

Cloud Point Pre-concentration Coupled With Ultrasound-assisted Back Extraction of Permethrin and α -Cypermethrin for GC-FID Determination in Waters and Foods

V.O. Doroschuk*, T.V. Kyrychuk, V.M. Levchyk

Analytical Chemistry Department, Faculty of Chemistry, Taras Shevchenko Kyiv University, Volodymyrska Str. 64, Kyiv, 01033, Ukraine; *e-mail: doroschuk@univ.kiev.ua

Received: April 24, 2018; Accepted: October 11, 2018

DOI: 10.17721/moca.2018.160-166

A new method of cloud point extraction coupled with ultrasound-assisted back extraction that is followed by GC-FID determination of permethrin and α -cypermethrin in waters, vegetables, and fruits was developed. The effect of several parameters on the extraction process, such as the concentration of Triton X-114, pH, incubation time, equilibration temperature and centrifuging parameters were studied and optimized. The complete extraction of pesticides with using 0.5 % solution of Triton X-114 at phase separation temperature of 40 °C is observed in the pH range from 2.0 to 9.0 when both analytes are present in the solution in electroneutral form. The surfactant-rich phases were formed by centrifuging solutions at 4000 rpm for 10 min. The method was validated and characterized by the following metrological parameters: for permethrin LOD (3σ) - 0.12 $\mu\text{g/ml}$, LOQ (10σ) - 0.38 $\mu\text{g/ml}$, working range 0.38 - 2.0 $\mu\text{g/ml}$; for α -cypermethrin LOD (3σ) - 0.04 $\mu\text{g/ml}$, LOQ (10σ) - 0.13 $\mu\text{g/ml}$, working range - 0.13 - 2.0 $\mu\text{g/ml}$. The procedure was used to determine permethrin and α -cypermethrin in potatoes, cabbage, pepper, table beets and apples after their treatment with commercial preparations of pesticides. The obtained results show that the sensitivity, metrological characteristics, ecological safety, simplicity and convenience of the suggested procedure exceed published methods that are based on pesticides extraction using organic solvents.

Keywords: cloud point extraction, gas chromatography, permethrin, α -cypermethrin, non-ionic surfactants

Мицеллярно-экстракционное концентрирование перметрина и α -циперметрина для газохроматографического определения в водах и пищевых продуктах

В.А. Дорошук*, Т.В. Киричук, В.М. Левчик

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, кафедра аналитической химии, ул. Владимирская, 64, Киев, 01033; *e-mail: doroschuk@univ.kiev.ua

Поступила: 24 апреля 2018 г; Принята: 11 октября 2018 г

DOI: 10.17721/moca.2018.160-166

Изучена мицеллярная экстракция перметрина и α -циперметрина фазами неионного ПАВ Triton X 114 при температуре помутнения. Установлено, что при использовании для экстракции 0.5%-ных растворов Triton X-114, полное извлечение пестицидов наблюдается в диапазоне pH 2.0 – 9.0 в условиях существования их электронейтральных молекулярных форм при равновесной температуре фазового расслоения 40 °С. Мицеллярные фазы формировались при центрифугировании растворов со скоростью 4000 об/мин в течении 10 мин. На основе полученных результатов разработаны условия совместного газохроматографического определения перметрина и α -циперметрина в водах и пищевых продуктах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием. Методика была валидирована и характеризуется следующими метрологическими параметрами: для перметрина LOD (3σ) – 0.12 мкг/мл, LOQ (10σ) – 0.38 мкг/мл, рабочий диапазон – 0.38 – 2.0 мкг/мл; для α -циперметрина LOD (3σ) – 0.04 мкг/мл, LOQ (10σ) – 0.13 мкг/мл, рабочий диапазон – 0.13 – 2.0 мкг/мл при 100-кратном концентрировании из 10 мл пробы. Методика была использована для определения перметрина и α -циперметрина в овощах и фруктах после их обработки коммерческими препаратами пестицидов.

Ключевые слова: мицеллярная экстракция, газовая хроматография, неионные поверхностно-активные вещества, перметрин, α -циперметрин

Синтетические пиретроиды, производные кислот, обладают широким спектром действия и циклопропанкарбоновой и хризантемовой используются в сельскохозяйственной практике

в качестве инсектицидов в виде индивидуальных и комбинированных коммерческих препаратов [1,2]. К наиболее распространенным и часто используемым представителям этой группы пестицидов относятся перметрин и α -циперметрин. Препараты на их основе применяются для борьбы с вредителями картошки, плодовых и огородных растений, эктопаразитами животных. Перметрин, кроме того, находит применение против бытовых насекомых, для обработки тканей и тарных материалов [1-2]. Массовое использование таких препаратов обуславливает необходимость их постоянного аналитического контроля и мониторинга в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Низкие остаточные количества перметрина и α -циперметрина в природных водах и пищевых продуктах существенно осложняют их определение в таких объектах без предварительного концентрирования, в том числе, и при использовании высокочувствительных хроматографических методов анализа. В литературе предложено ряд методик определения пиретроидов в различных объектах с применением на стадии концентрирования жидкость-жидкостной экстракции органическими растворителями или твердофазной экстракции на различных сорбентах [3-7]. Однако, при экстракции пестицидов наблюдаются потери аналитов за счет испарения с органическим растворителем, такие методики характеризуются низкими значениями коэффициентов абсолютного концентрирования, высокой трудоемкостью, что существенно ухудшает их химико-метрологические характеристики. В свою очередь, использование сорбционного концентрирования сопряжено с применением дорогих коммерческих картриджей или труднодоступных сорбентов [3-7].

Альтернативой классической жидкостной экстракции выступает интенсивно развивающийся метод мицеллярной экстракции микрокомпонентов фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения [8-10]. К преимуществам мицеллярно-экстракционного концентрирования следует отнести легкость сочетания с физико-химическими и физическими методами анализа, возможность извлечения аналитов различной природы и модификации аналитической формы неионными ПАВ, достижение высоких коэффициентов абсолютного концентрирования при использовании небольших (5-10 мл) объемов пробы, улучшенные метрологические характеристики и сравнительную нетоксичность используемых препаратов НПАВ [11-14].

Растворимость неионных ПАВ в воде обусловлена образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды [15]. При нагревании водных растворов неионных ПАВ выше некоторой температуры, температуры

помутнения (T_H), эти связи разрушаются, и в системе происходит фазовое расслоение. В результате образуются две фазы: сформированная крупными гидратированными мицеллами мицеллярная фаза НПАВ и водно-мицеллярный раствор с концентрацией НПАВ близкой к критической концентрации мицеллообразования. Для концентрирования микрокомпонентов используется мицеллярная фаза.

Целью настоящей работы было изучение закономерностей мицеллярной экстракции перметрина и α -циперметрина и разработка условий их определения в природных водах и пищевых продуктах методом газовой хроматографии с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием. Для решения проблемы блокировки капиллярной колонки неионным ПАВ или продуктами его разложения, в работе использовали предложенный в литературе прием, заключающийся в реэкстракции анализируемого компонента из мицеллярного концентрата микроколичествами (50-250 мкл) органического растворителя под действием ультразвукового или микроволнового излучения (ultrasound-assisted back-extraction) [16-18].

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. В качестве неионного ПАВ использовали препарат Triton X-114 ("Merck") – 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил-полиэтиленгликоль ($4-(C_8H_{17})C_6H_4(OCH_2CH_2)_8OH$). Выбор Triton X-114 обусловлен его способностью к быстрому формированию фаз при нагревании растворов, компактностью и приемлемой вязкостью формирующейся мицеллярной фазы. Растворы Triton X-114 готовили растворением навески препарата в дистиллированной воде.

Для приготовления рабочих растворов перметрина и α -циперметрина использовали стандартные образцы ДСЗУ 0.42.76-98 (1RS-цис, транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты 3-феноксипензиловый эфир) и ДСЗУ 0.42.89-00 (1RS-цис, транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты (RS)-3-феноксипензилового эфира) (Физико-химический институт им. О.В.Богатского НАН Украины, Одесса). В качестве внутреннего стандарта использовали октадекан ("Merck").

Для обработки растений и плодов в работе использовали коммерческие препараты пестицидов «Искра. Двойной эффект» (ООО «Техноэкспорт», Россия), «Альфа-Супер» (ООО «Вассма кемикал», Украина) и «ФАС» (ООО «Фабрика химикатов», Украина). Растворы для обработки готовили согласно инструкциям по применению из расчета 1 таблетка на 10 л воды для препарата «Искра. Двойной эффект», 1 мл суспензии на 5 л воды для «Альфа-Супер» и 1.5

мл суспензии на 5 л воды для препарата «ФАС». Одноразовая обработка растений (выращенные в лабораторных условиях кусты картошки) и плодов проводилась ручным пульверизатором и моделировала в работе обработку таких объектов на полях и в местах хранения.

Кислотность растворов измеряли с помощью рН-метра «рН-340» со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07. Использовали ультразвуковой диспергатор УЗДН-А с рабочей частотой 22 кГц.

Методика эксперимента. Водные растворы НПАВ ($V_0=10$ мл), содержащие необходимые компоненты (электролит, пестициды, внутренний стандарт), помещали в калиброванные мерные цилиндры, закрепляли в штативе и погружали в стеклянную водяную баню. Нагревание проводили со скоростью $\sim 1^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении температуры помутнения наблюдали характерную опалесценцию растворов, выдерживали систему в таких условиях 10 мин. и центрифугировали. Плотность мицеллярной фазы несколько выше плотности воды, и мицеллярная фаза НПАВ собиралась на дне цилиндра. Специфика препаратов серии Triton состоит в очень медленном растворении образовавшейся при температуре помутнения мицеллярной фазы и возврате системы к равновесному гомогенному псевдооднородному состоянию. Благодаря этому, после фазового разделения и охлаждения растворов до комнатной температуры водную фазу полно и воспроизводимо отделяли декантацией. К полученной мицеллярной фазе добавляли 100 мкл дихлорметана и проводили ультразвуковую обработку с частотой излучения 22 кГц. При этом введенный в мицеллярный раствор электролит частично экстрагируется в мицеллярную фазу НПАВ и препятствует образованию эмульсий при рекстракции. После этого 1 мкл органической фазы инжестировали в газовый хроматограф для определения исследованных пестицидов без предварительного отделения органического слоя.

Условия хроматографирования. Использовали хроматограф Agilent 6890N с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Капиллярная кварцевая колонка HP5 (5% фенилполисилоксан, 95% метилполисилоксан), длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Подвижная фаза – гелий (ТУ 51-40-80).

Методологическая работа с температурной программой, изменение скорости потока газа носителя позволили разработать условия газохроматографического разделения перметрина и α -циперметрина в органических рекстрактах. Растворы вводили в инжектор хроматографа в ручном режиме без расщепления потока (splitless). Скорость потока газов 3.0 мл/мин. Температура инжектора - 280°C , детектора - 300°C . Программа термостата колонок: изотерма при 150°C в течении 2 мин, нагревание до 200°C со скоростью

$10^\circ\text{C}/\text{мин}$, нагревание до 250°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, изотерма в течении 5 мин, нагревание до 310°C со скоростью $25^\circ\text{C}/\text{мин}$, далее изотерма при максимально заданной температуре в течении 10 мин.

Предложенные условия обеспечивают разделение исследованных пестицидов с коэффициентами разделения пиков ≥ 1.5 и симметрией пиков в диапазоне 0.7-1.4. При этом остаточные количества неионного ПАВ и внутренний стандарт октадекан не мешают определению целевых компонентов (Рис. 1). Стандартные образцы растворов пестицидов содержат четыре стереоизомера (две энантиомерные пары, одна из которых цис-, другая транс-), поэтому на хроматограмме каждому пестициду отвечает два пика цис- и транс-изомеров, что хорошо согласуется с данными литературы [19]. Идентификацию пиков на рис.1 проводили с учетом хроматограмм индивидуальных растворов пестицидов и неионного ПАВ.

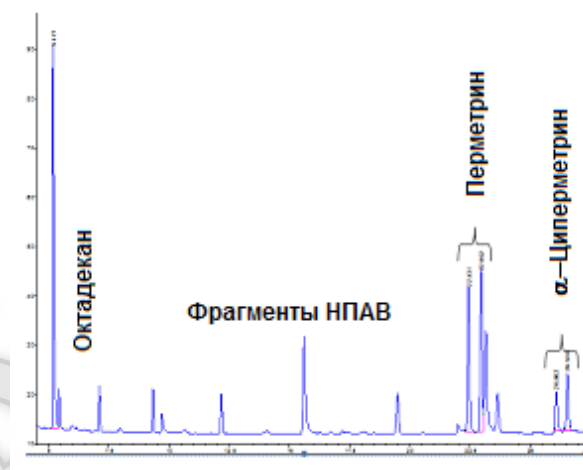


Рис.1. Фрагмент хроматограммы рекстракта перметрина ($t_R=22.460$; 22.984 мин) и α -циперметрина ($t_R=26.088$; 26.900 мин) с октадеканом ($t_R=5.186$ мин). Остальные пики соответствуют продуктам разложения Triton X-114. $C_{\text{пест}}=30$ мкг/мл, $C_{\text{окт}}=20$ мкг/мл.

Результаты и их обсуждение

Общепринятым и универсальным критерием гидрофобности веществ, которая определяет эффективность их мицеллярно-экстракционного извлечения, является коэффициент распределения в системе вода – *n*-октанол ($\lg P$) [20]. Так, рассчитанные значения $\lg P$ для молекулярных форм перметрина и α -циперметрина составляют $7,15 \pm 0,48$, что свидетельствует о высокой гидрофобности препаратов и целесообразности применения мицеллярной экстракции для их концентрирования. В частности, аналогичными значениями параметра $\lg P$ характеризуются высокогидрофобные длинноцепочечные монокарбоновые кислоты с $n > 12$, которые также

эффективно извлекаются мицеллярными фазами НПАВ [21].

Так, при использовании для экстракции 0.5%-ных растворов Triton X-114, полное извлечение пестицидов ($R > 97\%$) наблюдается в широком диапазоне pH 2.0 – 9.0. В таких условиях перметрин и α -циперметрин находятся в виде электронейтральных молекулярных форм, что способствует их эффективному распределению в мицеллярную фазу НПАВ (Рис.2). Снижение степени извлечения препаратов при $\text{pH} < 2$ и $\text{pH} > 9$, с нашей точки зрения, объясняется разложением пестицидов под действием кислоты и щелочи, что согласуется с данными литературы о стабильности таких препаратов [1].

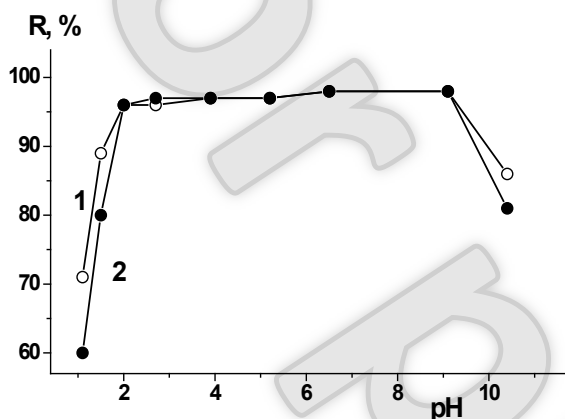


Рис.2. Зависимость степени извлечения перметрина (1) и α -циперметрина (2) в мицеллярную фазу НПАВ от величины pH. $C_{\text{НПАВ}} = 0.5\%$, $C_{\text{пест}} = 30.0$ мкг/мл, $C_{\text{NaCl}} = 0.35\%$, $T = 40^\circ\text{C}$, $V_0 = 10$ мл.

При изучении влияния концентрации неионного ПАВ в исходном растворе было установлено, что полное извлечение пестицидов в мицеллярную фазу Triton X-114 наблюдается при содержании НПАВ в интервале 0.3-0.9%. (Рис.3). Уменьшение содержания Triton X-114 снижает эффективность мицеллярно-экстракционного извлечения препаратов, что можно объяснить недостаточной солюбилизационной емкостью разбавленных ($< 0.3\%$) растворов НПАВ по отношению к высокогидрофобным пестицидам. С другой стороны, использование для мицеллярной экстракции концентрированных растворов НПАВ менее целесообразно вследствие образования больших объемов мицеллярных фаз и соответствующего снижения коэффициентов концентрирования. Поэтому, использование для экстракции перметрина и α -циперметрина растворов Triton X-114 с концентрацией 0.5% представляется наиболее целесообразным для обеспечения необходимого компромисса между достаточной солюбилизационной емкостью таких растворов и возможностью обеспечения максимальных коэффициентов концентрирования.

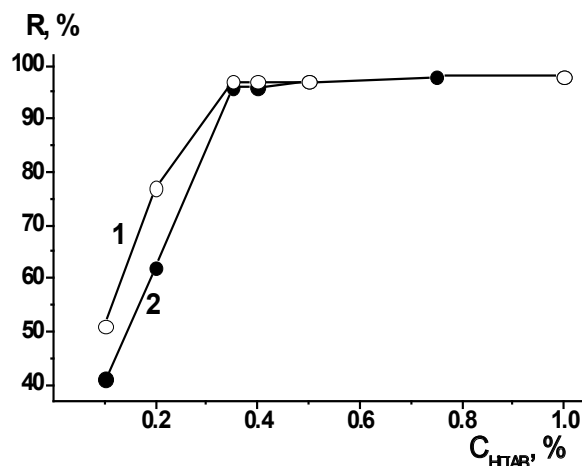


Рис.3. Зависимость степени извлечения перметрина (1) и α -циперметрина (2) в мицеллярную фазу от концентрации неионного ПАВ Triton X-114. $C_{\text{пест}} = 30.0$ мкг/мл, $\text{pH} = 2.5$, $C_{\text{NaCl}} = 0.35\%$, $T = 40^\circ\text{C}$, $V_0 = 10$ мл.

В работе также изучили влияние равновесной температуры и времени выдерживания растворов на водяной бане, скорости и времени центрифугирования мицеллярной фазы на параметры мицеллярно-экстракционного извлечения пестицидов. Температура помутнения 0.5%-ных растворов Triton X-114 составляет $21-22^\circ\text{C}$ и мицеллярную экстракцию следует проводить при более высоких температурах. Установлено, что оптимальным для извлечения пестицидов является выдерживание растворов на водяной бане при 40°C на протяжении 10 мин (Рис.4). Такой режим экстракции обеспечивает полную дегидратацию неионного ПАВ, максимальный рост капель образующейся эмульсии и полное извлечение пестицидов в мицеллярную фазу Triton X-114. При этом, выделение мицеллярной фазы наблюдается при центрифугировании растворов со скоростью 4000 об/мин в течении 10 мин.

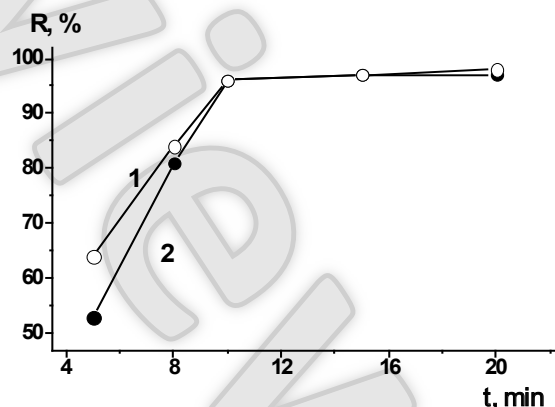


Рис.4. Зависимость степени извлечения перметрина (1) и α -циперметрина (2) в мицеллярную фазу НПАВ от времени выдерживания пестицидов на водяной бане. $C_{\text{НПАВ}} = 0.5\%$, $C_{\text{пест}} = 30.0$ мкг/мл, $\text{pH} = 2.5$, $C_{\text{NaCl}} = 0.35\%$, $T = 40^\circ\text{C}$, $V_0 = 10$ мл.

Для рекстракции пестицидов из мицеллярных концентратов для удобного введения в ГХ-систему исследовали возможность применения ряда органических растворителей. Установлено, что использование дихлорметана обеспечивает количественное извлечение исследованных пестицидов из мицеллярной фазы при минимальной (5%) экстракции Triton X-114. Применение ультразвуковой обработки на этой стадии позволяет существенно повысить степень извлечения и уменьшить время рекстракции пестицидов. При этом, количественное извлечение наблюдается при использовании 50-250 мкл дихлорметана. Для обеспечения 100-кратного концентрирования пестицидов из 10 мл пробы рекстракцию проводили в 100 мкл дихлорметана.

На основе полученных данных были разработаны условия газохроматографического с пламенно-ионизационной детекцией определения перметрина и α -циперметрина в природных водах и пищевых продуктах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием.

Методика определения перметрина и α -циперметрина в природных водах. В 10 мл подготовленной пробы воды растворяли 500 мг препарата Triton X-114, добавляли 500 мкл фосфатного буферного раствора с pH=2.5 и 250 мкл насыщенного раствора хлорида натрия. Полученный раствор нагревали на водяной бане до температуры $\sim 40^\circ\text{C}$, выдерживали 10 мин и центрифугировали 10 мин при 4000 об/мин. Водную фазу отделяли декантацией, а к выделившийся мицеллярной фазе добавляли 100 мкл дихлорметана с

концентрацией октадекана 20 мкг/мл и подвергали ультразвуковой обработке на протяжении 5 мин. 1 мкл дихлорметана инжектировали в газовый хроматограф. Содержание пестицидов находили по градуировочному графику, полученному в аналогичных условиях.

Методика определения перметрина и α -циперметрина в овощах и фруктах. Навеску овощей массой 10 г измельчали и перетирали в ступке, добавляли 50 мл 0.5%-ного раствора Triton X-114 и перемешивали на протяжении 60 мин. Полученный раствор центрифугировали, отбирали 10 мл надосадочной жидкости и проводили определение пестицидов согласно вышеприведенной методике для вод.

Метрологические характеристики и результаты валидации предложенной методики по основным показателям представлены в табл.1 и 2. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения разработанной методики для определения перметрина и α -циперметрина в реальных объектах. Следует отметить, что предложенные методики по пределам обнаружения и определения (на уровне мкг/мл), метрологическим характеристикам (относительное стандартное отклонение 5-15%), технике выполнения эксперимента не уступают методикам-аналогам определения пиретроидов с применением альтернативных методов концентрирования (в варианте ПИД-детектирования). Кроме того, применение на стадии концентрирования мицеллярной экстракции повышает экобезопасность анализа и в 2-3 раза сокращает время пробоподготовки [3, 22-25].

Таблица 1. Рабочий диапазон, предел обнаружения, предел количественного определения пестицидов в предложенных условиях ($p=0.95$).

	Перметрин	α -Циперметрин
Уравнение ГТ	$I=(-5 \pm 11)+(103 \pm 4) \times C$, мкг/мл, R=0.995	$I=(0.4 \pm 1)+(32 \pm 1) \times C$, мкг/мл, R=0.999
LOD	0.12 мкг/мл	0.04 мкг/мл
LOQ	0.38 мкг/мл	0.13 мкг/мл
Рабочий диапазон	0.38 -2.0 мкг/мл	0.13 -2.0 мкг/мл

Таблица 2. Точность определения пестицидов в предложенных условиях.

Концентрация, мкг/мл	Прецизионность RSD, %		Recovery, %
	Intra-day	Inter-day	
Перметрин			
0.73	3.4	11.5	92.9
2.0	1.0	1.8	98.8
α-Циперметрин			
	Intra-day	Inter-day	
0.73	3.6	11.3	100.0
2.0	3.4	2.3	100.6

Для апробации методики определения пестицидов в листьях картошки, капусте, перце, столовой свекле и яблоках растения и плоды были обработаны коммерческими препаратами, содержащими перметрин или α -циперметрин, согласно инструкции по их применению. После обработки провели определение остаточных количеств пестицидов по предложенной методике без предварительной промывки, табл.3 и 4. Правильность полученных результатов проверяли методом добавок. Полученные результаты свидетельствуют о достаточной правильности и точности результатов определения пестицидов в предложенных условиях.

Таблица 3. Результаты определения перметрина в листьях картошки и плодах перца после их обработки перметрин-содержащими препаратами (n=4, P=0.95).

Объект	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Sr
Перец (после обработки препаратом «Искра»)	- 50	149 ± 18 200 ± 25	0.086 0.091
Листья картошки (после обработки препаратом «Искра»)	- 50	255 ± 27 306 ± 33	0.079 0.081

Таблица 4. Результаты определения α -циперметрина в столовой свекле, капусте, картошке и яблоках после их обработки α -циперметрин-содержащими препаратами (n=4, P=0.95).

Объект	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Sr
Столовая свекла (после обработки препаратом «Альфа-супер»)	- 50	120 ± 18 170 ± 19	0.111 0.082
Капуста (после обработки препаратом «Искра»)	- 20	72 ± 9 91 ± 12	0.087 0.099
Картошка (после обработки препаратом «ФАС»)	- 50	142 ± 17 193 ± 24	0.088 0.093
Яблоки (после обработки препаратом «ФАС»)	- 20	82 ± 13 101 ± 11	0.116 0.086

Таким образом, в работе изучена мицеллярная экстракция перметрина и α -циперметрина фазами неионного ПАВ Triton X-114. На основе полученных результатов разработаны условия их определения в пищевых продуктах методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационной детекцией после предварительного мицеллярно-экстракционного концентрирования.

Литература

1. Elliott M. Properties and applications of pyrethroids. *Environ. Health. Perspect.* 1976, 14(1-2), 3-13.
2. Gassner B., Wüthrich A., Lis J., Scholtysik G., Solioz M. Topical application of synthetic pyrethroids to cattle as a source of persistent environmental contamination. *J. Environ. Sci. Health. Part B. Pestic. Food Contamin. Agric. Wastes.* 1997, 32(5), 729-739.
3. Haddadi H., Shirani M., Semnani A., Rezaee M., Mashayekhi H.A., Hosseini A. Simultaneous determination of deltamethrin and permethrin in water samples using homogeneous liquid-liquid microextraction via flotation assistance and GC-FID. *Chromatographia.* 2014, 77(9-10), 715-721.
4. Giordano A., Richter P., Ahumada I. Determination of pesticides in river water using rotating disk sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta.* 2011, 85(5), 2425-2429.
5. Yan H., Qiao F., Tian M., Row K.H. Simultaneous determination of nine pyrethroids in indoor insecticide products by capillary gas chromatography. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2010, 51(3), 774-777.
6. Shamsipur M., Yazdanfar N., Ghambarian M. Combination of solid-phase extraction with dispersive

- liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice. *Food Chem.* 2016, 204, 289-2897.
7. Zhang S., Yang Q., Yang X., Wang W., Li Z., Zhang L., Wang C., Wang Z. A zeolitic imidazolate framework based nanoporous carbon as a novel fiber coating for solid-phase microextraction of pyrethroid pesticides. *Talanta.* 2017, 166, 46-53.
8. Paleologos E.K., Giokas D.L., Karayannis M.I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2005, 24(5), 426-436.
9. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38(11), 4150-4168.
10. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: An overview. *Anal. Bioanal. Chem.* 2009, 394(3), 759-782.
11. Hagarová I. Cloud point extraction utilizable for separation and preconcentration of (ultra)trace elements in biological fluids before their determination by spectrometric methods: A brief review. *Chem. Pap.*

2017, 71(5), 869-879.

12. Doroshchuk V.A., Levchik V.M., Mandzyuk E.S. Cloud-point extraction preconcentration of sym-triazine herbicides to determination by gas chromatography. *J. Anal. Chem.* 2015, 70(2), 119-124.

13. Samaddar P., Sen K. Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20(4), 1209-1219.

14. Hagarová I., Urík M. New approaches to the cloud point extraction: Utilizable for separation and preconcentration of trace metals. *Curr. Anal. Chem.* 2016, 12(2), 87-93.

15. E. Pramauro E., E. Pelezetti E. Surfactants in analytical chemistry. Elsevier, Amsterdam, 1996. P. 257.

16. Fontana A.R., Silva M.F., Martínez L.D., Wuilloud R.G., Altamirano J.C. Determination of polybrominated diphenyl ethers in water and soil samples by cloud point extraction-ultrasound-assisted back-extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2009, 1216(20), 4339-4346.

17. Sikalos T.I., Paleologos E.K. Cloud point extraction coupled with microwave or ultrasonic assisted back extraction as a preconcentration step prior to gas chromatography. *Anal. Chem.* 2005, 77(8), 2544-2549.

18. Shen J., Shao X. Determination of tobacco alkaloids by gas chromatography-mass spectrometry using cloud point extraction as a preconcentration step. *Anal. Chim. Acta.* 2006, 561(1-2), 83-87.

19. Hooshfar S., Gullick D.R., Linzey M.R., Moruza T., Abdel Rahman M.H., Rogers C.A., Bruckner J.V., White C.A., Bartlett M.G. Simultaneous determi-

nation of cis-permethrin and trans-permethrin in rat plasma and brain tissue using gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. B.* 2017, 1060, 291-299.

20. Doroshchuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O. The influence of substrate charge and molecular structure on interphase transfer in cloud point extraction systems. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 291(1), 251-255.

21. Kulichenko S.A., Doroshchuk V.A. Micellar extraction of carboxylic acids with phases of OP-10 nonionic surfactant on heating. *Russ. J. Gen. Chem.* 2003, 73(6), 860-864.

22. Vázquez P.P., Mughari A.R., Galera M.M. Solid-phase microextraction (SPME) for the determination of pyrethroids in cucumber and watermelon using liquid chromatography combined with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta.* 2008, 607(1), 74-82.

23. Du J., Yan H., She D., Liu B., Yang G. Simultaneous determination of cypermethrin and permethrin in pear juice by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography. *Talanta.* 2010, 82(2), 698-703.

24. Kamble N., Venkatachalam A. Determination of permethrin and etofenprox from emulsified concentrate using gas chromatographic technique. *Pestology.* 2003, 27(12), 34-36.

25. Qiu Y. Rapid determination of allethrin, permethrin and piperonyl butoxide in insecticidal aerosol for household by gas chromatography. *Chinese J. Chromatography.* 1997, 15(1), 75-76.