
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.10.074>

УДК 543.426

**В.О. Кловак, Л.О. Нечпай, С.О. Лелюшок,
С.А. Куліченко, О.А. Запорожець**

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: vikaklovak@ukr.net

Флюоресцентні характеристики асоціатів еозину Н з катіонними поверхнево-активними речовинами у водно-міцелярних системах Triton X-100

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Досліджено вплив катіонних, неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) та їх сумішей на флюоресцентні характеристики розчинів еозину Н. Залежності інтенсивності флюоресценції розчинів еозину Н від концентрації катіонних ПАР (КПАР) ($n = 14 \div 16$) характеризуються наявністю мінімумів на ділянці утворення стехіометричних асоціатів еозин : КПАР = 1 : 2 з подальшим виходом на “плато” зі збільшенням концентрації КПАР. Введення до розчинів еозину Н коротколанцюгових КПАР зумовлює появу максимумів молекулярної емісії на ділянці утворення стехіометричних асоціатів. Характер впливу довжини вуглеводневого радикала на інтенсивність флюоресценції барвника вказує на утворення та агрегацію стехіометричних асоціатів еозину Н з КПАР, їх диспергування через стадію утворення субстехіометричних КПАР-надлишкових асоціатів та сольобілізацію в міцелах при надлишку КПАР. Різниця характеру асоціатів еозину Н з гідрофобними та помірно гідрофобними КПАР нівелюється в присутності неіонної ПАР Triton X-100, що забезпечує можливість визначення органічних катіонів різної гідрофобності.

Ключові слова: флюоресценція, еозин Н, поверхнево-активні речовини, цетилпіридиній хлориду, Triton X-100.

Люмінесцентні методи знаходять широке застосування у вирішенні різних наукових і прикладних задач у галузі хімії, фізики та біології, екологічного моніторингу та медичної діагностики [1]. Методи дають можливість проводити дослідження та аналітичне визначення різноманітних об'єктів, у тому числі біологічно активних речовин. Переваги люмінесцентного аналізу полягають у поєднанні високої чутливості та експресності визначень з можливістю неруйнівного контролю біологічних середовищ та об'єктів [2]. Одним із трендів хімічного аналізу останніх років є використання поверхнево-активних речовин (ПАР) як середовищ для проведення аналітичних реакцій. Переваги, закономірності та способи раціонального використання таких систем детально вивчені для спектрофотометрії [3]. Водночас відомо [4], що використання супрамолекулярних розчинів на основі ПАР у люмінесцентних методах сприяють збільшенню квантового виходу флюоресценції (майже на

порядок) і, відповідно, зниженню межі виявлення різних аналітів.

Реагент ксантенового ряду еозин Н (R) широко використовують у спектрофотометричному [5], колориметричному [6] та флюоресцентному аналізах [7], а також для дослідження природи міцел ПАР [8]. Актуальним об'єктом аналізу є катіонні поверхнево-активні речовини (КПАР), які часто характеризуються антисептичними та дезінфікаційними властивостями і використовуються як лікарські засоби. Водночас складність та трудомісткість традиційних хімічних та мікробіологічних методик не забезпечують можливості експресного контролю їх концентрації в місцях локального застосування [9]. Міцелярні розчини неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) використовують як супрамолекулярне середовище з метою покращення метрологічних характеристик визначення КПАР.

Нами досліджено вплив КПАР ряду галогенідів алкілпіридиніїв різної гідрофобності на флюоресцентні властивості еозину Н у водних розчинах та в системах на основі НПАР Triton X-100 (TX-100). Іонні асоціати R–КПАР у роботі розглянуто як аналітичну форму для визначення КПАР та гідрофобних органічних солей катіонної природи. Асоціація аніонних реагентів і КПАР добре вивчена, показана можливість утворення асоціатів різної природи: стехіометричних, утворених за рахунок електростатичного притягання реагенту та ПАР, підсиленого гідрофобними взаємодіями в системі; субстехіометричних, КПАР-надлишкових, утворюваних переважно за рахунок гідрофобних взаємодій у системі та солюбілізованих у надлишку ПАР асоціатів. Розрізняють їх за складом, стійкістю та властивостями [10].

Експериментальна частина. Як флюоресцентний реагент використовували аніонний барвник еозин Н, кваліфікації “ч.д.а.”. Для створення організованого супрамолекулярного середовища та стабілізації колоїдно-хімічного стану розчинів асоціатів еозину Н з КПАР використовували НПАР TX-100 фірми “Merck” з вмістом основної речовини >99 %. Як КПАР використовували галогеніди алкілпіридиніїв з $n = 11 \div 18$ фірм “Merck” та “Reachim” з вмістом основної речовини >99 %. Робочі розчини еозину Н та ПАР готували розчиненням точних наважок у дистильованій воді.

Ступінь дисперсності досліджуваних розчинів оцінювали в рамках методу спектрів каламутності аналізом спектрів поглинання та флюоресценції в довгохвильовій області [11]. Реєстрацію спектрів флюоресценції здійснювали за допомогою люмінесцентного спектрометра PerkinElmer LS 55. Кислотність розчинів контролювали рН-метром “рН 340” зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Результати та їх обговорення. У результаті дослідження впливу кислотності на інтенсивність флюоресценції розчинів еозину Н і таких розчинів у присутності ПАР різних

I , відн. од.

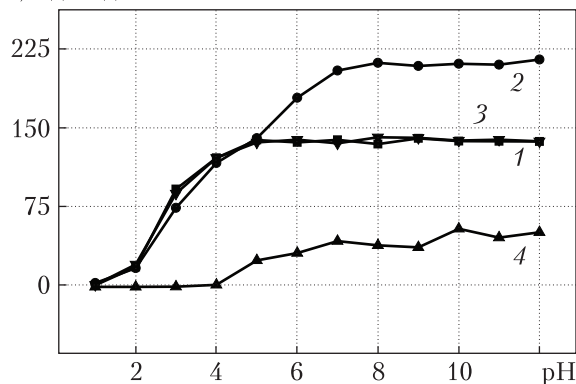


Рис. 1. Залежність інтенсивності емісії флюоресценції водних розчинів еозину Н у присутності ПАР різних типів від рН розчину. $C_R = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1–4), $C_{TX-100} = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2), $C_{ДДСН} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (3), $C_{ППХ} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (4)

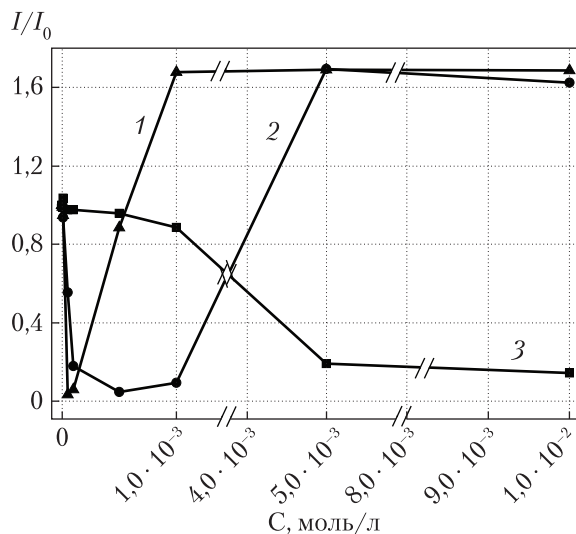


Рис. 2. Нормована залежність інтенсивності емісії флюоресценції еозину Н від концентрації катіонних ПАР: 1 – C_{16} , 2 – C_{14} , 3 – C_{11} . $C_R = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 10,0

типів встановлено, що інтенсивність сигналу зростає в інтервалі рН 2–6 з подальшим виходом на “плато” (рис. 1). Максимальна інтенсивність сигналу спостерігається при рН 8–12. Перегин залежностей інтенсивності флюоресценції еозину Н від рН корелює з константами дисоціації еозину Н [12].

Для водних розчинів еозину Н та у присутності аніонної ПАР додецилсульфату натрію (ДДСН) максимуми довжин хвиль (λ_{\max})

емісії в усьому діапазоні рН змінюються не істотно ($\lambda_{\max} \approx 538$ нм). У присутності НПАР ТХ-100 максимуми довжини хвилі флюоресценції зсуваються в довгохвильову ділянку спектра. У разі взаємодії барвника з КПАР цетилпіридиній хлоридом (ЦПХ) спостерігається максимум емісії при $\lambda \approx 531$ нм.

Подальші дослідження виконували при рН 10,0; за цих умов еозин Н існує в розчинах у формі діаніона.

Згідно з отриманими результатами, асоціати еозину Н з КПАР можуть бути використані як аналітичні форми для люмінесцентного визначення останніх. У науковій літературі констатується істотний вплив гідрофобності (довжини вуглеводневого радикалу, n) КПАР на оптичні властивості утворюваних асоціатів, при цьому для n в інтервалі 10–16 такий вплив є монотонний та адитивний [13]. Примітно, що характер впливу гідрофобності КПАР на властивості асоціатів зумовлює вибірковість аналітичних визначень КПАР у таких системах.

Дослідження впливу гідрофобності на флюоресцентні властивості утворюваних асоціатів дали можливість виявити специфіку поведінки довголанцюгових та помірно гідрофобних КПАР у випадку їх взаємодії з діаніоном еозину Н. Так, у разі додавання до водного розчину еозину Н КПАР цетилпіридиній хлориду ($n = 16$) в концентраціях $5,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л відмічено істотне зменшення інтенсивності сигналу (рис. 2, крива 1). Подальше підвищення концентрації КПАР зумовлює зростання інтенсивності флюоресценції з виходом на “плато” при $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Положення мінімуму на залежності $I = f(C_{\text{ЦПХ}})$ відповідає концентрації реагенту у розчині $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а вихід на “плато” корелює зі значенням критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) цетилпіридиній хлориду [14].

Характер залежності $I = f(C_{\text{КПАР}})$ для тетрадецилпіридиній хлориду ($n = 14$) аналогічний. Інтенсивність флюоресценції водних систем еозин-тетрадецилпіридиній хлорид різко зменшується в діапазоні концентрації КПАР від 0 до $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При цьому мінімальні значення інтенсивності флюоресценції для $n = 14$ спостерігаються в інтервалі концентрацій $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а для $n = 16$ – при $C_{\text{ЦПХ}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В інтер-

Рис. 3. Вплив TX-100 на інтенсивність емісії флюоресценції розчинів еозину Н за відсутності (1) та в присутності $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2) тетрадецилпіридиній хлориду. $C_R = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 10,0

валі концентрацій тетрадецилпіридиній хлориду $5,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л інтенсивність сигналу зростає з виходом на “плато” при $C \geq 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (див. рис. 2, крива 2).

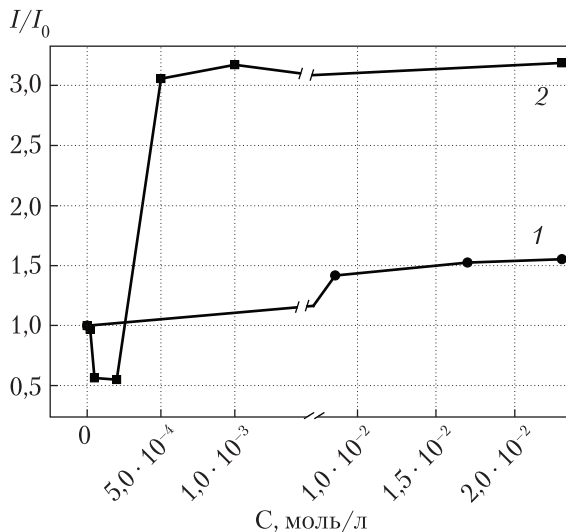
Залежність $I = f(C_{\text{КПАР}})$ для менш гідрофобного ундецилпіридиній хлориду ($n = 11$) значно відрізняється від таких для більш гідрофобних КПАР з $n = 14 \div 16$ і на ділянці утворення стехіометричних асоціатів реєструється максимум молекулярної емісії (див. рис. 2, крива 3).

Склад утворюваних у досліджуваній системі асоціатів визначали методами зсуву рівноваги та Бента—Френча. Встановлено, що максимальні показники інтенсивності флюоресценції для довголанцюгових КПАР та точка мінімуму для коротколанцюгових КПАР відповідає утворенню стехіометричних асоціатів складу еозин : КПАР = 1 : 2. При більших концентраціях КПАР реєструються субстехіометричні КПАР-надлишкові асоціати з кількістю приєднаних катіонів >2 .

Методом спектрів каламутності, застосованим для спектрів поглинання та флюоресценції, оцінювали ступінь дисперсності розчинів досліджуваних асоціатів. Розраховували значення фактору розсіювання (F_r), як тангенс кута нахилу допоміжної функції $\ln A(\ln I) = f(\ln \lambda)$ для довгохвильової області спектра. Значення $F_r < 4$ відповідає колоїдному ступеню дисперсності, а $F_r > 4$ — молекулярному або псевдомолекулярному стану системи. Для $2 < F_r < 4$ можуть бути розраховані середні значення розмірів колоїдних агрегатів [11]. Показано, що водні системи R—КПАР для КПАР з $n = 11$ та 16 характеризуються двома специфічними концентраціями — $5 \cdot 10^{-5}$ та $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, для яких характерне утворення агрегованих стехіометричних та солубілізованих асоціатів відповідно. За цих умов розчини є найбільш агрегованими і характеризуються найменшими значеннями F_r . У присутності TX-100 розраховані значення F_r для розчинів асоціатів R—КПАР є значно меншими, тобто додавання НПАР не забезпечує диспергування колоїдних агрегатів асоціатів і переведення системи до молекулярного рівня дисперсності.

Таким чином, характер залежностей $I = f(C_{\text{КПАР}})$ дає можливість зареєструвати процеси утворення та агрегації стехіометричних асоціатів у системах R—КПАР, їх диспергування через стадію утворення субстехіометричних КПАР-надлишкових асоціатів та солубілізацію в міцелах при надлишку КПАР. Агрегація стехіометричних гідрофобних асоціатів зменшує флюоресценцію розчинів, а солубілізація, навпаки, збільшує її.

НПАР зазвичай мають найбільші солубілізаційні характеристики; також НПАР є ефективними модифікаторами властивостей іонних асоціатів. У роботі [14] зазначається різноспрямований вплив НПАР на стійкість асоціатів залежно від їх гідрофобності. Також відзначається, що НПАР або стабілізують колоїдно-хімічний стан системи, або запобігають



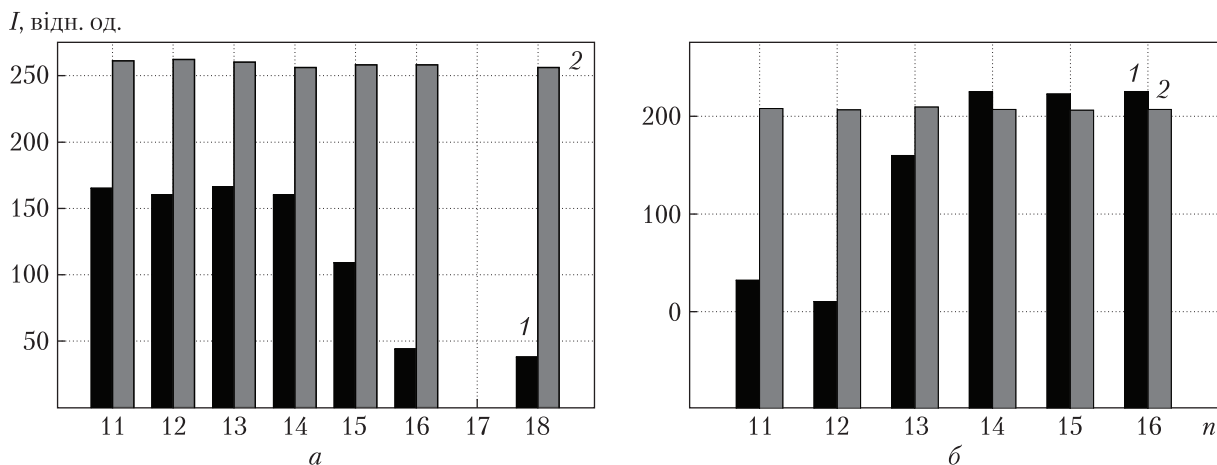


Рис. 4. Інтенсивність емісії флюоресценції водних розчинів еозину з КПАР (1) за відсутності та в присутності TX-100 (2) залежно від числа атомів вуглецю (n) у вуглеводневому радикалі галогенідів алкілпіридиніїв. $C_{\text{R}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{КПАР}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (а), $C_{\text{КПАР}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (б), $C_{\text{TX-100}} = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, рН 10,0

колоїдній агрегації взагалі. В роботі розчини НПАР розглядали як організовані супрамолекулярні середовища для забезпечення оптимальних характеристик досліджуваних асоціатів R–КПАР.

Визначення впливу TX-100 на флюоресценцію в досліджених системах показало, що у випадку індивідуальних розчинів еозину Н в діапазоні концентрацій НПАР $0-2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л має місце збільшення інтенсивності сигналу з виходом на “плато” (рис. 3, крива 1).

У випадку системи еозин–КПАР у діапазоні концентрацій НПАР $1,0 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-4}$ моль/л відмічено різке підвищення інтенсивності сигналу з подальшим виходом на “плато” (див. рис. 3, крива 2). З огляду на це в подальших дослідженнях водно-міцелярних систем R–КПАР–НПАР використовували розчин TX-100 з концентрацією $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Дослідження проводили при двох фіксованих концентраціях катіонних ПАР – $2,0 \cdot 10^{-5}$ та $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Перша концентрація є близькою до умов утворення стехіометричних асоціатів барвник : КПАР = 1 : 2, друга – до значення ККМ катіонних ПАР у розчинах. Отримані у присутності НПАР залежності порівнювали для таких для чистих водних розчинів.

У випадку водних розчинів при $C_{\text{КПАР}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л залежність $I = f(n)$ характеризується наявністю “плато” для $n = 11 \div 14$, після чого інтенсивність сигналу значно зменшується і для $n = 16 \div 18$ змінюється мало (рис. 4, а, 1). З іншого боку, при концентрації КПАР $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л спостерігається протилежний ефект – для КПАР з $n = 11 \div 12$ інтенсивність сигналу мінімальна, для $n = 14 \div 16$ – максимальна (див. рис. 4, б, 1). Різний характер залежностей $I = f(n)$ для стехіометричних та субстехіометричних солюбілізованих іонних асоціатів пояснюється їх різною природою і, насамперед, колоїдно-хімічним станом.

Встановлено нівелювальну дію міцелярних концентрацій НПАР на флюоресцентні характеристики асоціатів різної гідрофобності. Так, у середовищі TX-100 інтенсивність флюоресценції досліджених асоціатів R–КПАР практично однакова (див. рис. 4, 2).

Міцелярні концентрації TX-100 забезпечують солюбілізацію – інтенсивність флюоресценції стехіометричних асоціатів підвищується для всіх КПАР незалежно від n . Для субсте-

хіометричних асоціатів інтенсивність сигналу збільшується в присутності НПАР для КПАР з $n = 11 \div 13$. Виявлений нівелювальний вплив, з одного боку, знижує вибірковість визначення катіонів певної гідрофобності (підсилюється вплив інших катіонів). З іншого боку, явище розширює коло визначуваних катіонних органічних речовин флюоресцентним методом. Зазвичай у чистих водних розчинах асоціація реагентів з протиіонами ПАР дає можливість реалізувати методики визначення лише найбільш гідрофобних катіонних сполук з $n = 14 \div 16$. НПАР-модифіковані асоціати R–КПАР розширюють можливості створення методик визначення коротколанцюгових КПАР та інших класичних солей четвертинних амонійних основ. Додатковою перевагою таких систем є спрощення побудови градуювальних залежностей і вирішення проблеми вибору стандартної ПАР.

Отже, на підставі одержаних даних доходимо висновку про різний характер впливу гідрофобності КПАР на інтенсивність флюоресценції стехіометричних та субстехіометричних солюбілізованих асоціатів еозин–КПАР, що пояснюється їх різною природою. Встановлено нівелювальний вплив дії НПАР на флюоресцентні властивості асоціатів, що забезпечує можливість раціонального використання супрамолекулярних середовищ для проведення флюорометричного визначення катіонів з різною гідрофобністю.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Chinen A.B., Guan C.M., Ferrer J.R., Barnaby S.N., Merkel T.J., Mirkin C.A. Nanoparticle probes for the detection of cancer biomarkers, cells, and tissues by fluorescence. *Chem. Rev.* 2015. **115**, № 19. P. 10530–10574. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00321>
2. Смирнова Т.Д., Паращенко И.И., Желобницкая Е.А. Возможности стационарной и разрешенной во времени сенсibilизированной флуоресценции при определении некоторых тетрациклинов в мицеллярных средах. *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2015. **15**, № 2. С. 13–19.
3. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. Москва: Наука, 1991. 251 с. (Аналитические реагенты).
4. Piñeiro L., Novo M., Al-Soufi W. Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. **215**. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.010>
5. Bkhaitan M.M., Mirza A.Z. Spectrophotometric method for determination of meclizine in pure and dosage form via ion pair complex formation using eosin Y. *Curr. Pharm. Anal.* 2018. **14**. P. 95–100. <https://doi.org/10.2174/1573412912666161024145837>
6. Kangas M.J., Ernest A., Lukowicz R., Mora A.V., Quossi A., Perez M., Kyes N., Holmes A.E. The identification of seven chemical warfare mimics using a colorimetric array. *Sensors.* 2018. **18**, № 12. P. 4291–4298. <https://doi.org/10.3390/s18124291>
7. Sun C.-K., Kao C.-T., Wei M.-L., Chia S.-H., Kärtner F.X., Ivanov A., Liao Y.-H. Slide-free imaging of hematoxylin-eosin stained whole-mount tissues using combined third-harmonic generation and three-photon fluorescence microscopy. *J. biophotonics.* 2019. **12**, № 5. P. 1–15. <https://doi.org/10.1002/jbio.201800341>
8. Hao X., Lei L.J., Li N.B., Luo H.Q. An electrochemical sensor for sodium dodecylsulfate detection based on anion exchange using eosin Y/polyethyleneimine modified electrode. *Anal. Chim. Acta.* 2014. **852**. P. 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.012>
9. Михалева Н.М., Кулапина Е.Г., Михалева О.В. Определение катионных поверхностно-активных веществ в лекарственных препаратах. *Хим.-фармацев. журн.* 2008. **42**, № 4. С. 50–52.
10. Шевченко Г., Куліченко С. Вплив НПАР-стабілізованих емульсій на утворення та стійкість асоціатів бромфенолового синього з катіонами ПАР. *Вісн. Київ. ун-ту. Хімія.* 2010. № 48. С. 13–15.
11. Кленин В.И., Щеполев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977. 176 с.

12. Amat-Guerri F., Lopez-Gonzalez M.M.C., Sastre R., Martinez-Utrilla R. Spectrophotometric determination of ionization and isomerization constants of Rose Bengal, eosin Y and some derivatives. *Dyes Pigm.* 1990. **13**, № 3. P. 219–232. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(90\)80021-G](https://doi.org/10.1016/0143-7208(90)80021-G)
13. Patra D., Barakat C. Unique role of ionic liquid [bmin][BF₄] during curcumin-surfactant association and micellization of cationic, anionic and non-ionic surfactant solutions. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. **79**. P. 1823–1828. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.05.064>
14. Мчедлов-Петросян Н.О., Лебедь А.В., Лебедь В.И. Коллоидные поверхностно-активные вещества : Учебно-методическое пособие. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. 72 с.

Надійшло до редакції 27.06.2019

REFERENCES

1. Chinen, A. B., Guan, C. M., Ferrer, J. R., Barnaby, S. N., Merkel, T. J. & Mirkin, C. A. (2015). Nanoparticle probes for the detection of cancer biomarkers, cells, and tissues by fluorescence. *Chem. Rev.*, 115, No.19, pp. 10530-10574. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00321>
2. Smyrnova, T. D., Parashchenko, Y. Y. & Zhelobytskaia, E. A. (2015). Possible stationary and time-resolved sensitized fluorescence defining some of tetracycline micellar media. *Izv. Sarat. un-ta. Nov. ser. Ser. Khimiya. Byologiya. Ekologiya*, 15, No. 2, pp. 13-19 (in Russian).
3. Savvyn, S. B., Chernova, R. K. & Shtykov, S. N. (1991). Surface active substances. Moscow: Nauka (in Russian).
4. Piñeiro, L., Novo, M. & Al-Soufi, W. (2015). Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 215, pp. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.010>
5. Bkhaitan, M. M. & Mirza, A. Z. (2018). Spectrophotometric method for determination of meclizine in pure and dosage form via ion pair complex formation using eosin Y. *Curr. Pharm. Anal.*, 14, pp. 95-100. <https://doi.org/10.2174/1573412912666161024145837>
6. Kangas, M. J., Ernest, A., Lukowicz, R., Mora, A. V., Quossi, A., Perez, M., Kyes, N. & Holmes, A. E. (2018). The identification of seven chemical warfare mimics using a colorimetric array. *Sensors*, 18, No. 12, pp. 4291-4298. <https://doi.org/10.3390/s18124291>
7. Sun, C.-K., Kao, C.-T., Wei, M.-L., Chia, S.-H., Kärtner, F. X., Ivanov, A. & Liao, Y.-H. (2019). Slide-free imaging of hematoxylin-eosin stained whole-mount tissues using combined third-harmonic generation and three-photon fluorescence microscopy. *J. Biophotonics*, 12, No. 5, pp. 1-15. <https://doi.org/10.1002/jbio.201800341>
8. Hao, X., Lei, L. J., Li, N. B. & Luo, H. Q. (2014). An electrochemical sensor for sodium dodecylsulfate detection based on anion exchange using eosin Y/polyethyleneimine modified electrode. *Anal. Chim. Acta*, 852, pp. 63-68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.012>
9. Mykhaleva, N. M., Kulagina, E. G. & Mykhaleva, O. V. (2008). Determining cationic surfactants in drugs. *Himiko-farmatsevt. zhurn.*, 42, No. 4, pp. 50-52 (in Russian).
10. Shevchenko, H. & Kulichenko, S. (2010). The influence of emulsions stabilized by non-ionic surfactants onto the formation and stability of associates of bromophenol blue with cationic surfactants. *Visn. Kyiv. un-tu. Khimii*, No. 48, pp. 13-15 (in Ukrainian).
11. Klenyn, V. Y., Shchepolev, S. Iu. & Lavrushyn, V. Y. (1977). Characteristic functions of light scattering of dispersed systems. *Saratov: Izd-vo Saratov. un-ta* (in Russian).
12. Amat-Guerri, F., Lopez-Gonzalez, M. M. C., Sastre, R. & Martinez-Utrilla, R. (1990). Spectrophotometric determination of ionization and isomerization constants of Rose Bengal, eosin Y and some derivatives. *Dyes Pigm.*, 13, Iss. 3, pp. 219-232. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(90\)80021-G](https://doi.org/10.1016/0143-7208(90)80021-G)
13. Patra, D. & Barakat, C. (2011). Unique role of ionic liquid [bmin][BF₄] during curcumin-surfactant association and micellization of cationic, anionic and non-ionic surfactant solutions. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 79, pp. 1823-1828. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.05.064>
14. Mchedlov-Petrosian, N. O., Lebed, A. V., & Lebed, V. Y. (2009). Colloidal surfactants. *Kharkiv: V. N. Karazin Kharkiv National University* (in Russian).

Received 27.06.2019

В.О. Кловак, Л.А. Нечпай, С.А. Лелюшок, С.А. Куличенко, О.А. Запорожец

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: vikaklovak@ukr.net

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АССОЦИАТОВ ЭОЗИНА Н С КАТИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ TRITON X 100

Исследовано влияние катионных, неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их смесей на флюоресцентные характеристики растворов эозина Н. Зависимости интенсивности флюоресценции растворов эозина Н от концентрации катионных ПАВ (КПАВ) ($n = 14 \div 16$) характеризуются наличием минимумов в области образования стехиометрических ассоциатов эозин : КПАВ = 1 : 2 с последующим выходом на “плато” при увеличении концентрации КПАВ. Введение к растворам эозина Н короткоцепочечных КПАВ приводит к появлению максимумов молекулярной эмиссии в области образования стехиометрических ассоциатов. Характер влияния длины углеводородного радикала на интенсивность флюоресценции красителя свидетельствует об образовании и агрегации стехиометрических ассоциатов эозина Н с КПАВ, их диспергировании через стадию образования субстехиометрических КПАВ-избыточных ассоциатов и солюбилизацию в мицеллах при избытке КПАВ. Разница характера ассоциатов эозина Н с гидрофобными и умеренно гидрофобными КПАВ нивелируется в присутствии неионного ПАВ Triton X-100, что обеспечивает возможность определения органических катионов различной гидрофобности.

Ключевые слова: *флюоресценция, эозин Н, поверхностно-активные вещества, цетилпиридиний хлорида, Triton X-100.*

V.O. Klovak, L.O. Nechpai, S.A. Lelyushok, S.A. Kulichenko, O.A. Zaporozhets

Taras Shevchenko National University of Kyiv

E-mail: vikaklovak@ukr.net

FLUORESCENCE CHARACTERISTICS OF ASSOCIATES OF EOSIN Y WITH CATIONIC SURFACTANTS IN WATER-MICELLAR SYSTEMS OF TRITON X-100

The influence of cationic, nonionic surfactants and their mixtures on the fluorescence characteristics of eosin Y has been studied. The studies have been carried out at pH 10, under conditions of the existence of a dye in the form of a dianion. The dependences of the fluorescence intensity of eosin Y on the concentration of cationic surfactants ($n = 14 \div 16$) have been characterized by the presence of minima in the area of the formation of stoichiometric associates eosin : cationic surfactant = 1 : 2. With a further increase in the concentration of cationic surfactants, the intensity has reached the “plateau”. In contrast, the molecular emission maximum in the area of the formation of stoichiometric associates has been reached with the addition of short-chain cationic surfactants to the dye solution. The difference in the nature of concentration dependences is explained by the different nature of the formed associates. The study of the effect of the hydrocarbon radical length on the intensity of the fluorescence of the dye has been carried out at two concentrations of cationic surfactants: under condition of the formation of stoichiometric associates of the dye with cationic surfactant and in the region of the micellar concentrations of cationic surfactants. The nature of the dependences of the fluorescence intensity of eosin Y on the concentration of cationic surfactants enables one to register the processes of formation and aggregation of stoichiometric associates of eosin Y with cationic surfactants, their dispersion through the stage of formation of substoichiometric associates and solubilization in micelles with an excess of cationic surfactants. The decrease of the fluorescence intensity of solutions of aggregated hydrophobic associates and, conversely, the increase of the fluorescence intensity of solubilized forms have been established. The difference in the nature of the associates of eosin Y with hydrophobic and moderately hydrophobic cationic surfactants has been leveled in the presence of a nonionic surfactant Triton X-100. The intensity of the fluorescence of eosin Y, depending on the number of carbon atoms in the hydrocarbon radical of halide alkyl pyridinium in the presence of a nonionic surfactant, has been closed in value. Namely, the leveling effect of the nonionic surfactant on the fluorescence characteristics of the associates of eosin Y with cationic surfactants, which provides the ability to identify organic cations of different hydrophobicities, has been observed.

Keywords: *fluorescence, eosin, surfactants, cetylpyridinium chloride, Triton X-100.*