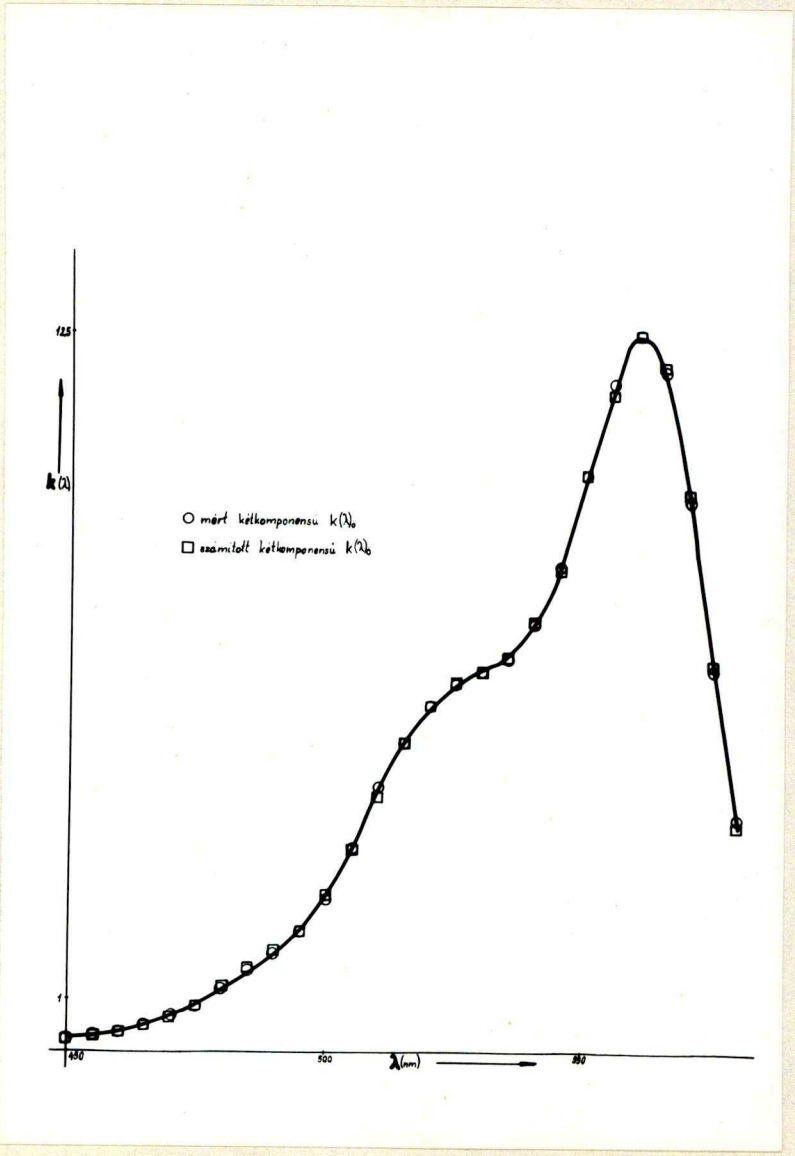
$$E'(\lambda_1) = \varepsilon_1(\lambda_1)\cdot c_1 + \varepsilon_2(\lambda_1)\cdot c_2$$
$$E'(\lambda_2) = \varepsilon_1(\lambda_2)\cdot c_1 + \varepsilon_2(\lambda_2)\cdot c_2 \qquad /12/$$

Ez az egyenletrendszer átrendezhető a következő alakba:

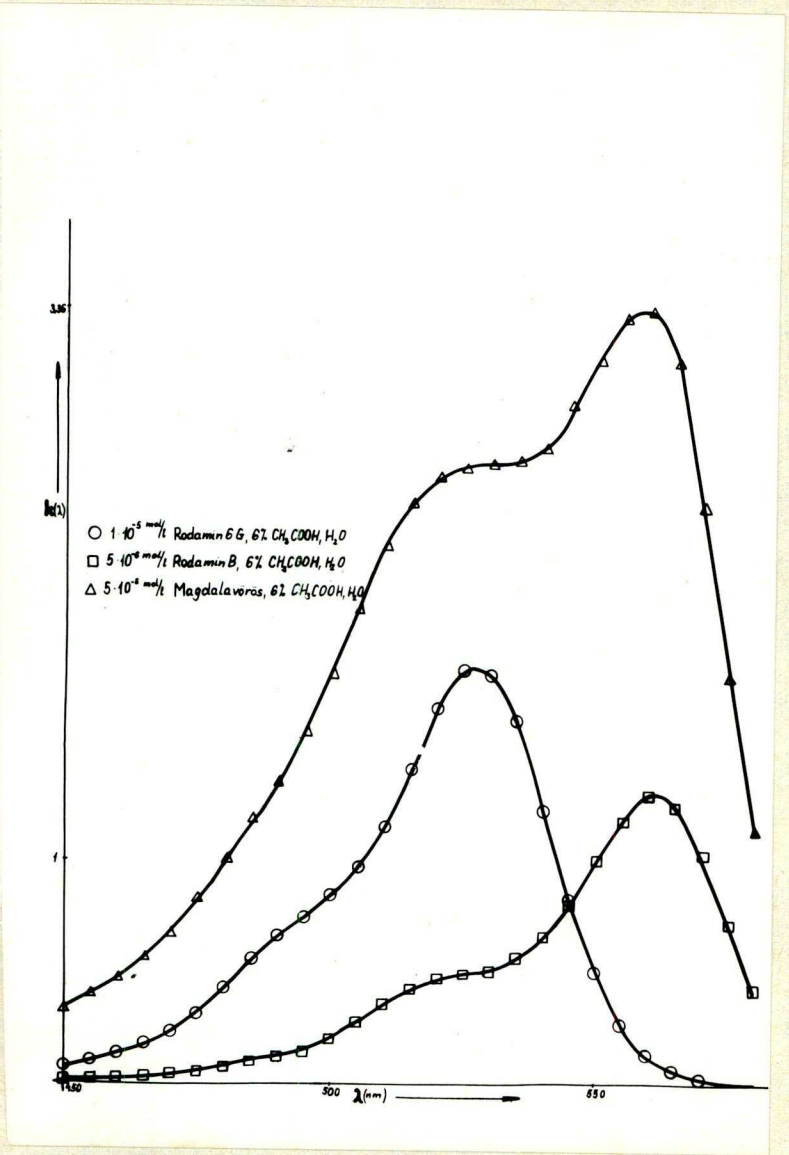
$$c_2 = \frac{E'(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)} - \frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}\cdot c_1$$
$$c_2 = \frac{E'(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)} - \frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}\cdot c_1 \qquad /13a/$$


○ 1·10⁻⁵ mol/l Rodamin 6G, 6% CH₃COOH, H₂O
□ 5·10⁻⁵ mol/l Rodamin B, 6% CH₃COOH, H₂O
λ (nm)

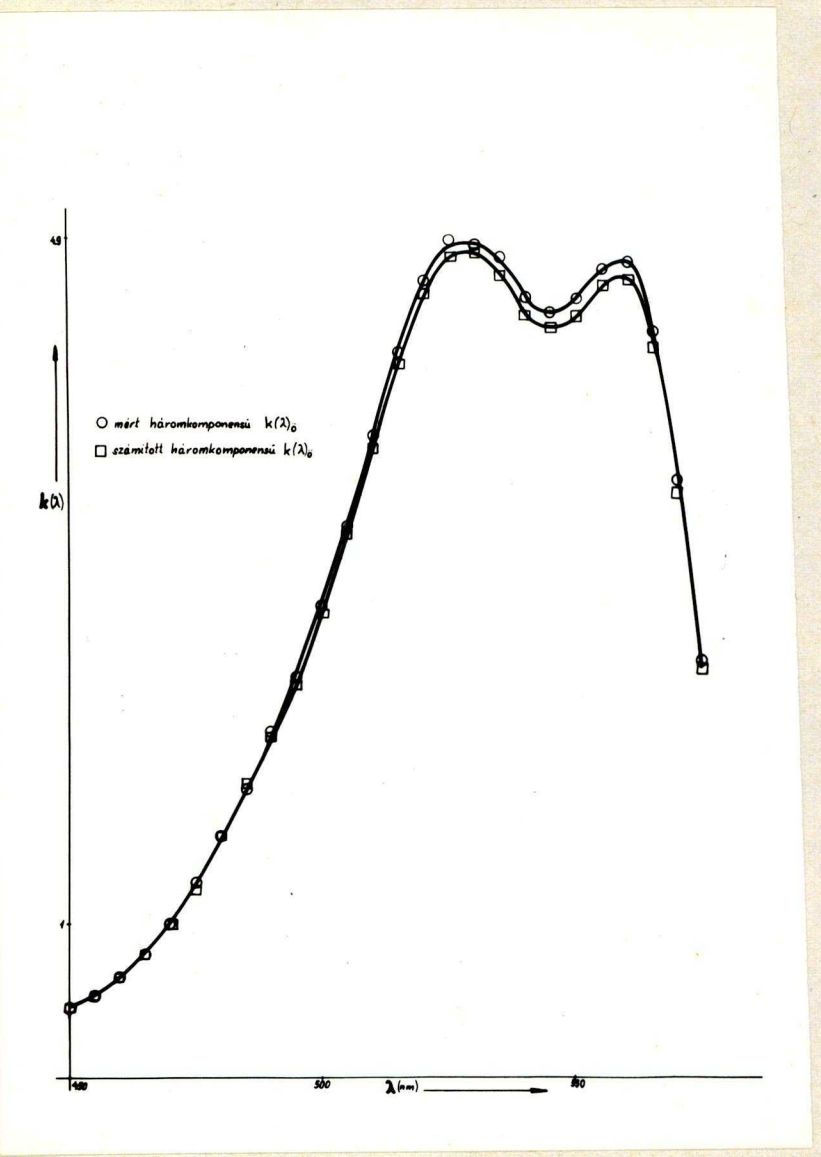
5. ábra


○ mért kétkomponensű k(λ)ₖ
□ számított kétkomponensű k(λ)ₖ
λ (nm)

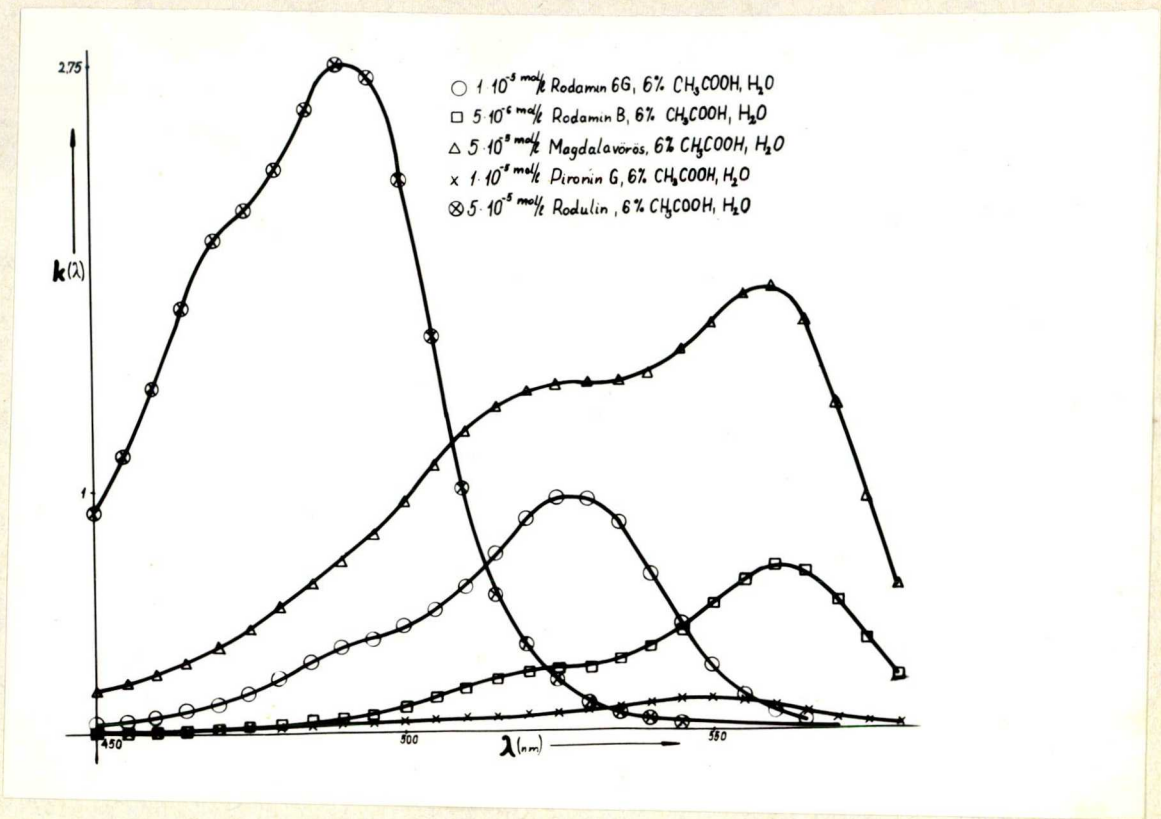
6. ábra


3,35
k(λ)
1
○ 1·10⁻⁵ mol/l Rodamin 6G, 6% CH₃COOH, H₂O
□ 5·10⁻⁶ mol/l Rodamin B, 6% CH₃COOH, H₂O
△ 5·10⁻⁵ mol/l Magdalavörös, 6% CH₃COOH, H₂O
500
λ(nm)
850

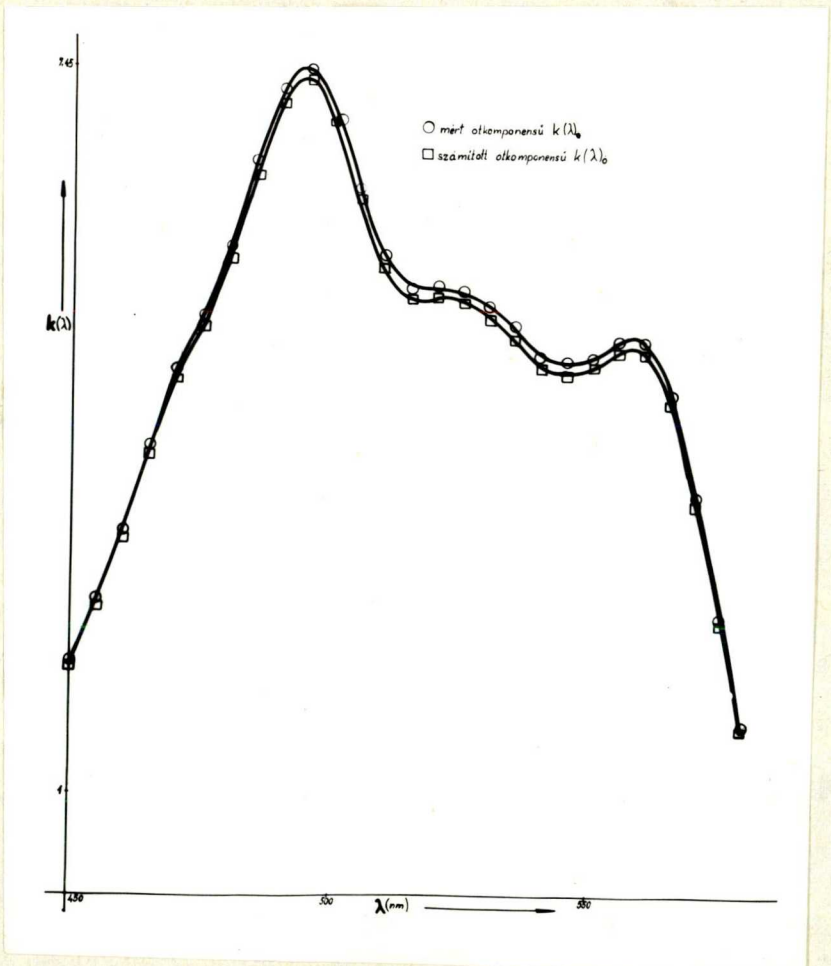
7. ábra


k(λ)
1
○ mért háromkomponensű k(λ)₀
□ számított háromkomponensű k(λ)₀
500
λ(nm)

8. ábra



9. ábra



10. ábra

λ nm	Kétkomponensü modell		Háromkomponensü modell		Ötkomponensü modell	
	$E^{1\ cm}_{valódi}$	$E^{1\ cm}_{mért}$	$E^{1\ cm}_{valódi}$	$E^{1\ cm}_{mért}$	$E^{1\ cm}_{valódi}$	$E^{1\ cm}_{mért}$
450	0,096	0,097	0,173	0,177	0,899	0,918
455	0,115	0,118	0,212	0,215	1,135	1,157
460	0,149	0,150	0,258	0,263	1,405	1,433
465	0,198	0,200	0,315	0,320	1,73	1,76
470	0,272	0,273	0,399	0,402	2,027	2,067
475	0,348	0,345	0,494	0,505	2,22	2,27
480	0,505	0,490	0,627	0,630	2,49	2,545
485	0,647	0,625	0,763	0,750	2,83	2,886
490	0,777	0,759	0,890	0,900	3,107	3,164
495	0,933	0,926	1,025	1,042	3,203	3,24
500	1,205	1,174	1,19	1,222	3,044	3,055
505	1,562	1,556	1,40	1,426	2,74	2,775
510	1,963	2,025	1,62	1,655	2,47	2,517
515	2,368	2,36	1,842	1,87	2,34	2,39
520	2,64	2,645	2,018	2,05	2,35	2,40
525	2,815	2,8	2,114	2,155	2,33	2,38
530	2,895	2,9	2,121	2,143	2,27	2,32
535	3,02	3,00	2,065	2,11	2,193	2,245
540	3,285	3,25	1,965	2,00	2,084	2,125
545	3,686	3,70	1,938	1,976	2,055	2,105
550	4,389	4,40	1,967	2,005	2,083	2,123
555	5,011	5,09	2,04	2,082	2,147	2,189
560	5,456	5,45	2,056	2,096	2,14	2,182
565	5,226	5,18	1,884	1,92	1,94	1,98
570	4,262	4,20	1,509	1,54	1,545	1,575
575	2,961	2,91	1,062	1,08	1,083	1,102
580	1,748	1,78	0,653	0,665	0,667	0,680

4. táblázat 5. táblázat 6. táblázat

A /13a/ egyenletrendszer

$$y = b_1 + m_1 x \qquad /13b/$$

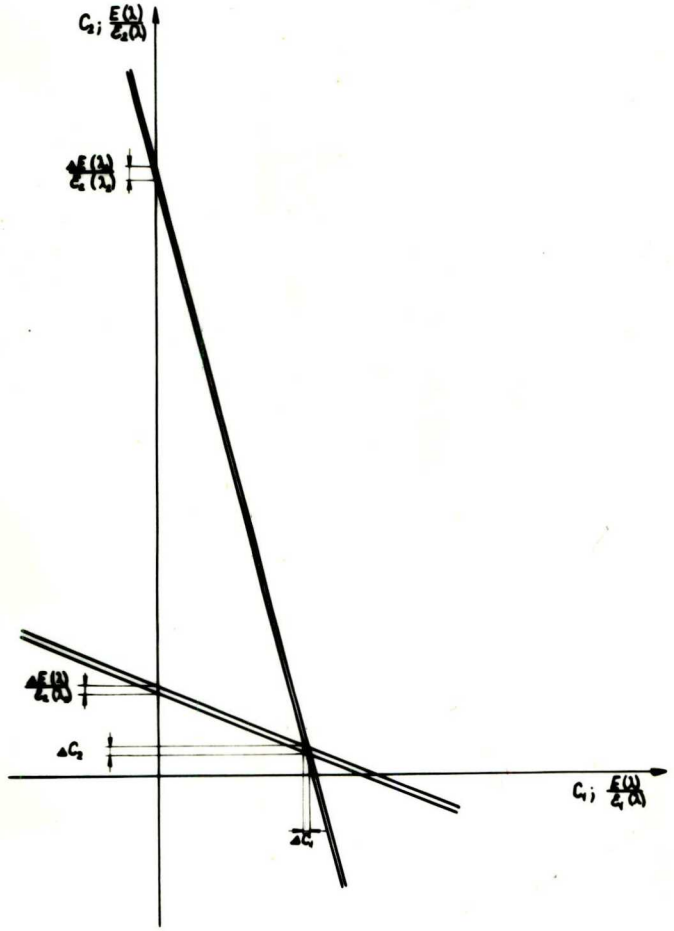
$$y = b_2 + m_2 x$$

formában felirt kétismeretlenes lineáris egyenletrendszernek felel meg a következő helyettesitések alapján: az x,y ismeretleneknek c_1 ill. c_2 koncentrációk, m_1 és m_2 együtthatóknak az $-\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$ ill. $-\frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}$ hányadosok, a b_1, b_2 konstansoknak pedig $\frac{E'(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$ ill. $\frac{E'(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}$ hányadosok felenek meg. Közismert, hogy a kétismeretlenes lineáris egyenletrendszer megoldását grafikus uton az $y = b_1 + m_1 x$, és $y = b_2 + m_2 x$, ill. jelenleg az ezeknek megfelelő

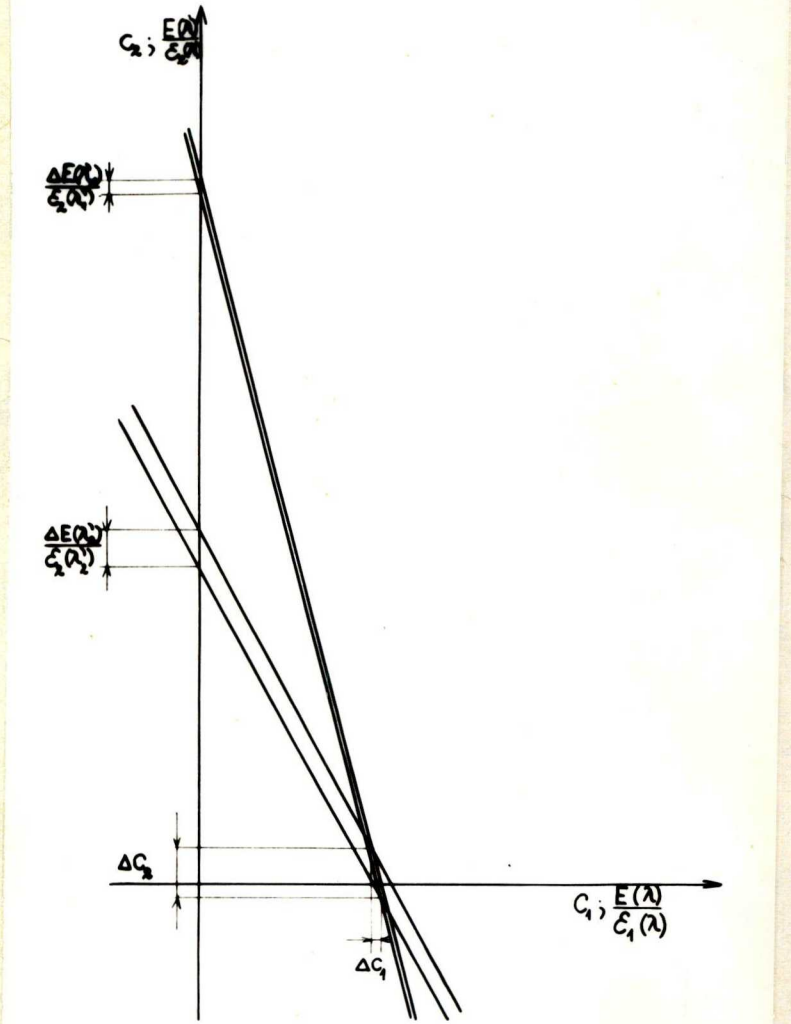
$$c_2 = \frac{E'(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)} - \frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)} \cdot c_1 \qquad \text{és} \quad c_2 = \frac{E'(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)} - \frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)} \cdot c_1$$

elsőfoku függvényeknek ábrázolásával nyert két egyenes metszéspontjának koordinátái adják. A 11. ábrán a derékszögü koordinátarendszerben a /13a/ egyenletrendszer két függvényét ábrázoló egyeneseiet tüntettük fel. Az egyik egyenes iránytangense az $m_1 = -\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$ értékkel, azaz λ_1 hullámhosszon a két komponens ε -jának negativ előjellel vett hányadosával egyezik. Ugyanez az egyenes a c_2 tengelyt az $\frac{E'(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$ értéknél metszi, azaz $b_1 = \frac{E'(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$.

A másik egyenes irányténye zője az $m_2 = -\frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}$ értékkel, azaz a két komponens λ_2 hullámhosszon mért extinkciós koefficiensének negativ előjellel ellátott hányadosával egyenlő. Ez az egyenes az $\frac{E'(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}$ értéknél metszi a c_2 koordináta-tengelyt. A két egyenes metszéspontja a c_1, c_2 elméleti koncentráció-értékpár. A /12/ egyenletrendszerből látható, hogy a számitott koncentrációknak a valódi



11. ábra



12. ábra

értékektől való eltérését csak az eredményezheti, hogy a keverék mért extinkciója eltolódott a valódi extinkciótól. A valódi koncentráció-értéktől $E'(\lambda)$ hibájából eltérő koncentráció-értékeket a valódi egyenesekkel párhuzamos, a c_2 tengely mentén adott %-kal eltolt egyenesek metszéspontja adja. Modellünk esetében az adott c_1, c_2 valódi koncentrációval rendelkező rendszernél mesterségesen különböző extinkció-eltolásokat végeztünk. A λ_1 hullámhossznál $\Delta E'(\lambda_1) = 2\%$, a λ_2-nél $\Delta E'(\lambda_2) = 10\%$ relativ eltolódást adtunk meg. A 11. ábrán ábrázoltuk a valódi értékektől eltérő extinkciókhoz tartozó egyeneseket is. Ezen egyenesek megszerkesztését ugy végeztük, hogy a c_2 tengelyen az $\frac{E'(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$ metszési pontból a választott eltérés irányának megfelelően lefelé felmértük a $\frac{\Delta E'(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$ értéket és párhuzamost huztunk ebből a keletkezett metszéspontból az $m_1 = -\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$ iránytényezőjü egyenessel, majd az $\frac{E'(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}$ tengelymetszési pontból mértünk lefelé $\frac{\Delta E'(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}$ értéket, és ebből a pontból a másik, az $m_2 = -\frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}$ iránytényezőjü egyenessel huztunk párhuzamost.

Látható, hogy ugyanazon rendszer esetében az eltolódott extinkciókhoz tartozó egyenesek metszéspontjának koordinátái, azaz a koncentrációk a rendszerhez tartozó valódi koncentrációktól eltérnek. A 11. ábrán feltüntetett modell esetén 2% és 10% extinkció-eltolódást c_1-nél 2%, c_2-nél 25%-os hiba követ.

Ezt követően modellrendszeren megvizsgáltuk, hogy egy adott rendszer adott extinkció-eltolódása esetén hogyan függ a koncentráció-eltolódás mértéke a számitásra kijelölt hullámhosszpáros helyétől. Ezt a célt szolgálja a 12. ábra, amelyen az előző szerkesztéssel egyező módon rajzoltuk fel a rendszer választott koncentrációjához és valódi extinkciójához tartozó valódi egyenespárt, és az ezen egyenesekkel párhuzamos, eltolódott extinkciókhoz tartozó egyenespárt. A 12. ábra modelljén olyan λ_1' és λ_2' hullámhosszakat választottunk, hogy az ezekhez tartozó egyenesek egymással bezárt hajlásszöge kisebb legyen a 11. ábrán feltüntetett

λ_1 , λ_2 hullámhosszpárhoz tartozó egyenesek egymással bezárt szögénél. Ezt a relációt a két egyenespár között az alábbi matematikai formában is kifejezhetjük:

$$\left(-\frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}\right)-\left(-\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}\right)>\left(-\frac{\varepsilon_1(\lambda_2')}{\varepsilon_2(\lambda_2')}\right)-\left(-\frac{\varepsilon_1(\lambda_1')}{\varepsilon_2(\lambda_1')}\right). \qquad /14/$$

A /14/ relációban az $\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$ ill. $\frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}$ hányados a λ_1 ill. λ_2 hullámhosszakhoz tartozó, az $\frac{\varepsilon_1(\lambda_1')}{\varepsilon_2(\lambda_1')}$ és $\frac{\varepsilon_1(\lambda_2')}{\varepsilon_2(\lambda_2')}$ pedig a λ_1' és λ_2' -höz tartozó egyenesek iránytangensét jelenti.

A szerkesztésnél az előbbi esettel megegyező extinkció-eltolódásokat képeztünk, nevezetesen λ_1' -nél $\Delta E'(\lambda_1')$ =2%, λ_2' -nél $\Delta E'(\lambda_2')$ =10%.

A 12. ábráról kitünik, hogy az előző példában szereplővel megyegyező értékü extinkciós hiba most nagyobb, a c_1-nél 6%-os, a c_2-nél 150%-os eltérést eredményez a valódi koncentrációkhoz képest. Mindemellett a számitás c_2 -t negativ tartományba tolja el.

A 11. és 12. ábrák összevetéséből látható, hogy adott kétkomponensü rendszer esetén az extinkció-mérési hibából bekövetkező koncentráció-eltérés -egy adott extinkció-eltolódás esetében- akkor a legkisebb, ha a mérést és a számitást azon a két λ_1, λ_2 hullámhosszon végezzük, ahol a /13a/ egyenletrendszer alapján szerkesztett egyenesek hajlásszöge, azaz a komponensek extinkciós koefficienseinek a hányadosaiból képzett különbség maximális. Tehát egy adott kétkomponensü rendszernél, adott hullámhossz-tartományon belül, azok a koncentráció-számitás szempontjából optimális hullámhosszak, amelyeknél fennáll az alábbi összefüggés:

$$\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)} - \frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)} = \text{maximális} \qquad /15a/$$

Ugyanezt a feltételt fejezi ki a következő összefüggés is:

$$|H(\lambda_1)| - |H(\lambda_2)| = 1 \cdot \qquad /15b/$$

amelyben $H(\lambda_1)=\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}$, $H(\lambda_2)=\frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}$, a $\left|H(\lambda_1)\right|=\frac{H(\lambda_1)}{H_{max}}$,

$\left|H(\lambda_2)\right|=\frac{H(\lambda_2)}{H_{max}}$ jelölések pedig normált hányadosokat jelölnek az egyes hullámhosszakon.

A /15b/ szerint egy keverékoldatnál a koncentrációszámításra az a két λ_1 , λ_2 hullámhossz a legkedvezőbb, amelyeknél a komponensek extinkciós koefficienseinek a normált hányadosaiból képzett különbség 1, vagy ehhez a legközelebb álló érték.

Megjegyezzük, hogy a λ_1, λ_2 jelölésekhez a konkrét hullámhossz-hozzárendelést mindig ugy kell elvégezni, hogy $\left|H(\lambda_1)\right| > \left|H(\lambda_2)\right|$ reláció álljon fenn.

Az optimális hullámhossz kiválasztása a gyakorlatban ugy történhet, hogy az adott hullámhossz-tartományon belül, a kivánt pontosságnak megfelelő sürüséggel az egyes hullámhosszakon a komponensek extinkciós koefficienseinek a hányadosait képezzük. A hányadosok közül kiválasztjuk a legkisebb és a legnagyobb értékeket, és amely hullámhosszakhoz ezek az értékek tartoznak, azok az optimálisak.

Kisérleteinkben $5\cdot10^{-5}$ mol/l Rodamin B és $1\cdot10^{-5}$ mol/l Rodamin 6G -t tartalmazó 6%-os ecetsavas keverék-oldatot vizsgáltunk meg abból a célból, hogy a számitásra optimális hullámhosszakat meghatározzuk, és megvizsgáljuk, hogyan befolyásolja a hullámhossz megválasztása a számitott koncentrációk hibáját. A komponensek extinkciós koefficienseinek a hányadosait és ezek normált alakjait a 450-580 nm-es hullámhossztartományban 5 nm -ként képeztük. Ezeket az értékeket a 7. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatból kitünik, hogy a számitáshoz legkedvezőbb hullámhosszaknak ennél a rendszernél 475 és 580 nm bizonyul. Ezen hullámhosszpárosnál /15b/ szerint a $\left|H(\lambda_1)\right|-\left|H(\lambda_2)\right| = 1$ ideális érték.

A koncentrációkat négy hullámhosszpárnál számitottuk ki. A számitáshoz a megfelelő adatok behelyettesitésével a /12/ egyenletrendszert használtuk, amelyben most c_1 a Rodamin 6G és c_2 a Rodamin B koncentrációit jelenti. A 8/A-D táblázatok mindegyike tartalmazza a kiválasztott négy hullámhossz-

Kétkomponensü modell					
λ nm	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{RGG}}{\varepsilon(\lambda)_{RB}} = H(\lambda)$	$H(\lambda)/H_{max}$	λ nm	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{RGG}}{\varepsilon(\lambda)_{RB}} = H(\lambda)$	$H(\lambda)/H_{max}$
450	2,256	0,77	520	1,804	0,62
455	2,758	0,95	525	1,883	0,65
460	2,899	0,99	530	1,780	0,61
465	2,807	0,96	535	1,451	0,50
470	2,652	0,91	540	0,919	0,31
475	2,916	1,00	545	0,518	0,18
480	2,681	0,92	550	o,250	0,09
485	2,763	0,95	555	0,113	0,04
490	2,768	0,95	560	0,052	0,02
495	2,464	0,84	565	0,025	0,01
500	2,047	0,70	570	0,015	0,00
505	1,744	0,60	575	0,011	0,00
510	1,618	0,55	580	0,009	0,00
515	1,652	0,57			

7. táblázat

párost, amelyek közül egy az optimális páros, egy pedig a számitásra legkedvezőtlenebb. Ezt a táblázatok első sorában feltüntetett, a hullámhosszpárokhoz hozzárendelt $|H(\lambda_1)| - |H(\lambda_2)|$ értékek mutatják.

A 8. táblázatban feltüntettük továbbá a valódi koncentráció-értékekhez tartozó valódi extinkciókat /$E'_{valódi}$ /, valamint azokat az extinkció-értékeket, amelyeket minden hullámhossz-páros esetén adott százalékkal mesterségesen eltoltunk a valódi értékektől. Ezeket $E'_{mért}$-vel jelöltük. A következő sorban megadtuk az eltolás mértékét a valódi extinkcióhoz viszonyitott %-ban. A táblázat soronkövetkező két sora a c_1 koncentráció valódi, majd számitott értékét tünteti fel, és ezen belül megadja még a számitott koncentráció hibáját a valódi koncentrációhoz viszonyitott százalékban kifejezve. Az utolsó két sorban a valódi és a számitott c_2 koncentráció van feltüntetve; ezen belül is megadjuk a számitott c_2 hibáját %-ban kifejezve.

$\lvert H(\lambda_1)\rvert - \lvert H(\lambda_2)\rvert$	1		0,63		0		0,09	
λ nm	475	580	525	560	485	490	545	550
$E'_{valódi}$	0,348	1,74	2,815	5,456	0,647	0,777	3,686	4,389
$E'_{mért}$	0,348	1,757	2,815	5,510	0,647	0,785	3,686	4,433
$\Delta E'/E'_{valódi}$	0%	1%	0%	1%	0%	1%	0%	1%
C_1 valódi mol/l	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 2%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 2,7%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 650%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 20%
C_1 szám mol/l	$0{,}98\cdot10^{-5}$		$0{,}97\cdot10^{-5}$		$7{,}5\cdot10^{-5}$		$0{,}8\cdot10^{-5}$	
C_2 valódi mol/l	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 1%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 1%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 360%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 2%
C_2 szám mol/l	$5{,}05\cdot10^{-5}$		$5{,}05\cdot10^{-5}$		$-13{,}3\cdot10^{-5}$		$5{,}1\cdot10^{-5}$	

8/A táblázat

$\lvert H(\lambda_1)\rvert - \lvert H(\lambda_2)\rvert$	1		0,63		0		0,09	
λ nm	475	580	525	560	485	490	545	550
$E'_{valódi}$	0,348	1,74	2,815	5,456	0,647	0,777	3,686	4,389
$E'_{mért}$	0,348	1,692	2,815	5,292	0,647	0,755	3,686	4,257
$\Delta E'/E'_{valódi}$	0%	3%	0%	3%	0%	3%	0%	3%
C_1 valódi	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 7%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 8%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 1830%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 60%
C_1 szám	$1{,}07\cdot10^{-5}$		$1{,}08\cdot10^{-5}$		$-17{,}3\cdot10^{-5}$		$1{,}6\cdot10^{-5}$	
C_2 valódi	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 3%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 3%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 980%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 6%
C_2 szám	$4{,}85\cdot10^{-5}$		$4{,}84\cdot10^{-5}$		$54\cdot10^{-5}$		$4{,}7\cdot10^{-5}$	

8/B táblázat

$\lvert H(\lambda_1)\rvert - \lvert H(\lambda_2)\rvert$	1		0,63		0		0,09	
λ nm	475	580	525	560	485	490	545	550
$E'_{valódi}$	0,348	1,74	2,815	5,456	0,647	0,777	3,686	4,389
$E'_{mért}$	0,358	1,827	2,899	5,728	0,666	0,816	3,797	4,608
$\Delta E'/E'_{valódi}$	3%	5%	3%	5%	3%	5%	3%	5%
C_1 valódi mol/l	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 2%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 3%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 1330%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$ 36%
C_1 szám mol/l	$0{,}98\cdot10^{-5}$		$0{,}97\cdot10^{-5}$		$14{,}3\cdot10^{-5}$		$0{,}64\cdot10^{-5}$	
C_2 valódi mol/l	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 5%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 5%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 700%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$ 7%
C_2 szám mol/l	$5{,}25\cdot10^{-5}$		$5{,}25\cdot10^{-5}$		$-31\cdot10^{-5}$		$5{,}35\cdot10^{-5}$	

8/C táblázat

$\lvert H(\lambda_1)\rvert - \lvert H(\lambda_2)\rvert$	1			0,63			0			0,09		
λ nm	475	580		525	560		485	490		545	550	
$E'_{valódi}$	0,348	1,74		2,815	5,456		0,647	0,777		3,686	4,389	
$E'_{mért}$	0,345	1,78		2,800	5,453		0,625	0,759		3,708	4,400	
$\Delta E'/E'_{valódi}$	0,9 %	2,3 %		0,3 %	0,06 %		3,7 %	2,3 %		0,6 %	0,2 %	
$c_{1valódi}$ mol/l	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	5 %	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	2 %	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	680 %	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	7 %
$c_{1szám}$ mol/l	$0{,}95\cdot10^{-5}$			$0{,}98\cdot10^{-5}$			$7{,}8\cdot10^{-5}$			$1{,}07\cdot10^{-5}$		
$c_{2valódi}$ mol/l	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	1,6 %	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	0,2 %	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	400 %	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	20 %
$c_{2szám}$ mol/l	$5{,}08\cdot10^{-5}$			$4{,}99\cdot10^{-5}$			$-14{,}4\cdot10^{-5}$			$3{,}99\cdot10^{-5}$		

8/D táblázat

A 8/A,B,C táblázatok sorrendben az ugyanazon négy hullámhosszpáros esetén különböző értékekkel, nevezetesen 0;1 % , 0;3 %, 3;5 %-kal mesterségesen eltolt extinkciókból számitott koncentráció-értékeket és azok %-os hibáit tartalmazza. A 8/D táblázatban azokat a számitott koncentrációkat tüntettük fel, amelyet a keverék megmért extinkciójából számitottunk ki.

A 8/A-D táblázatok eredményeiből kétkomponensü modellrendszerünk esetén az alábbi következtetéseket vonhatjuk le: egy adott extinkció-eltérés esetén /pl. a 8/A táblázat alapján 0 és 1%-os/ a $\lvert H(\lambda_1)\rvert - \lvert H(\lambda_2)\rvert = 1$ értékhez tartozó optimális hullámhosszpárosnál, azaz 475 és 580 nm-nél a számitott koncentrációkat 2, ill. 1%-os hibával kapjuk meg. A számitásra kedvezőtlenebbnek adódó $\lvert H(\lambda_1)\rvert - \lvert H(\lambda_2)\rvert = 0{,}63$ értékkel rendelkező, 525 és 560 nm-nél meghatározott koncentrációk hibája alig növekszik az előző helyen számitotthoz képest. Az 545 és 550 nm hullámhosszakhoz $\lvert H(\lambda_1)\rvert - \lvert H(\lambda_2)\rvert = 0{,}09$ érték tartozik, ez számitásra kedvezőtlen esetet jelent. Erre az ugyanezen hullámhosszpárosnál számitott koncentrációk hibájából is következtethetünk; c_1 koncentrációt 20 %-os, a c_2 -t 2 %-os hibával kaptuk meg. Az utolsó, 585 és 490 nm hullámhossz-párhoz $\lvert H(\lambda_1)\rvert - \lvert H(\lambda_2)\rvert = 0$ érték tartozik, amely a koncentráció-

számitásra legkedvezőtlenebb párost jelenti a teljes tartományon belül. Ezt a tényt a 485 és 490 nm-nél számitott koncentráció-értékek hibája is tükrözi. E hullámhosszpárosnál számitott koncentrációk igen nagymértékben, nevezetesen a c_1 655%-kal, a c_2 pedig 360%-kal tér el az elméleti értéktől. A 8/B és C táblázatok eredményeit vizsgálva ugyancsak azt tapasztaljuk, hogy egy adott, pl. 0 és 3 % extinkció-eltérés olyan hullámhossz-pároknál eredményez nagyobb százalékos hibát, amelyeknél a $|H(\lambda_1)| - |H(\lambda_2)|$ érték távol esik az ideális 1 értéktől. A 8/C táblázat eredményei az egyik hullámhossznál 3%, a másiknál 5% extinkció-eltérés esetén támasztja alá a fenti esetekből levont következtetéseket. A $|H(\lambda_1)| - |H(\lambda_2)| = 1$ értékhez tartozó hullámhossz-párosnál viszonylag kicsi, 2% és 5% hibával jutunk a koncentrációkhoz. A $|H(\lambda_1)| - |H(\lambda_2)| = 0{,}63$ értékhez tartozó 525 és 560 nm-en számolva a fentiekkel egyező módon alig változik a koncentráció hibája az optimális hullámhosszakon számitott értékektől. A $|H(\lambda_1)| - |H(\lambda_2)| = 0{,}$ hez tartozó 545, 550 nm hullámhosszaknál már jóval nagyobb, 36 és 7%-os hibát tapasztaltunk. A legkedvezőtlenebb esetben $|H(\lambda_1)| - |H(\lambda_2)| = 0$, a valódi koncentrációktól nagyon eltérő értékeket kapunk, u.i. az egyiknél 1330%, a másiknál 700% eltérés mutatkozik.

A 8/D táblázat eredményei, amelyeket a keverék megmért megmért extinkciójából számitottunk a fent megjelölt 4 hullámhosszpárosnál, szintén azt mutatják, hogy az általunk megadott feltétel alapján legkedvezőbb hullámhosszpárnál legkisebb a koncentráció hibája, a kedvezőtlen eseteket jelentő $|H(\lambda_1)| - |H(\lambda_2)| = 0$, vagy közelitőleg 0 értékekhez tartozó hullámhosszn ál pedig igen nagy az eltérés a valódi és a számitott koncentrációk között.

A 8/A-D táblázatok eredményei alapján vizsgálatot végeztünk arra vonatkozóan is, hogy az adott keveréknél egy-egy kiválasztott hullámhossz-párnál a különböző mértékü extinkció-eltérések hogyan befolyásolják a számitott koncentráció értékét. Ha a 8/A,B,C táblázatok első oszlopait vizsgáljuk, akkor a 475, 580 nm optimális hullámhosszak

esetén növekvő, sorrendben 0%, 1%, majd 0%, 3% és 3%, 5% extinkció-változások által eredményezett különböző koncentráció-hibákat figyelhetünk meg. Az extinkció-változás százaléka és az általa eredményezett számitott koncentráció-hiba százaléka között adataink alapján nem találtunk egzakt összefüggést.

Az extinkció hibájának növekedésével nem tapasztaltunk egyértelmü koncentráció-hiba növekedést. Pl. a 8/A táblázatban 0% és 1% extinkció-változást c_1 -nél 2%, a c_2-nél 1%-os hiba követett, a 8/D táblázatban a nagyobb extinkciós változás, nevezetesen 3% és 5% a c_1-nél ugyancsak 2% hibát eredményezett, mig a c_2 -nél 5%-ot. Adatainkból a fentiekkel megegyező következtetést vonhatunk le, ha a 8/A-C táblázatok második, harmadik és negyedik oszlopait vetjük össze, amelyekhez más-más hullámhossz-párosok tartoznak. Annak a ténynek a magyarázata, hogy nincs szoros összefüggés az extinkciós hiba és a számitott koncentráció-hiba között, az, hogy egy adott, pl. 0-5% extinkció-eltérési tartományban a két hullámhossznál számitásba jövő minden eltérési variáció külön-külön másképp befolyásolja az egyik, másképp a másik koncentrációt. Pl. egy 0 és 1%-os extinkció-növekedés más koncentrációhibát hoz létre, mint az 1 és 0%-os. Ugyanez vonatkozik egy rögzitett nagyságu eltérésen belül az extinkció-változás irányának, azaz növekedésének és csökkenésének esetére is.

Az a feltétel, amelyet a kétkomponensü rendszer esetében a számitásra legkedvezőbb hullámhossz kiválasztására megadtunk, a többkomponensü rendszerek esetére is általánositható oly módon, hogy a többkomponensü rendszert kétkomponensü rendszerek variációinak fogjuk fel. Igy három festékoldatot tartalmazó rendszerben egy adott relativ extinkció-eltérést tekintve, megadott hullámhossz-tartományon belül az a λ_1, λ_2 és λ_3 lesz a számitásra legkedvezőbb hullámhossz, amelyeknél az alábbi hattagu sorozat elemei a 0,5 érték körüli legkisebb intervallumba tartoznak:

$$\left[\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right)_{max} - \frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right)_{max}\right], \left[\frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right)_{max} - \frac{\varepsilon_1(\lambda_3)}{\varepsilon_2(\lambda_3)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right)_{max}\right], \quad /16/$$

$$\left[\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_3(\lambda_1)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_3(\lambda)}\right)_{max} - \frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_3(\lambda_2)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_3(\lambda)}\right)_{max}\right], \left[\frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_3(\lambda_2)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_3(\lambda)}\right)_{max} - \frac{\varepsilon_1(\lambda_3)}{\varepsilon_3(\lambda_3)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_3(\lambda)}\right)_{max}\right],$$

$$\left[\frac{\varepsilon_3(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_3(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right)_{max} - \frac{\varepsilon_3(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_3(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right)_{max}\right], \left[\frac{\varepsilon_3(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_3(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right)_{max} - \frac{\varepsilon_3(\lambda_3)}{\varepsilon_2(\lambda_3)}\Big/\left(\frac{\varepsilon_3(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right)_{max}\right].$$

A sorozat tagjai a kételemü komponens-variációknál képzett extinkciós koefficiens-hányadosok különbsége. Ezeknek egy-egy komponens-variación belül a maximum-helyhez viszonyitott hányadosait adtuk meg.

A sorozat képzésénél az egyes komponens-variációkban a $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sorrendje olyan, hogy a hozzájuk rendelt normált hányadosok csökkenő értéket mutatnak.

Könnyen belátható, hogy ideális esetben a sorozat tagjai rendre 0,5-tel egyenlők; ez olyan keverékeknél fordul elő, ahol λ_3 -hoz tartozó ε_1 és ε_2 értéke nulla. Ilyen rendszernél az optimális hullámhosszak meghatározása igen egyszerü. A gyakorlatban azonban legtöbbször nem az előbbi speciális eset áll fenn, ilyenkor az optimális hullámhosszak egzakt meghatározása igen bonyolult, hosszadalmas matematikai feladat megoldását jelenti. Háromkomponensü rendszer esetén ez a következő: képezni kell az adott tartományban a hullámhosszértékeknek a háromelemü ismétlés nélküli variációit. Minden hullámhossz-variáció esetén képezni kell /16/ szerint egy-egy hattagu sorozatot, majd a sorozatok közül ki kell választani azt, amelyeknek a tagjai a 0,5 érték körüli legkisebb intervallumba tartoznak. Az a három hullámhossz lesz koncentráció-számitásra az optimális, amelyikhez a kiválasztott sorozat tartozik. Közelitőleg a kedvező hullámhosszakat meghatározhatjuk egyszerübb módszerrel is: az $\varepsilon(\lambda)$ hányadosok sorozata alapján, külön-külön az egyes komponens-pároknál meghatározzuk a három, számitásra legkedvezőbb hullámhossz-értéket. Ez viszonylag egyszerü módon történhet: a legnagyobb, a legkisebb, illetve

ezek különbségének a feléhez tartozó hányadosok helyeit adjuk meg. Mindhárom komponenspár-variációra elvégezzük ezt, s az igy kapott, maximálisan 9 hullámhosszértékből választjuk ki a teljes keverékre egyidejüleg kedvező hullámhosszértéket.

Kisérletünkben háromkomponensü rendszernek az $1 \cdot 10^{-5}$mol/l Rodamin 6 G , $5 \cdot 10^{-6}$mol/liter Rodamin B és az $5 \cdot 10^{-5}$mol/l Magdala vörös 6%-os ecetsavas oldatainak 1 : 1 : 1 arányu keverékét választottuk.

Erre a rendszerre vonatkozóan a komponens-variációknál az extinkciós koefficienseknek a hullámhossz függvényében vett hányadosait és ezeknek oszloponként normált értékeit a 9. táblázatban foglaltuk össze. Ennél a rendszernél a számitásra legalkalmasabb hullámhosszaknak a 455, 525 és 570 nm-ek adódtak. E hullámhosszakon képzett /16/ sorozat a 0,5 értéktől számitott legnagyobb eltérése 0,2.

A 10.-17. táblázatokban az optimálisnak talált, és ezenkivül még három hullámhossz-variációhoz tartozóadatokat és koncentráció-számitási eredményeket tüntettük fel. A számitásokat a /17/ egyenletrendszer megoldásával végeztük:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\lambda_1)\cdot c_1 + \varepsilon_2(\lambda_1)\cdot c_2 + \varepsilon_3(\lambda_1)\cdot c_3 &= E'_{mért}(\lambda_1) \\ \varepsilon_1(\lambda_2)\cdot c_1 + \varepsilon_2(\lambda_2)\cdot c_2 + \varepsilon_3(\lambda_2)\cdot c_3 &= E'_{mért}(\lambda_2) \\ \varepsilon_1(\lambda_3)\cdot c_1 + \varepsilon_2(\lambda_3)\cdot c_2 + \varepsilon_3(\lambda_3)\cdot c_3 &= E'_{mért}(\lambda) \end{aligned} \qquad /17/$$

Az egyenletrendszerben az $\varepsilon(\lambda)$ -k értékeit a 3. táblázatból helyettesitettük. $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ ill. c_1, c_2 és c_3 sorrendben a Rodamin 6 G, a Rodamin B és a Magdala vörös moláris extinkciós koefficiense, illetve koncentrációja.

A 10.-17. táblázatok mindegyikében az első sorban azokat a hullámhosszakat tüntettük fel, amelyeken a számitásokat végeztük. A második sorban a bemért koncentrációkhoz tartozó valódi extinkciós értékeket adtuk meg. A harmadik sorban a valódi értékektől mesterségesen eltolt extinkció-értékeket

λ nm	$\frac{\varepsilon_1(\lambda)_{RGG}}{\varepsilon_2(\lambda)_{RB}} = H_1$	$\frac{H_1(\lambda)}{H_1(\lambda)_{max}}$	$\frac{\varepsilon_1(\lambda)_{RGG}}{\varepsilon_3(\lambda)_{MV}} = H_2$	$\frac{H_2(\lambda)}{H_2(\lambda)_{max}}$	$\frac{\varepsilon_2(\lambda)_{RB}}{\varepsilon_3(\lambda)_{MV}} = H_3$	$\frac{H_3(\lambda)}{H_3(\lambda)_{max}}$
450	2,256	0,77	1,095	0,32	0,485	0,12
455	2,758	0,95	1,253	0,37	0,454	0,11
460	2,899	0,99	1,409	0,42	0,486	0,12
465	2,807	0,96	1,540	0,46	0,549	0,14
470	2,652	0,91	1,683	0,50	0,635	0,16
475	2,916	1,00	1,865	0,55	0,640	0,16
480	2,681	0,92	2,110	0,62	0,787	0,26
485	2,763	0,95	2,346	0,69	0,849	0,21
490	2,768	0,95	2,458	0,73	0,888	0,22
495	2,464	0,84	2,351	0,70	0,954	0,24
500	2,047	0,70	2,292	0,69	1,120	0,28
505	1, 744	0,60	2,295	0,69	1,316	0,33
510	1,618	0,55	2,412	0,71	1,49	0,38
515	1,653	0,57	2,732	0,81	1,654	0,42
520	1,804	0,62	3,114	0,92	1,726	0,44
525	1,883	0,65	3,377	1,00	1,794	0,45
530	1,780	0,61	3,310	0,98	1,860	0,47
535	1,451	0,50	2,947	0,87	2,031	0,51
540	0,919	0,31	2,165	0,64	2,356	0,59
545	0,518	0,18	1,375	0,45	2,655	0,67
550	0,250	0,09	0,781	0,23	3,119	0,79
555	0,113	0,04	0,386	0,11	3,403	0,86
560	0,052	0,02	0,191	0,06	3,700	0,93
565	0,025	0,01	0,097	0,02	3,886	0,98
570	0,015	0,00	0,059	0,02	3,965	1,00
575	0,011	0,00	0,041	0,01	3,888	0,98
580	0,009	0,00	0,033	0,01	3,666	0,92

9. táblázat

találjuk, ezeket $E_{mért}$-tel jelöltük. A negyedik sorban megadtuk a mesterségesen képzett extinkció-eltérés mértékét százalékban kifejezve. Az 5.-10. sorban feltüntettük mind a három bemért koncentrációt /$c_{valódi}$/, valamint a számitással kapott koncentráció-értékeket /$c_{szám}$/.

A négy kiválasztott hullámhossz-hármas a következő volt: 1/ 455, 525, 570 nm; az ezekhez tartozó, /16/ alapján képezett sorozat elemeinek a 0,5 értéktől számitott legnagyobb eltérése 0,2. Ezeket a hullámhosszakat a koncentráció-számitás szempontjából kedvezőnek találtuk. 2/ 525, 545,560 nm; ez esetben a sorozat tagjainak 0,5 értéktől számitott legnagyobb eltérése 0,31. 3/ a 475, 480 , 485 nm, és a 4/ 565, 570, 575 nm hullámhossz-hármas számitásra kedvezőtlennek adódott feltételünk alapján, az ezekhez tartozó sorozatok tagjainak a 0,5 értéktől számitott legnagyobb eltérése 0,47 és 0,5 -szemben az optimális esetben tapasztalt 0,2 értékkel.

A 10. és 11. táblázat adatai arra adnak felvilágositást, hogy egy adott, nevezetesen 1%, 0%, 1% -os extinkció-eltolódás esetén a különböző hullámhossz-hármasokon számitott koncentrációk milyen mértékben térnek el a valódi, azaz a bemért értékektől. A 10. táblázat adatai azt mutatják, hogy ha optimális hullámhosszakon számolunk, akkor az 1%, 0%, 1% extinkció-eltérés az egyes koncentrációknál rendre csak 2%, 1,5%, 1,5% eltérést eredményez. Az 525, 545, 565 nm hullámhosszakon végzett számitások eredményeként kapott koncentrációk már nagyobb mértékben / 14%, 24%, 16% / térnek el a valódi értékektől. A 11. táblázatban feltüntetett 475, 480, 485 nm-en, valamint az 565, 570, 575 nm-en végzett számitások esetén azt atapasztaltuk, hogy a valódi extinkciótól ugyancsak 1%, 0%, 1% extinkció-eltérés nagymértékü, az egyik esetben 75%, 340%, 5%, a másik esetben 5%, 180%, 72%-os hibát eredményez a számitással kapott koncentrációkban.

A 10.-11. táblázatok eredményei alapján megállapithatjuk, hogy a számitásra optimálisnak talált hullámhosszaknál valóban kis hibával számithatjuk ki a koncentrációkat, a kedvezőtlennek itélt hullámhossz-hármasok esetén pedig a gyakorlatban használhatatlan eredményekhez jutunk. Ezek az értékek

λ nm	455	525	570	525	545	560
$E'_{valódi}$	0,212	2,114	1,509	2,114	1,938	2,056
$E'_{mért}$	0,214	2,114	1,524	2,135	1,938	2,076
$\Delta E'/E'_{valódi}$	1%	0%	1%	1%	0%	1%
$c_{1valódi}$ mol/l	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	2%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	14%
$c_{1szám.}$ mol/l	$0,98\cdot10^{-5}$			$1,14\cdot10^{-5}$		
$c_{2valódi}$ mol/l	$5\cdot10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	1,5%	$5\cdot10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	24%
$c_{2szám.}$ mol/l	$4,93\cdot10^{-6}$			$7,29\cdot10^{-6}$		
$c_{2valódi}$ mol/l	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	1,5%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	16%
$c_{3szám.}$ mol/l	$5,09\cdot10^{-5}$			$4,16\cdot10^{-5}$		

10. táblázat

λ nm	475	480	485	565	570	575
$E'_{valódi}$	0,494	0,627	0,763	1,884	1,509	1,062
$E'_{mért}$	0,499	0,627	0,77	1,903	1,509	1,072
$\Delta E'/E'_{valódi}$	1%	0%	1%	1%	0%	1%
$c_{1valódi}$ mol/l	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	78%	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	5%
$c_{1szám.}$ mol/l	$1,78\cdot10^{-5}$			$1,05\cdot10^{-5}$		
$c_{2valódi}$ mol/l	$5\cdot10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	340%	$5\cdot10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	180%
$c_{2szám.}$ mol/l	$-12,9\cdot10^{-5}$			$-4,2\cdot10^{-6}$		
$c_{3valódi}$ mol/l	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	5%	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	72%
$c_{3szám.}$ mol/l	$4,75\cdot10^{-5}$			$8,66\cdot10^{-5}$		

11. táblázat

nem egyszer negativ tartományba is eltolódnak.

A továbbiakban megvizsgáltuk, hogy a kiválasztott négyféle

hullámhossz-variációnál az extinkció-eltolódás mértéke hogyan befolyásolja a számitott koncentráció hibáját. Erre a vizsgálatra vonatkozó adatainkat és eredményeinket a 12.-15. táblázatokban adjuk meg.

A 12. és 13. táblázatban mind a négy hullámhossz-variációnál a 10. és 11. táblázatban létrehozott eltéréseknél nagyobb, rendre 3, 2, 1%-os relativ extinkció-eltolódást képeztünk, az ebből az értékből számitott koncentrációk az optimális, valamint a számitásra viszonylag még kedvező 525, 545, 560 nm értéknél a gykorlat számára még megengedhető kis hibatartományon belül változtak. Ugyanakkor a számitásra kedvezőtlennek talált hullámhosszakon kapott koncentráció-értékek hibája széles tartományon belül váltakozott. Vizsgálatainkat ugy folytattuk tovább, hogy még nagyobb, egységesen 3%-os extinkció-eltérés által okozott koncentráció-eltéréseket határoztunk meg a négy különböző hullámhossz-variáció esetén. E vizsgálatunk eredményeit a 14. és 15. táblázat mutatja be.

A 14. és 15. táblázat eredményei azt mutatják, hogy az optimális 455, 525, 570 nm-en számolva az extinkciós hiba kis tartományon belül tolja el a koncentrációt a valódi értéktől, a viszonylag még kedvező hullámhossz-variációkhoz tartozó 525,545,560 nm-nél a hibatartomány valamivel nagyobbnak mutatkozik: 7%, 16% és 2% az egyes koncentrációknál. A számitásra kedvezőtlennek itélt hullámhossz-variációknál, a 475, 480, 485 nm-en számitott koncentráció-értékeknél az ugyanezen hullámhosszaknál kapott korábbi eredményekhez képest most kiugró értékekkel találkozunk, ugyanis a 3%-os extinkció-eltolódás jelenleg csak 3, 0,4 és 2,6%-os koncentráció-számitási hibát eredményezett. A másik kedvezőtlen hullámhossz-variációnál /565, 570, 575 nm/ a hibatartomány változatlanul nagy.

A 16. és 17. táblázatok a háromkomponensü keverék-oldatban mért extinkcióból számitott koncentrációt tünteti fel. A számitásokat itt is a korábban megjelölt négy hullámhossz-variación végeztük el. Az extinkció relativ hi-

λ nm	455	525	570	525	545	560
E' valódi	0,212	2,114	1,509	2,114	1,938	2,056
E' mért	0,219	2,156	1,524	2,177	1,977	2,076
$\Delta E'/E'$ valódi	3%	2%	1%	3%	2%	1%
c_1 valódi mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$ 1%		$1 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$ 5%	
c_1 szám mol/l	$1{,}01 \cdot 10^{-5}$			$1{,}05 \cdot 10^{-5}$		
c_2 valódi mol/l	$5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$ 6%		$5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$ 6%	
c_2 szám mol/l	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$			$4{,}7 \cdot 10^{-6}$		
c_3 valódi mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$ 4%		$5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$ 3%	
c_3 szám mol/l	$5{,}02 \cdot 10^{-5}$			$5{,}16 \cdot 10^{-5}$		

12. táblázat

λ nm	475	480	485	565	570	575
E' valódi	0,494	0,627	0,763	1,884	1,509	1,062
E' mért	0,509	0,645	0,770	1,94	1,539	1,072
$\Delta E'/E'$ valódi	3%	2%	1%	3%	2%	1%
c_1 valódi mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$ 106%		$1 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$ 260%	
c_1 szám mol/l	$-6 \cdot 10^{-5}$			$3{,}6 \cdot 10^{-5}$		
c_2 valódi mol/l	$5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$ 440%		$5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$ 66%	
c_2 szám mol/l	$22 \cdot 10^{-6}$			$8{,}3 \cdot 10^{-6}$		
c_3 valódi mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$ 20%		$5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$ 26%	
c_3 szám md/l	$6 \cdot 10^{-5}$			$3{,}7 \cdot 10^{-5}$		

13. táblázat

bája itt nem azonos minden hullámhosszon, de kis hibával átlagosan 2%-nak vehető. Az eredmények a korábbi tapasztalatokkal egyezően azt mutatják, hogy az optimális hullámhossz-variáción a mérésből számitott koncentrációk hibája kicsi, akárcsak 525, 545, 560 nm-en számitva. A kedvezőtlen hullámhossz-variációknál számitva viszont jelenleg is nagy pontatlanságot vétnénk.

A 10-17. táblázatokból látható az is, hogy az extink-

ció-eltérések az egyes komponensek számított koncentrációit különbözőképpen befolyásolják. Pl. a 10. táblázatban a 425, 525, 570 nm-nél 1%, 0%, 1% extinkció-eltérés hatására a koncentrációkat rendre 2%, 1,5% , 1,5% hibával

λ nm	455	525	570	525	545	560
$E'_{valódi}$	0,212	2,114	1,509	2,114	1,938	2,056
$E'_{mért}$	0,219	2,178	1,554	2,177	1,99	2,117
$\Delta E'/E'_{valódi}$	3%	3%	3%	3%	3%	3%
c_1 valódi mol/l	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$ 3%		$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$ 7%	
c_1 szám mol/l	$1{,}03\cdot10^{-5}$			$1{,}07\cdot10^{-5}$		
c_2 valódi mol/l	$5\cdot10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$ 2,6 %		$5\cdot10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$ 16%	
c_2 szám mol/l	$5{,}13\cdot10^{-6}$			$5{,}8\cdot10^{-6}$		
c_3 valódi mol/l	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$ 3%		$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$ 2%	
c_3 szám mol/l	$5{,}15\cdot10^{-5}$			$4{,}9\cdot10^{-5}$		

14. táblázat

λ nm	475	480	485	565	570	575
$E'_{valódi}$	0,494	0,627	0,763	1,884	1,509	1,062
$E'_{mért}$	0,509	0,646	0,768	1,94	1,544	1,094
$\Delta E'/E'_{valódi}$	3%	3%	3%	3%	3%	3%
c_1 valódi mol/l	$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$ 3%		$1\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$ 6%	
c_1 szám mol/l	$1{,}04\cdot10^{-5}$			$0{,}94\cdot10^{-5}$		
c_2 valódi mol/l	$5\cdot10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$ 0,4%		$5\cdot10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$ 132%	
c_2 szám mol/l	$5{,}02\cdot10^{-6}$			$-1{,}6\cdot10^{-6}$		
c_3 valódi mol/l	$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$ 2,6%		$5\cdot10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$ 54%	
c_3 szám mol/l	$5{,}13\cdot10^{-5}$			$7{,}77\cdot10^{-5}$		

15. táblázat

kaptuk. A 16. táblázatban ugyanezen hullámhosszaknál az előbbinél nagyobb, nevezetesen 1,5% , 2% , 2% extinkció-

eltérést 2%, 4% , 0,8% hibát tartalmazó számitott koncentráció követ, azaz a c_1 hibája az előző esettel azonos, a c_2-é nagyobb, a c_3-é pedig kisebb.

A 10.-17. táblázatok eredményei nem mutatnak szoros összefüggést egy adott hullámhossz-hármas esetén az extinkciós érték eltérése, és az ennek eredményeként létrejött száza-

λ nm	455	525	570	525	545	560
$E'_{valódi}$	0,2125	2,114	1,509	2,114	1,938	2,056
$E'_{mért}$	0,2155	2,155	1,54	2,155	1,976	2,096
$\Delta E'/E'_{valódi}$	1,5%	2%	2%	2%	2%	2%
$c_{1valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	2%	$1 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	2%
$c_{1szám.}$ mol/l	$1{,}02 \cdot 10^{-5}$			$1{,}02 \cdot 10^{-5}$		
$c_{2valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	4%	$5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	5%
$c_{2szám.}$ mol/l	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$			$5{,}05 \cdot 10^{-6}$		
$c_{3valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	0,8%	$5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	2%
$c_{3szám.}$ mol/l	$5{,}04 \cdot 10^{-5}$			$5{,}11 \cdot 10^{-5}$		

16. táblázat

λ nm	475	480	485	565	570	575
$E'_{valódi}$	0,494	0,627	0,763	1,984	1,509	1,062
$E'_{mért}$	0,505	0,630	0,750	1,92	1,54	1,08
$\Delta E'/E'_{valódi}$	2%	0,5%	1,8%	2,2%	2%	2%
$c_{1valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	43%	$1 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	28%
$c_{1szám}$ mol/l	$1{,}43 \cdot 10^{-5}$			$1{,}28 \cdot 10^{-5}$		
$c_{2valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	116%	$5 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	44%
$c_{2szám}$ mol/l	$10{,}8 \cdot 10^{-6}$			$7{,}24 \cdot 10^{-6}$		
$c_{3valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	28%	$5 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	14%
$c_{3szám}$ mol/l	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$			$4{,}23 \cdot 10^{-5}$		

17. táblázat

lékos koncentráció-eltérés mértéke között.

Általánosságban az eredményekből azt a következtetést

vonhatjuk le, hogy egy adott hullámhossz-tartományon belül az extinkció-mérés hibájának az ingadozását a számitott koncentráció hibája a gyakorlat számára elfogadható, viszonylag kis tartományos belül követi, ha a számitásokat az optimális hullámhossz-variációnál végezzük /0-3 %-os extinkciós hiba-ingadozásnál 1-6%-os koncentráció-hibákat találtunk/. A számitásra kedvezőtlennek talált hullámhossz-variációknál megvalósitott koncentráció-meghatározásnál az előzőekkel egyező extinkciós hiba-ingadozást igen széles hibatartománnyal rendelkező, torzitott koncentráció-értékek követik. Igy pl. 0-3 %-os extinkciós hiba-tartományon belül 0,4 -440%-os hibahatárok között található a koncentrációk számitási hibája.

Vizsgálataink során modellrendszerünket kiterjesztettük öt komponensre. A koncentráció-számitásra legkedvezőbb hullámhosszak feltételét a következőképpen adtuk meg: mind az öt komponens számára a legkisebb hibatartományba tartozó koncentráció-értékeket egy adott extinkciós hiba-intervallum mellett azon a $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$ hullámhosszon történő számitással kapjuk, amely öt hullámhossz-értéken mért $\varepsilon(\lambda)$-k-ból képezhető sorozat/18/ minden tagja az 1/4 körüli legkisebb intervallumban van. Egyszerüsités végett itt is az $\frac{\varepsilon_i(\lambda)}{\varepsilon_k(\lambda)} = H_l(\lambda)$ jelölést vezettük be, ahol i= 1,2,3,4 ; k= 2,3,4,5 ; l= 1,...10. "l" index értékei azt mutatják, hogy hányadik ismétlés nélküli komponenspár variációit képeztük. Normálásra a $\frac{H_l(\lambda)}{H_l(\lambda)_{max}} = |H_l(\lambda)|$ jelölést használjuk.

A sorozat tagjait a háromkomponensü rendszernél bemutatott módon képezzük, jelenleg 40 elemből áll, amelynek tagjai a következők:

$$|H_1(\lambda_1)| - |H_1(\lambda_2)|\ ,\quad |H_1(\lambda_2)| - |H_1(\lambda_3)|\ ,\quad |H_1(\lambda_3)| - |H_1(\lambda_4)|\ ,\quad |H_1(\lambda_4)| - |H_1(\lambda_5)|\ ,$$
$$|H_2(\lambda_1)| - |H_2(\lambda_2)|\ ,\quad |H_2(\lambda_2)| - |H_2(\lambda_3)|\ ,\quad |H_2(\lambda_3)| - |H_2(\lambda_4)|\ ,\quad |H_2(\lambda_4)| - |H_2(\lambda_5)|\ ,$$
$$|H_3(\lambda_1)| - |H_3(\lambda_2)|\ ,\quad |H_3(\lambda_2)| - |H_3(\lambda_3)|\ ,\quad |H_3(\lambda_3)| - |H_3(\lambda_4)|\ ,\quad |H_3(\lambda_4)| - |H_3(\lambda_5)|\ ,$$
$$|H_4(\lambda_1)| - |H_4(\lambda_2)|\ ,\quad |H_4(\lambda_2)| - |H_4(\lambda_3)|\ ,\quad |H_4(\lambda_3)| - |H_4(\lambda_4)|\ ,\quad |H_4(\lambda_4)| - |H_4(\lambda_5)|\ ,$$

SZEGED

$$
\begin{array}{cccc}
|H_5(\lambda_1)|-|H_5(\lambda_2)| & |H_5(\lambda_2)|-|H_5(\lambda_3)| & |H_5(\lambda_3)|-|H_5(\lambda_4)| & |H_5(\lambda_4)|-|H_5(\lambda_5)| \\
|H_6(\lambda_1)|-|H_6(\lambda_2)| & |H_6(\lambda_2)|-|H_6(\lambda_3)| & |H_6(\lambda_3)|-|H_6(\lambda_4)| & |H_6(\lambda_4)|-|H_6(\lambda_5)| \\
|H_7(\lambda_1)|-|H_7(\lambda_2)| & |H_7(\lambda_2)|-|H_7(\lambda_3)| & |H_7(\lambda_3)|-|H_7(\lambda_4)| & |H_7(\lambda_4)|-|H_7(\lambda_5)| \\
|H_8(\lambda_1)|-|H_8(\lambda_2)| & |H_8(\lambda_3)|-|H_8(\lambda_3)| & |H_8(\lambda_3)|-|H_8(\lambda_4)| & |H_8(\lambda_4)|-|H_8(\lambda_5)| \\
|H_9(\lambda_1)|-|H_9(\lambda_2)| & |H_9(\lambda_2)|-|H_9(\lambda_3)| & |H_9(\lambda_3)|-|H_9(\lambda_4)| & |H_9(\lambda_4)|-|H_9(\lambda_5)| \\
|H_{10}(\lambda_1)|-|H_{10}(\lambda_2)| & |H_{10}(\lambda_2)|-|H_{10}(\lambda_3)| & |H_{10}(\lambda_3)|-|H_{10}(\lambda_4)| & |H_{10}(\lambda_4)|-|H_{10}(\lambda_5)|
\end{array}
\qquad /18/
$$

Megjegyezzük, hogy a sorozat képzésénél az egyes "1" indexekhez külön-külön a $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$ -höz ugy kell konkrét hullámhosszt rendelni, hogy minden esetben a $H_i(\lambda_1) > H_i(\lambda_2) > H_i(\lambda_3) > H_i(\lambda_4) > H_i(\lambda_5)$ reláció álljon fenn. Ennél a modellnél ismét azt vizsgáltuk, hogy a mérésre és számitásra kijelölt hullámhossz egy adott relativ extinkció-eltérés esetén hogyan befolyásolja a számitott koncentráció értékét. Ötkomponensü modellrendszerünk $5\cdot10^{-5}$ Rodulin orange, $1\cdot10^{-5}$ mol/l Pironin G, $1\cdot10^{-5}$ mol/l Rodamin 6 G, $5\cdot10^{-6}$ mol/l Rodamin B és $5\cdot10^{-5}$ mol/liter Magdala vörös ecetsavas oldatá- 1 : 1 : 1 : 1 : 1 arányu keveréke. A számitásra kedvező és kedvezőtlen hullámhosszakat a 18., 19. és 20. táblázatok eredményei alapján választottuk ki a korábban ismertetett módon.

A 18. és 19. táblázat az öt komponens 10 db páronkénti ismétlés nélküli variációinál az $\varepsilon(\lambda)-k$ hányadosait tünteti fel, a 20. táblázatban ezen értékeknek az oszloponként normált hányadosait találjuk. Számitásra kedvező hullámhossznak találtuk a 475, 510, 525, 545, 565 nm hullámhossz-variációt. Az 1/4 értéktől számitott legnagyobb eltérés ez esetben 0,61.

A 21., 22. és 23. táblázatban a koncentráció-számitás eredményei azt mutatják, hogy a kedvező hullámhosszakon számolva 1%, 1%, 1% relativ extinkció-növekedésnél, valamint két hullámhossznál 1%, 1% -os extinkció-csökkenésnél a számitott koncentrációk hibája 0,7-56% tartományba esik. A nagyobb, 3%, 3%, 2%, 1%, 1% extinkció-növekedéshez tartozó számitott koncentráció-értékek 2-60%-os hibatartománnyal rendelkeznek. A keverékoldat mért extinkciója a kedvező hullámhosz-

λ nm	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{R6G}}{\varepsilon(\lambda)_{RB}} = H_1$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{R6G}}{\varepsilon(\lambda)_{Mv}} = H_2$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{R6G}}{\varepsilon(\lambda)_{PG}} = H_3$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{R6G}}{\varepsilon(\lambda)_{Ro}} = H_4$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{RB}}{\varepsilon(\lambda)_{Mv}} = H_5$
450	2,256	1,095	7,143	0,208	0,485
455	2,758	1,253	8,059	0,224	0,454
460	2,899	1,409	8,698	0,240	0,486
465	2,807	1,540	9,025	0,254	0,549
470	2,652	1,683	9,535	0,290	0,635
475	2,916	1,865	10, 782	0,373	0,640
480	2,681	2,11	11,839	0,475	0,787
485	2,763	2,346	13,017	0,562	0,849
490	2,768	2,458	12,302	0,631	0,888
495	2,464	2,351	10,883	0,716	0,954
500	2.047	2,292	10,00	0,967	1,12
505	1,744	2,295	9,83	1,554	1,316
510	1,618	2,412	10,435	3,00	1,49
515	1,652	2,732	11,855	6,49	1,654
520	1,804	3,114	13,208	12,324	1,726
525	1,883	3,377	13,208	23,839	1,794
530	1,78	3,31	11,48	41,53	1,86
535	1,451	2,947	8,958	64,054	2,031
540	0,919	2,165	5,822	80,952	2,356
545	0,518	1,375	3,509	91,053	2,655
550	0,25	0,781	2,005	87,208	3,119
555	0,113	0,386	1,131	69,438	3,403
560	0,052	0,191	0,708	46,5	3,7
565	0,025	0,097	0,481	32,375	3,886
570	0,015	0,059	0,4	15,75	3,965
575	0,011	0,041	0,36	9,00	3,888
580	0,009	0,033	0,301	4,429	3,666

R6G=Rodamin 6 G RB=Rodamin B Mv=Magdala vörös
Ro=Rodulin orange PG=Pironin G

18. táblázat

λ nm	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{RB}}{\varepsilon(\lambda)_{PG}} = H_6$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{RB}}{\varepsilon(\lambda)_{Ro}} = H_7$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{MV}}{\varepsilon(\lambda)_{PG}} = H_8$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{MV}}{\varepsilon(\lambda)_{Ro}} = H_9$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{PG}}{\varepsilon(\lambda)_{Ro}} = H_{10}$
450	3,167	0,092	6,524	0,190	0,029
455	2,922	0,081	6,431	0,179	0,028
460	3,00	0,083	6,175	0,171	0,028
465	3,215	0,09	5,861	0,165	0,028
470	3,596	0,12	5,66	0,173	0,03
475	3,69	0,128	5,782	0,2	0,035
480	4,416	0,177	5,612	0,225	0,04
485	4,712	0,203	5,548	0,024	0,043
490	4,444	0,228	5,004	0,256	0,051
495	4,417	0,291	4,629	0,305	0,066
500	4,886	0,472	4,363	0,422	0,097
505	5,635	0,891	4,282	0,677	0,158
510	6,488	1,854	4,326	1,244	0,288
515	7,177	3,929	4,339	2,375	0,547
520	7,321	6,831	4,242	3,958	0,933
525	7,015	12,663	3,911	7,059	1,805
530	6,45	23,33	3,468	12,546	3,617
535	6,174	44,15	3,04	21,73	7,151
540	6,33	92,93	2,689	37,39	13,9
545	6,775	175,78	2,552	66,21	25,94
550	8,008	348,33	2,567	111,66	43,5
555	9,98	612,5	2,933	180,oo	61,37
560	13,7	900,00	3,706	243,33	65,66
565	19,33	1300,00	4,97	334,5	67,25
570	26,98	1062,5	6,8	268,00	39,375
575	33,77	844,28	8,686	217,14	25,00
580	33,88	498,57	9,243	136,00	14,71

R B = Rodamin B PG = Pironin G Ro = Rodulin orange
Mv = Magdala vörös

19. táblázat

λ nm	$\frac{H_1}{H_{1max}}$	$\frac{H_2}{H_{2max}}$	$\frac{H_3}{H_{3max}}$	$\frac{H_4}{H_{4max}}$	$\frac{H_5}{H_{5max}}$	$\frac{H_6}{H_{6max}}$	$\frac{H_7}{H_{7max}}$	$\frac{H_8}{H_{8max}}$	$\frac{H_9}{H_{9max}}$	$\frac{H_{10}}{H_{10max}}$
450	0,77	0,32	0,54	0,00	0,12	0,09	0,00	0,71	0,00	0,00
455	0,95	0,37	0,61	0,00	0,11	0,o8	0,00	0,70	0,00	0,00
460	0,99	0,42	0,66	0,00	0,12	0,08	0,00	0,67	0,00	0,00
465	0,96	0,46	0,68	0,oo	0,14	0,o9	0,00	0,63	0,00	0,00
470	0,91	0,50	0,72	0,00	0,16	0,11	0,00	0,61	0,00	0,00
475	1,00	0,55	0,82	0,00	0,16	0,11	0,00	0,63	0,00	0,00
480	o,92	0,62	0,90	0,00	0,20	0,13	0,00	0,61	0,00	0,00
485	0,95	0,69	0,99	0,00	0,21	0,14	0,00	0,60	0,00	0,00
490	0,95	0,73	0,93	0,00	0,22	0,13	0,00	0,54	0,00	0,00
495	0,84	0,70	0,82	0,00	0,24	0,13	0,00	0,50	0,00	0,00
500	0,70	0,69	0,76	0,01	0,28	0,14	0,00	0,47	0,00	0,00
505	0,60	0,69	0,74	0,02	0,33	0,17	0,00	0,46	0,00	0,00
510	0,55	0,71	0,80	0,03	0,38	0,19	0,00	0,47	0,00	0,00
515	0,57	0,81	0,90	0,07	0,42	0,21	0,00	0,47	0,00	0,00
520	0,62	0,92	1,00	0,14	0,44	0,22	0,00	0,46	0,01	0,00
525	0,65	1,00	1,00	0,26	0,45	0,20	0,00	0,42	0,02	0,03
530	0,61	0,98	0,87	0,46	0,47	0,19	0,02	0,38	0,04	0,05
535	0,50	0,87	0,68	0,70	0,51	0,18	0,03	0,33	0,06	0,11
540	0,31	0,64	0,44	0,89	0,59	0,19	0,07	0,29	0,11	0,21
545	0,18	0,41	0,27	1,00	0,67	0,20	0,14	0,28	0,20	0,39
550	0,09	0,23	0,15	0,96	0,79	0,24	0,27	0,28	0,33	0,65
555	0,04	0,11	0,09	0,76	0,86	0,29	0,47	0,33	0,54	0,91
560	0,02	0,06	0,05	0,51	0,93	0,40	0,69	0,40	0,73	0,95
565	0,01	0,02	0,04	0,36	0,98	0,57	1,00	0,54	1,00	1,00
570	0,00	0,02	0,03	0,17	1,00	0,80	0,82	0,74	0,80	0,59
575	0,00	00,01	0,03	0,10	0,98	0,99	0,65	0,94	0,65	0,37
580	0,00	0,01	0,02	0,05	0,92	1,00	0,38	1,00	0,41	0,22

20. táblázat

szokon számitva átlagosan 2%-kal tér el a valódi értékektől, ez ezekkel az adatokkal számitott koncentrációk hibája 0,06 % és 24% közé esik.

Az előző esetekkel azonos mértékü relativ extinkció-elté-

λ nm	475	510	525	545	565
$E'_{valódi}$	2,226	2,47	2,33	2,05	1,94
$E'_{mért}$	2,248	2,493	2,357	2,035	1,923
$\Delta E'/E'_{valódi}$	1%	1%	1%	1%	1%
$c_{1\,valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	3%	
$c_{1\,szám.}$ mol/l	$1{,}03 \cdot 10^{-5}$				
$c_{2\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-6}$		$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	10%	
$c_{2\,szám.}$ mol/l	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$				
$c_{3\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	4%	
$c_{3\,szám.}$ mol/l	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$				
$c_{4\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta c_4}{c_4}$	0,8%	
$c_{4\,szám.}$ mol/l	$5{,}04 \cdot 10^{-5}$				
$c_{5\,valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta c_5}{c_5}$	56%	
$c_{5\,szám.}$ mol/l	$0{,}44 \cdot 10^{-5}$				

21. táblázat

λ nm	475	510	525	545	565
$E'_{valódi}$	2,226	2,47	2,33	2,05	1,94
$E'_{mért}$	2,293	2,543	2,38	2,075	1,961
$\Delta E'/E'_{valódi}$	3%	3%	2%	1%	1%
$c_{1\,valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta c_1}{c_1}$	5%	
$c_{1\,szám.}$ mol/l	$0{,}95 \cdot 10^{-5}$				
$c_{2\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-6}$		$\frac{\Delta c_2}{c_2}$	30%	
$c_{2\,szám.}$ mol/l	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$				
$c_{3\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta c_3}{c_3}$	15%	
$c_{3\,szám.}$ mol/l	$5{,}75 \cdot 10^{-5}$				
$c_{4\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta c_4}{c_4}$	2%	
$c_{4\,szám.}$ mol/l	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$				
$c_{5\,valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta c_5}{c_5}$	60%	
$c_{5\,szám.}$ mol/l	$0{,}4 \cdot 10^{-5}$				

22. táblázat

réseket képeztünk a számitásra kedvezőtlennek talált 490, 525, 550, 560, 565 nm hullámhossz-értékeknél is, és ennél

λ nm	475	510	525	545	565
$E'_{valódi}$	2,226	2,47	2,33	2,05	1,94
$E'_{mért}$	2,27	2,51	2,38	2,105	1,98
$\Delta E'/E'_{valódi}$	2,2%	2%	2%	2,5%	2%

$C_{1\,valódi}$ mol/l	$1\ 10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$	2%
$C_{1\,szám.}$ mol/l	$1{,}02\ 10^{-5}$		
$C_{2\,valódi}$ mol/l	$5\ 10^{-6}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$	3%
$C_{2\,szám.}$ mol/l	$5{,}15\ 10^{-6}$		
$C_{3\,valódi}$ mol/l	$5\ 10^{-5}$	$\frac{\Delta C_3}{C_3}$	0,6%
$C_{3\,szám.}$ mol/l	$5{,}03\ 10^{-5}$		
$C_{4\,valódi}$ mol/l	$5\ 10^{-5}$	$\frac{\Delta C_4}{C_4}$	2%
$C_{4\,szám.}$ mol/l	$5{,}1\ 10^{-5}$		
$C_{5\,valódi}$ mol/l	$1\ 10^{-5}$	$\frac{\Delta C_5}{C_5}$	24%
$C_{5\,szám.}$ mol/l	$1{,}24\ 10^{-5}$		

23. táblázat

a hullámhossz-variációnál is meghatároztuk a számitott koncentrációk hibáit. A számitáshoz szükséges adatokat és eredményeket a 24. és 25. táblázatok tartalmazzák. Ezen az öt hullámhosszon is elvégeztük a számitásokat a keverékoldat mért extinkció-értékeinek felhasználásával, ezek az eredmények a 26. táblázatban vannak feltüntetve.

A 24.-26. táblázatok eredményei azt mutatják, hogy a kedvezőtlen hullámhossz-értékeken számitva a gyakorlatban teljesen használhatatlan koncentráció-értékeket kapunk. Viszonylag kis relativ extinkció-eltolódás /1%-3%/ nagyon nagy felső határu hibatartományban /9%-6110%/ eredményezi az egyes komponensek koncentrációinak a tényleges értéktől való relativ

λ nm	490	525	550	560	565
$E'_{valódi}$	3,107	2,33	2,083	2,14	1,94
$E'_{mért}$	3,138	2,357	2,104	2,12	1,92
$\Delta E'/E'_{valódi}$	1%	1%	1%	1%	1%
$C_{1\,valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C_1}{C_1}$	4972%	
$C_{1\,szám}$ mol/l	$-48{,}72 \cdot 10^{-5}$				
$C_{2\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-6}$		$\frac{\Delta C_2}{C_2}$	1690%	
$C_{2\,szám}$ mol/l	$-839 \cdot 10^{-6}$				
$C_{3\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C_3}{C_3}$	740%	
$C_{3\,szám}$ mol/l	$370 \cdot 10^{-5}$				
$C_{4\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C_4}{C_4}$	70%	
$C_{4\,szám}$ mol/l	$-30 \cdot 10^{-5}$				
$C_{5\,valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C_5}{C_5}$	1707 %	
$C_{5\,szám}$ mol/l	$-160{,}07 \cdot 10^{-5}$				

24. táblázat

λ nm	490	525	550	560	565
$E'_{valódi}$	3,107	2,33	2,083	2,14	1,94
$E'_{mért}$	3,206	2,404	2,124	2,122	1,961
$\Delta E'/E'_{valódi}$	3%	3%	2%	1%	1%
$C_{1\,valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C_1}{C_1}$	1800%	
$C_{1\,szám}$ mol/l	$-17 \cdot 10^{-5}$				
$C_{2\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-6}$		$\frac{\Delta C_2}{C_2}$	636%	
$C_{2\,szám}$ mol/l	$-313 \cdot 10^{-6}$				
$C_{3\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C_3}{C_3}$	286%	
$C_{3\,szám}$ mol/l	$143 \cdot 10^{-5}$				
$C_{4\,valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C_4}{C_4}$	260%	
$C_{4\,szám}$ mol/l	$-8 \cdot 10^{-5}$				
$C_{5\,valódi}$ mol/l	$1 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C_5}{C_5}$	6110%	
$C_{5\,szám}$ mol/l	$-60{,}1 \cdot 10^{-5}$				

25. táblázat

λ nm	490	525	550	560	565
$E'_{valódi}$	3,107	2,33	2,083	2,14	1,94
$E'_{mért}$	3,169	2,38	2,123	2,182	1,98
$\Delta E'/E'_{valódi}$	2%	2%	2%	2%	2%

$C_{1valódi}$ mol/l	$1\ 10^{-5}$	$\frac{\Delta C_1}{C_1}$	80%
$C_{1szám}$ mol/l	$0,2\ 10^{-5}$		
$C_{2valódi}$ mol/l	$5\ 10^{-6}$	$\frac{\Delta C_2}{C_2}$	270%
$C_{2szám}$ mol/l	$-8,6\ 10^{-6}$		
$C_{3valódi}$ mol/l	$5\ 10^{-5}$	$\frac{\Delta C_3}{C_3}$	120%
$C_{3szám}$ mol/l	$11\ 10^{-5}$		
$C_{4valódi}$ mol/l	$5\ 10^{-5}$	$\frac{\Delta C_4}{C_4}$	9%
$C_{4szám}$ mol/l	$4,55\ 10^{-5}$		
$C_{5valódi}$ mol/l	$1\ 10^{-5}$	$\frac{\Delta C_5}{C_5}$	264%
$C_{5szám}$ mol/l	$-1,64\ 10^{-5}$		

26. táblázat

eltérését.

Az ötkomponensü modellrendszerrel végzett kisérletek eredményeiből azt a következtetést is levonhatjuk, hogy e rendszernél a kedvezőnek talált öt hullámhossznál végzett számitás esetén is elég magas felső határu hibatartományon belül ingadoznak az egyes komponensek eltérései a valódi koncentráció-értéktől számitva. A feltüntetett esetekben ez 0,06% és 60% között váltakozik. Ennek az az oka, hogy ideális esetben is a komponenspárok extinkciós koefficienseinek normált hányadosaiból képzett különbség értéke ötkomponensü rendszernél már csak 1/4, szemben az ideális kétkomponensü rendszernél található 1 értékkel. Minél kisebb ennek a különbségnek az értéke, annál nagyobb hibát eredményez a rendszerben ugyanakkora százalékos extinkció-eltolódás. Általánosan n komponensü rendszernél ideális esetben a különbségek $\frac{1}{n-1}$ értéküek lesznek; a valóságban viszont ennél jóval kisebb értéküek is lehetnek egyes rendszereknél. Mivel a háromnál több oldatot tartalmazó keverékeknél az optimális hullám-

hosszokon számitott koncentrációk is olyan nagymértékben térnek el a tényleges értékektől, hogy azokat a gyakorlat nem használhatja, és ilyen rendszereknél a módszert nem alkalmazhatjuk a keverék komponenseinek teljes mennyiségi analizisére. Ilyenkor viszont a módszerrel rész-analizist hajthatunk végre. A meghatározásra legmegfelelőbb egy vagy két komponens koncentrációját megállapithatjuk a keverékoldatból a gyakorlat számára megfelelő pontossággal.

A részanalizis elvégzéséhez az a komponens a legmegfelelőbb, amelyiknél az adott oldatban mért moláris extinkciós koefficiens spektrális eloszlása a legnagyobb mértékben tér el a visszamaradó komponensek extinkciós koefficienseinek spektrális eloszlásától. A koncentráció-számitásra a legkedvezőbb hullámhosszak kiválasztását most ugy végezzük, hogy a komponensek ismétlés nélküli kételemü variációiból csak azokat képezzük, amelyeknek egyik tagja a kiválasztott komponens. A további feltétel és eljárás, melyet a számitásra legalkalmasabb hullámhosszak kiválasztásához megadunk, megegyezik azzal a módszerrel, amelyet a többkomponensü rendszer teljes analizisénél már ismertettünk. A számitásra kijelölt hullámhosszak száma itt is egyezik a keveréket felépitő komponensek számával. Szükséges minden komponensnek az adott oldatban, adott $\varepsilon(\lambda)$ -inak az ismerete. A számitásra ez esetben is a /10/ egyenletrendszert használjuk, de csak a kiválasztott ismeretlent határozzuk meg. Részanalizisre vonatkozóan a korábbiakban már ismertetett ötkomponensü keverékoldaton végeztünk kisérletet. A keverékoldatból a Rodulin orange mennyiségi meghatározását végeztük el. A 4. ábra alapján ezen festékoldat $\varepsilon(\lambda)$ görbéjének lefutása mutatta a legnagyobb eltérést a keverékben még résztvevő többi komponens $\varepsilon(\lambda)$ görbéjétől.

A Rodulin orange koncentrációjának kiszámitására a 460, 550, 555, 560, 565 nm hullámhosszakat találtuk a legalkalmasabbaknak. A /18/ alapján képzett sorozat elemeinek 1/4-től számitott eltérése 0,34. A számitásra kedvező hullámhosszakon 4 különböző esetben végeztük el a koncentráció-számitást. Három alkalommal mesterségesen képeztünk relativ ex-

λ nm	460	550	555	560	565	
$E'_{valódi}$	1,405	2,083	2,147	2,14	1,94	
$E'_{mért}$	1,419	2,103	2,167	2,161	1,959	A
$\Delta E'/E'_{valódi}$	1%	1%	0%	1%	1%	
$C_{Ro\ valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C}{C_{valódi}}$	0,3%		
$C_{Ro\ szám.}$ mol/l	$5{,}015 \cdot 10^{-5}$					

λ nm	460	550	555	560	565	
$E'_{valódi}$	1,405	2,083	2,147	2,14	1,94	
$E'_{mért}$	1,459	2,143	2,189	2,161	1,959	B
$\Delta E'/E'_{valódi}$	3%	3%	2%	1%	1%	
$C_{Ro\ valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C}{C_{valódi}}$	1,4%		
$C_{Ro\ szám.}$ mol/l	$5{,}07 \cdot 10^{-5}$					

λ nm	460	550	555	560	565	
$E'_{valódi}$	1,405	2,083	2,147	2,14	1,94	
$\Delta E'/E'_{valódi}$	3%	3%	3%	3%	3%	C
$C_{Ro\ valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C}{C_{valódi}}$	3%		
$C_{Ro\ szám.}$ mol/l	$5{,}15 \cdot 10^{-5}$					

λ nm	460	550	555	560	565	
$E'_{valódi}$	1,405	2,083	2,147	2,14	1,94	
$E'_{mért}$	1,433	2,123	2,189	2,182	1,98	
$\Delta E'/E'_{valódi}$	2%	2%	2%	2%	2%	D
$C_{Ro\ valódi}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$		$\frac{\Delta C}{C_{valódi}}$	1,2%		
$C_{Ro\ szám.}$ mol/l	$5{,}06 \cdot 10^{-5}$					

27. táblázat

tinkció-eltéréseket a valódi extinkciós értékektől, végül pedig meghatároztuk a Rodulin orange mennyiségét a keverékoldat mért extinkciójának felhasználásával. Az adatokat és eredményeket a 27. táblázatban foglaltuk össze. Az eredmények azt mutatják, hogy a korábban részletesen ismertetett ötkomponensü keverékből a kiválasztott kom-

ponens, azaz a Rodulin orange mennyiségét 0% és 3% intervallumon belüli különböző extinkció-eltérések mellett igen kicsi, 0,3%-3% tartományon belüli hibaingadozással határozhatjuk meg.

2. A füszerpaprika festékeivel végzett kisérletek, eredmények és azok értékelése

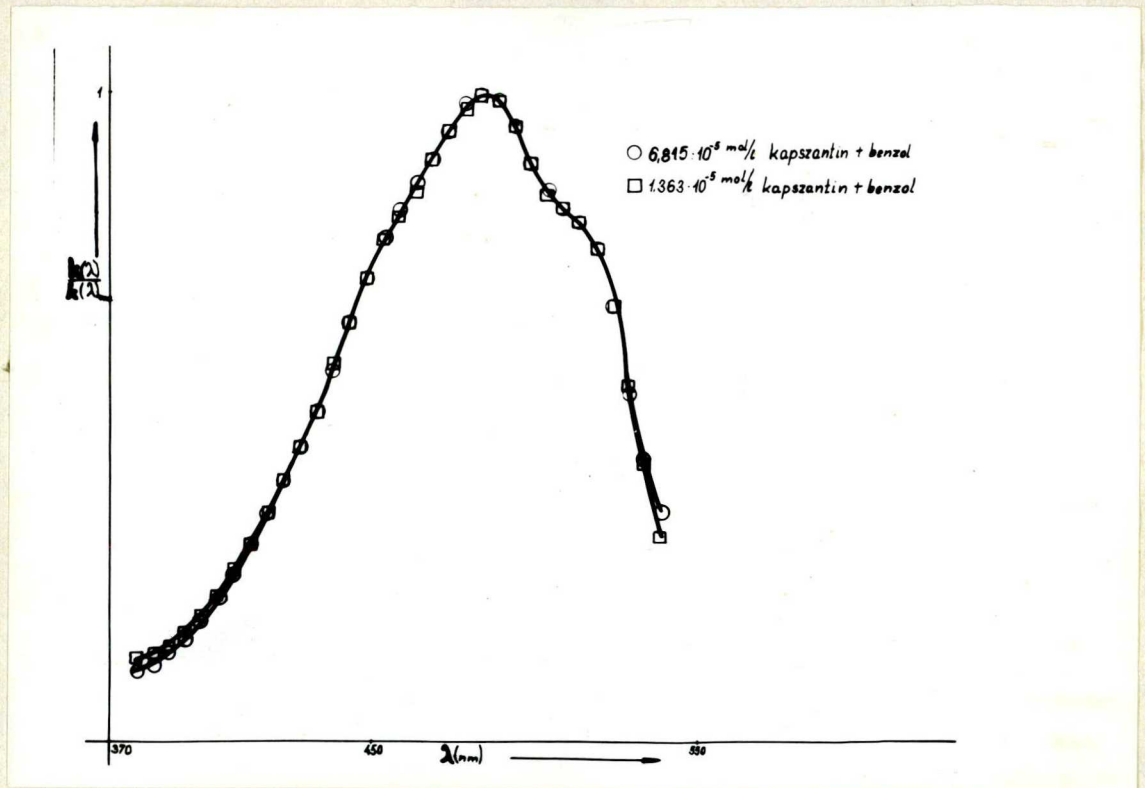
A füszerpaprika legfontosabb festékkomponensei Cholnoky [12] , ill. Kardos [4] szerint a paprika piros szinét adó capsantin és capsorubin, valamint a szinképződésben nem dominálo sárga szinü β-karotin, cryptoxantin zeaxantin és lutein. Ezt a megállapitást ujabban Vinkler és Kiszelné [2] vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálatai is megerősitették. Meg kell jegyeznünk, hogy Curl [30] a pirospaprika karotinoidjainak vizsgálata során az általa elemzett mintákban nem mutatott ki zeaxantint és luteint, viszont violaxantint 16%, és cryptocapsint 4%-os mennyiségben talált. Ezzel a ténnyel kapcsolatban André [14] ugy vélekedik, hogy az eltérés a különböző országokból származó minták jellegének eltéréséből adódik. Mi a [12] ,[4] ,[2] szerzők által megadott fő festékkomponensekre dolgoztuk ki festékmeghatározási módszerünket.

Kisérleti célokra a Pécsi Orvostudományi Egyetem Kémiai Intézete által rendelkezésünkre bocsátott, speciálisan tisztitott capsantin, capsorubin, β -karotin, cryptoxantin, zeaxantin és lutein benzolos oldatait használtuk. Azért választottuk ezt az oldószert, mert korábban már több szerző bizonyitotta [11,20] hogy e festékek mindegyike jól oldódik benzolban, valamint azért, mert a [14] -ben kidolgozott módszerben már megadták a paprika összes festékét tartalmazó benzolos extraktum készitésének módját. Ez a következő: a légszáraz paprikaport 0,63 mm lyukbőségü szitán átszitálnak, analitikai mérlegen 0,1-0,2 g-ot bemérnek, és ezt a mennyiséget veszteség nélkül 100ml-s mérőlombikba viszik. A festékhez 50 ml benzolt és 1 g vizmentes nátriumszulfátot adunk, és az oldatot többszörö rázás közben sötétben állni hagyjuk. Ezután a benzolos oldatot veszteség nélkül átvisszük 100 ml-s mérőlombikba és jelig töltjük benzollal. Az oldatot összerázzuk, ülepedni hagyjuk és a tiszta, lebegő anyagoktól mentes oldatot használhatjuk spektrofotometrikus mérésre. Mószerünk kidolgozásának célja az, hogy ezt a benzolos extraktumot, mint hatkomponensü keverékoldatot használjuk fel az egyes festékalko-

tók meghatározására azon általános következtetések alapján, melyekhez a többkomponensü modellrendszerek mennyiségi analizisénél jutottunk.

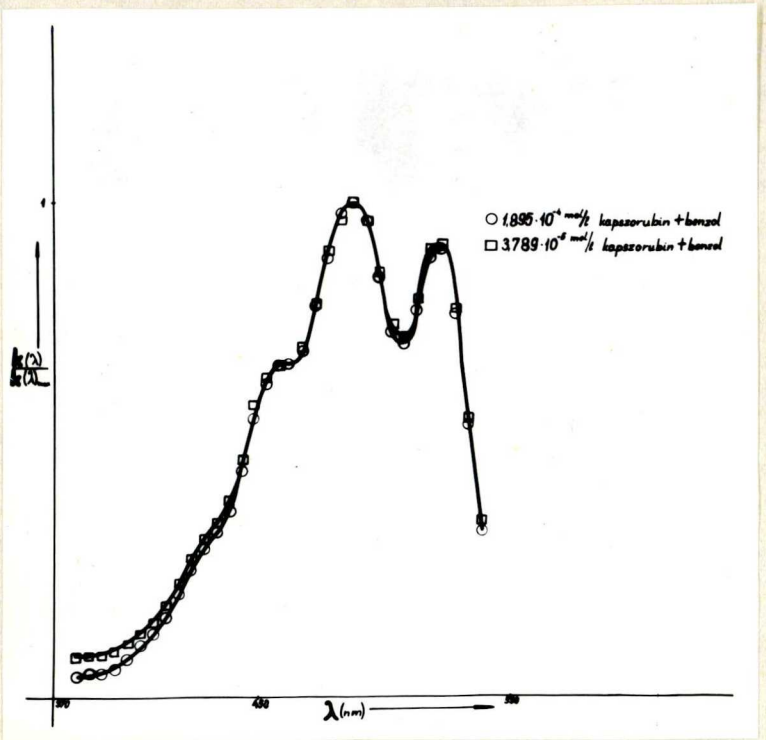
A/ A capsantin, capsorubin, β -karotin, zeaxantin, cryptoxantin és lutein benzolos oldatainak abszorpciós görbéi

Ahhoz, hogy a modellrendszerre kidolgozott festékkomponens mennyiségi meghatározás módszerét a paprika-festékekre is alkalmazhassuk, megvizsgáltuk, hogy a komponensek benzolos oldatai külön-külön követik-e Beer törvényét. Erre a 13.-18. ábrák adják meg a választ. Itt az egyes festékek benzolos



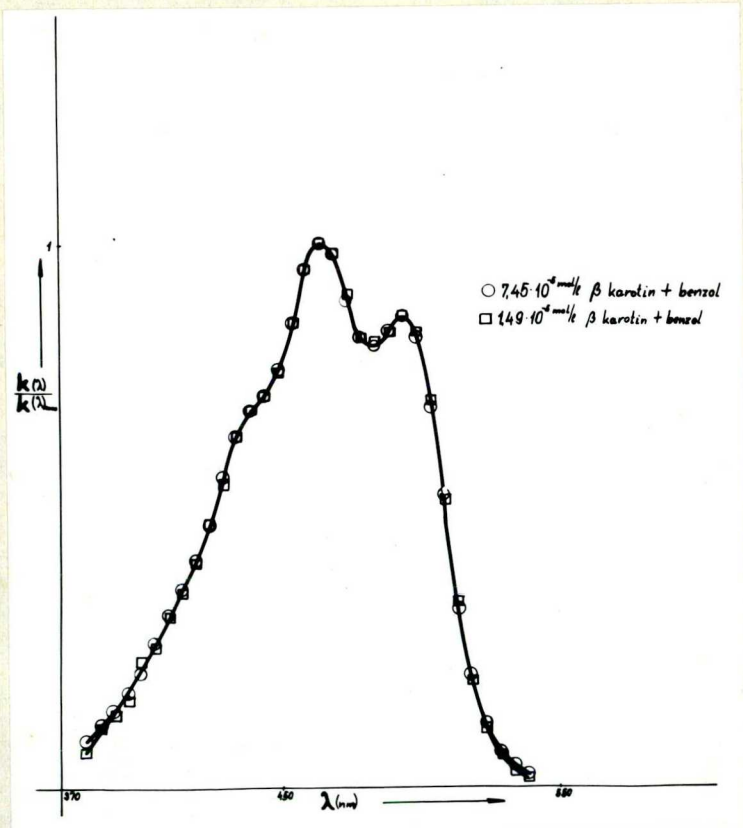
13. ábra

oldatainak relativ egységekben ábrázolt / $k(\lambda)/k(\lambda)_{max}$ / abszorpciós görbéit tüntettük fel. Egy-egy koordinátarendszerben ugyanazon festékoldat két különböző koncentrációjához tartozó görbéket találjuk. A két különböző koncentrációt ugy választottuk meg, hogy az egyik közel álljon a természetes extraktumban előforduló koncentrációhoz, a másik

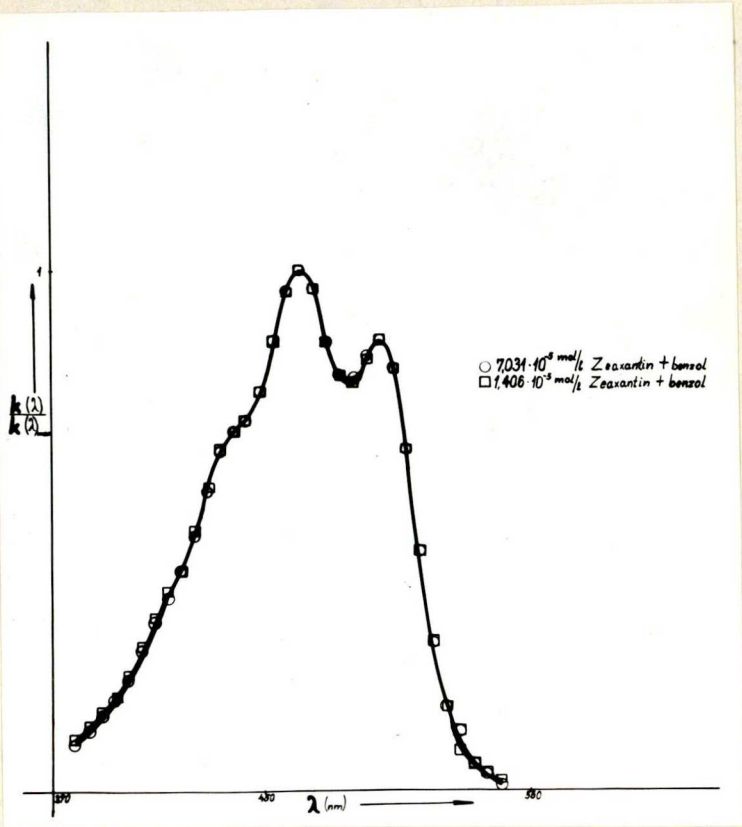


pedig ennek ötszöröse. A görbék lefutásából látható, hogy a felsorolt karotinoidok benzolos oldatainál koncentráció-effektus nem lép fel.

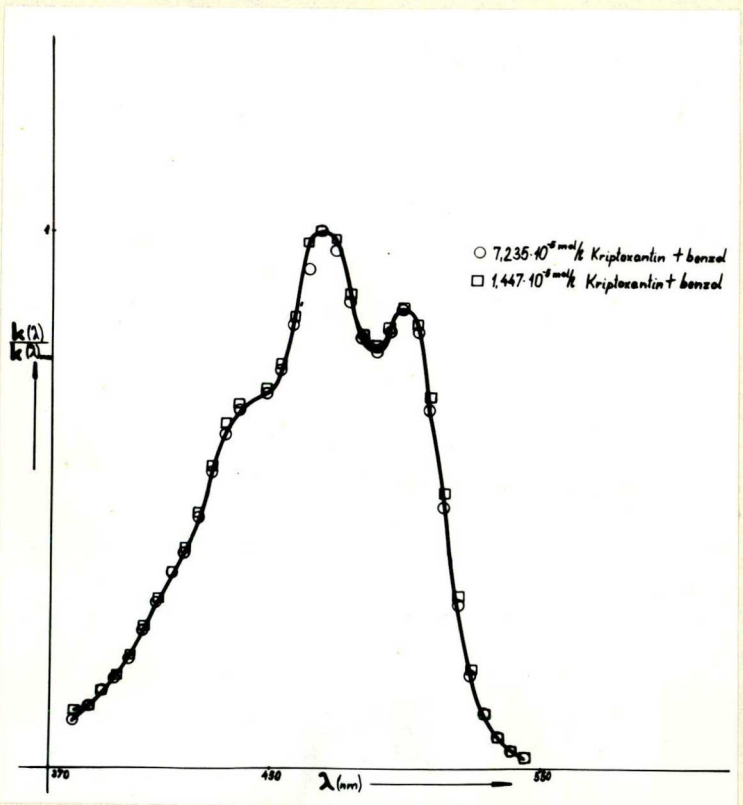
14. ábra



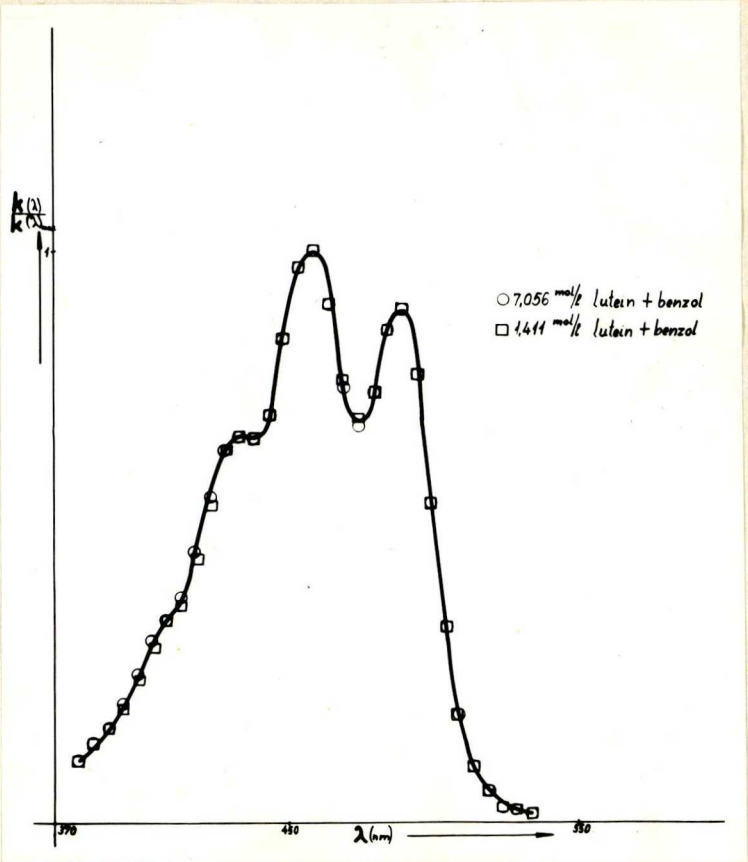
15. ábra



16. ábra



17. ábra



18. ábra

B/ A capsantin, capsorubin, β -karotin, zeaxantin, cryptoxantin és lutein benzolos oldatainak moláris extinkciós koefficiensei

A továbbiakban a számitásoknál történő felhasználásra a hat karotinoid festék benzolos oldatának moláris extinkciós koefficienseit 400 nm-től 540 nm-ig terjedő tartományban 5 nm-ként határoztuk meg. Az adatokat a 28. táblázatban, az extinkciós koefficiensek spektrális eloszlását a 19. ábrán közös koordinátarendszerben foglaltuk össze. A közös koordinátarendszerben való ábrázolást a későbbiek során szükséges, jobb összehasonlitási lehetőség miatt tartottuk célszerünek.

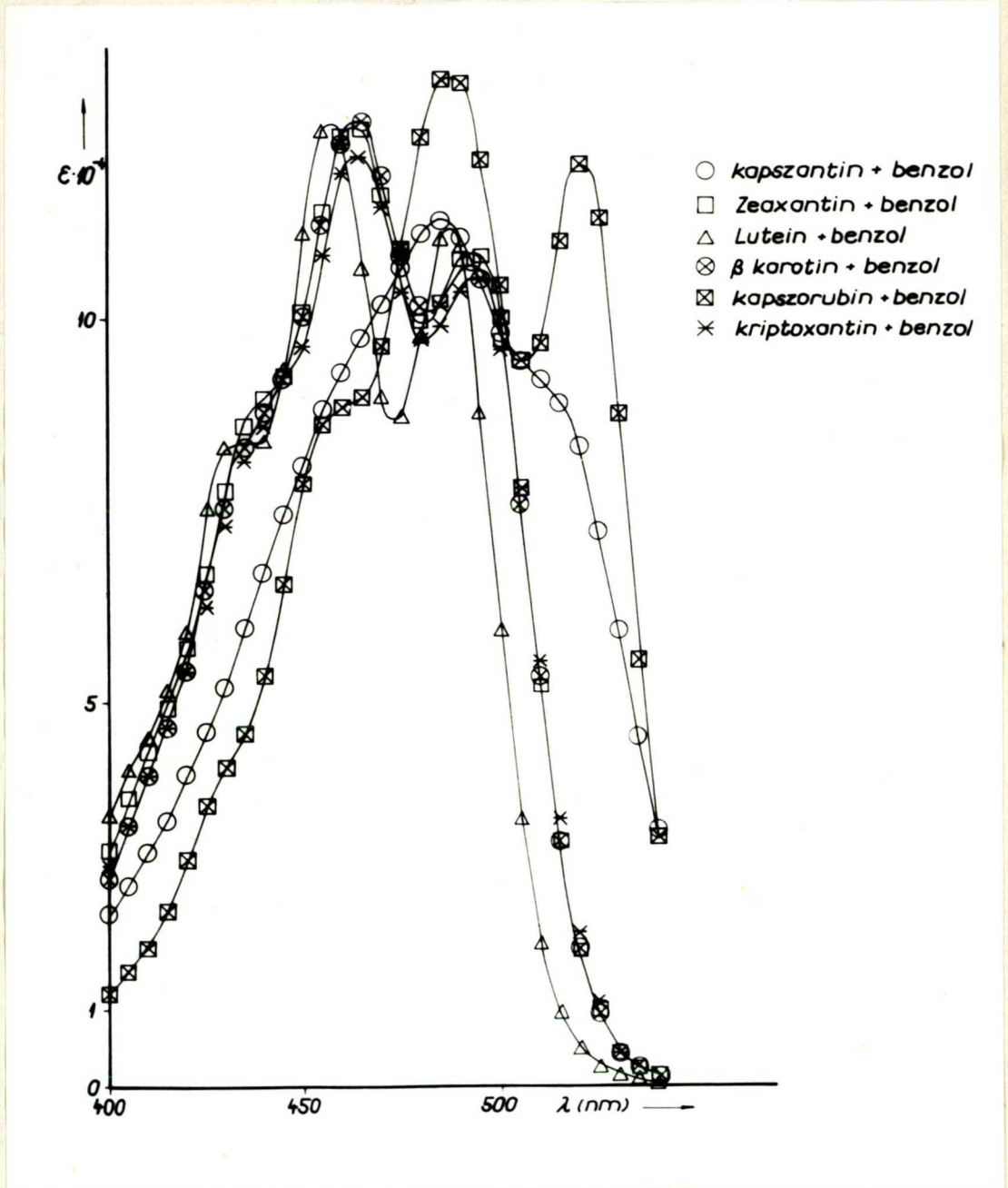
A 28. táblázatban összefoglalt hat festék, nevezetesen a capsantin, capsorubin, β -karotin, cryptoxantin, zeaxantin és lutein benzolos oldatainak moláris extinkciós koeffici-

λ nm	capsantin $\varepsilon(\lambda) \cdot 10^{-3}$	capsorubin $\varepsilon(\lambda) \cdot 10^{-3}$	β-carotin $\varepsilon(\lambda) \cdot 10^{-3}$	zeaxantin $\varepsilon(\lambda) \cdot 10^{-3}$	cryptoxantin $\varepsilon(\lambda) \cdot 10^{-3}$	lutein $\varepsilon(\lambda) \cdot 10^{-3}$
400	22,1	12,1	27,1	30,6	28,7	35
405	26	14,9	33,9	37,5	35,4	41,8
410	30,6	18,3	40,4	43,5	41	45,5
415	34,5	22,8	46,7	49,2	46,6	51,6
420	40,5	29,5	54,1	56,9	53,4	59,2
425	46	36,4	64,6	66,8	62,6	75,4
430	52	41,4	75,3	77,6	73,1	83,4
435	59,7	45,8	83,3	86	81,5	83,7
440	67,1	53,5	87,7	89,6	85,8	83,8
445	74,4	65,6	92,3	92,6	89	93,4
450	80,9	78,5	100,2	101,1	96,6	111,3
455	88,1	86,3	112,2	113,8	108,2	124,6
460	93	88,6	123,1	123,6	118,9	123,1
465	97,6	89,6	126	124,4	120,9	106,6
470	102	96,2	118,6	115,9	114,4	90,1
475	106,6	109,1	107,9	104,7	103,5	87,2
480	110,9	123,4	101,6	99,3	97,3	97,8
485	112,8	130,9	101,6	102,2	98,9	110,5
490	110,4	130,6	105,7	107,7	103,5	109,1
495	105,7	120,8	105,8	108,1	104,9	87,8
500	98,2	104,3	95,4	97,3	95,9	59,6
505	94,5	94,5	75,8	77,9	77,7	35,1
510	92,2	96,8	53,2	52,3	55,6	18,7
515	89,1	110	33	32	35,2	9,7
520	83,4	120	18,1	17,9	20,2	5
525	72,3	113	9	9,8	11,2	2,6
530	59,4	87,7	3,7	4,2	4,6	1,6
535	45,7	55,6	1,8	2,4	2,3	1
540	33,3	32,5	0,3	1,6	1,5	0,4

28. táblázat

enseinek meghatározása azért is jelentős, mert ezek az adatok nagypontosságu spektrofotométerrel meghatározva nem

ismeretes a szakirodalomban.



19. ábra

C/ A paprika karotinoidjaiból álló keverék-oldat vizsgálata

Megvizsgáltuk, hogy elegy formájában is követik-e a festékkomponensek a Beer törvényt, azaz a keverék extinkciója

a komponensek extinkcióinak pontos összege-e. Pontos beméréssel előre meghatározott festékmennyiségeket tartalmazó keverékoldatot készitettünk, amely $27,6 \cdot 10^{-7}$ mol/liter capsantint, $2,98 \cdot 10^{-7}$ mol/l capsorubint, $5,96 \cdot 10^{-7}$mol/l β-karotint, $4,39 \cdot 10^{-7}$ zeaxantint, $2,35 \cdot 10^{-7}$ mol/l cryptoxantint és $4,41 \cdot 10^{-7}$ mol/l luteint tartalmazott. A 400-540 nm tartományon belül 5 nm-ként megmértük a keverék-oldat extinkcióját, és az extinkciókat 1 cm rétegvastagságra vonatkoztattuk. A keverékben előforduló koncentrációk és

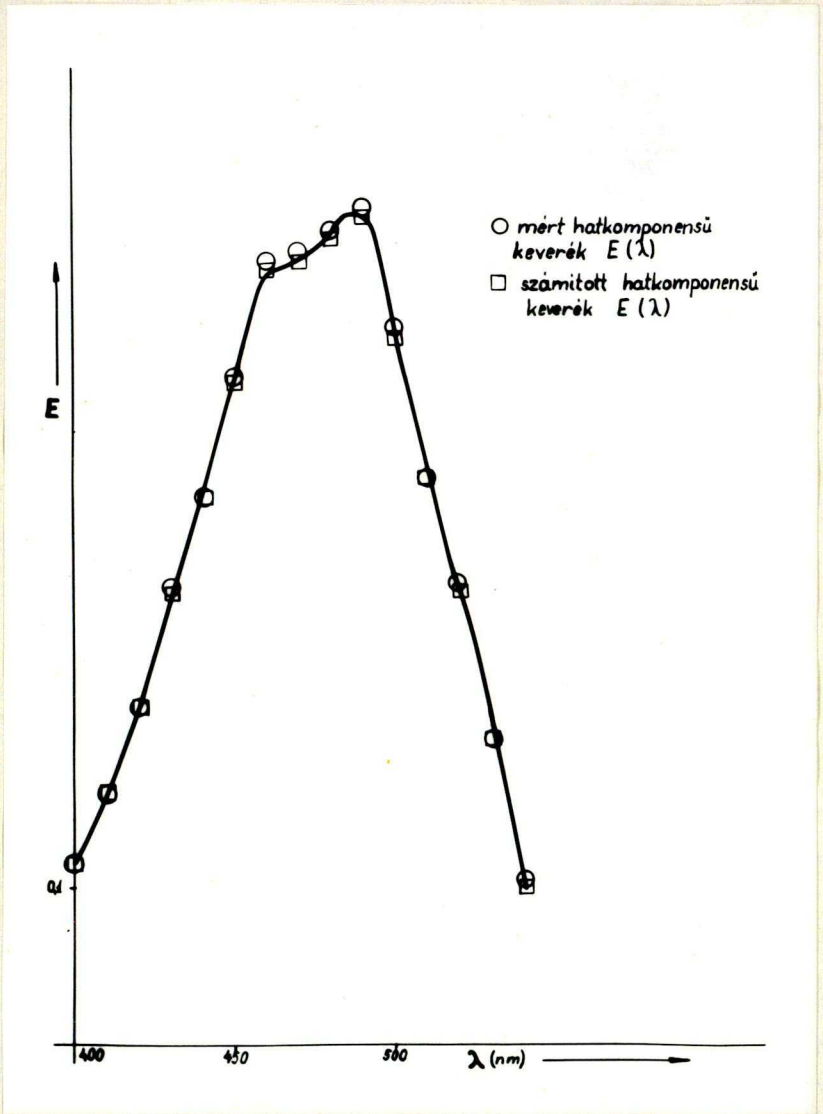
λ nm	$E'_{számitott}$	$E'_{mért}$	λ nm	$E'_{számitott}$	$E'_{mért}$
400	1,162	1,128	475	4,996	5,03
405	1,394	1,366	480	5,129	5,17
410	1,625	1,593	485	5,276	5,33
415	1,85	1,86	490	5,263	5,34
420	2,164	2,17	495	5,015	5,12
425	2,534	2,57	500	4,501	4,56
430	2,888	2,92	505	4,021	4,05
435	3,216	3,22	510	3,591	3,62
440	3,498	3,51	515	3,249	3,28
445	3,825	3,83	520	2,915	2,96
450	4,226	4,27	525	2,465	2,53
455	4,659	4,69	530	1,958	1,94
460	493	4,99	535	1,456	1,37
465	5,011	5,11	540	1,029	1,02
470	4,983	5,06			

29. táblázat

az $\varepsilon(\lambda)$-k ismeretében /10/ felhasználásával /a komponensek extinkciójának addiciójával/ szintén a 400-540 nm tartományban 5 nm-ként kiszámitottuk a keverék 1 cm rétegvastagságra vonatkoztatott extinkcióját.

A keverékoldat mért és számitott extinkcióinak értékét a 29. táblázat mutatja be. A mért és számitott extinkciók

értékét a hullámhossz függvényében a 20. ábrán közös koordinátarendszerben ábrázoltuk. Mind a táblázatból, mind az ábráról látható, hogy a mért és a számitott extinkció-értékek legfeljebb 2%-kal térnek el egymástól. Tehát a karotinoid festékek benzolos oldatából álló rendszernél a komponensek extinkcióinak pontos addiciójával áll elő a keverék-oldat mért extinkciója, amely azt jelenti, hogy a modellrendszerre kidolgozott koncentráció-meghatározási módszert alkalmazhatjuk a paprika benzolos extraktumára.



20. ábra

D/ A komponensek mennyiségi meghatározása a keverék-oldat extinkciójából

Annak az eldöntését, hogy teljes mennyiségi analizis, vagy csak rész-analizis végezhető a rendszeren, a benzolos festékoldat $\varepsilon(\lambda)$ -inak a 19. ábrán közös koordinátarendszerben feltüntetett görbéi alapján végeztük. Az ábráról látható,

hogy a β -karotin, zeaxantin, cryptoxantin és a lutein $\varepsilon(\lambda)$ értékei minden hullámhosszon olyan közelálló értékek, hogy a komponens-páronként képzett $\varepsilon(\lambda)$ hányadosok különbsége a számitásra legkedvezőbb hullámhossz-értékeknél is nullához nagyon közelálló szám lenne, ami azt jelenti, hogy ennek a négy festéknek a koncentrációját csak nagyon nagy hibával adhatnánk meg. A capsantin $\varepsilon(\lambda)$ görbéjének a lefutása nagymértékben különbözik a többi benzolos festékoldat görbéitől, ezért a részanalizist a capsantin mennyiségi meghatározására alkalmazzuk. A capsantin meghatározása mellett szól az is, hogy ez a festék a paprika legnagyobb arányban előforduló és legfontosabb festékalkotója.

A keverékoldatból a capsantin koncentrációjának kiszámitásához legkedvezőbb hullámhosszak kiválasztását a modellrendszereknél ismertetett módon végeztük. Ehhez az egyes komponens-pároknál a különböző hullámhosszakon képzett hányadosokat a 30. táblázatban, ezen értékek oszloponként normált alakjait a 31. táblázatban adtuk meg. A capsantin mennyiségének a meghatározására a számitáshoz a 430, 470, 485, 510, 515, 525 nm hullámhosszakat találtuk a legalkalmasabbnak. A számitáshoz az alábbi egyenletrendszert használtuk:

$$
\begin{aligned}
E'(430) &= c_1\cdot\varepsilon_1(430) + c_2\varepsilon_2(430) + c_3\varepsilon_3(430) + c_4\varepsilon_4(430) + c_5\varepsilon_5(430) + c_6\varepsilon_6(430)\\
E'(470) &= c_1\cdot\varepsilon_1(470) + c_2\varepsilon_2(470) + c_3\varepsilon_3(470) + c_4\varepsilon_4(470) + c_5\varepsilon_5(470) + c_6\varepsilon_6(470)\\
E'(485) &= c_1\cdot\varepsilon_1(485) + c_2\varepsilon_2(485) + c_3\varepsilon_3(485) + c_4\varepsilon_4(485) + c_5\varepsilon_5(485) + c_6\varepsilon_6(485)\\
E'(510) &= c_1\varepsilon_1(510) + c_2\varepsilon_2(510) + c_3\varepsilon_3(510) + c_4\varepsilon_4(510) + c_5\varepsilon_5(510) + c_6\varepsilon_6(510)\\
E'(515) &= c_1\varepsilon_1(515) + c_2\varepsilon_2(515) + c_3\varepsilon_3(515) + c_4\varepsilon_4(515) + c_5\varepsilon_5(515) + c_6\varepsilon_6(515)\\
E'(525) &= c_1\varepsilon_1(525) + c_2\varepsilon_2(525) + c_3\varepsilon_3(525) + c_4\varepsilon_4(525) + c_5\varepsilon_5(515) + c_6\varepsilon_6(525)
\end{aligned}
\qquad /19/
$$

Az egyenletrendszerben most ε_1 a capsantin, ε_2 a capsorubin, ε_3 a β -karotin, ε_4 a zeaxantin, ε_5 a cryptoxantin, ε_6 a lutein moláris extinkciós koefficienseit; c_1 a capsantin, c_2 a capsorubin, c_3 a β-karotin, c_4 a zeaxantin, c_5 a kriptoxantin, c_6 a lutein koncentrációit jelenti mol/l

λ nm	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{crubin}}{\varepsilon(\lambda)_{c.tin}} = H_1$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{\beta karotin}}{\varepsilon(\lambda)_{c.tin}} = H_2$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{zeaxantin}}{\varepsilon(\lambda)_{c.tin}} = H_3$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{cryptoxantin}}{\varepsilon(\lambda)_{c.tin}} = H_4$	$\frac{\varepsilon(\lambda)_{lutein}}{\varepsilon(\lambda)_{c.tin}} = H_5$
400	0,547	1,226	1,385	1,299	1,584
405	0,573	1,304	1,442	1,362	1,608
410	0,598	1,32	1,422	1,34	1,487
415	0,661	1,354	1,426	1,351	1,496
420	0,728	1,336	1,404	1,319	1,462
425	0,791	1,404	1,452	1,361	1,639
430	0,796	1,448	1,492	1,406	1,604
435	0,767	1,395	1,441	1,365	1,402
440	0,797	1,307	1,335	1,278	1,249
445	0,882	1,241	1,244	1,196	1,255
450	0,97	1,239	1,25	1,194	1,375
455	0,979	1,274	1,292	1,228	1,414
460	0,953	1,324	1,329	1,278	1,324
465	0,918	1,291	1,274	1,239	1,092
470	0,943	1,163	1,136	1,122	0,883
475	1,023	1,012	0,982	0,971	0,818
480	1,113	0,916	0,895	0,877	0,882
485	1,16	0,901	0,908	0,877	0,979
490	1,183	0,957	0,975	0,937	0,988
495	1,142	1	1,08	1	0,83
500	1,062	0,971	0,982	0,976	0,607
505	1	0,802	0,824	0,824	0,371
510	1,049	0,577	0,567	0,603	0,203
515	1,234	0,37	0,37	0,38	0,108
520	1,439	0,217	0,21	0,242	0,059
525	1,563	0,124	0,138	0,145	0,036
530	1,476	0,062	0,068	0,077	0,027
535	1,216	0,039	0,052	0,049	0,021
540	0,976	0,009	0,048	0,046	0,009

30. táblázat

egységekben. Az $\varepsilon(\lambda)$ az ismert festékmennyiségek bemérésével készitett benzolos keverékoldat mért, 1 cm-s rétegvastagságra vonatkoztatott extinkciója a koncentráció-számitásra legkedvezőbb hat hullámhosszértéknél. A keve-

λ nm	$\frac{H_1}{H_{1max}}$	$\frac{H_2}{H_{2max}}$	$\frac{H_3}{H_{3max}}$	$\frac{H_4}{H_{4max}}$	$\frac{H_5}{H_{5max}}$
400	0,35	0,85	0,93	0,92	0,97
405	0,37	0,9	0,97	0,97	0,98
410	0,38	0,91	0,95	0,95	0,91
415	0,42	0,94	0,96	0,96	0,91
420	0,47	0,92	0,94	0,94	0,89
425	0,51	0,97	0,97	0,97	1
430	0,51	1	1	1	0,98
435	0,49	0,96	0,96	0,97	0,86
440	0,51	0,9	0,89	0,91	0,76
445	0,56	0,86	0,83	0,85	0,77
450	0,62	0,86	0,84	0,85	0,84
455	0,63	0,88	0,87	0,87	0,86
460	0,61	0,91	0,89	0,91	0,81
465	0,59	0,89	0,85	0,88	0,67
470	0,6	0,8	0,76	0,8	0,54
475	0,65	0,70	0,66	0,69	0,5
480	0,71	0,63	0,6	0,62	0,54
485	0,74	0,62	0,61	0,62	0,6
490	0,76	0,66	0,65	0,67	0,6
495	0,73	0,69	0,72	0,71	0,51
500	0,68	0,67	0,66	0,69	0,37
505	0,64	0,55	0,55	0,59	0,53
510	0,67	0,40	0,38	0,43	0,12
515	0,79	0,26	0,25	0,28	0,07
520	0,92	0,15	0,14	0,17	0,04
525	1	0,09	0,09	0,1	0,02
530	0,94	0,04	0,05	0,05	0,02
535	0,78	0,03	0,03	0,03	0,01
540	0,62	0,01	0,03	0,03	0,005

31. táblázat

rékoldat készitésénél bemért komponensek mennyiségét e fejezet elején megadtuk.

A capsantin mennyiségi meghatározásához szükséges ada-

kat, valamint az eredményeket a 32. táblázatban tüntetjük fel.

λ nm	430	470	485	510	515	525
$E'_{valódi}$	0,2888	0,498	0,527	0,359	0,325	0,247
$E'_{mért}$	0,292	0,506	0,533	0,362	0,328	0,253
$\Delta E'/E'_{valódi}$	1,5%	1,6%	1,1%	0,8%	0,9%	2,5%

capsantin $c_{valódi}$ mol/l	$27,6 \cdot 10^{-7}$	$\frac{\Delta c}{c_{valódi}}$	7%
capsantin $c_{szám.}$ mol/l	$25,7 \cdot 10^{-7}$		

32. táblázat

A táblázat első sorában azokat a hullámhosszakat tüntettük fel, amelyeken az extinkció-mérés és a koncentráció-számitás történik. A második sorban a keverék-oldat valódi extinkciói találhatók 1 cm-s rétegvastagságra vonatkoztatva; ezeket a komponensek bemért koncentrációinak a felhasználásával, /19/ szerinti addicióval állapitottuk meg / $E'_{valódi}$ / . A harmadik sorban a keverék megmért extinkcióit közöljük, ugyancsak 1 cm rétegvastagságra vonatkoztatva / $E'_{mért}$ / . A negyedik sorban a keverékoldatba bemért capsantin mennyiségét, az ötödik sorban pedig ennek a komponensnek a számitott mennyiségét találhatjuk. E két soron belül feltüntettük még a két érték százalékos eltérését.

Számitásaink szerint /32.táblázat/ a capsantin koncentrációja $25,7 \cdot 10^{-7}$ mol/liter, ez 7%-os eltérést jelent a keverékbe bemért mennyiséghez viszonyitva. Tehát a táblázat eredményei azt mutatják, hogy a fenti tiszta anyagok keverékéből -a kedvezőnek talált hat hullámhosszértéken megvalósitott extinkció-méréssel, és ugyanezen hullámhosszakon történő számitással- meghatározhatjuk a capsantint kis, a gyakorlatban még nem zavaró hibával.

Megjegyezzük, hogy a /19/ lineáris egyenletrendszerből $c_1 = c_{capsantin}$ meghatározására a Cramer-féle szabály szerinti megoldásmódot / $c_1 = \frac{D_1}{D}$ / célszerü alkalmazni, mivel egy adott keverék-rendszerre -függetlenül a komponensek mennyiségétől-

előre megadhatjuk a D determináns értékét, valamint D_1-et is a /20/ összefüggés szerint. A D a komponens-oldatoknak a számitásra kijelölt hullámhosszain mért moláris extinkciós koefficienseiből képzett determináns.
Jelen esetben:

$$D = \begin{vmatrix} \varepsilon_1(430) & \varepsilon_2(430) & \varepsilon_3(430) & \varepsilon_4(430) & \varepsilon_5(430) & \varepsilon_6(430) \\ \varepsilon_1(470) & \varepsilon_2(470) & \varepsilon_3(470) & \varepsilon_4(470) & \varepsilon_5(470) & \varepsilon_6(470) \\ \varepsilon_1(485) & \varepsilon_2(485) & \varepsilon_3(485) & \varepsilon_4(485) & \varepsilon_5(485) & \varepsilon_6(485) \\ \varepsilon_1(510) & \varepsilon_2(510) & \varepsilon_3(510) & \varepsilon_4(510) & \varepsilon_5(510) & \varepsilon_6(510) \\ \varepsilon_1(515) & \varepsilon_2(515) & \varepsilon_3(515) & \varepsilon_4(515) & \varepsilon_5(515) & \varepsilon_6(515) \\ \varepsilon_1(525) & \varepsilon_2(525) & \varepsilon_3(525) & \varepsilon_4(525) & \varepsilon_5(525) & \varepsilon_6(525) \end{vmatrix}$$

$D = 5{,}19 \cdot 10^{18}$.

D_1-et a következő formában irhatjuk fel:

$$D_1 = \sum_{i=1}^{6} E'(\lambda_i) \cdot D_{1i} \qquad /20/$$

ahol D_{1i}, /i=1...6/ a D első oszlopához tartozó aldeterminánsait jelenti, amelyek egy keverékre vonatkozóan konstans értékek. Jelen rendszerünknél:

$$D_1 = E'(430) \cdot 3474 \cdot 10^{10} + E'(470) \cdot 1820 \cdot 10^{10} + E'(485) \cdot 9602 \cdot 10^{10} + E'(510) \cdot 1606 \cdot 10^{10} - E'(515) \cdot 8808 \cdot 10^{10} - E'(525) \cdot 4024 \cdot 10^{10}. \qquad /21/$$

Tehát általánosan, n komponensü keverékoldatnál célszerü az alábbi formulával meghatározni a komponensek moláris koncentrációját:

$$C_k = \frac{\sum_{i=1}^{n} E'(\lambda_i) \cdot D_{ki}}{D} \qquad /i = 1...n\ ,\ k = 1...n/ \qquad /22/$$

ahol D a keverékoldat komponenseinek a számitásra kijelölt hullámhosszakon mért moláris extinkciós koefficienseiből képzett n-ed rendü determináns, D_{ki} pedig ugyanezen $\varepsilon(\lambda)$-k--ból képzett /n-1/ -ed rendü aldeterminánsok. $E'(\lambda_i)$ a keverékoldat megfelelő hullámhosszakon mért extinkciói.

Ha a paprika-festékextraktumra alkalmazzuk a /22/ összefüggést, akkor a capsantin, capsorubin, β-karotin, zeaxantin, cryptoxantin és lutein benzolos oldatainak keverékéből a capsantin mol/l egységben kifejezett mennyiségét az alábbi képlettel számithatjuk ki:

$$c_{capsantin} = \frac{\left[E'(430)\cdot 3474 + E'(470)\cdot 1872 + E'(485)\cdot 9602 + E'(510)\cdot 1606 - E'(515)\cdot 8808 - E'(525)\cdot 4024\right]\cdot 10^{10}}{5{,}19\cdot 10^{18}} \qquad /23/$$

A fent emlitett 6 karotinoid benzolos oldatából álló keveréknél olyan speciális esettel találkozunk, amelynél a komponensek közül a négy sárga szinü festék, a β-karotin, zeaxantin, cryptoxantin és lutein benzolos oldatban mért extinkciós koefficienseinek a nagysága a 400-540 nm-es tartományon belül egy-egy hullámhossz-értéken egymáshoz nagyon közelálló értékeket képviselnek. Ezért a capsantin koncentráció-számitási módszere egyszerüsitése céljából kisérletet végeztünk arra vonatkozóan, hogy milyen mértékben módosulnak a számitott koncentráció-értékek a hatkomponensü rendszernél, ha a számitás szempontjából a rendszert háromkomponensünek tételezzük fel, amely capsantinból, capsorubinból és sárga festékből áll, mely utóbbi extinkciós koefficiensét a 4 sárga festékkomponens $\varepsilon(\lambda)$-inak átlagából képeztük.

A számitásra legkedvezőbb három hullámhossz kiválasztását a háromkomponensü modellrendszernél tárgyalt elvek alapján végeztük. Ehhez a 31. táblázat adatait és a háromkomponensü modellrendszerre megadott /16/ feltételt használtuk fel. Igy a koncentrációk kiszámitására a legkedvezőbb hullámhosszaknak a 430, 505 és 525 nm adódtak.

A háromkomponensünek felfogott keverék megmért extinkciójának a felhasználásával kiszámitottuk a capsantin és az összes sárga festék koncentrációját. Az eredményeket a 33. táblázat tartalmazza. A táblázat első sorában azokat a hullámhosszakat tüntettük fel, ahol a mérés és számitás történik. A második sorban találhatók a keverékoldat 1 cm-s rétegvastagságra vonatkoztatott valódi extinkciói, amelyek

a bemért koncentrációkhoz tartoznak, a harmadik sorban az

λ nm	430	505	525
$E'_{valódi}$	0,288	0,402	0,246
$E'_{mért}$	0,292	0,405	0,253
$\Delta E'/E'_{valódi}$	1,4%	0,7%	3%
capsantin $c_{valódi}$ mol/l	$27,6 \cdot 10^{-7}$	$\frac{\Delta c}{c_{valódi}}$	8,5 %
capsantin $c_{szám}$ mol/l	$25,3 \cdot 10^{-7}$		
összsárga $c_{valódi}$ mol/l	$17,1 \cdot 10^{-7}$	$\frac{\Delta c}{c_{valódi}}$	8 %
összsárga $c_{szám}$ mol/l	$18,4 \cdot 10^{-7}$		

33. táblázat

elegy megmért extinkcióit ismertetjük ugyancsak 1 cm- es rétegvastagságra vonatkoztatva. A negyedik sorban a mért és számitott extinkció-értékek százalékos eltérése szerepel. Az ötödik és hatodik sorban feltüntettük a capsantin bemért mennyiségét / $c_{ctin}^{valódi}$ /, és az elegy mért extinkciójából számitott értéket /$c_{ctin}^{szám}$/ . E sorokban feltüntettük a számitott és mért extinkció százalékos eltérését is. A 7. és 8. sorok az összes sárga festék valódi és számitott értékeit, és ezek százalékban kifejezett különbségét tartalmazza.

A 33. táblázat eredményeiből látható, hogy a keverékbe bemért $27,6 \cdot 10^{-7}$ mol/liter capsantin-koncentráció helyett számitással $25,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l értékhez jutottunk, amely 8,5 % -kal tér el a valódi értéktől. Ugyanakkor az összes sárga festék bemért és számitott koncentrációjának eltérése 8%. Ezek az eredmények azt jelentik, hogy e két festékmennyiséget is még viszonylag kis hibával számithatjuk ki az általunk megadott módszerrel akkor is, ha a festékelegyet csak háromkomponensü rendszernek tételezzük fel. Ez esetben a mérés és számitás időtartama jelentősen lecsökken, és kb. ugyanolyan pontosságot tesz lehetővé, mint hat különböző komponensre megadott módszerünk. Emellett információink az összes sárga festék mennyi-

ségének ismeretével gazdagodtak.

A számitás ekkor az alábbi képletekkel történik:

$$c_{capsantin} = \frac{[E'(430)\cdot 128{,}7 + E'(505)\cdot 5370 - E'(525)\cdot 4543]\cdot 10^6}{1{,}857\cdot 10^{14}} \qquad /24/$$

$$c_{\text{összes sárga f.}} = \frac{[E'(430)\cdot 3846 - E'(505)\cdot 2883 + E'(525)\cdot 1002]\cdot 10^6}{1{,}857\cdot 10^{14}} \qquad /25/$$

Ha a 19. ábrán látható moláris extinkciós koefficiensek görbéit vizsgáljuk, akkor látható, hogy a felvett 400-540 nm tartományon belül létezik öt olyan hullámhosszérték, ahol a capsantin és capsorubin /a piros festékek/ benzolos oldatai extinkciós koefficienseinek az értéke nagymértékben megközeliti egymást, vagy megegyezik. Ez a tény, összevetve azzal, hogy a négy sárga festék a teljes hullámhossz-tartományban egynemü, átlagos $\varepsilon(\lambda)$ -val rendelkező anyagként jöhet számitásba, lehetőséget ad arra, hogy a keveréket kétkomponensüként, csak piros és csak sárga festéket tartalmazó elegyként kezeljük a számitások szempontjából. Ez esetben természetesen a gyakorlat igényeit kielégitő, capsantinból és capsorubinból álló összes piros festék, valamint a fennmaradó, négy festékkomponensből álló összes sárga festék mennyiségét határozzuk meg.

Az összes piros és összes sárga festék koncentrációjának számitására a legkedvezőbbnek a 455 és 505 nm adódott. Ezeken a hullámhosszakon megmértük a fenti festékek benzolos oldatának extinkcióit, és az eredmények felhasználásaként kétismeretlenes egyenletrendszerrel számitottuk ki a keveréket felépitő összes piros és összes sárga festék koncentrációját. A számitást az alábbi két zárt formula alapján végeztük:

$$c_{\text{összes piros f.}} = \frac{[E'(455)\cdot 66{,}6 - E'(505)\cdot 114{,}7]\cdot 10^3}{-4{,}985\cdot 10^9} \qquad /26/$$

$$c_{\text{összes sárga f.}} = \frac{[E'(455)\cdot 94{,}5 - E'(505)\cdot 87{,}9]\cdot 10^3}{-4{,}985\cdot 10^9} \qquad /27/$$

A keverékoldat mért extinkciójából számitott összes piros és összes sárga festékek koncentrációját a 34, táblázatban

tüntettük fel. A táblázatból kitünik, hogy számitásunk a

λ nm	455		505
$E'_{valódi}$	0,466		0,402
$E'_{mért}$	0,469		0,405
$\Delta E'/E'_{valódi}$	0,6%		0,7%
össz piros f. mol/l $c_{valódi}$	$30,6 \cdot 10^{-7}$	$\frac{\Delta c}{c_{valódi}}$	2 %
össz piros f. mol/l $c_{szám.}$	$30,3 \cdot 10^{-7}$		
össz sárga f. mol/l $c_{valódi}$	$17,1 \cdot 10^{-7}$	$\frac{\Delta c}{c_{valódi}}$	3 %
össz sárga f. mol/l $c_{szám.}$	$17,5 \cdot 10^{-7}$		

34. táblázat

bemért mennyiséghez viszonyitva 2, ill. 3% pontossággal közelitette meg az összes piros és összes sárga festék tényleges mennyiségét.

Ezek az eredmények azt jelentik, hogy módszerünkkel a gyakorlat igényeinek megfelelően capsantinból és capsorubinból álló összes piros, valamint a β-karotinból, cryptoxantinból, zeaxantinbólés luteinből álló összes sárga festék koncentrációját határozhatjuk meg ugy, hogy a festékek keverékének extinkcióját elemezzük.

3. Különböző minőségü füszerpaprikák festékkomponenseinek meghatározása az összes festéket tartalmazó benzolos extraktum extinkciójának mérése és egyenletrendszer megoldása alapján

Négyféle, belföldön forgalmazott füszerpaprika /csemege, édesnemes, rózsa, erős/ minőségnél határoztuk meg a capsantin, az összes piros és összes sárga festékek mennyiségét mol/l egységekben, majd ezt az értéket a festékek molekulasulyának, valamint az extraktum készitésekor bemért paprika mennyiségének ismerete alapján g festék/kg szárazanyag egységre számitottuk át. E mennyiségi meghatározásokat a tiszta karotinoid preparátumokból álló keverékre kidolgozott módszer alapján végeztük el.

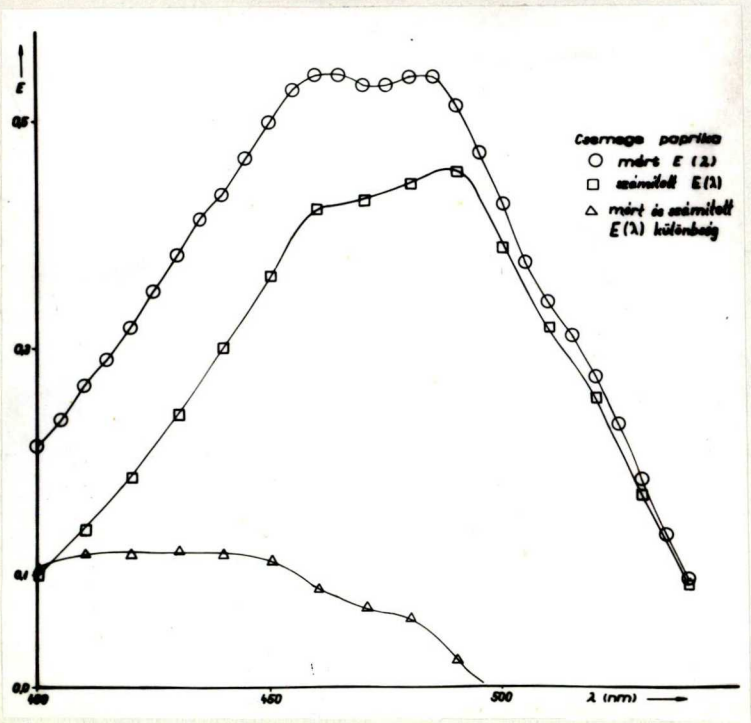
A füszerpaprika benzolos extraktumát André [14] szerint készitettük el; e módszert részletesen a 61. oldalon ismertettük. Szükségesnek véltük megvizsgálni, hogy a számitásra felhasznált benzolos festékextraktum extinkciója valóban

Paprika-minőség	Vékonyréteg-kromatográfiával meghatározott festéktartalom							
	capsantin		capsorubin		összes sárga festék		összes festék	
	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l
Csemege	1,46	$24,9 \cdot 10^{-7}$	0,15	$2,61 \cdot 10^{-7}$	0,78	$14 \cdot 10^{-7}$	2,39	$41,5 \cdot 10^{-7}$
Édesnemes	1,45	$2,43 \cdot 10^{-7}$	0,08	$1,34 \cdot 10^{-7}$	0,71	$12,6 \cdot 10^{-7}$	2,24	$38,2 \cdot 10^{-7}$
Rózsa	1	$17 \cdot 10^{-7}$	0,15	$2,52 \cdot 10^{-7}$	0,54	$9,8 \cdot 10^{-7}$	1,7	$29,3 \cdot 10^{-7}$
Erős	0,76	$13 \cdot 10^{-7}$	0,1	$1,62 \cdot 10^{-7}$	0,45	$8,2 \cdot 10^{-7}$	1,3	$22,8 \cdot 10^{-7}$

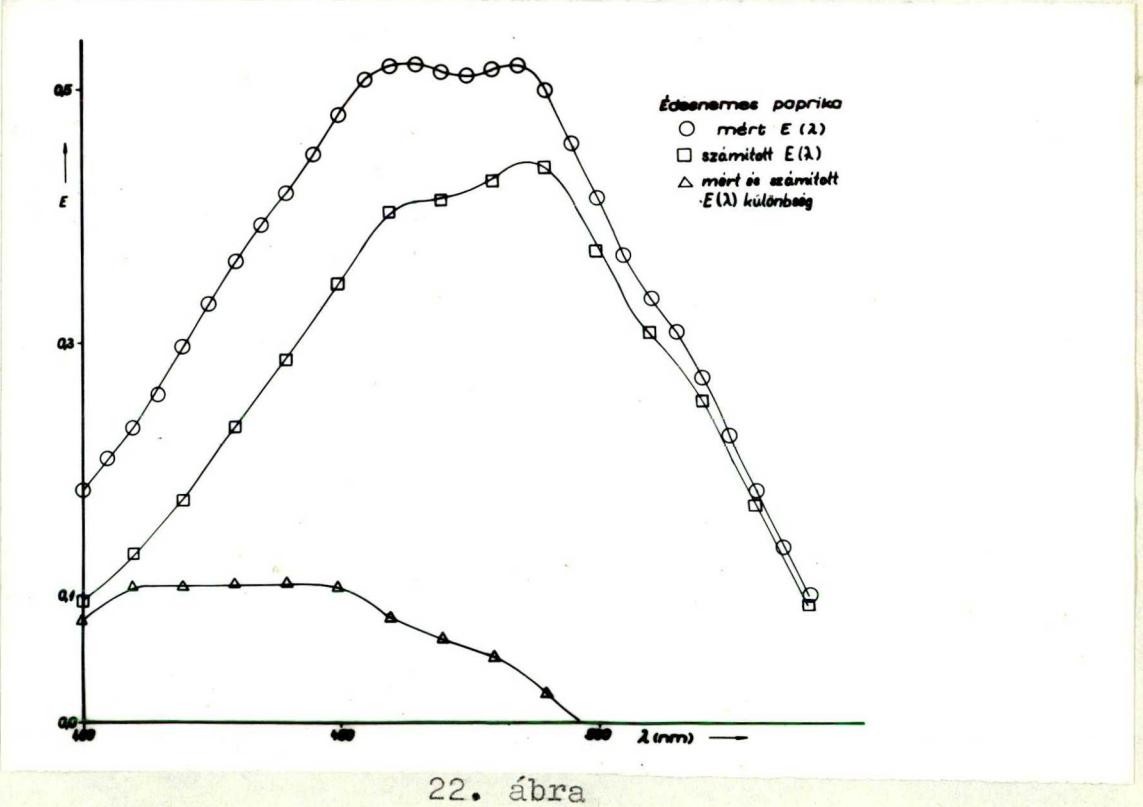
35. táblázat

csak a hat fő festékkomponens extinkciójából áll-e. Ennek megállapitásához mind a négyféle paprika-minőség esetén [2] -ben megadott módszer szerint vékonyréteg-kromatográfiás eljárással a capsantin, capsorubin és az összes sárga festék mennyiségi meghatározását végeztük el. Az eredményeket a 35. táblázat ismerteti. A kromatografálás eredményeként kapott capsantin,

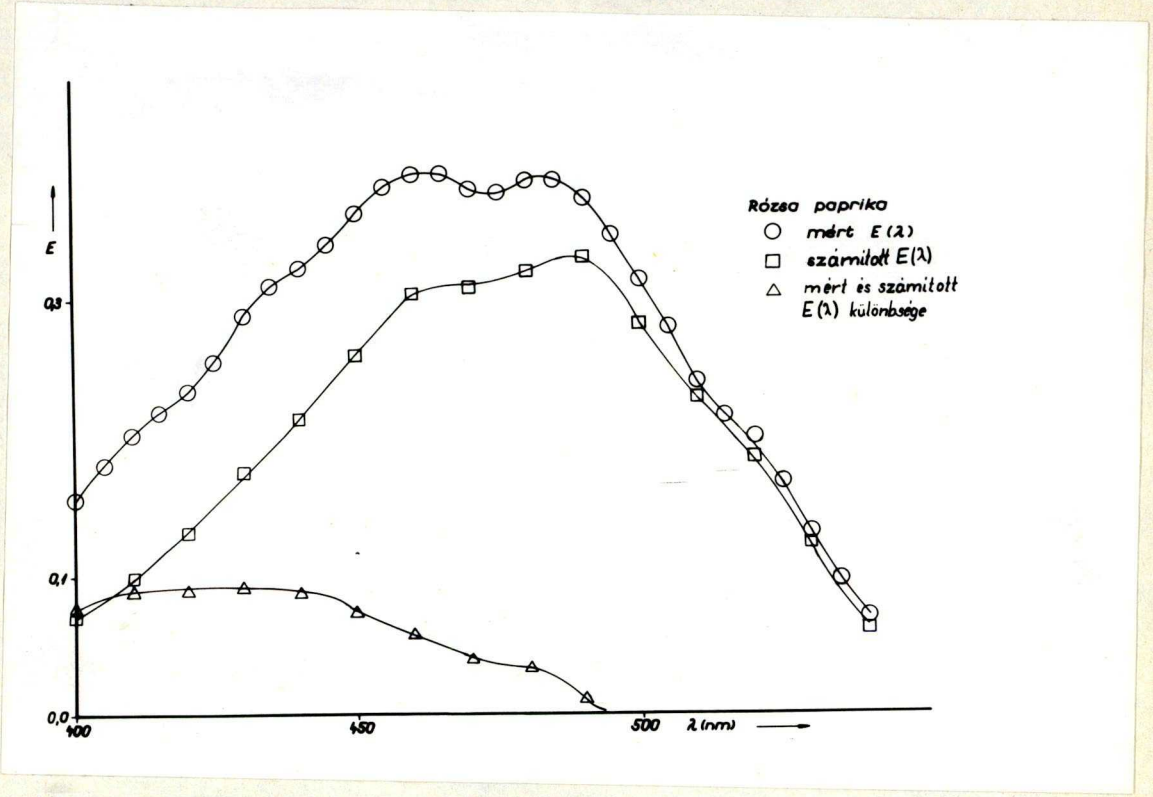
capsorubin és az összes sárga festék koncentrációinak, valamint ezen festékek benzolos oldatban mért $\varepsilon(\lambda)$-inak a felhasználásával 400-540 nm tartományon belül addicióval felépitettük az egy-egy minőségre jellemző extinkciós görbéket. Az igy kapott görbékkel minden minőség esetén feltüntettük az extrakcióval kapott benzolos festékelegy extinkciós görbéit is. A görbéket a 21.-24. ábrán, a számitott és mért extinkciókat a a 36. és 37. táblázatban tüntettük fel. Az ugyanazon minőséghez tartozó számitott és mért extinkciós görbék nem esnek egybe.



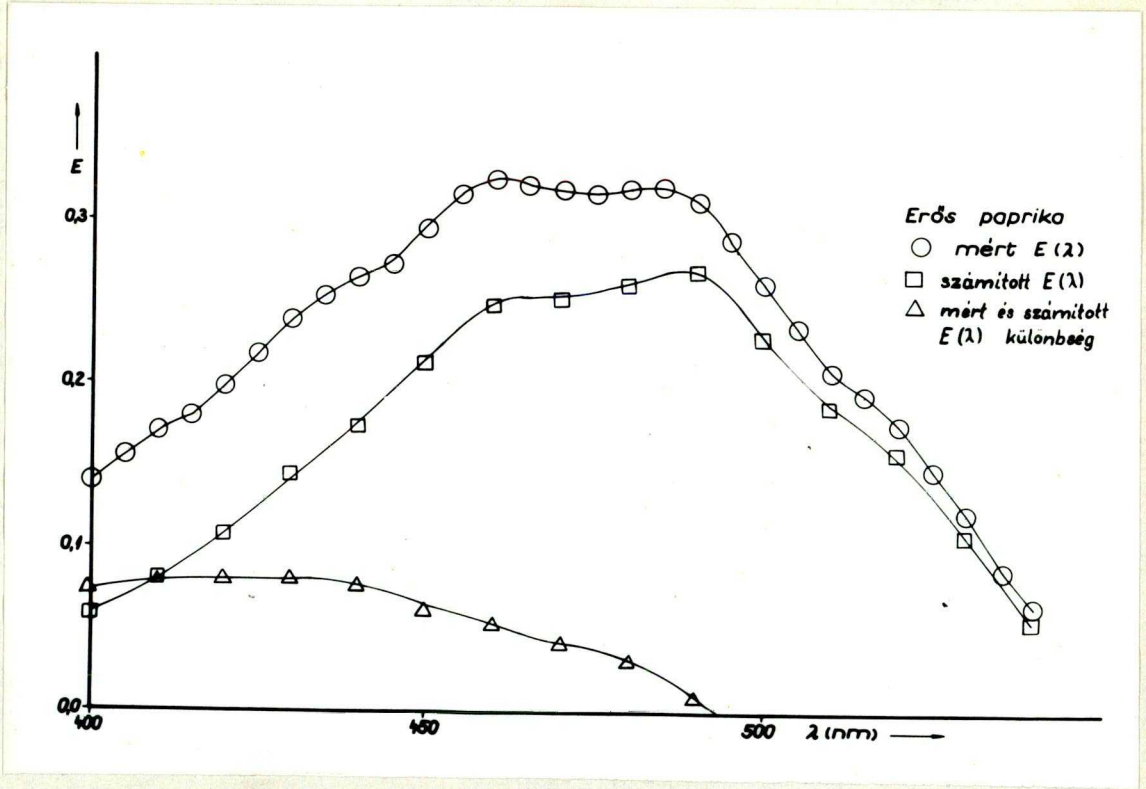
21. ábra



22. ábra



23. ábra



24. ábra

Az eltérés mértékét százalékban kifejezve a 36. és 37. táblázatban a hullámhossz függvényében adtuk meg, és az eltéréseket szemléltetik a 21. és 22-24. ábrák is. Mind

λ nm	Csemege paprika			Édesnemes paprika		
	$E'_{mért}$	$E'_{szám.}$	$\Delta E'/E'_{mért}$	$E'_{mért}$	$E'_{szám.}$	$\Delta E'/E'_{mért}$
400	0,213	0,100	54%	0,185	0,096	50%
410	0,267	0,140	47%	0,254	0,134	50%
420	0,318	0,187	41%	0,298	0,177	43%
430	0,382	0,242	36%	0,364	0,224	39%
440	0,435	0,301	31%	0,418	0,286	31%
450	0,499	0,364	27%	0,480	0,346	28%
455	0,528	0,402	23%	0,507	0,381	25%
460	0,541	0,425	21%	0,517	0,403	22%
470	0,532	0,431	19%	0,512	0,411	20%
480	0,539	0,446	15%	0,513	0,426	17%
490	0,515	0,457	11%	0,496	0,436	12,5%
495	0,471	0,436	7,5%	0,456	0,416	9%
500	0,428	0,397	7%	0,417	0,380	9%
505	0,377	0,352	7%	0,367	0,332	9%
510	0,341	0,317	7,5%	0,333	0,305	8,5%
520	0,275	0,257	6%	0,270	0,246	9%
530	0,182	0,170	6,5%	0,180	0,164	9%
540	0,096	0,090	6%	0,099	0,090	10%

36. táblázat

a táblázatokból, mind az ábrákról leolvasható, hogy 400 és 495 nm között változó és igen nagymértékü /7-60%/ az extinkció relativ eltérése, mig a 495nm-től 540 nm-ig terjedő tartományban viszonylag kicsi /6-14%/, és egy-egy minőségen belül konstans relativ eltérést figyelhetünk meg. Arra is felfigyeltünk, hogy mindenfajta minőségnél a kromatografálás eredményeként kapott koncentráció felhasználásával számitott extinkció-értékek alacsonyabbak, mint az extrakcióval nyert festékelegy extinkciói. Ez a tény, valamint az, hogy a 495-540 nm-es tartományban jelentkező eltérés egy-egy

paprika-minőségre vonatkoztatva konstans, arra enged következtetni, hogy az extinkciók eltérését részben a kromatografálásnál jelentkező festékveszteség eredményezi. E veszteség mértékét irodalmi adatok [2] 5-15%-ra becsülik. A különböző paprika-minőségeknél a 495-540 nm hullámhossztartományban mutatkozó, de egy-egy minőségnél konstans , 6-13%-os extinkció-eltérés ennek megfelelni látszik. A veszteségekből eredő extinkció-eltérést figyelembe véve azt

λ nm	Rózsa paprika			Erős paprika		
	$E'_{mért}$	$E'_{szám}$	$\Delta E'/E'_{mért}$	$E'_{mért}$	$E'_{szám}$	$\Delta E'/E'_{mért}$
400	0,155	0,071	56%	0,141	0,058	60%
410	0,202	0,099	51%	0,170	0,081	53%
420	0,228	0,132	42%	0,198	0,109	45%
430	0,288	0,173	40%	0,238	0,142	42%
440	0,322	0,214	32%	0,264	0,176	34%
450	0,361	0,260	29%	0,297	0,213	28%
455	0,381	0,277	25%	0,315	0,235	26%
460	0,390	0,303	22%	0,324	0,248	26,7%
470	0,379	0,309	18%	0,318	0,252	20%
480	0,386	0,321	17%	0,318	0,261	18%
490	0,372	0,329	12%	0,309	0,267	14%
495	0,345	0,310	10%	0,286	0,246	14%
500	0,313	0,282	10%	0,260	0,226	13%
505	0,278	0,250	10%	0,233	0,203	13%
510	0,238	0,214	10%	0,206	0,180	13%
520	0,200	0,180	10%	0,174	0,152	13%
530	0,130	0,128	10%	0,120	0,103	14%
540	0,070	0,063	10%	0,076	0,066	14%

37. táblázat

állapithatjuk meg, hogy a paprika-festékek benzolos extraktuma a hat fő festékkomponensen kivül tartalmaz még más, a 400-490 nm-es tartományban abszorbeáló anyagot is. A 36. és 37. táblázatokból látható, hogy a százalékban kifejezett eltérés mértéke a kromatografálásnál fellépő veszteségből származó eltérés levonásával a különböző paprika-

minőségeknél, egy-egy hullámhosszon közel azonos.

Szintén a 36. és 37. táblázatok szemléltetik, hogy az ismeretlen abszorbeáló anyag által okozott eltérés a capsantin, capsorubin és összes sárga festékmennyiségek kiszámitására optimális hullámhosszakon, nevezetesen λ_1 =430 nm-nél 30%-nak, λ_2 = 505 nm-en és λ_3= 525 nm-en 0%-nak adódik. Ezeket az adatokat figyelembe véve a benzolos paprika-extraktum extinkciójából a capsantin, capsorubin és az összes sárga festékek mennyiségét az alábbi összefüggésekkel számithatjuk ki:

$$C_{capsantin} = \frac{\left[\left(E'(430) - \frac{E'(430)}{100}\cdot 30\right)\cdot 128{,}7 + E'(505)\cdot 5370 - E'(525)\cdot 4543\right]\cdot 10^6}{1{,}857\cdot 10^{14}} \qquad /30/$$

$$C_{capsorubin} = \frac{\left[\left(E'(430) - \frac{E'(430)}{100}\cdot 30\right)\cdot 2839 + E'(505)\cdot 1369 - E'(525)\cdot 3832\right]\cdot 10^6}{1{,}857\cdot 10^{14}} \qquad /31/$$

$$C_{\text{össz sárga f.}} = \frac{\left[\left(E'(430) - \frac{E'(430)}{100}\cdot 30\right)\cdot 3846 + E'(505)\cdot 2883 + E'(525)\cdot 1002\right]\cdot 10^6}{1{,}857\cdot 10^{14}} \qquad /32/$$

A fenti tények miatt az összes piros és összes sárga festék mennyiségének meghatározására szolgáló /28/ és /29/ összefüggés a következőképpen módosul; ha a paprika-extraktum extinkciójából végezzük a számitást:

$$C_{\text{össz piros f.}} = \frac{\left[\left(E'(455) - \frac{E'(455)}{100}\cdot 15\right)\cdot 66{,}6 - E'(505)\cdot 114{,}7\right]\cdot 10^3}{-4{,}985\cdot 10^9} \qquad /33/$$

$$C_{\text{össz sárga f.}} = \frac{\left[\left(E'(455) - \frac{E'(455)}{100}\cdot 15\right)\cdot 94{,}5 - E'(505)\cdot 87{,}9\right]\cdot 10^3}{-4{,}985\cdot 10^9} \qquad /34/$$

Ennek az az oka, hogy 455 nm-en a különböző paprika-minőségeknél átlagosan 15%-nak találtuk az eltérés mértékét.

Megmértük a paprika benzolos extraktumának az extinkcióját 430, 505 és 525 nm hullámhosszakon, ezeket az értékeket 1 cm-s rétegvastagságra vonatkoztattuk. A /30/-/32/ összefüggések alapján kiszámitottuk a csemege. édesnemes, rózsa és erős paprikajellegmintáknál a capsantin, capsorubin és az összes sárga festékalkotó mennyiségét. Ezeket az adatokat a 38. táblázatban közöljük. Ebben a táblázatban található a komponensek összegzésével kapott összfestéktartalom

is. A komponensek és az összes festék mennyiségét mol/l és g festék/kg szárazanyag egységekben adtuk meg. Ha a

Paprika minőség	Számitással meghatározott festéktartalom							
	capsantin		capsorubin		összes sárga festék		összes festék	
	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l
Csemege	1,44	$24,5 \cdot 10^{-7}$	0,22	$3,64 \cdot 10^{-7}$	0,92	$16,6 \cdot 10^{-7}$	2,58	$44,5 \cdot 10^{-7}$
Édes-nemes	1,59	$27,1 \cdot 10^{-7}$	0,09	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,81	$14,5 \cdot 10^{-7}$	2,49	$43,1 \cdot 10^{-7}$
Rózsa	1,005	$17,1 \cdot 10^{-7}$	0,17	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,75	$13,5 \cdot 10^{-7}$	1,92	$33,3 \cdot 10^{-7}$
Erős	0,77	$13,2 \cdot 10^{-7}$	0,22	$3,67 \cdot 10^{-7}$	0,61	$11 \cdot 10^{-7}$	1,6	$27,9 \cdot 10^{-7}$

38. táblázat

38. táblázat utolsó oszlopában feltüntetett összfesték-mennyiségek értékeit az egyes minőségeknél rendre összevetjük a 35. táblázat utolsó oszlopában található, kromatográfiával meghatározott összfesték-értékekkel, akkor arra jutunk, hogy a kromatografálással kapott összes festékmennyiségek 7-18%-kal alacsonyabbak a számitási módszerünkkel kapott értékeknél. Ezen eltérések okát a kromatografálásnál jelentkező festékveszteségekkel, valamint a festékek nagymértékü bomlékonyságával magyarázhatjuk.

Ha a festékkomponensek számitással meghatározott mennyiségeit /38. táblázat 2-4. oszlopai/ a kromatografálással nyert megfelelő adatokkal vetjük össze /35.táblázat, 2-4.oszlopok/, azt tapasztaljuk, hogy egy-egy minőségen belül a festékek mennyiségének eltérése változó. Ez azzal magyarázható, hogy egyes komponensek /pl.a capsorubin/ kromatografáláskor erősebben bomlanak, mint a többi.

Megmértük a fentiekben emlitett négy paprikajellegminta benzolos extraktumának extinkcióját 455 és 505 nm hullámhosszon 1 cm-s rétegvastagságon, és a /33/-/34/ összefüggések alapján kiszámitottuk a különböző minőségek összes piros és összes sárga festékének mennyiségét. Az adatokat a 39. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat utolsó oszlopában feltüntettük a számitott koncentrációk összegzésével nyert összes festéktartalmat, ugyanekkor meghatároztuk ugyanezen

négy paprika-minőség összes piros és összes sárga festéké-

Paprika-minőség	Számitással meghatározott festéktartalom					
	összes piros		összes sárga		összes festék	
	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l
Csemege	1,57	$26,7 \cdot 10^{-7}$	1,034	$18,6 \cdot 10^{-7}$	2,064	$45,3 \cdot 10^{-7}$
Édes-nemes	1,57	$26,8 \cdot 10^{-7}$	0,939	$16,9 \cdot 10^{-7}$	2,509	$43,7 \cdot 10^{-7}$
Rózsa	1,21	$20,6 \cdot 10^{-7}$	0,683	$12,3 \cdot 10^{-7}$	1,893	$32,9 \cdot 10^{-7}$
Erős	1,046	$17,8 \cdot 10^{-7}$	0,561	$10,1 \cdot 10^{-7}$	1,607	$27,9 \cdot 10^{-7}$

39. táblázat

nek mennyiségét vékonyréteg-kromatográfiás eljárással is. Ezeket az eredményeket a 40. táblázatban közöljük. Ebben a táblázatban is az utolsó oszlopban tüntettük fel a részmennyiségek összegzésével kapott teljes festéktartalmat.

Paprika-minőség	Vékonyréteg-kromatográfiával meghatározott festéktartalom					
	összes piros		összes sárga		összes festék	
	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l	g/kg	mol/l
Csemege	1,61	$27,5 \cdot 10^{-7}$	0,78	$14 \cdot 10^{-7}$	2,39	$41,5 \cdot 10^{-7}$
Édes-nemes	1,53	$25,6 \cdot 10^{-7}$	0,71	$12,6 \cdot 10^{-7}$	2,24	$38,24 \cdot 10^{-7}$
Rózsa	1,15	$19,5 \cdot 10^{-7}$	0,54	$9,8 \cdot 10^{-7}$	1,7	$29,32 \cdot 10^{-7}$
Erős	0,86	$14,6 \cdot 10^{-7}$	0,45	$8,2 \cdot 10^{-7}$	1,3	$22,81 \cdot 10^{-7}$

40. táblázat

Mindkét /39. és 40./ táblázatban a festékmennyiségeket g/kg és mol/l egységekben is megadtuk. A 39. és 40. táblázat utolsó oszlopainak összevetéséből az tünik ki, hogy most is a kromatografálással meghatározott összes festéktartalom mutatkozik kisebbnek, mégpedig a különböző paprika-minőségeknél átlagosan 14%-kal.

Összefoglalva a 35., 38., 39. és 40. táblázatok eredményeit megállapithatjuk, hogy módszerünkkel a festékek benzolos extraktumából a capsantin, capsorubin, valamint az összes piros és az összes sárga festék mennyiségét jobb közelitéssel kapjuk, mint a vékonyréteg-kromatográfiás eljárással.

Összefoglalás

Munkánkban kritikai elemzés tárgyává tettük a napjainkban ismert, a füszerpaprika festékeinek mennyiségi meghatározására alkalmas módszereket.

Megállapitottuk, hogy a Benedek-eljárással [1] kapott mérőszám, amely a füszerpaprika összes festékmennyiségét fejezi ki festék g/kg szárazanyag egységben, nem adhat reális eredményt, mert azok a feltételek, amelyekre a módszert alapozták, ujabb keletü irodalmi adatok és saját méréseink szerint nem teljesülnek.

Véleményünk szerint a Benedek és Mécs [17] által módositott, spektrofotométeres mérést alkalmazó összfestéktartalom-meghatározási módszer sem ad pontos értékeket a parika festékmennyiségéről, mivel a módszer az eredeti elvet megtartotta, csak az extinkció mérésére használ spektrofotométert, de ebből az adatból a festékmennyiségre egy Pulfrich fotométeres mérésekből összeállitott kalibrációs táblázatból következtet.

A Vidácsné [23] által kidolgozott, a piros és sárga festékek, valamint a piroson belül a capsantin-capsorubin, a sárga festékeken belül a β-karotin, cryptoxantin, zeaxantin és lutein arányát meghatározó módszerről ugy véljük, azért nem alkalmas, mert a benzolos festékgörbe alakjához methanolos oldatsorozat alapján készitett görbesereget használ kalibrációs célokra. Méréseink szerint e két különböző oldószerben felvett festékalkotók görbéinek alakja és egymáshoz viszonyitott aránya nagyon eltérő.

A Kiszelné és munkatársai [2] által megadott vékonyrétegkromatográfiás eljárás a paprika különböző festékeinek mennyiségi analizisére laboratóriumi körülmények között további kutatási célokra igen alkalmas, de munka- és időigényessége miatt a gyakorlati életben megvalósitható sorozatvizsgálatokhoz nem megfelelő.

Az André [14] által átdolgozott Benedek-féle eljárást megfelelőnek tartjuk a paprika minősitésére, amennyiben a sárga festékeket a pirosakkal azonos fontosságunak itéljük, és

megelégszünk egyetlen adat, az összes festék mennyiségének ismeretével. Ez a módszer a minőségtől független, az összfestéktartalommal arányos mérőszámmal jellemzi a füszerpaprikát. A mérés alapját képező, a paprikafestékek benzolos oldatainál jelentkező izoabszorpciós pont jelenlétét e méréseink is igazolják.

Dolgozatunkban közöltük a füszerpaprika festékei közül a legfontosabbak: a capsantin, capsorubin, β-karotin, zeaxantin, cryptoxantin és lutein benzolos oldatainak moláris dekadikus extinkciós koefficienseit a 400-540 nm hullámhossztartományban. A méréseket speciálisan tisztitott festékpreparátumokkal, Optica Milano gyártmányu spektrofotométerrel végeztük, 5 nm-ként változtatva a hullámhosszat. Megvizsgáltuk, hogy ezen festékoldatok a 10^{-6} -10^{-5} mol/l koncentráció-tartományban követik-e a Beer törvényt. Méréseket végeztünk arra vonatkozóan is, hogy az emlitett hat festékoldat elegy formájában követi-e a Beer törvényt.

A paprika festékkomponenseire vonatkozó mérési eredményeket felhasználva kidolgoztunk egy olyan festékmeghatározási módszert, amellyel kromatografálás nélkül, a paprika benzolos extraktumának két adott hullámhosszon mért extinkciójából meghatározzuk a paprika összes piros és összes sárga festékének mennyiségét, valamint adott három hullámhosszon történő extinkciómeréseredményéből a paprika capsantin, capsorubin és összes sárga festékének mennyiségét. Az alkalmas hullámhosszak kiválasztásához két-, három- és ötkomponensü modellrendszereken végeztünk vizsgálatokat, kideritendő, hogy a többkomponensü mennyiségi analizis e módszerével kapott eredmények pontosságát milyen mértékben, és hogyan befolyásolja a keverékoldat mért extinkciójának relativ százalékos hibája, valamint a mérésre és számitásra kijelölt hullámhosszak megválasztása. Azt tapasztaltuk, hogy a mérési pontatlanságból származó, adott relativ extinkció-eltérés adott rendszernél, különböző hullámhosszak megválasztása esetén egymástól nagymértékben eltérő hibákat eredményez az e módszerrel számitott koncentrációknál.

Megadtuk a mérésre és számitásra alkalmas hullámhosszak

kijelölésének feltételeit, melyeknél egy adott relativ extinkció-eltérés mellett a legpontosabb koncentráció-értékeket kaphatjuk meg. Ez a feltétel a kétkomponensü rendszernél a következő: számitásra legkedvezőbb az a két hullámhossz, amelyeknél a komponensek adott oldatban mért $\mathcal{E}(\lambda)$ -inak a normált hányadosaiból képzett különbsége a legközelebb áll 1-hez.

Általánosan n komponensü rendszernél koncentráció-számitásra legkedvezőbb az az n hullámhossz, amelynél az összes képezhető komponenspár esetén az $\mathcal{E}(\lambda)$ -k normált hányadosaiból képzett különbségek sorozata az $\frac{1}{n-1}$ körüli legkisebb intervallumba tartozik.

A számitásra legkedvezőbb hullámhosszak kiválasztásának ezt a módszerét alkalmaztuk a paprika benzolos festékextraktumából történő mennyiségi meghatározásra is. Megadtuk, hogy az összes piros és összes sárga festék mennyiségét a 455 és 505 nm-en mért extinkciókból számithatjuk ki olyan pontosságon belül, mint amilyent vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel el lehet érni.

Az összes piros és összes sárga festékek mennyiségének meghatározására az alábbi két összefüggést adtuk meg:

$$c_{\text{összes piros f.}} = \frac{\left[\left(E'(455) - \frac{E'(455)}{100}\cdot 15\right)\cdot 66{,}6 - E'(505)\cdot 114{,}7\right]\cdot 10^3}{-4{,}985\cdot 10^9}$$

$$c_{\text{összes sárga f.}} = \frac{\left[\left(E'(455) - \frac{E'(455)}{100}\cdot 15\right)\cdot 94{,}5 - E'(505)\cdot 87{,}9\right]\cdot 10^3}{-4{,}985\cdot 10^9}$$

A capsantin, capsorubin és az összes sárga festék mennyiségének kiszámitására a 430, 505 és 525 nm hullámhosszakat találtuk a legalkalmasabbnak. Az egyes komponensek mennyiségének kiszámitására az alábbi összefüggéseket ajánljuk:

$$c_{\text{capsantin}} = \frac{\left[\left(E'(430) - \frac{E(430)}{100}\cdot 30\right)\cdot 128{,}7 + E'(505)\cdot 5370 - E'(525)\cdot 4543\right]\cdot 10^6}{1{,}857\cdot 10^{14}}$$

$$c_{\text{capsorubin}} = \frac{\left[\left(E'(430) - \frac{E'(430)}{100}\cdot 30\right)\cdot 2839 + E'(505)\cdot 1369 - E'(525)\cdot 3832\right]\cdot 10^6}{1{,}857\cdot 10^{14}}$$

$$c_{\text{összes sárga f.}} = \frac{\left[\left(E'(430) - \frac{E'(430)}{100} \cdot 30\right) \cdot 3846 - E'(505) \cdot 2883 + E'(525) \cdot 1002\right] \cdot 10^6}{1{,}857 \cdot 10^{14}}$$

A számitásunk eredményeként kapott festékmennyiségeket vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel nyert értékekkel hasonlitottuk össze. Igy azt állapitottuk meg, hogy a számitásunkkal kapott értékek pontossága jobb, mint a kromatográfiás módszeré, ugyanakkor a módszer munka- és időigényessége annál jóval kisebb. E tulajdonságok alapján remény van arra, hogy módszerünk a gyakorlatban gyorsan meghonosodik.

Irodalomjegyzék

[1] Benedek,L./1958/: Untersuchungsverfahren zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes in Paprikamahlgut. Z.Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 3, 228.

[2] Kiszelné,J.-Vinkler,M./1970/: Vékonyrétegkromatográfiás eljárás kidolgozása a parikabőr festéktartalmának, ill. az alkotó festékkomponenseknek a meghatározására. Konzerv- és Paprikaipari Kutató Intézet kiadv., Budapest, 15-19. oldalak.

[3] Vidácsné, F./1971/: A füszerpaprika vörös és sárga komponenseinek százalékos megoszlása és a festéktartalmat jellemző abszorpciós görbe alakja közötti összefüggés. Konzerv- és Paprikaipari Kutató Intézet kiadv., Budapest, 27-41. oldalak.

[4] Kardos, E./1954/: A magyar füszerpaprika. Élelmiszeripari és begyüjtési Könyv- és Lapkiadó, Budapest, 70-80, 140-142. oldalak.

[5] Horváth, L.-Kaffka,K./1970/: Pépes, por formáju élelmiszeripari anyagok kolorimetriája. Kutatási beszámoló, KÉKI, Budapest, 4-16. oldalak.

[6] Huszka, T.-Szabó,J./1968/: Egyes füszerpaprika-őrlemények optimális összetételének meghatározása lineáris programozás alkalmazásával. Konzerv. és Paprikaipar 4,109-117.

[7] Zechmeister,L.-Cholnoky,L./1927/: Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff II. Liebigs Ann. 455, 70-80. Cit.: Benedek,L./1933/

[8] Benedek, L./1933/: Capsantin-Bestimmung in Paprika-Mahlprodukten. Z.Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 66, 600-602.

[9] Zechmeister,L.-Cholnoky,L./1934/: Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff VII. Absorptions-analyse des Pigments. Liebigs Ann. 509, 2690-2870. Cit.: Benedek,L./1957/

[10] Cholnoky,L./1937/: A paprika festékei és A-vitamin hatásuk. Kisérletügyi Közl. 40, 173-186.

[11] Karrer,P.-Jucker,E./1948/: Carotinoide. Birkhäuser, Basel, 176-247. oldalak.

[12] Cholnoky,L.-Györgyfy,K.-Nagy,E.-Pánczél,M./1955/: Vizsgálatok a karotinoid festékekről I. MTA Kém.Tud.Oszt. Közl. 5, 419-441.

[13] Benedek,L./1957/: A füszerpaprika festéktartalmának meghatározása.Növénytermelés 6, 145-153.

[14] André,L./1973/: Kritische Überprüfung der von Benedek ausgearbeiten Methode zur Bestimmung des Gesamtfarbstoffgehaltes in Gevürzpaprika.Z.Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 151, 320-325.

[15] Straub,Gy./1961/: Müszeres kémiai analizis eszközei. Tankönyvkiadó, Budapest, 160-172. oldalak.

[16] Horváth,Gy.-André,L./1972/: A füszerpaprika összes festéktartalmának meghatározása. MTA Élelmiszertud.Biz., MÉTE, KÉKI kollokvium, Budapest, 1972. március 30.

[17] Benedek,L.-Mécs,J./1971/: vizsgálati adatok a füszerpaprika festéktartalmának meghatározásához. Konzerv- és Paprikaipar 2, 61-63.

[18] Török,Sz./1969/: A füszerpaprika-nemesités, termesztés és feldolgozás korszerüsitése, és fejlesztésének komplex kutatása. Konzerv- és Paprikaipari Kutató Intézet kiadv. Budapest, 5-10. oldalak.

[19] Horváth,L.-Kaffka,K./1972/: Az élelmiszeripari nyersanyagok objektiv szinmérésének továbbfejlsztése. Kutatási beszámoló, KÉKI, Budapest, 21-26. oldalak.

[20] Pánczél,M./1950/: Carotinoidok quantitativ mérése Pulfrich fotométeren. Egyet.doktori értekezés, Pécs.

[21] /Ed./ Lang,L./1959/: Absorption spectra in the ultraviolet and visible regionI.Akad.Kiadó, Budapest, 9/a-21/a oldalak.

[22] Vidéki,L.-Vidéki,J./1961/: Füszerpaprika festéktartalmának meghatározása spektrofotometriás /ASTA/ módszerrel. Élelmiszervizsg.Közl. 7, 103.

[23] Vidácsné,F./1972/: A füszerpaprika szinezéktartalmát jellemző abszorpciós görbe alakja és az egyes karotinoidok százalékos mennyisége közötti összefüggések. Konzerv- és Paprikaipar 5, 186-192.

[24] Vinkler,M.-Kiszel,M.-Richter,K./1972/: A thin layer chromatographic method to determine the pigment nontent /components/ in the pericarp of paprika. Acta Aliment. 1, 41-58.

[25] Hampel,B./1962/: Apsorptions-spektroskopie im ultravioletten und sichtbarlen Spektralereich. F.Viewg et Sohn, Braunschweig.

[26] /Ed./ Joslin, M.A./1970/: Methods in food analysis. Colorimetry and spectrofotometry. Acad.Press, New York and London, 283-317. oldalak.

[27] Mayer, F.X.-Luszczak,A./1951/: Absorptionsspektralanalyse. Berlin, W. de Guyter.

[28] MacKinney,G.-Weast,C.A./1940/: Color changes in green vegetables. Frozen pach peas and string beans. Industr. Engin.Chem. 32, 392-395.

[29] Miller,E.S./1939/: Quantitative biological spectroscopy. Absorption spectra. Burgess, Mineapolis.

[30] Curl,L./1962/: The carotenoids of red bell pepper. Agricult. Food Chem. 10, 504.

[31] Palotás,I.-Konecsni,I./1959/: Paprikaőrlemény szin, piros szin, és festéktartalom-mérési kisérletek. Kisérletügyi Közl. 52/c, 53-58.

[32] Ketskeméty, I./1963/: Az oldatok fluoreszcenciájának fizikai alapjai, különös tekintettel a fluoreszcencia jellemző meghatározására és az ezek közötti kapcsolatokra. Doktori értekezés, Szeged.

E helyen is köszönöm szakvezetőm, Dr.Kozma László egyetemi docens támogatását, mely a vizsgálatok folyamatos irányitása és értékelése utján jelentett nélkülözhetetlen segitséget munkámhoz. Szintén meleg köszönettel tartozom Dr. Huszka Tibor főiskolai tanárnak és Deák Gyögyné egyetemi adjunktusnak, akik munkám egyes kérdései pontositásában és az eredmények értékelésében voltak segitségemra. Köszönöm Dr.Ketskeméty István tanszékvezető egyetemi tanárnak, a JATE Kisérleti Fizikai Tanszéke igazgatójának, hogy engedélyezte munkámhoz az Intézet müszereinek használatát. Hálás köszönetemet fejezem ki Vanyó Sándorné és Papp Gézáné főiskolai technikus szakoktatóknak, akik a dolgozat illusztrációs anyagának elkészitéséhez nyujtottak segitséget.