

# Méthode d'analyse de la bifenthrine utilisée dans le cadre de la campagne EMNAT en 2018

## Méthode d'analyse dans le sédiment

### Généralités

<b>Nom de la famille de substances</b>	Biocides
<b>Nom des substances individuelles</b>	Bifenthrine
<b>Code SANDRE des substances individuelles</b>	Bifenthrine : 1120
<b>Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]</b>	Sédiments [6] en eau de surface continentale
<b>Principe de la méthode</b>	Extraction par fluide chauffé et pressurisé (ASE) et analyse par couplage Chromatographie en phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse en tandem.
<b>Acronyme</b>	ASE-GC/MSMS
<b>Domaine d'application</b>	
<b>Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse</b>	
<b>Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode</b>	
<b>Interférents (préciser la matrice)</b>	Interférents identifiés : interfèrent avec coélution partielle pour le composé bifenthrine avec une analyse sur colonne chromatographique HP-5MSUI (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). L'interférence est résolue avec une analyse sur colonne chromatographique HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,1 µm).  Matrices testées : sédiment

## Protocole analytique

### Prétraitement

<b>Fraction analysée :</b>	Sédiments : fraction analysée inférieure à 2 mm
<b>Conditionnement et conservation des échantillons</b>	<p>Echantillon conservé à -20°C dans flacon verre 1L ambré avec bouchon et septa PTFE.</p> <p>Après lyophilisation, échantillon conservé à température ambiante dans flacon verre 1 L ambré avec bouchon et septa PTFE.</p> <p>Flacon verre 1 L ambré lavé avec lave-vaisselle de laboratoire (cycle de lavage chimie avec détergent et rinçage avec neutralisant et eau osmosée) puis calciné 6 h à 450°C.</p>
<b>Filtration :</b>	/
<b>Pré-traitement des échantillons liquide ou solide</b>	Tamissage humide à 2 mm, lyophilisation, broyage < 250 µm et quartage

### Analyse

<b>Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)</b>	Sédiments 2 g sec
<b>Dérivation</b>	/
<b>Extraction</b>	<p><u>Extraction par fluide chauffé et pressurisé (PFE, ASE) :</u> Cellule : 22 mL Chauffage : 5 min, 90°C Statique : 6 min Purge : 120 sec, 90% Nombre de cycles : 2 Pression : 100 bar Solvant : dichlorométhane</p> <p>- Autre (préciser) : <u>Concentration par évaporateur vortex sous vide (RapidVap) :</u> Température : 50°C Pression : 700 mbar Vitesse d'agitation : 40%</p> <p><u>Concentration par évaporateur flux gaz :</u> Température : 40°C Gaz : azote 4.5</p>
<b>Purification</b> (type de purification, paramètres de purification, méthode de concentration)	/
<b>Conservation de l'extrait</b>	Congélation -20°C

**Minéralisation**

- Type d'appareil utilisé : Sans objet
- Durée et température de minéralisation :
- Réactifs utilisés :

**Volume ou masse finale avant analyse :** 120µL

**Méthode analytique utilisée :**

Indiquer les paramètres complets de la méthode (exemple pour la chromatographie : gradient, phase mobile, débit, T °C, colonne, mode de détection)

Pour la détection par masse : mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation

Conditions chromatographiques méthode :

Colonne : HP5 MS (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane) de longueur : 30 m, de diamètre interne : 0,25 mm et d'épaisseur de phase stationnaire : 0,10 µm

Gaz vecteur : Hélium 6.0, débit : 1,3 mL/min

Volume injecté : 1 µL

Injecteur type Split/Splitless avec insert verre désactivé de 4 mm ID, mode splitless pulsé à température 250°C et à pulse de 25 psi, ouverture vanne de purge à 1,5 min.

Gradient chromatographique :

Température initiale (°C)	Rampe (°C/min.)	Température finale (°C)	Durée (min.)
50	10	200	0
	5	240	0
	10	300	2

Conditions spectrométrie de masse triple quadrupôle :

Mode d'ionisation : impact électronique (70 eV)

Délai solvant : 3 min

Température de la ligne de transfert : 290°C

Température de la source : 230°C

Température des quadripôles : 150°C

Débit gaz collision : Azote 5.0 1,5 cc/min et Hélium 6.0 à 2,5 cc/min

Tension du multiplicateur d'électron : réglée automatiquement par le tune instrumental avec un gain supplémentaire de 3

Acquisition en mode MRM (Multi Reaction Monitoring)

Composés	MRM(s) quantifiant(s) (EC, eV)	MRM qualifiants (EC, eV)
Bifenthrine	181>165 (22)	181>166 (20)
(rac-cis)-Z-bifenthrine d5	185,7>170 (35)	185,7>171 (20)
Propiconazole d5	264>172,8 (10)	264>191,8 (5)

**Equipements**

(modèles utilisés) :

Chromatographe en phase Gazeuse : GC7890 Agilent Technologies

Spectromètre de masse : QQQ 7000C Agilent Technologies

Passeur automatique d'échantillons : MPS 2 Gerstel

**Type d'étalonnage**

Interne X

**Modèle utilisé**

Dilution isotopique :

Composés	Composés étalonnage interne	Concentration étalons interne en matrice (ng/g)
Bifenthrine	(rac-cis)-Z-bifenthrine d5	0,7

Dilution isotopique, marqueurs d'injection (calcul du taux de récupération des composés étalons internes) :

Composés	Composés étalonnage interne	Concentration étalons marqueurs d'injection en matrice (ng/g)
(rac-cis)-Z-bifenthrine d5	Propiconazole d5	20

Calcul des coefficients de réponse : injection d'un mélange de solution standard à la LQ (4 ng/mL éthyl acétate) et 10LQ (40 ng/mL éthyl acétate) en début et fin de chaque séquence analytique (10 échantillons).

Calcul des rendements de quantification : injection d'un mélange de solution standard à la LQ (4 ng/mL éthyl acétate) et 10LQ (40 ng/mL éthyl acétate) en début et fin de chaque séquence analytique (10 échantillons).

Calcul des rendements de quantification : injection, en début de séquence analytique, d'un témoin solution standard à la LQ (4 ng/mL éthyl acétate) et 10LQ (40 ng/mL éthyl acétate) réalisé pour chaque série analytique de 10 échantillons.

Composés	Concentration LQ (ng/mL EA)	Concentration 10LQ (ng/mL EA)
Bifenthrine	4	40
(rac-cis)-Z-bifenthrine d5	30	30
Propiconazole d5	1500	1500

**Etalons / Traceurs utilisés****Domaine de concentration****Méthode de calcul des résultats**

Rendement

Utilisation du rendement : NON  
 Vérification d'intervalle de conformité  
 Correction par le calcul : NON  
 Etalonnage en matrice : OUI

Blancs

Matrice utilisée : sable de Fontainebleau  
 Appareillage : identique analyses échantillons  
 Réactifs : identique analyses échantillons  
 Méthode : identique analyses échantillons

Soustraction du blanc : Oui  
La limite de quantification est conditionnée par la quantité de composé quantifiée dans le blanc protocole.

## Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante Sans objet

## Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée Sans objet

Domaine de validation Sans objet

Matériaux de référence utilisés Sans objet

**Blancs analytiques** (concentration ou résultat maximum acceptable) Blancs système analytique (GC/MSMS) : réalisés par injection de blanc solvant (éthyl acétate) en début, fin de séquence et tous les 2 échantillons.

Blancs manipulation (ASE-GC/MSMS) : réalisés sans matrice avec ajout de solution d'étalonnage interne à chaque série d'analyses (1 blanc manipulation pour 10 échantillons).

Blancs méthode (ASE-GC/MSMS) : réalisés avec matrice sable de Fontainebleau avec ajout de solution d'étalonnage interne à chaque campagne de prélèvement en triplicat.

Le composé bifenthrine n'a pas été détecté dans les blancs de contrôle.

### Rendement

- par type de matrice

Le rendement a été déterminé par analyse d'une matrice exempte des substances d'intérêt, sable de Fontainebleau, enrichie à 10 LQ (0,8 ng/g) 1 fois par campagne.

- par niveau de concentration

- par molécule

(si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)

Substance	matrice [C](ng/g)	R (%)
Bifenthrine	0,8	102

### Limite de quantification(LQ)

#### Limite de détection (LD)

(indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)

Les limites de quantification et de détection ont été déterminées par analyse d'une matrice exempte des substances d'intérêt, sable de Fontainebleau, enrichie à 1 LQ (0,08 ng/g) : 2 contrôles par campagne soit n=2. Pour la limite de quantification : comparaison de la limite de quantification théorique et de la limite de quantification quantifiée et vérification que le rapport signal/bruit observé est au moins égal à 9 pour la transition de quantification et que le rapport TQ/TC soit conforme.

Substances	LQ1 (ng/g) théorique	LQ1 (ng/g) quantifiée	LQ2 (ng/g) théorique	LQ2 (ng/g) quantifiée
Bifenthrine	0,11	0,10	0,10	0,10

Substances	LD1 (ng/g) théorique	LD1 (ng/g) quantifiée	LD2 (ng/g) théorique	LD2 (ng/g) quantifiée
Bifenthrine	0,04	0,03	0,03	0,03

### Incertitudes (%) sur les résultats

Les incertitudes ont été évaluées comme étant la fidélité intermédiaire à la LQ présumée en mettant en œuvre le protocole de vérification défini dans la NF T 90-210, sur sédiment de référence (sable de Fontainebleau), par 12 essais en conditions de fidélité intermédiaire (avec facteur d'élargissement k=2).

#### - par type de matrice

Composés	CV reprod (%)	LQ vérifiée	Incertitude /LQ en % (k=2) 2 x CV <sub>FI</sub>
Bifenthrine	12	oui	24

#### - par niveau de concentration

#### - par molécule

(reproductibilité avec méthode de détermination)

## Contacts

#### Auteurs

Le Ménach Karyn, Dévier Marie-Hélène, Labadie Pierre, Budzinski Hélène

#### Institut

EPOC UMR5805 équipe LPTC

#### Contact

AQUAREF : [azziz.assoumani@ineris.fr](mailto:azziz.assoumani@ineris.fr), [beatrice.lalere@lne.fr](mailto:beatrice.lalere@lne.fr),  
[jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)