

Определение бромида цетилтриметиламмония фотометрическим методом за счет агрегации с карбоцианиновым красителем

**И.А. Степанова, А.В. Шик, Е.В. Скоробогатов, А.А. Бартошевич,
*М.К. Беклемишев**

*Химический факультет Московского государственного университета
им.М.В. Ломоносова, Российская Федерация, 119991, ГСП-1,
Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3*

*Адрес для переписки: Беклемишев Михаил Константинович, E-mail: beklem@inbox.ru

Поступила в редакцию 5 октября 2022 г., после доработки – 14 октября 2022 г.

Обнаружено, что коммерческий карбоцианиновый краситель IR-783, содержащий сульфогруппы, в слабощелочной среде образует агрегаты с бромидом цетилтриметиламмония (**ЦТАБ**) с появлением новой полосы поглощения, изменением цвета раствора с синего на желтый ($\Delta\lambda = 350$ нм) и изменением интенсивности флуоресценции в ближней ИК области. ЦТАБ определяли фотометрическим методом, фотографируя реакцию смесь в 96-луночном планшете камерой смартфона или в визуализаторе Camag. В качестве аналитического сигнала использовали разность интенсивностей красного и синего каналов ($R - B$), соответствующую желтому цвету. Диапазон определяемых концентраций в водном растворе составляет $(3 - 25) \cdot 10^{-6}$ М, предел обнаружения $1.6 \cdot 10^{-6}$ М, относительное стандартное отклонение 2–5 %. Определению не мешает ряд неионных ПАВ, неорганических солей и полимеров, мешают анионные ПАВ. Другие катионные ПАВ также дают сигналы, но с разной чувствительностью. Характеристики литературной методики определения ЦТАБ на основе красителя кумасси бриллиантовый синий G-250 и предлагаемой сопоставимы. Проанализирован образец лизирующего буфера, содержащего ЦТАБ.

Ключевые слова: цетилтриметиламмоний, катионные поверхностно-активные вещества, карбоцианиновый краситель, агрегация, фотометрия

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2022, vol. 26, no. 3, pp. XXX-XXX

DOI: 10.15826/analitika.2022.26.3.004

Colorimetric determination of cetyltrimethylammonium bromide by using aggregation with a carbocyanine dye

**Irina A. Stepanova, Anna V. Shik, Evgenii V. Skorobogatov,
Anatasiya A. Bartoshevich, *Mikhail K. Beklemishev**

*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,
Russian Federation, 119991, GSP-1, Moscow, Leninskie gory, 1, building 3*

*Correspondence: Mikhail K. Beklemishev, E-mail: beklem@inbox.ru

Received 5 October 2022, after revision 14 October 2022

It was found that the commercial carbocyanine dye IR-783 containing sulfo groups forms aggregates with cetyltrimethylammonium bromide (**CTAB**) in a slightly alkaline medium yielding a new absorption band, a change in the solution color from blue to yellow ($\Delta\lambda = 350$ nm), and a change in the fluorescence intensity in the near-IR region. CTAB was determined by the photometric method by photographing the reaction mixture in a 96-well plate with a smartphone camera or in a Camag visualizer. The difference between the intensities of the red and blue channels ($R - B$), corresponding to the yellow color, was used as an analytical signal. The linear range in an aqueous solution is $(3 - 25) \cdot 10^{-6}$ M, the detection limit is $1.6 \cdot 10^{-6}$ M, and the relative standard deviation is 2–5%. The determination is not affected with a number of non-ionic surfactants,

inorganic salts and polymers; the anionic surfactants interfere. Other cationic surfactants also give analytical signals, but with different sensitivities. The characteristics of the literature method for the determination of CTAB based on the Coomassie brilliant blue G-250 dye and the proposed method are comparable. A sample of CTAB-containing lysing buffer solution was analyzed.

Keywords: cetyltrimethylammonium, cationic surfactants, carbocyanine dye, aggregation, photometry.

ВВЕДЕНИЕ

Катионные поверхностно-активные вещества (кПАВ) используют в разных сферах (в частности, в составе дезинфектантов [1]), при этом они токсичны и нормируются в водах и продуктах [2], что определяет актуальность разработки методик их определения. Катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) определяют масс-спектрометрическими [3], хроматографическими [4], электрохимическими [5] и оптическими [6–13] методами. Оптические методы определения кПАВ наименее трудоемки и не требуют сложного оборудования; среди таких методов наиболее распространены две группы, связанные с концентрированием и основанные на образовании ассоциатов кПАВ с анионами кислотных красителей: после образования ассоциата используется либо жидкостная экстракция с последующим фотометрированием экстракта [6–10], либо сорбция (твердофазная экстракция) на гидрофобном сорбенте (часто это обращенно-фазовый кремнезем), с которого ионный ассоциат ПАВ десорбируют перед измерением поглощения [11–13]. Методики селективны; концентрирование, особенно сорбционное, позволяет понизить пределы обнаружения до 5 нМ [11].

Интерес вызывают также фотометрические методики определения кПАВ в водном растворе, не использующие концентрирования. Они основаны на агрегации кПАВ с анионогенным красителем, например, кумасси бриллиантовым синим G-250 [14] или цинконом [11] с пределами обнаружения 1–3 мкМ (0.4–1.0 мг/л). Катионные ПАВ ускоряют окисление 4-диметиламинофталгидразида пероксидом водорода в присутствии меди(II), сопровождающееся хемилюминесценцией, что позволяет определять на порядок меньшие концентрации кПАВ, чем фотометрическим методом [15].

Мы обнаружили, что коммерчески доступный карбоцианиновый краситель IR-783 (схема) изменяет окраску в присутствии катионных ПАВ в щелочной

среде. Неожиданно высоким (более 300 нм) оказался гипсохромный сдвиг полосы поглощения при образовании таких агрегатов. В настоящей работе мы поставили задачу исследовать взаимодействие IR-783 с кПАВ на примере ЦТАБ и оценить возможности использования этой системы в анализе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и оборудование

Краситель IR-783 предоставлен доц. Т.А. Подругиной (кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза МГУ). Использовали краситель кумасси бриллиантовый синий G-250 (Serva), бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) AppliChem и другие реактивы Sigma–Aldrich и Реахим. IR-783 растворяли в 95 %-ном этаноле (1 г/л) и хранили при 4 °С. В день опытов из него готовили раствор 0.1 г/л путем разбавления водой (9 + 1). Кумасси G-250 (1 г/л) растворяли в 2 М фосфорной кислоте. Остальные растворы готовили на деионизованной воде Millipore.

Большую часть опытов проводили в белых 96-луночных планшетах (Thermo Scientific Nunc F96 MicroWell, кат. № 136101 или Sovtech, Россия, артикул M-018). Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали на спектрофотометре СФ-102 (Интерфотофизика, Россия), а спектры флуоресценции и Рэлеевского рассеяния получали на спектрофлуориметре “Флюорат-02 Панорама” (Люмэкс, Россия) в кварцевых кюветах длиной 1 см. Для получения спектров Рэлеевского рассеяния использовали режим синхронной флуоресценции, в котором длина волны возбуждения изменяется одновременно с длиной волны регистрации. Отражение растворов в планшете в видимой области спектра фиксировали с помощью фотокамеры смартфона или визуализатора Visualizer 2 (Camag, Швейцария).

Методика эксперимента

В лунку планшета или стеклянную пробирку с помощью дозатора добавляли: 50 мкл буферного раствора (0.06 М глициновый буфер или 1М раствор диэтиламина), 30 мкл раствора красителя IR-783 (0.1 г/л в 10 %-ном этаноле) и раствор ЦТАБ или анализируемый раствор и доводили водой до общего объема 300 мкл. За светопоглощением или флуоресценцией красителя в планшете в режиме отражения следили фотографическим методом, что позволяло быстро измерять несколько образцов одновременно. Полученные изображения оцифровывали в программе ImageJ, получая интенсивности красного, зеленого и синего цветов

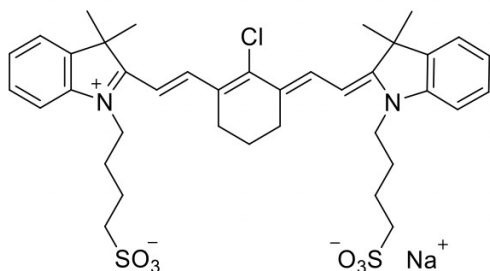


Схема. Структура красителя IR-783.

Scheme. Structure of the IR-783 dye.

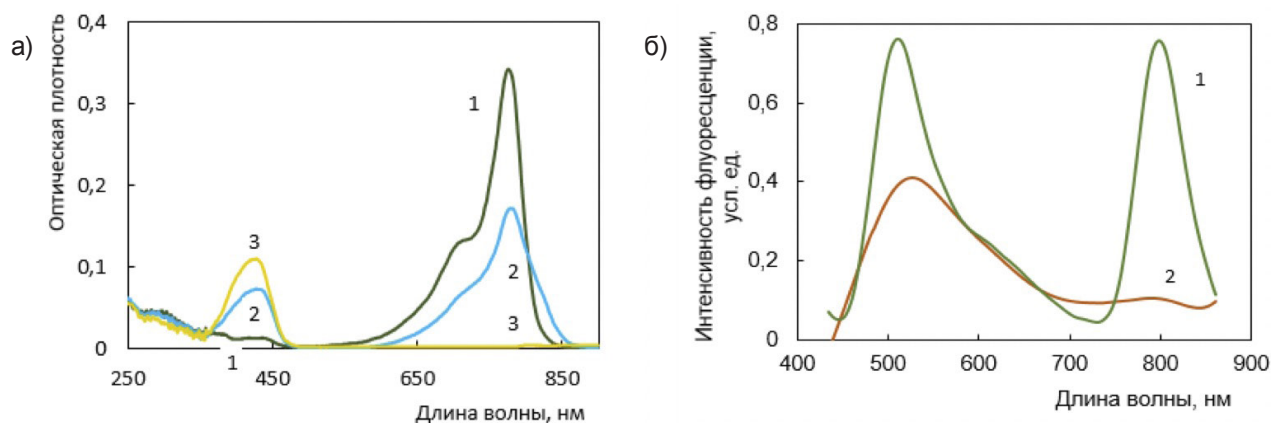


Рис. 1. (а) Спектры поглощения растворов красителя (50 мкМ) при различных концентрациях ЦТАБ: 1 – 0 мкМ; 2 – 67 мкМ; 3 – 200 мкМ; (б) спектры флуоресценции растворов красителя (50 мкМ) в отсутствие ЦТАБ (1) и в присутствии 67 мкМ ЦТАБ (2). Для поддержания pH среды вводили 0.15 М диэтиламина; указаны конечные концентрации в кювете.

Fig. 1. (a) Absorption spectra of the solutions of the dye (50 μM) at different concentrations of CTAB: 1 – 0 μM; 2 – 67 μM; 3 – 200 μM; (b) Fluorescence spectra of the dye solutions (50 μM) in the absence of CTAB (1) and in the presence of 67 μM CTAB (2). To maintain the pH of the medium, 0.15 M diethylamine was added; the concentrations shown are the final ones in the cell.

(RGB-разложение). Интенсивность изменяется в пределах от 0 (черный) до 255 (самый светлый). Пределы обнаружения оценивали по 3s-критерию как $3s_a/b$ (где a и b – коэффициенты уравнения регрессии). Приведенные в тексте концентрации ПАВ и реагентов – конечные (в лунке планшета или в кювете), если не указано иное.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Карбоцианиновый краситель IR-783 при взаимодействии с катионными ПАВ изменяет спектр поглощения, как показано на рис. 1, а: интенсивность полосы при 777 нм уменьшается и появляется новая полоса при 427 нм, при этом сине-зеленый раствор красителя приобретает желтую окраску.

Спектр флуоресценции также изменяется, причем интенсивность ближней ИК (БИК) полосы падает почти до нуля (рис. 1, б). Такое тушение в БИК-области наблюдается только в определенном диапазоне концентраций ЦТАБ, выше и ниже которого БИК-флуоресценция сохраняется (рис. 2). Подчеркнем, что описываемые спектральные эффекты имеют место в предмицеллярной области концентраций кПАВ. Начальный участок зависимости интенсивности БИК-флуоресценции от концентрации ЦТАБ (при $c < 0.05$ мМ) использовали для оценки константы связывания красителя со ЦТАБ и состава комплекса по методу Бенеси-Гильдебранда [16]. Обнаружили, что на молекулу красителя приходится два катиона ЦТАБ. По углу наклона и отсекаемому отрезку графика $1/I$ от c^2 определена константа связывания красителя с двумя частицами ЦТАБ, которая составила $1.9 \cdot 10^9 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2}$ (I – интенсивность сигнала, c – концентрация ЦТАБ).

Структура агрегата ЦТАБ с IR-783, вероятно, включает ионную пару сульфогрупп красителя с положительно заряженными головками ПАВ, при этом углеводородные цепочки обеих молекул, скорее всего, контактируют друг с другом, образуя гидрофобный домен. Гидрофобные домены разных ионных пар объединяются, что приводит к агрегации красителя, которая, в свою очередь, и обуславливает [17–19] наблюдаемые спектральные изменения.

Образование агрегатов зафиксировали также методом спектроскопии Рэлеевского рассеяния. Интенсивность Рэлеевского рассеяния резко возрастает при смешивании красителя и ЦТАБ в щелочной среде, в нейтральной среде рассеяние слабое (рис. 3). Это свидетельствует об образовании частиц в системе краситель – ЦТАБ (для определения их размеров требуется привлекать иные методы).

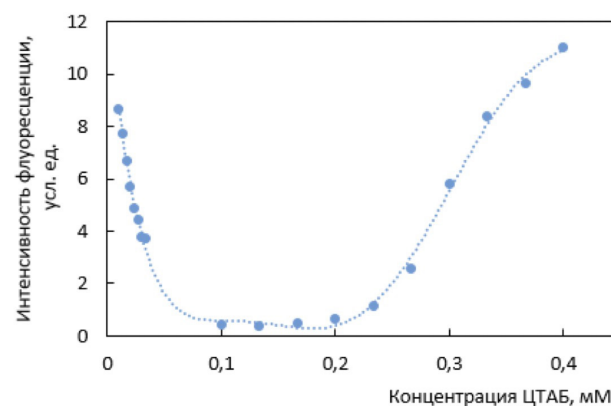


Рис. 2. Зависимость интенсивности БИК-флуоресценции красителя при 800 нм (возбуждение 635 нм) от концентрации ЦТАБ.

Fig. 2. Dependence of the intensity of NIR fluorescence of the dye at 800 nm (excitation at 635 nm) on the concentration of CTAB.

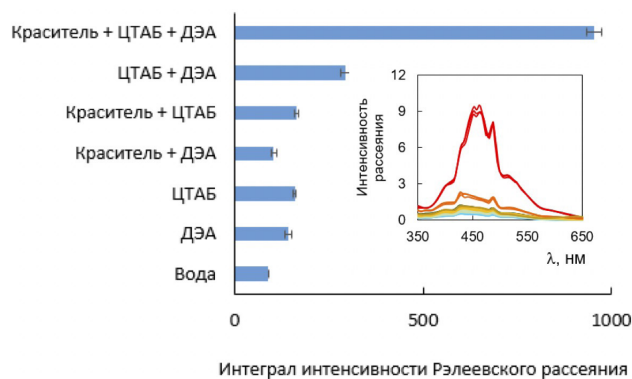


Рис. 3. Интенсивности спектров Рэлеевского рассеяния (интеграл в диапазоне 350–650 нм) для системы краситель – ЦТАБ в присутствии диэтиламина (ДЭА) для поддержания pH 11.3. Доверительные интервалы приведены для 3 параллельных спектров. На врезке приведен вид соответствующих спектров Рэлеевского рассеяния.

Fig. 3. Intensities of the Rayleigh scattering spectra (integral intensity in the range of 350–650 nm) for the dye–CTAB system in the presence of diethylamine (DEA) to maintain pH 11.3. Confidence intervals are given for 3 parallel spectra. The inset shows the corresponding Rayleigh scattering spectra.

Визуально раствор слегка опалесцирует в падающем свете, что предполагает присутствие частиц размера, сопоставимого с длиной волны видимого света (не менее 50–100 нм).

В качестве аналитического сигнала ЦТАБ можно использовать убыль интенсивности синего канала (B) или возрастание интенсивности красного канала (R) (рис. 4). Однако наилучшую корреляцию с концентрацией ЦТАБ ($R^2 > 0.99$) наблюдали для разности интенсивностей синего и красного каналов ($R - B$). Эта разность должна коррелировать с интенсивностью желтого цвета, поскольку он получается при оптическом вычитании синего и красного цветов [20]. При построении графиков концентрационных зависимостей к разности $R - B$ прибавляли константу, если хотели получить неотрицательные значения сигнала при низких концентрациях аналита и в контрольном опыте.

Описанные выше спектральные изменения и появление желтой окраски красителя без ЦТАБ происходят также при переходе от нейтральной среды к щелочной – при pH > 12, однако в присутствии ЦТАБ такие изменения происходят при более низких pH (оптимальное значение – pH 11.3, рис. 5).

Зависимость сигнала от концентрации красителя имеет максимум при концентрации 40–50 мкМ, причем это значение не зависит от количества диэтиламина, используемого для поддержания pH раствора (рис. 6). Развитие окраски происходит быстро, эволюции сигнала во времени не наблюдается. Таким образом, определение ЦТАБ целесообразно проводить при pH 11.0–11.5 (0.10–0.15 М диэтиламин или 0.01 М глицинатный буфер) и концентрации красителя 40–50 мкМ.

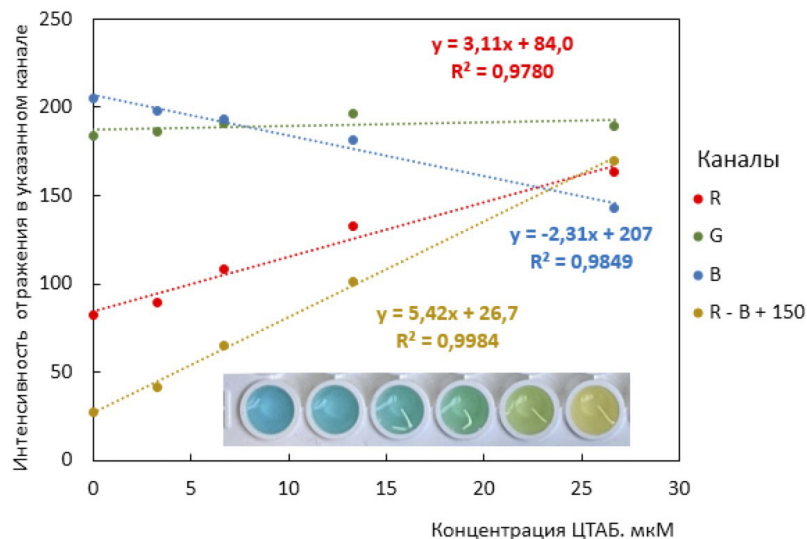


Рис. 4. Зависимости интенсивностей R, G, B каналов от концентрации ЦТАБ. Желтым цветом показана зависимость разности интенсивностей каналов R и B (+150 единиц ко всем значениям во избежание получения отрицательных значений). Соответствующими цветами показаны уравнения регрессии и коэффициенты детерминации. На врезке дана фотография части планшета с концентрациями ЦТАБ, показанными на графике (самая правая лунка не отображена на графике, поскольку лежит вне диапазона линейности).

Fig. 4. Dependences of the intensities of R, G, B channels on the concentration of CTAB. The dependence of the difference between the intensities of R and B channels (+150 units to all values to avoid negative values) is shown in yellow color. The regression equations and determination coefficients are shown in appropriate colors. The inset is a photograph of a part of the plate with CTAB concentrations shown in the graph (the rightmost well is not shown in the graph, as it lies outside the linearity range).

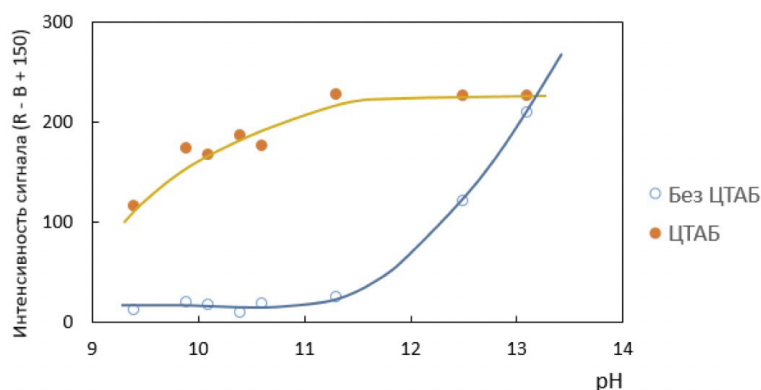


Рис. 5. Сигнал 50 мкМ ЦТАБ и контрольного опыта в зависимости от pH раствора, создаваемого глициновым буфером (0.01M).

Fig. 5. Signal of 50 μM CTAB (full circles) and a blank experiment (empty circles) as a function of the solution pH buffered with glycine–NaOH (0.01M).

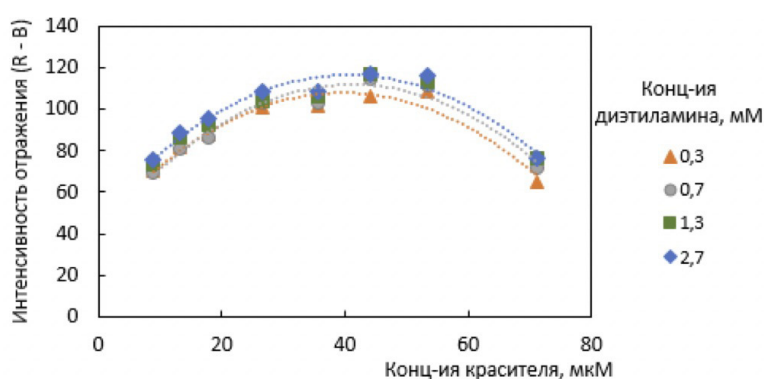


Рис. 6. Зависимость сигнала 33 мкМ ЦТАБ от концентрации красителя в лунке планшета при различных конечных концентрациях диэтиламина, указанных на рисунке.

Fig. 6. Dependence of the signal of 33 μM CTAB on the concentration of the dye in the well of the plate at various final concentrations of diethylamine indicated in the figure.

По приведенной методике возможно определение ЦТАБ в водном растворе в диапазоне 3–25 мкМ с пределом обнаружения по 3s-критерию 1.6 мкМ и относительным стандартным отклонением 0.02–0.05.

Другие катионные ПАВ также дают сигнал в условиях определения ЦТАБ (рис. 7), однако чувствительность к различным ПАВ разная: трибутилгексадецилфосфоний определяется почти при тех же концентрациях, что ЦТАБ, в то время как графики для бензилдиэтилтетрадециламмония и додецилтриметиламмония лежат в области более высоких концентраций (на 0.5–1 порядок).

Изучили влияние различных соединений на сигнал ЦТАБ (рис. 8). За критерий мешающего влияния принимали 5 %-ное отклонение результатов от сигнала чистого ЦТАБ. Определению 30 мкМ ЦТАБ не мешают равные количества неионных ПАВ: Тритона X-100 и Бриджа-58, 10 мкМ Твина-20, 1.4 мкМ Плуроника Ф-68, большие избытки катионных полимеров – полиэтиленimina и хитозана, а также неорганические соли натрия, калия и кальция. Соли аммония начинают мешать при концентрации 1 мМ,

видимо, за счет сдвига pH среды. Заметно мешают анионные ПАВ: так, *n*-додецилсульфат не мешает только в соотношении 1:10 (3 мкМ).

Предлагаемый вариант методики уступает по чувствительности методике определения кПАВ с красителем кумасси бриллиантовым синим G-250 (предел обнаружения 1.1 мкМ) [14]. Мы воспроизвели определение ЦТАБ по методике [14] в варианте фотографической регистрации сигнала в планшете с использованием в качестве сигнала интенсивности канала R. При использовании красителя кумасси для концентраций ЦТАБ 0–25 мкМ получили уравнение регрессии с коэффициентом детерминации 0.984 и пределом обнаружения 2.6 мкМ, что выше, чем при использовании красителя IR-783. Таким образом, в предлагаемом варианте определения краситель IR-783 имеет преимущество; к тому же, цветовой переход в этом случае более контрастный.

Методика может быть применена к объектам, не содержащим катионных и анионных ПАВ. В качестве такого объекта проанализировали лизирующий буфер «ДНК-сорбЦ-ОД» для выделения ДНК из биологического материала, кормов и

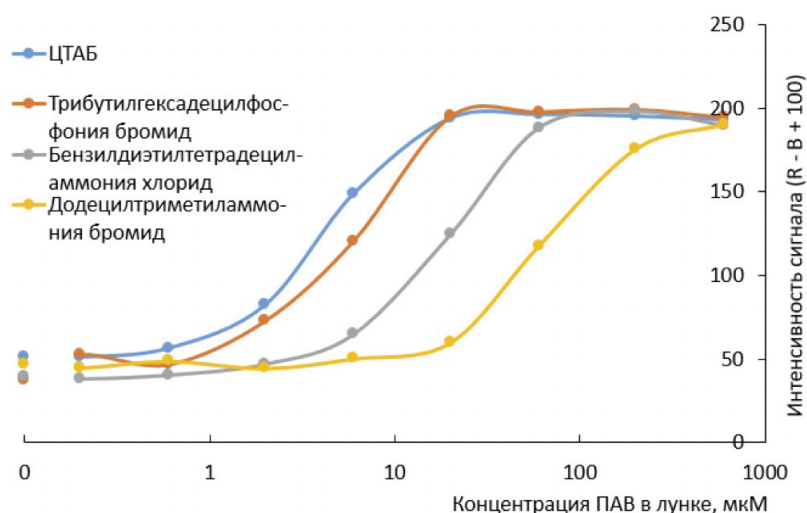


Рис. 7. Сигналы кПАВ в широком диапазоне их концентраций (кривые, слева направо: цетилтриметиламмония бромид, трибутилгексадецилфосфония бромид, бензилдиэтилтетрадециламмония хлорид, додецилтриметиламмония бромид); условия: 50 мкМ краситель, 0.15 М диэтиламин.

Fig. 7. Signals of surfactants in a wide range of their concentrations (curves, from left to right: cetyltrimethylammonium bromide, tributylhexadecylphosphonium bromide, benzyldiethyltetradecylammonium chloride, dodecyltrimethylammonium bromide); conditions: 50 µM dye, 0.15 M diethylamine.

продуктов питания, содержащий ЦТАБ (ООО «ОД-ТЕСТ», Москва, партия 09.09.2022). Буфер имеет состав: 0.055 М ЦТАБ, 1.4 М NaCl, 20 мМ ЭДТА, 0.1 М трис-буфер (pH 8.0). Предварительно выяснили, что компоненты буфера (кроме ЦТАБ) в разбавлении, использованном при анализе, не изменяют величины сигнала контрольного опыта. Определение ЦТАБ проводили методом добавок. Аликвоту буфера (100 мкл) разбавляли водой до 10 мл, из полученного раствора отбирали 500 мкл и разбавляли водой до 10 мл; 30 мкл полученного раствора вводили в лунку планшета, в которую также добавляли 50

мкл 1 М раствора диэтиламина для поддержания pH, а также 0, 50, 100 или 200 мкл $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора ЦТАБ, 30 мкл раствора красителя (0.1 г/л), воду до общего объема 300 мкл, фотографировали планшет в визуализаторе Сатаг и строили графики зависимости сигнала от концентрации добавки. В качестве сигнала использовали величину $R - B + 28$, что позволило получить сигнал опыта в отсутствие аналита равным нулю (R и B – интенсивности отражения лунки в красном и синем каналах, соответственно). Концентрацию ЦТАБ рассчитывали по уравнениям регрессии. Результаты представлены

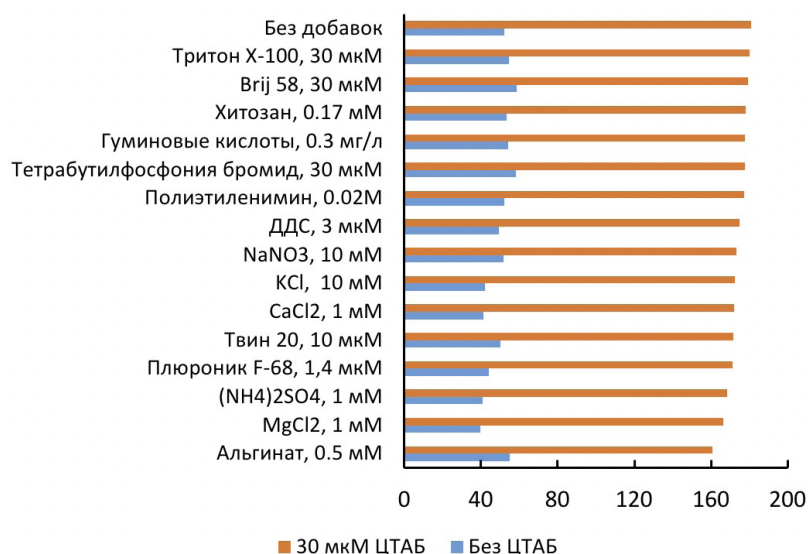


Рис. 8. Влияние различных соединений на сигнал 30 мкМ ЦТАБ и собственные сигналы этих соединений в отсутствие ЦТАБ.

Fig. 8. Effect of various compounds on the signal of 30 µM CTAB and the intrinsic signals of these compounds in the absence of CTAB.

Таблица

Результаты определения ЦТАБ в лизирующем буфере ($n = 3$)

Table

Results of the determination of CTAB in lysing buffer ($n = 3$)

Найдено, М	Среднее ($\bar{x}$), М	Стандартное отклонение (s)	Заявлено производителем, (x_0), М	$t_{\text{эксп}}$	$t_{\text{табл}} (f = 2)$
0.059 0.057 0.063	0.059	0.0030	0.055	1.3	4.3

в таблице. Экспериментальное значение критерия Стьюдента $t_{\text{эксп}} = \frac{\bar{x} - x_0}{s}$ для трех параллельных опытов не превышает табличное, что подтверждает правильность определения.

Поскольку во взаимодействии красителя с ПАВ большую роль должны играть гидрофобные взаимодействия углеводородных заместителей аналита и красителя, синтез и использование красителей с более длинными углеводородными цепочками при сульфогруппах может привести к повышению константы агрегации красителя с кПАВ и, соответственно, чувствительности определения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере ЦТАБ реализован экспрессный вариант определения катионных ПАВ, основанный на их агрегации с коммерчески доступным красителем IR-783, вызывающей появление новой полосы поглощения. Использование фотографической регистрации сигнала в 96-луночном планшете делает анализ экспрессным и минимизирует расход реагентов; определение несложно выполнить, поскольку оно проводится в водном растворе без концентрирования. Проведено определение ЦТАБ в лизирующем буфере методом добавок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00330). Авторы благодарят Т.А. Подругину и И.А. Дорошенко за предоставленный краситель IR-783 и Н.С. Мелик-Нубарова за краситель кумасси. Исследование проведено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No 20-13-00330). The authors are grateful to T.A. Podrugina and I.A. Doroshenko for

providing the IR-783 dye and N.S. Melik-Nubarov for the Coomassie dye. The study was conducted within the framework of the Development Program of the Interdisciplinary Scientific and Educational School of Moscow University "The Future of the Planet and Global Environmental Changes".

ЛИТЕРАТУРА

1. Караев А.Л., Бидёвкина М.В., Фёдорова Л.С., Исаева Е.Е., Алексеева Ж.П. Оценка токсичности и эффективности новых четвертичных аммониевых соединений // Дезинфекционное дело. 2016. Т. 98, № 4. С. 76.
2. Cationic Surfactants. Analytical and Biological Evaluation. Cross J., Singer E.J., Eds. Boca Raton: CRC Press, 1994. 392 pp.
3. Pascale R., Acquavia M.A., Onzo A., Cataldi T.R.I., Calvano C.D., Bianco G. Analysis of surfactants by mass spectrometry: Coming to grips with their diversity // Mass Spectrom. Revs. 2021. P. 1–32.
4. Nishigaki A., Miyazaki K., Suzuki N., Kojima K., Saitoh K., Shibukawa M. Simultaneous Determination of Cationic and Anionic Surfactants in Environmental Water Samples by Ion-Pair Liquid Chromatography/Mass Spectrometry // Curr. Chromatog. 2020. V. 7. P. 57–64.
5. Dubravka M.-Č., Milan S.-B., Olivera G., Nikola S., Ružica M.-P. Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor // Talanta. 2008. V. 76, № 2. P. 259–264.
6. Kawase J. Automated determination of cationic surfactants by flow injection analysis based on ion-pair extraction // Anal. Chem. 1980. V. 52, № 13. P. 2124–2127.
7. Hanif N.M., Adnan S.N.N., Latif M.T., Zakaria Z., Abdullahand M.P., Othman M.R. The Composition of Surfactants in River Water and its Influence to the Amount of Surfactants in Drinking Water // World Appl. Sci. J. 2012. V. 17, № 8. P. 970–975.
8. Iduhar, M., Tazerouti, A. Spectrophotometric Determination of Cationic Surfactants Using Patent Blue V: Application to the Wastewater Industry in Algiers // J. Surfact. Deterg. 2008. V. 11. P. 263–267.
9. Biswas S., Pal A. Spectrophotometric determination of cationic surfactants in aqueous media using chrome azurol S as colour forming agent and 1-butanol as extracting solvent // Talanta. 2020. Article № 120238.
10. Amelin V.G., Shogah Z.A., Bol'shakov D.S. Microextraction–Colorimetric (Fluorimetric) Determination of Cationic and Anionic Surfactants in Food Products // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. P. 330–338.
11. Trofimchuk A.K., Tarasova Ya. B. Sorption-Photometric Determination of Cationic Surfactants with the Use of Silica Gel and Dyes (Zincon and Thiazine Red) // J. Analyt. Chem. 2004. V. 59, № 2. P. 114–118.
12. Kamaya M., Takahashi J., Nagashima K. Rapid and Simple Determination of a Cationic Surfactant by Adsorption Induced by Vigorous Shaking. Microchim. Acta // 2004. V. 144. P. 35–39.
13. Li S., Zhao S. Spectrophotometric determination of cationic surfactants with benzothiazolyl diazoaminoazobenzene // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 50, № 1. P. 99–102.
14. Gao H.-W., Zheng L.-X., Mei H.-D. Aggregation of a Dye on a Surfactant: Interaction of Coomassie Brilliant Blue G250 with Cetyltrimethylammonium Bromide and Determination of the Cationic Surfactant in Water // Instrument. Sci. Technol. 2004. V. 32, № 3. P. 271–280.

15. Сухан В.В., Запорожец О.А., Куличенко С.А., Доленко С.А. Способ количественного определения катионных поверхностно-активных веществ. Авторское свидетельство SU 1755134 A1. 1992. Номер заявки 4879993. Дата регистрации 05.11.1990.
16. Kuntz Jr. I.D., Gasparro F.P., Johnston Jr. M.D., Taylor R.P. Molecular interactions and the Benesi-Hildebrand equation // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 4778–4781.
17. Pal M., Yadav A., Pandey S. Aggregation of Carbocyanine Dyes in Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents in the Presence of an Aqueous Base // *Langmuir*. 2017. V. 33. P. 9781–9792.
18. Zhang P., Zhu M.-S., Luo H. et al. Aggregation-Switching Strategy for Promoting Fluorescent Sensing of Biologically Relevant Species: A Simple Near-Infrared Cyanine Dye Highly Sensitive and Selective for ATP // *Anal. Chem.* 2017. V. 89. P. 6210–6215.
19. Ryu N., Okazaki Y., Pouget E., Takafuji M., Nagaoka S., Ihara H., Oda R. Fluorescence emission originated from the H-aggregated cyanine dye with chiral gemini surfactant assemblies having a narrow absorption band and a remarkably large Stokes shift // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 8870–8873.
20. Giorgianni E.J., Madden T.E. Digital Color Management: Encoding Solutions. ISBN-13: 978-0470512449. Wiley, 2008.

REFERENCES

21. Karaev A.L., Bidyovkina M.V., Fedorova L.S., Isaeva E.E., Alekseeva Zh.P. [Evaluation of toxicity and efficacy of new quaternary ammonium compounds]. *Dezinfektsionnoe Delo [Disinfection Affaire]*, 2016, vol. 98, no. 4, p. 76 (in Russian).
22. *Cationic Surfactants. Analytical and Biological Evaluation*. Cross J., Singer E.J., Eds. Boca Raton: CRC Press, 1994. 392 pp. <https://doi.org/10.1201/9780429270376>.
23. Pascale R., Acquavia M.A., Onzo A., Cataldi T.R.I., Calvano C.D., Bianco G. Analysis of surfactants by mass spectrometry: Coming to grips with their diversity. *Mass Spectrom. Revs.*, 2021, pp. 1–32. <https://doi.org/10.1002/mas.21735>.
24. Nishigaki A., Miyazaki K., Suzuki N., Kojima K., Saitoh K., Shibukawa M. Simultaneous Determination of Cationic and Anionic Surfactants in Environmental Water Samples by Ion-Pair Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Curr. Chromatog.*, 2020, vol. 7, pp. 57–64. <https://doi.org/10.2174/2213240606666190701103503>.
25. Dubravka M.-Č., Milan S.-B., Olivera G., Nikola S., Ružica M.-P. Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor. *Talanta*, 2008, vol. 76, no. 2, pp. 259–264. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.023>
26. Kawase J. Automated determination of cationic surfactants by flow injection analysis based on ion-pair extraction. *Anal. Chem.*, 1980, vol. 52, no. 13, pp. 2124–2127.
27. Hanif N.M., Adnan S.N.N., Latif M.T., Zakaria Z., Abdullah M.P., Othman M.R. The Composition of Surfactants in River Water and its Influence to the Amount of Surfactants in Drinking Water. *World Appl. Sci. J.*, 2012, vol. 17, no. 8, pp. 970–975. <https://doi.org/10.1021/ac50063a031>
28. Idouhar, M., Tazerouti, A. Spectrophotometric Determination of Cationic Surfactants Using Patent Blue V: Application to the Wastewater Industry in Algiers. *J. Surfact. Deterg.*, 2008, vol. 11, pp. 263–267. <https://doi.org/10.1007/s11743-008-1079-1>.
29. Biswas S., Pal A. Spectrophotometric determination of cationic surfactants in aqueous media using chrome azurol S as colour forming agent and 1-butanol as extracting solvent. *Talanta*, 2020, article no. 120238. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120238>.
30. Amelin V.G., Shogah Z.A., Bol'shakov D.S. Microextraction–Colorimetric (Fluorimetric) Determination of Cationic and Anionic Surfactants in Food Products. *J. Anal. Chem.*, 2021, vol. 76, pp. 330–338. <https://doi.org/10.1134/S1061934821030035>.
31. Trofimchuk A.K., Tarasova Ya. B. Sorption-Photometric Determination of Cationic Surfactants with the Use of Silica Gel and Dyes (Zincon and Thiazine Red). *J. Analyt. Chem.* 2004, vol. 59, no. 2, pp. 114–118. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000014735.43895.7f>.
32. Kamaya M., Takahashi J., Nagashima K. Rapid and Simple Determination of a Cationic Surfactant by Adsorption Induced by Vigorous Shaking. *Microchim. Acta*, 2004, vol. 144, pp. 35–39. <https://doi.org/10.1007/s00604-003-0109-y>.
33. Li S., Zhao S. Spectrophotometric determination of cationic surfactants with benzothiazolyldiazoaminobenzene. *Anal. Chim. Acta*, 2004, vol. 50, no. 1, pp. 99–102. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.09.014>.
34. Gao H.-W., Zheng L.-X., Mei H.-D. Aggregation of a Dye on a Surfactant: Interaction of Coomassie Brilliant Blue G250 with Cetyltrimethylammonium Bromide and Determination of the Cationic Surfactant in Water. *Instrument. Sci. Technol.*, 2004, vol. 32, no. 3, pp. 271–280. <https://doi.org/10.1081/CI-120030539>.
35. Sukhan V.V., Zaporozhets O.A., Kulichenko S.A., Dolenko S.A. *Sposob kolichestvennogo opredeleniya kationnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv. Avtorskoye svidetel'stvo № SU 1755134 A1 [Method for quantitative determination of cationic surfactants. Copyright certificate No. SU 1755134 A1]*, 1992. Application number 4879993. Registration date 11.05.1990]
36. Kuntz Jr. I.D., Gasparro F.P., Johnston Jr. M.D., Taylor R.P. Molecular interactions and the Benesi-Hildebrand equation. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, vol. 90, pp. 4778–4781. <https://doi.org/10.1021/ja01020a004>.
37. Pal M., Yadav A., Pandey S. Aggregation of Carbocyanine Dyes in Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents in the Presence of an Aqueous Base. *Langmuir*, 2017, vol. 33, pp. 9781–9792. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01981>.
38. Zhang P., Zhu M.-S., Luo H. et al. Aggregation-Switching Strategy for Promoting Fluorescent Sensing of Biologically Relevant Species: A Simple Near-Infrared Cyanine Dye Highly Sensitive and Selective for ATP. *Anal. Chem.*, 2017, vol. 89, pp. 6210–6215. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01175>.
39. Ryu N., Okazaki Y., Pouget E., Takafuji M., Nagaoka S., Ihara H., Oda R. Fluorescence emission originated from the H-aggregated cyanine dye with chiral gemini surfactant assemblies having a narrow absorption band and a remarkably large Stokes shift. *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, pp. 8870–8873. <https://doi.org/10.1039/c7cc04484d>.
40. Giorgianni E.J., Madden T.E. Digital Color Management: Encoding Solutions. ISBN-13: 978-0470512449. Wiley, 2008.