

Smart Colorimetric Determination of Ionic Surfactants with Bromothymol Blue at the Presence of Nonionic Surfactant Triton X-100

L. Korzhan*, S. Kulichenko, S. Lelyushok

Department of Analytical Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60, Volodymyrska str., Kyiv, Ukraine, 01601; *e-mail: ludakorzhan99@gmail.com

Received: June 22, 2023; Accepted: September 29, 2023

DOI: 10.17721/moca.2023.136-142

The application of digital colorimetry for the determination of ionic surfactants, moderately hydrophobic medicinal substances of ionic nature in the system with bromothymol blue (BTB) in aqueous solutions using a smartphone has been shown. The influence of the solution nonionic surfactant Triton X-100 (TX-100) on the parameters of the colorimetric determination of bromothymol blue has been studied. It was established that the addition of TX-100 improves the linearity of the graduation dependence of the colorimetric signal of bromothymol blue ($r > 0.99$) and reduces the detection limit of the dye by 15%. The optimal conditions for the colorimetric determination of the cationic surface-active substance cetylpyridinium chloride (CPC), reagent concentration, and pH were established ($LOD = 2.5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹, $Sr < 2\%$). The spike recovery method checked the trueness of the results obtained in the model solutions analysis. The procedure for determining CPC in the drug "Septotele Total" was verified by the addition technique. The ability of a nonionic surface-active substance to stabilize the colloidal chemical state of solutions of hydrophobic counterions associates was used for the colorimetric determination of the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate ($r = 0.99$; $LOD = 7.5 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹) and the less hydrophobic indomethacin ($LOD = 6.6 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹) with the BTB-TX-100-CPC reagent system.

Keywords: colorimetric, smartphone, surfactants, bromothymol blue, cetylpyridinium chloride, Triton X-100, medicine

Смарт-кольорометричне визначення іонних ПАР з бромтимоловим синім у присутності неіонної ПАР Triton X-100

Л. Коржан*, С. Куліченко, С. Лелюшок

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра аналітичної хімії, вул. Володимирська, 60, м. Київ, Україна, 01601; *e-mail: ludakorzhan99@gmail.com

Надійшла: 22 червня 2023 р.; Прийнята: 29 вересня 2023 р

DOI: 10.17721/moca.2023.136-142

У роботі показано застосування цифрової кольорометрії для визначення іонних поверхнево-активних речовин, помірногідрофобних лікарських речовин іонної природи з бромтимоловим синім (БТС) у водних розчинах з використанням смартфона. Досліджено вплив неіонної поверхнево-активної речовини (НПАР) Triton X-100 на параметри кольорометричного визначення бромтимолового синього у розчині. Показано, що введення Triton X-100 покращує лінійність градувальної залежності кольорометричного сигналу бромтимолового синього ($r > 0.99$) та знижує межу виявлення барвника на 15 %. Встановлено оптимальні умови визначення катіонної поверхнево-активної речовини цетилпіридиній хлориду (ЦПХ), концентрації реагенту та pH ($LOD = 2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $Sr < 2\%$). Правильність отриманих результатів перевірено методом «введено-знайдено» при аналізі модельних розчинів. Проведено апробацію методики при визначенні цетилпіридиній хлориду у складі лікарського препарату «Септолете Тотал» методом добавок. Здатність НПАР до стабілізації колоїдно-хімічного стану розчинів асоціатів гідрофобних протиіонів використано для кольорометричного визначення аніонної поверхнево-активної речовини додецилсульфату натрію ($r = 0.99$; $LOD = 7.5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) та менш гідрофобного індометацину ($LOD = 6.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) з реагентною системою БТС-НПАР-ЦПХ.

Ключові слова: кольорометрія, смартфон, поверхнево-активні речовини, бромтимоловий синій, цетилпіридиній хлорид, Triton X-100, лікарські речовини

Метод кольорометрії у хімічному аналізі дозволяє вирішувати ряд актуальних завдань за рахунок експресності, низької собівартості, достатньої точності та надійності визначення [1-3]. Кольорометрія набула широкого використання завдяки розвитку сучасних цифрових інструментів фіксації зображення: сканеру, веб-камери, камери смартфона та інших. Цифрова кольорометрія з використанням смартфона є конкурентоспроможною за чутливістю порівняно з традиційними фізико-хімічними методами і методами молекулярної спектроскопії [4,5]. Традиційно кольорометрію застосовують для оцінки кольору твердих поверхонь, наприклад сорбентів або реагентного паперу у методиках тест-визначення [6-9]. Нові можливості кольорометрії проявляються при її застосуванні до розчинів, які є найкращим середовищем для проведення аналітичних реакцій.

Гідрофобні сполуки іонної природи та іонні поверхнево-активні речовини (ПАР) – розповсюджені і актуальні об'єкти аналізу [10, 11]. Для визначення вмісту іонних ПАР в різноманітних об'єктах використовують спектрофотометричні та потенціометричні методи [12-14]. Високоєфективну рідиннухроматографію у поєднанні з різними типами детекції використовують для розділення складних сумішей ПАР чи в аналізі багатокомпонентних об'єктів [15]. Для визначення мікрокількостей поверхнево-активних речовин в практиці аналізу використовують рідина-рідинну або твердофазну екстракцію для попереднього концентрування [16]. Ряд спектрофотометричних методик визначення іонних ПАР у водних розчинах базуються на утворенні забарвлених асоціатів з протиіонами реагентів та у вигляді металокомплексів типу іонних асоціатів. Сульфоталеїнові барвники використовують як аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення низки сполук катіонної природи і катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР) [17-18].

Основні переваги цифрової кольорометрії полягають у прийнятній точності, швидкості вимірювань, простоті та доступності, порівняно низькій вартості обладнання. Метод є зручним, оскільки дозволяє легко автоматизувати реєстрацію проведення вимірювання та обробку аналітичного сигналу. Метод також портативний і дає можливість швидко виконувати аналіз на місці відбору проб. Кольорометричне визначення за допомогою смартфона та фотобоксу може замінити дороговартісне аналітичне обладнання та пришвидшити аналіз іонних ПАР.

Проведення аналітичних реакцій спектрофотометричних та кольорометричних визначень у середовищах супрамолекулярних організованих систем на основі поверхнево-активних речовин характеризується низкою переваг [19-21]. Неіонні поверхнево-активні речовини (НПАР)

використовують для модифікування органічних реагентів, стабілізації колоїдно-хімічного стану розчинів, та як середовище проведення аналітичних реакцій за рахунок процесів солюбілізації. При проведенні аналітичних реакцій у розчинах НПАР зазвичай очікується підвищення аналітичного сигналу, розширення лінійності градуовальної залежності та зниження межі виявлення аналіту.

Метою роботи було розробити смарт-кольорометричну методику визначення іонних поверхнево-активних речовин з сульфоталеїновим барвником – бромтимоловим синім у присутності неіонної ПАР Triton X-100 (TX-100).

Експериментальна частина

Об'єкти та методи дослідження. Водні розчини бромтимолового синього (БТС, "Merck") готували розчиненням точної наважки препарату в дистильованій воді. У роботі використали неіонну ПАР Triton X-100 ("Merck") з вмістом основної речовини >98.5%. Як модельні іонні ПАР використовували катіонну ПАР цетилпіридиній хлорид (ЦПХ, "Sigma-Aldrich") та аніонну ПАР додецилсульфат натрію (ДДСН, "Merck") з вмістом основної речовини >98.5%. Робочі розчини ПАР готували розчиненням точних наважок у дистильованій воді.

Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "pH-340" зі скляним електродом ЕСЛ 43-07. Для встановлення рН використовували фосфатні буферні розчини [22]. Спектри поглинання розчинів реєстрували за допомогою спектрофотометра UV2401 PC Shimadzu.

Реєстрація кольорометричного сигналу забарвлених розчинів. Для оцінки інтенсивності кольору досліджуваних розчинів використовували RGB-характеристику. Як кольорометричний сигнал аналіту використовували суму змін координат кольору:

$$\Sigma|\Delta|RGB = \Sigma(|\Delta|R + |\Delta|G + |\Delta|B) = \Sigma((|R - R_{хол.}|) + (|G - G_{хол.}|) + (|B - B_{хол.}|)).$$

Детектування кольорометричного сигналу здійснювали за допомогою камери смартфона (Samsung Galaxy A30s) з використанням програми "Color Picker", версія 7.4.2. Для отримання стабільного та відтворюваного сигналу смарт-кольорометричні вимірювання проводили у білому фотобоксі. Зйомку аналітичного сигналу проводили фотографуванням розчинів у чашці Петрі (d=3 см) камерою смартфона зверху. Фотобокс був оснащений круговим діодним освітленням (світлодіоди SMD 2835, 3000 K). У фотобоксі досліджувані розчини розміщували на центральній геометричній вісі в системі «фотобокс-освітлення-камера смартфона». За допомогою поворотного столу у фотобоксі розчини розміщували у заданій фіксованій точці.

Результати та їх обговорення

Розчини БТС. Бромтимоловий синій – гідрофобний сульфоталеїновий барвник аніонної природи, використовують як реагент для визначення речовин катіонної природи [23]. БТС є зручним для використання у кольориметрії внаслідок суттєвої різниці забарвлення його іонних форм (рис. 1). Максимум поглинання «жовтої» та «синьої» форм реагенту при $\text{pH} = 2.0$ спостерігається за довжини хвилі 433 та 616 нм, відповідно, що узгоджується з даним літератури [24-25].

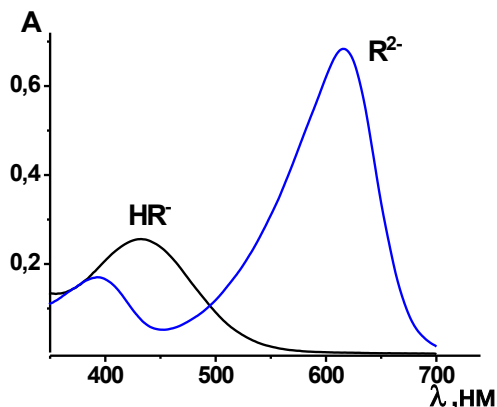
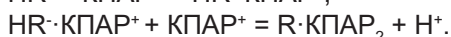
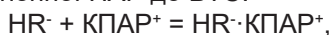


Рис. 1. Спектри світлопоглинання розчину бромтимолового синього. $C_{\text{БТС}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\ell = 1.0$ см, $\text{pH} = 2.0$ (HR^-), $\text{pH} = 10.0$ (R^{2-}).

Дослідження кольориметричних характеристик розчинів БТС від pH дозволяє оцінити константу дисоціації реагенту. Знайдене на основі аналізу диференційної залежності R-сигналу розчину БТС від кислотності (рис. 2) значення $\text{pK} = 7.03 \pm 0.02$, співпадає з даними літератури [24].

Розчини БТС-ЦПХ. З метою оцінки оптимального pH визначення катіонних ПАР з БТС, провели вимірювання RGB-сигналу розчинів в системі БТС-ЦПХ за різної кислотності. Введення катіонної ПАР у розчин барвника приводить до зростання RGB-сигналу. При цьому визначення КПАР можна проводити за $\text{pH} 7.0$ та 8.1 . Наявність двох оптимальних значень pH для визначення ЦПХ пояснюється ступінчастим характером приєднання катіонної ПАР до БТС:



Примітно, що знайдені значення pH потрапляють у межі діапазону $\text{pK}_a \pm 1$, що забезпечує найбільш різку зміну кольору розчинів БТС.

Максимум поглинання «жовтої» та «синьої» форм реагенту при $\text{pH} = 7.0$ спостерігається за довжини хвилі 407 та 616 нм, відповідно. При введенні катіонної ПАР внаслідок утворення асоціатів у системі БТС-ЦПХ спостерігається батохромний зсув ($\Delta\lambda = 20$ нм) довгохвильового максимуму поглинання барвника, що дає можливість проводити визначення цетилпіридиній

хлориду кольориметрично. Такий вплив катіонної ПАР на спектри поглинання барвника зберігається і при введенні у систему неіонної ПАР ТХ-100 (крива 4, рис. 3). Примітно, що введення НПАР у розчин БТС-ЦПХ призводить до невеликого гіпсохромного зсуву максимуму поглинання, що створює передумови для визначення вмісту НПАР з реагентною системою БТС-ЦПХ.

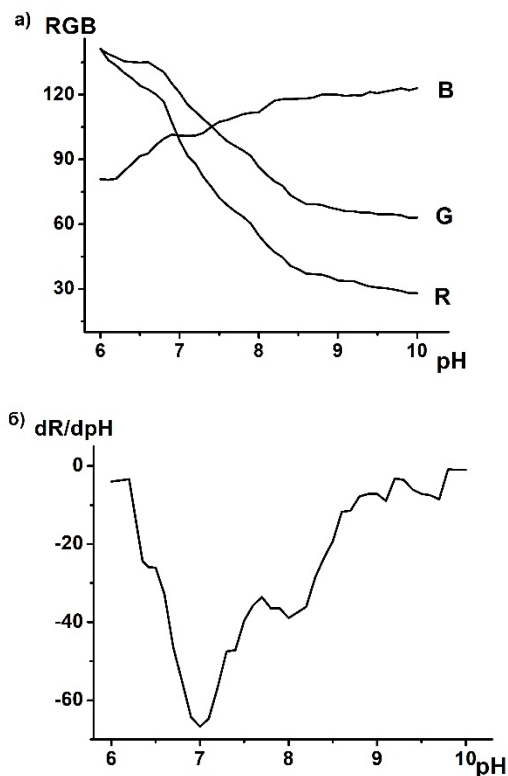


Рис. 2. Залежність RGB-сигналу розчину БТС (а) та диференційна залежність R-компоненти кольориметричного сигналу БТС (б) від pH . $C_{\text{БТС}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

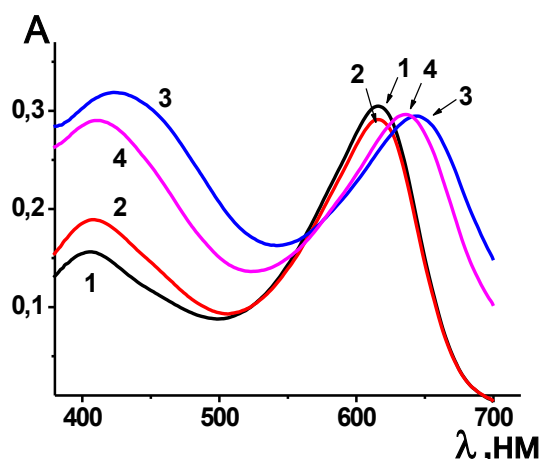


Рис. 3. Спектри поглинання розчинів БТС (1), БТС-ТХ-100 (2), БТС-ЦПХ (3), БТС-ТХ-100-ЦПХ (4). $C_{\text{БТС}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ЦПХ}} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ТХ-100}} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2), $C_{\text{ТХ-100}} = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (4); $\ell = 1.0$ см, $\text{pH} = 7.0$.

У роботі встановили оптимальну концентрацію БТС для визначення ЦПХ в умовах проведення експерименту. Залежність кольориметричного сигналу ЦПХ від концентрації БТС характеризується наявністю максимуму в інтервалі концентрацій барвника $(2-6) \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис.4). Екстремальний характер концентраційної залежності є очевидним: із збільшенням концентрації барвника реєструється збільшення сигналу аналіту разом із збільшенням сигналу фону.

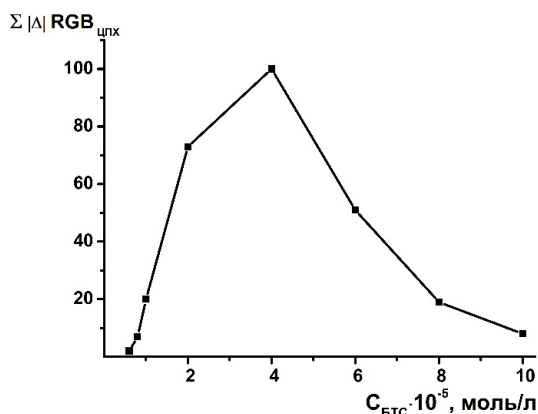


Рис. 4. Залежність кольориметричного сигналу ЦПХ від концентрації БТС у розчині. $C_{\text{ЦПХ}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH}=7.0$.

Розчини БТС-ТХ-100. У роботі дослідили вплив неіонної ПАР ТХ-100 на параметри точності та відтворюваності кольориметричного сигналу БТС. Вимірювали залежності RGB-сигналу розчинів від концентрації барвника. Вплив ТХ-100 простежували при концентрації НПАР $4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, що відповідає доміцелярним значенням [26]. Встановлено, що введення Triton X-100 покращує лінійність градуальної залежності визначення БТС ($r > 0.99$), знижує межу виявлення барвника на 15 %, чутливість визначення також покращується.

Розчини БТС-ТХ-100-ЦПХ. Оптимальну концентрацію ТХ-100 для визначення ЦПХ в умовах проведення експерименту визначали, простежуючи залежність кольориметричного сигналу ЦПХ від концентрації НПАР (рис.5). Показано, що максимальні значення сигналу ЦПХ реєструються в інтервалі концентрацій ТХ-100 $(2-5) \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Крім солюбілізації у мицелярних розчинах, неіонні ПАР здатні до утворення асоціатів з органічними реагентами у доміцелярних системах. Методами молярних співвідношень та Бенета-Френча встановили стехіометрію утворення доміцелярних асоціатів із співвідношенням БТС:ТХ-100=1:2. У подальшій роботі визначення аналітів в системі БТС-ТХ-100 проводили за концентрації НПАР $4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Перегин кривої залежності кольориметричного сигналу

ТХ-100 за концентрації НПАР $4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л підтверджує співвідношення БТС:ТХ100=1:2 у трикомпонентному асоціаті БТС-ТХ100-ЦПХ (рис.6).

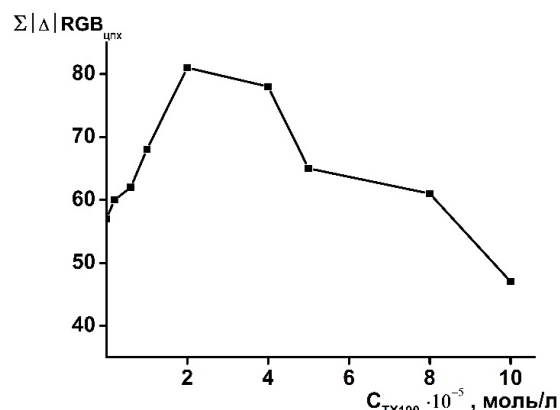


Рис. 5. Залежність аналітичного сигналу ЦПХ в розчині БТС-ТХ-100-ЦПХ від концентрації неіонної ПАР. $C_{\text{БТС}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ЦПХ}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH}=8.1$.

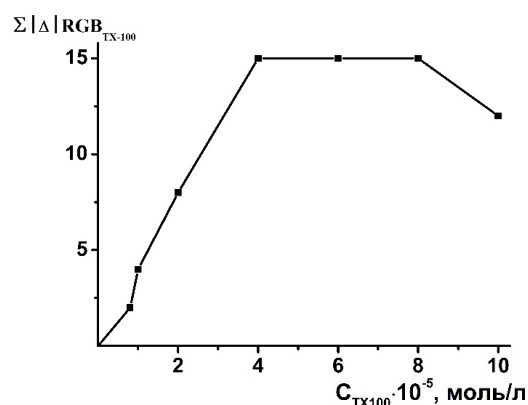


Рис. 6. Залежність аналітичного сигналу ТХ-100 в розчині БТС-ТХ-100-ЦПХ від концентрації неіонної ПАР. $C_{\text{БТС}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ЦПХ}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH}=7.0$.

Система БТС-НПАР використали для визначення гідрофобних сполук іонної природи і іонних поверхнево-активних речовин. Як модельну катіонну ПАР використовували цетилпіридиній хлорид.

Методика визначення ЦПХ. В калібровані пробірки об'ємом 10 мл вносили 5.0 мл фосфатного буферного розчину з $\text{pH}=7.0$, розчин БТС об'ємом 0.2 мл з концентрацією $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 0.4 мл розчину ТХ-100 з концентрацією $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л та різний об'єм $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину ЦПХ. Доводили об'єм до 10.0 мл фосфатним буферним розчином та перемішували. Для проведення кольориметричного визначення ЦПХ 5.0 мл аналізованого розчину переносили в чашку Петрі. Розчин порівняння містив всі компоненти, окрім визначуваного.

Інтервал лінійності градувальної залежності визначення ЦПХ становив $(0.1-1) \cdot (10^{-5})$ моль/л; $\Sigma|\Delta|_{\text{RGB}}_{\text{ЦПХ}} = (3.1 \pm 3.8) + (4.5 \cdot 10^6 \pm 0.4 \cdot 10^6) \cdot C_{\text{ЦПХ}}$, моль/л; $r=0.99$. Методика показала прийнятно високу чутливість визначення ЦПХ, $\text{LOD}=2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Розрахунок LOD проводили за 3σ -критерієм (згідно рекомендацій ДФУ 2.0, том 4, розділ 5.3.N.2. «Валідація аналітичних методик і випробувань»). Параметри LOD розраховували зі стандартного відхилення вільного члена лінійної залежності та її кута нахилу. Правильність отриманих результатів перевіряли методом «введено-знайдено» при кольориметричному аналізі модельних розчинів з відомим вмістом ЦПХ (табл. 1). Отримані дані підтверджують правильність розробленої методики кольориметричного визначення ЦПХ у системі БТС-НПАР.

Таблиця 1. Результати кольориметричного визначення ЦПХ у системі БТС-ТХ-100-ЦПХ. $C_{\text{БТС}}=2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ТХ100}}=4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH}=7.0$; $n=5$, $p=0.95$.

Введено ЦПХ, $\cdot 10^{-6}$ моль/л	Знайдено ЦПХ, $\cdot 10^{-6}$ моль/л	S_r
3.0	2.98 ± 0.05	0.014
5.0	5.01 ± 0.06	0.010
7.0	7.03 ± 0.04	0.013

Методика була випробувана при визначенні вмісту ЦПХ в складі льодяників «Септолете Тотал» виробництва «Krka, d.d.», Словенія, за методом добавок. Власне забарвлення аналізованої лікарської форми не заважає визначення вмісту діючої речовини з кольоровим реагентом (за рахунок адитивності кольору сумішей).

Вміст ЦПХ в льодянику, знайдений за розробленою методикою, становив 1.01 ± 0.03 мг ($n=5$, $p=0.95$, $S_r=0.021$) і збігався з вмістом, задекларованим виробником.

У водних розчинах невеликі органічні катіони здатні до утворення асоціатів з молекулами НПАР, які проявляють властивості катіонних ПАР («комплексні» катіонні ПАР). Аналітичні системи такого типу використовують для спектрофотометричного визначення лікарських речовин катіонної природи [20]. Таку модифікуючу здатність НПАР використали для оцінки можливості кольориметричного визначення помірногідрофобних органічних катіонів за розробленою методикою. Показана можливість використання оптимізованих умов для визначення лідокаїну. З врахуванням pK , в запропонованих умовах кольориметричного визначення ($\text{pH}=7.0$) лідокаїн знаходиться у формі монокатіону. Лінійність градувальної залежності визначення лідокаїну реєстрували для інтервалу концентрацій $(0.5-6.0) \cdot 10^{-6}$ моль/л, з $r=0.98$. Методика була

випробувана для визначення вмісту лідокаїну у розчині для ін'єкцій ($\text{LOD}=8.3 \cdot 10^{-7}$ моль/л).

Неіонні ПАР ефективно запобігають процесам колоїдної агрегації асоціатів гідрофобних органічних протиіонів або уповільнюють їх [21]. Цю здатність НПАР використали для перевірки можливості визначення аніонних ПАР в запропонованих у роботі умовах визначення катіонної ЦПХ. Трикомпонентна система БТС-ЦПХ-ТХ-100 слугувала реагентом для виявлення аніонної ПАР додецилсульфату натрію. Можливість детектування ДДСН зумовлена утворенням стійких асоціатів КПАР і АПАР, стабілізованих присутньою у розчині неіонною ПАР, що супроводжується вивільненням аніонів БТС. Методика характеризується високою чутливістю: $\Sigma|\Delta|_{\text{RGB}}_{\text{ДДСН}} = (-1.4 \pm 1.4) + (5.6 \cdot 10^6 \pm 0.2 \cdot 10^6) \cdot C_{\text{ДДСН}}$, моль/л, $r=0.99$; $\text{LOD}=7.5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

У роботі дослідили можливість визначення помірногідрофобних органічних сполук аніонної природи в системі БТС-НПАР-ЦПХ, аналогічно до визначення лідокаїну в системі БТС-НПАР. Спроможність такого підходу показана на прикладі визначення індометацину, який в умовах визначення ($\text{pH}=8.1$) знаходиться в розчині у формі моноаніону ($\text{LOD}=6.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Таким чином, система БТС-НПАР показала можливість кольориметричного визначення іонних ПАР та помірногідрофобних органічних сполук іонної природи, що є актуальним у фармацевтичному аналізі та моніторингу вмісту ПАР у водах різних категорій.

Висновки

В роботі показана можливість застосування методу кольориметрії з реєстрацією аналітичного сигналу за допомогою камери смартфона для аналізу водних розчинів. Продемонстровано використання смарт-кольориметрії для визначення констант дисоціації органічних реагентів у розчинах. Показано модифікуючий вплив неіонної ПАР на кольориметричний сигнал бромтимолового синього. Розроблено умови кольориметричного визначення ЦПХ у водних розчинах ($\text{LOD}=2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Правильність отриманих результатів перевірена за допомогою аналізу модельних розчинів та випробувана при визначенні вмісту ЦПХ в лікарському засобі. Модифікуючий вплив НПАР дає можливість визначати помірногідрофобний лідокаїн в умовах визначення катіонної поверхнево-активної речовини. Здатність НПАР до стабілізації колоїдно-хімічного стану розчинів асоціатів гідрофобних протиіонів використана для кольориметричного визначення аніонної ПАР додецилсульфату натрію та менш гідрофобного індометацину. До переваг розроблених методик слід віднести їх високу чутливість (порівняно з відповідними аналогами в методах молекулярної спектроскопії),

і придатність до мініатюризації та автоматизації. При цьому модифікуюча і стабілізуюча дія НПАР у таких системах виступає «зеленою» екобезпечною альтернативою використанню органічних розчинників для стабілізації розчинів асоціатів або їх екстракційного концентрування.

Література

1. Fernandes, G. M.; Silva, W. R.; Barreto, D. N.; Lamarca, R. S.; Lima Gomes, P. C. F.; Flávio da S. Petrucí, J.; Batista, A. D. Novel approaches to colorimetric measurements in analytical chemistry – A review. *Anal. Chim. Acta*. 2020, 1135, 187–203.
2. Fan, Y.; Li, J.; Guo, Y.; Xie, L.; Zhang, G. Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review. *Meas. Sci. Technol.* 2021, 171, 108829.
3. Zhang, D.; Liu, Q. Biosensors and bioelectronics on smartphone for portable biochemical detection. *Biosens. Bioelectron.* 2016, 75, 273–284.
4. Hou, P.; Deng, R.; Guo, J.; Chen, W.; Li, X.; Yu, H.-Z. A WiFi scanner in conjunction with disposable multiplex paper assay for the quantitation of disease markers in blood plasma. *Anal. Bioanal. Chem.* 2021, 413(18), 4625–4634.
5. Su, K.; Xiang, G.; Cui, C.; Jiang, X.; Sun, Y.; Zhao, W.; He, L. Smartphone-based colorimetric determination of glucose in food samples based on the intrinsic peroxidase-like activity of nitrogen-doped carbon dots obtained from locusts. *Arab J Chem.* 2023, 16(3), 104538.
6. Deilamy-Rad, G.; Asghari, K.; Tavallali, H. Development of a Reversible Indicator Displacement Assay Based on the 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol for Colorimetric Determination of Cysteine in Biological Samples and Its Application to Constructing the Paper Test Strips and a Molecular-Scale Set/Reset Memorized Device. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2020, 192, 85–102.
7. Wang, Y.; Yang, L.; Liu, B.; Yu, S.; Jiang, C. Colorimetric Paper Sensor for Visual Detection of Mercury Ions Constructed with Dual-Emission Carbon Dots. *New J. Chem.* 2018, 42(19).
8. Song, X.; Wang, Y.; Liu, S.; Zhang, X.; Wang, H.; Wang, J.; Huang, J. Colorimetric and visual mercury(II) assay based on target-induced cyclic enzymatic amplification, thymine-Hg(II)-thymine interaction, and aggregation of gold nanoparticles. *Microchim. Acta*. 2019, 186(2).
9. Bai, Z.; Wei, H.; Yang, X.; Zhu, Y.; Peng, Y.; Yang, J.; Wang, C.; Rong, Z.; Wang, S. Rapid Enrichment and Ultrasensitive Detection of Influenza A Virus in Human Specimen using Magnetic Quantum Dot Nanobeads Based Test Strips. *Sens. Actuators, B*. 2020, 325, 128780.
10. Aveyard, B. (Ed.) Surfactants: in solution, at interfaces and in colloidal dispersions; Oxford University Press: Oxford, 2019; p. 576.
11. Olkowska, E.; Polkowska, Ž.; & Namieśnik, J. Analytical procedures for the determination of surfactants in environmental samples. *Talanta*. 2012, 88, 1–13.
12. Madunić-Čačić, D.; Sak-Bosnar, M.; Galović, O.; Sakač, N.; Matešić-Puač, R. Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor. *Talanta*. 2008, 76 (2), 259–264.
13. Sakac, N.; Madunic-Cacic, D.; Marković, D.; Hok, L.; Vianello, R.; Sarkanj, B.; Đurin, B.; Hajdek, K.; Smoljan, B.; Milardović, S.; Matasović, B.; Jozanović Horvat, M. Potentiometric Surfactant Sensor Based on 1,3-Dihexadecyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium for Anionic Surfactants in Detergents and Household Care Products. *Molecules*. 2021, 26, 3627.
14. 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, 206, 120238.
15. Nakov, N.; Acevska, J.; Brezovska, K.; Petkovska, R.; Dimitrovska, A. Optimization of hydrophilic interaction liquid chromatographic method for simultaneous determination of cetylpyridinium chloride and benzocaine in lozenges. *Maced. J. Chem. Chem. En.* 2012, 31 (1), 47–54.
16. Caleb, J.; Alshana, U. Supramolecular solvent-liquid-liquid microextraction followed by smartphone digital image colorimetry for the determination of curcumin in food samples. *Sust. Chem. Pharm.* 2021, 21, 100424.
17. Rahman, N.; Manirul Haque, S.; Azmi, S. N. H.; Rahman, H. Optimized and validated spectrophotometric methods for the determination of amiodarone hydrochloride in commercial dosage forms using N-bromosuccinimide and bromothymol blue. *J. Saudi Chem. Soc.* 2017, 21(1), 25–34.
18. Omara, H. A.; Amin, A. S. Extractive-spectrophotometric methods for determination of anti-Parkinsonian drug in pharmaceutical formulations and in biological samples using sulphonphthalein acid dyes. *J. Saudi Chem. Soc.* 2012, 16(1), 75–81.
19. Klovak, V.; Kulichenko, S.; Lelyushok, S. Charge, hydrophobic and spatial matching in the association of fluorescent reagents with ionic surfactants in aqueous solutions. *Chem. Pap.*, 2021, 75 (6), pp 2477–2484.
20. Klovak, V.; Kulichenko, S.; Lelyushok, S. Influence of colloid-chemical state of solutions on fluorescence and spectrophotometry analytical signals of surfactants in reaction with eosin Y. *Chem. Pap.* 2020, 74, 4337–4344.
21. Klovak, V.; Kulichenko, S. Matching Effects in the Interaction of Ionic Surfactants with Fluorescent Reagents in Micellar Solutions of Triton X-100. *Methods Objects Chem. Anal.* 2021, 16, 3, 117–126.
22. Küster, F. W.; Thiel, A. Analytik – Daten, Formeln, Übungsaufgaben. 108. Auflage. Berlin, De Gruyter, 2016. ISBN 978-3-11-041495-0.

23. Najib, F.M.; Hama Aziz, K. H. Spectrophotometric determination of lamotrigine in pharmaceutical preparations and urine samples using bromothymol blue and bromophenol blue. *Malaysian J. Anal. Sci.* 2013, 17, 310-325.
24. Shimada, T.; Hasegawa, T. Determination of equilibrium structures of bromothymol blue revealed by using quantum chemistry with an aid of multivariate analysis of electronic absorption spectra. *Spectrochim. Acta, Part A*. 2017, 185, 104–110.
25. Klotz, E.; Doyle, R.; Gross, E.; Mattson, B. The Equilibrium Constant for Bromothymol Blue: A General Chemistry Laboratory Experiment Using Spectroscopy. *J. Chem. Educ.* 2011, 88(5), 637–639.
26. Zhang L.; Chai X.; Sun P.; Yuan B.; Jiang B.; Zhang X.; Liu M. The Study of the Aggregated Pattern of TX100 Micelle by Using Solvent Paramagnetic Relaxation Enhancements. *Molecules*. 2019, 24(9), 1649.