

Analyse isotopique du nitrate et de l'ammonium par IRMS : méthodes bactérienne et chimique



Team

Armelle G

Elsa G

Emmélie S

Joel S

Nicolas C

PANDA/ISOTOPE



©P
Akers

NO₃⁻ NO₃⁻ → N₂O(g)
Bacteria method (Casciotti *et al.*, 2002,
Kaiser *et al.*, 2007)

NH₄⁺ NH₄⁺ → NO₂⁻ → N₂O(g)
Chemical method (Zhang *et al.*, 2007,
McIlvin & Altabet, 2005)



High temperature
decomposition and separation

©Photos
Panda

O₂ + N₂

Δ¹⁷O, δ¹⁷O, δ¹⁸O
δ¹⁵N



MAT 253

- 10 % de prestations
- Responsables technique et scientifique: Nicolas Caillon et Joël Savarino

PANDA/ISOTOPE



I - Mesure du rapport isotopique l'ammonium : méthode chimique

II - Mesures des rapports isotopiques du nitrate : méthode bactérienne

Mesure du rapport isotopique $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ de l'ammonium ($\delta^{15}\text{NH}_4^+$)

Anal. Chem. **2007**, *79*, 5297–5303

Sensitive Measurement of $\text{NH}_4^+ ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{NH}_4^+$) at Natural Abundance Levels in Fresh and Saltwaters

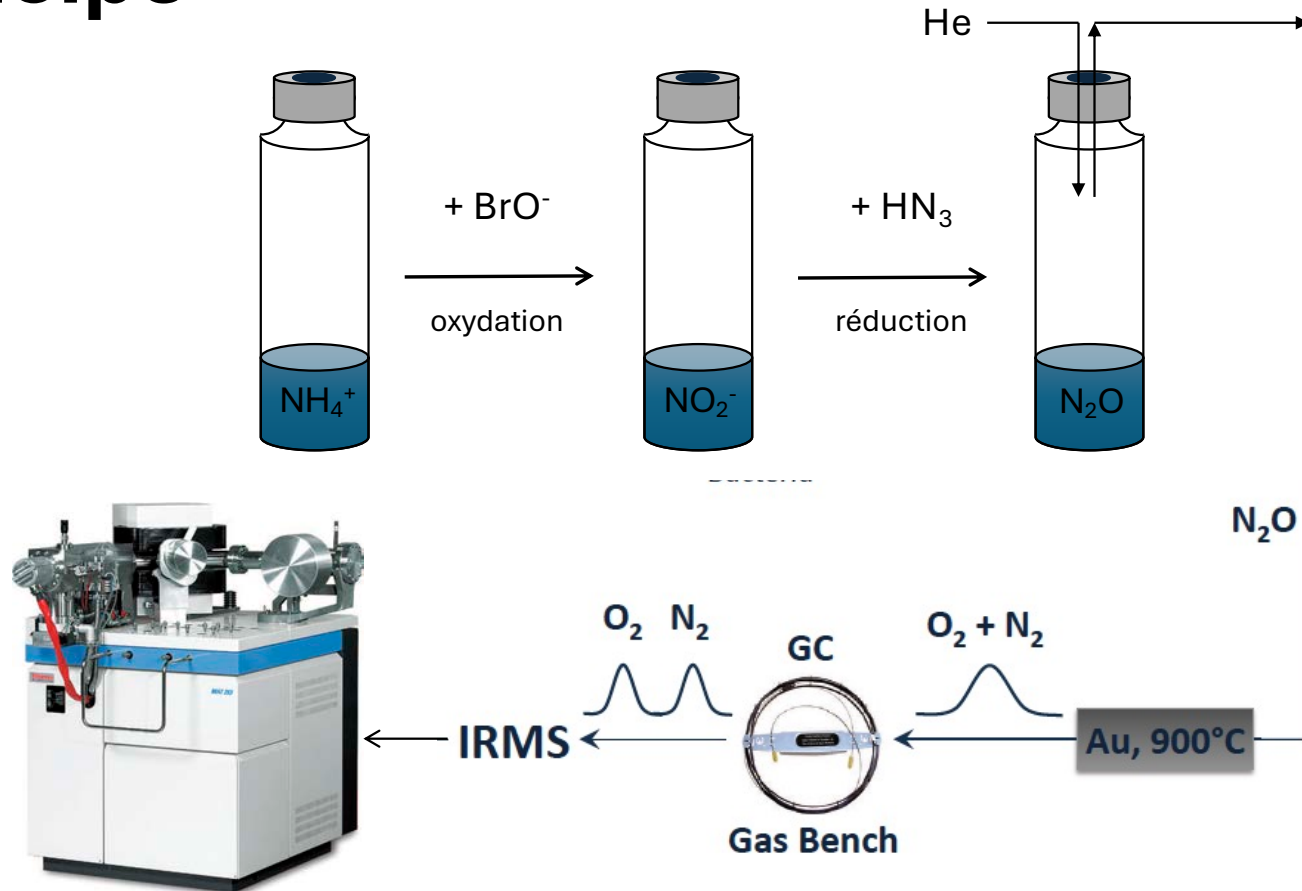
Lin Zhang,^{*,†} Mark A. Altabet,[†] Taixing Wu,[†] and Ora Hadas[‡]

School for Marine Science and Technology, University of Massachusetts Dartmouth, New Bedford, Massachusetts 02744, and Yigal Allon Kinneret Limnological Laboratory, Israel Oceanographic and Limnological Research, Migdal, 14950, Israel

Principe

- **Oxydation de NH_4^+ en NO_2^- :**
 - Utilisation de l'hypobromite (BrO^-) à pH ~12 pour oxyder quantitativement NH_4^+ en NO_2^- .
 - Ajout d'arsénite pour éliminer l'excès de BrO^- .
 - Vérification du rendement par dosage colorimétrique de NO_2^- .
- **Réduction de NO_2^- en N_2O :**
 - Conversion de NO_2^- en N_2O via une solution tamponnée d'azoture de sodium (NaN_3) et d'acide acétique.
 - Le N_2O est ensuite analysé par spectrométrie de masse à rapport isotopique (IRMS). matériel de référence : USGS25, USGS26, IAEA-N-1

Principe



Avantages

- ◆ **Sensibilité** : on travaille avec 50 nmol de NH_4^+ ,
précision comprise entre $\pm 0.5\text{‰}$ et 1‰ sur le $\delta^{15}\text{N}$.
- ◆ **Rapidité** : Temps de préparation réduit par rapport aux méthodes classiques. 50 échantillons en 3 jours
- ◆ **Robustesse** :
 - Peu d'interférences avec les composés azotés organiques.
 - Applicable aussi bien en eau douce qu'en eau de mer.
- ◆ **Faible volume d'échantillon** : 50 nmol dans max 9mL
- ◆ **Pas d'interférence avec le NO_3^-** : étape de réduction sélective aux nitrites

Précautions

- ◆ Manipulation de réactifs toxiques sous hotte dédiée et avec ports EPI
 - Hypobromite (BrO^-) : **corrosif**
 - Azoture de sodium (NaN_3) : **Très toxique par ingestion, inhalation ou contact cutané**
 - Arsénite de sodium (NaAsO_2): **Cancérigène et toxique**

- ◆ Préparation des réactifs rigoureuse pour limiter les blancs trop élevés

- ◆ Écarts mineurs observés entre les mesures $\delta^{18}\text{O}$ par N_2O et O_2 , probablement dus à des effets matrice.

- ◆ éliminer les nitrites en excès avant

Exemples de résultats publiés

Atmos. Meas. Tech., 16, 4015–4030, 2023
<https://doi.org/10.5194/amt-16-4015-2023>
© Author(s) 2023. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



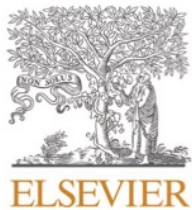
Atmospheric
Measurement
Techniques
Open Access


An extraction method for nitrogen isotope measurement of ammonium in a low-concentration environment

Alexis Lamothe¹, Joel Savarino¹, Patrick Ginot¹, Lison Soussaintjean², Elsa Gautier¹, Pete D. Akers³, Nicolas Caillon¹, and Joseph Erbland¹

Exemples de résultats publiés

Geochimica et Cosmochimica Acta 387 (2024) 111–129



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Geochimica et Cosmochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/gca



Nitrogen in the Orgueil meteorite: Abundant ammonium among other reservoirs of variable isotopic compositions

Lucie Laize-Général^{a,1}, Lison Soussaintjean^{a,b,1}, Olivier Poch^{a,*}, Lydie Bonal^a, Joël Savarino^c,
Nicolas Caillon^c, Patrick Ginot^c, Anthony Vella^c, Alexis Lamothe^c, Rhabira Elazzouzi^c,
Laurène Flandinet^a, Lionel Vacher^a, Matthieu Gounelle^d, Martin Bizzaro^e, Pierre Beck^a,
Eric Quirico^a, Bernard Schmitt^a

^a Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IPAG, 38000 Grenoble, France

^b now at Climate and Environmental Physics, Physics Institute & Oeschger Centre for Climate Change Research, University of Bern, Bern, Switzerland

^c Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IRD, G-INP, Institut des Géosciences de l'Environnement, Grenoble, France

^d Muséum National d'Histoire Naturelle, IMPMC, Paris, France

^e University of Copenhagen, Centre for Star and Planet Formation, Globe Institute, Copenhagen, Denmark



Exemples de résultats publiés



Article

Overview of the French Operational Network for In Situ Observation of PM Chemical Composition and Sources in Urban Environments (CARA Program)

Olivier Favez ^{1,2,*} , Samuël Weber ³ , Jean-Eudes Petit ⁴ , Laurent Y. Alleman ^{2,5} , Alexandre Albinet ^{1,2} ,
Véronique Riffault ^{2,5} , Benjamin Chazeau ^{6,7} , Tanguy Amodeo ^{1,2}, Dalia Salameh ³, Yunjiang Zhang ^{1,4},
Deepchandra Srivastava ¹ , Abdoulaye Samaké ³, Robin Aujay-Plouzeau ^{1,2}, Arnaud Papin ¹, Nicolas Bonnaire ⁴,
Carole Boullanger ⁸, Mélodie Chatain ⁹, Florie Chevrier ¹⁰, Anaïs Detournay ¹¹, Marta Dominik-Sègue ¹²,
Raphaële Falhun ¹³, Céline Garbin ¹⁴, Véronique Gherzi ¹⁵, Guillaume Grignion ¹⁶, Gilles Levigoureux ¹⁷,
Sabrina Pontet ¹⁸, Jérôme Rangognio ¹⁹, Shouwen Zhang ²⁰, Jean-Luc Besombes ²¹ , Sébastien Conil ²²,
Gaëlle Uzu ³ , Joël Savarino ³ , Nicolas Marchand ⁶, Valérie Gros ⁴, Caroline Marchand ^{1,2}, Jean-Luc Jaffrezo ³
and Eva Leoz-Garziandia ^{1,2}

Mesures des rapports isotopiques du nitrate : méthode bactérienne

Anal. Chem. **2007**, *79*, 599–607

Triple Oxygen Isotope Analysis of Nitrate Using the Denitrifier Method and Thermal Decomposition of N₂O

**Jan Kaiser,^{*,†,‡} Meredith G. Hastings,^{†,§} Benjamin Z. Houlton,^{†,||} Thomas Röckmann,^{‡,⊥} and
Daniel M. Sigman[†]**

*Department of Geosciences, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544, and Atmospheric Physics Division,
Max Planck Institute for Nuclear Physics, Saupfercheckweg 1, D-69117 Heidelberg, Germany*

Principe

La **méthode bactérienne** (*denitrifier method*) permet de mesurer les rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène du nitrate (NO_3^-) dissous.

Elle repose sur l'utilisation de bactéries dénitrifiantes qui arrête la dénitrification au stade du **protoxyde d'azote (N_2O)**.

Cette méthode a été mise au point, initialement pour la mesure de la composition isotopique en azote ($\delta^{15}\text{N}$) (Sigman et al., 2001), puis pour la mesure de $\delta^{18}\text{O}$ (Casciotti et al., 2002).

Kaiser et al. (2007) ont adapté la méthode aux mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ (mesure simultanée de $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$).

Sur PANDA/ISO on fait la mesure simultanée de $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ et on déduit le $\Delta^{17}\text{O}$ qui donne accès à une signature spécifique des nitrates d'origine atmosphérique, transmise via les réactions impliquant l'ozone.

Principe

La méthode repose sur deux étapes principales :

- **Conversion biologique du nitrate en N_2O** à l'aide d'une souche de bactéries dénitrifiantes (*Pseudomonas aureofaciens*) dépourvue de N_2O réductase.
- **Purification puis décomposition thermique quantitative du N_2O** en N_2 et O_2 dans un four en or à 800 °C, suivie d'une **séparation chromatographique** et d'une **analyse isotopique de l' O_2 et N_2** par spectrométrie de masse.

Etapes

1. Culture bactérienne : *Pseudomonas aureofaciens* sur plateau airOsol. = 5 jours de croissance

2. Exposition des échantillons aux bactéries = 12 H (utilisation d'un robot)

3. Purification et décomposition du N₂O

4. Analyse par IRMS :

- détermination de $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ et $\Delta^{17}\text{O}$ des nitrates
- matériel de référence : USGS35, USGS34, USGS32

} 20 min/ échantillon

1 run de 50 échantillons = 3 jours sans compter la croissance des bactéries

Etapes

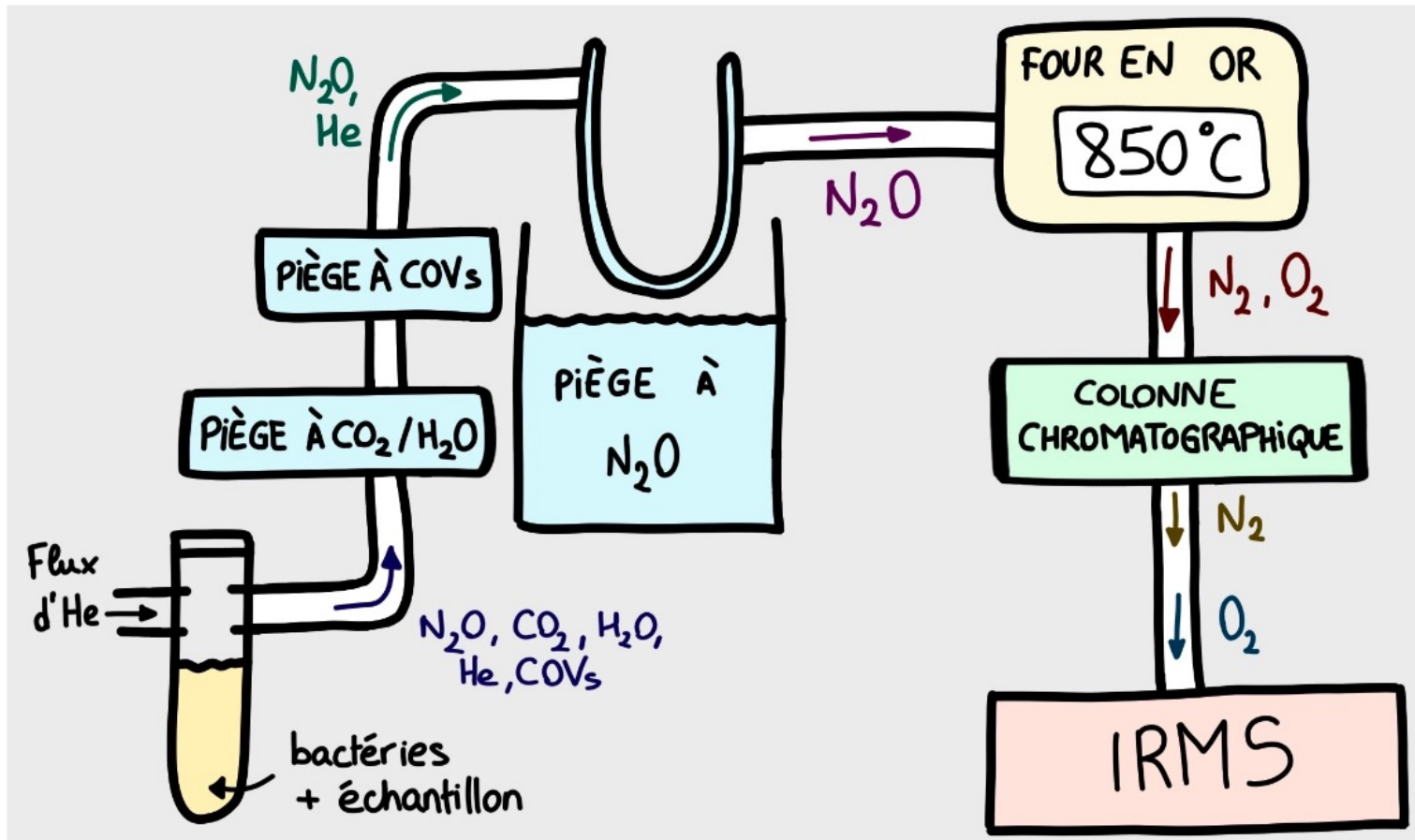


Illustration de Naïma Bodevin

Avantages

◆ Très faible quantité d'échantillon requise

Environ **50 nmol de nitrate**, soit **100 à 1000 fois moins** que les méthodes classiques de décomposition thermique hors ligne.

Cela rend possible l'analyse d'échantillons rares ou dilués (pluies, eaux polaires, glaces, eaux oligotrophes).

◆ Méthode compatible avec des matrices complexes

Contrairement aux méthodes basées sur la purification du nitrate (AgNO_3), celle-ci est **compatible avec les eaux salées**, notamment **l'eau de mer**.

Absence de séparation ionique lourde et de purification chimique fastidieuse.

Avantages

◆ Méthode en ligne, rapide et automatisable

Couplage direct **GC-IRMS**, limitant les manipulations manuelles.

Réduction des risques de contamination et de pertes d'échantillon.

Forte reproductibilité et **absence d'effet mémoire significatif**.

◆ Accès direct à l'anomalie $\Delta^{17}\text{O}$

La mesure de $\Delta^{17}\text{O}$ permet de **tracer spécifiquement les apports atmosphériques en nitrate**, ce que $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ seuls ne permettent pas.

Outil puissant pour les études de cycles biogéochimiques de l'azote et de chimie atmosphérique.

Avantages

◆ Bonne précision analytique

C'est l'écart type des résidus dérivés de la régression linéaire entre les valeurs mesurées et les valeurs attendues des matériaux de référence (Morin et al., 2009)

- **$\pm 0.5\text{‰}$ pour $\delta^{15}\text{N}$**
- **$\pm 2\text{‰}$ pour le $\delta^{18}\text{O}$,**
- **$\pm 0.5\text{‰}$ pour $\Delta^{17}\text{O}$**

Précision suffisante pour distinguer clairement les nitrates atmosphériques des nitrates produits biologiquement.

Linéarité démontrée sur des mélanges de standards.

Précautions

- ◆ Pas de produits toxiques
- ◆ Sensibilité à la croissance des bactéries (qualité de la souche)
- ◆ Conditionnement et contrôle de la ligne réguliers

Exemples de résultats publiés

Atmos. Chem. Phys., 21, 10477–10497, 2021
<https://doi.org/10.5194/acp-21-10477-2021>
© Author(s) 2021. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



Atmospheric
Chemistry
and Physics
Open Access


Measurement report: Nitrogen isotopes ($\delta^{15}\text{N}$) and first quantification of oxygen isotope anomalies ($\Delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$) in atmospheric nitrogen dioxide

Sarah Albertin^{1,2}, Joël Savarino², Slimane Bekki¹, Albane Barbero², and Nicolas Caillon²

¹LATMOS/IPSL, Sorbonne Université, UVSQ, CNRS, 75005 Paris, France

²IGE, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IRD, Grenoble INP, 38000 Grenoble, France

Exemples de résultats publiés



Research

New
Phytologist



Foliar uptake of atmospheric nitrate by two dominant subalpine plants: insights from *in situ* triple-isotope analysis

Ilann Bourgeois^{1,2,4,5} , **Jean-Christophe Clément^{2,3}** , **Nicolas Caillon¹**  and **Joël Savarino¹** 

¹CNRS, IRD, Grenoble INP, IGE, University of Grenoble Alpes, F-38000, Grenoble, France; ²CNRS, LECA, University of Grenoble Alpes, F-38000, Grenoble, France; ³INRA, CARRTEL, University of Savoie Mont Blanc, F-74200, Thonon-Les Bains, France; ⁴Present address: Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences, University of Colorado Boulder, Boulder, CO 80309, USA; ⁵Present address: NOAA Earth System Research Laboratory, Boulder, CO 80305, USA

Exemples de résultats publiés

Applied Geochemistry 179 (2025) 106270



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Applied Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apgeochem



Sources and fates of NO_3^- and PO_4^{3-} in an alluvial plain wetland - Insights from the Auzon oxbow and the alluvial aquifer of the Allier (Auvergne, France)

Cyril Aumar^{a,b,e,*}, Hélène Celle^a, Mélanie Quenet^{a,c}, Olivier Voldoire^c, Elisabeth Allain^c, Alexandre Garreau^c, Nicolas Caillon^d, Pierre Nevers^a, Jean-Luc Devidal^e, Gilles Mailhot^b, Aude Beauger^c

^a Université de Franche-Comté, CNRS, Chrono-environnement, F-25000, Besançon, France

^b CNRS, SIGMA, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne, 63000, Clermont-Ferrand, France

^c GEOLAB - UMR 6042 UBP & CNRS, 4 Rue Ledru, 63000, Clermont-Ferrand, France

^d Université Grenoble Alpes, CNRS, IRD, Grenoble INP (Institute of Engineering), IGE, Grenoble, France

^e Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, 63000, Clermont-Ferrand, France



Standards utilisés

Water and aerosols samples									
Snow and ice samples									
standards (as of on 03/12/2013, JE)									
	code		conc (uM)	µl for 100 nmol	type	d17O ref	d18O ref	D17O ref	d15N ref
NO₃⁻	A		400	250	USGS35	51,46	57,5	21,56	2,7
	B				75% USGS35 + 25% USGS34				
	C		400	250	50% USGS35 + 50% USGS34	18,33	14,79	10,64	0,45
	D				25% USGS35 + 75% USGS34				
	E		400	250	USGS34	-14,8	-27,9	-0,3	-1,8
	F		400	250	50% USGS34 + 50% USGS32	-0,72	-1,12	-0,14	90,70
	Z		400	250	USGS32	13,4	25,7	0,0	180,0
						Böhlke et al, RCMS, 2003			
						Böhlke et al, Geostand. and Geoanal. Res., 1993			
						Michalski et al, Anal. Chem., 2002			
						Morin S., PhD manuscript, 2008			
						Calculated at LGGE			
						Calculated based on equimolar mixture on 14 November 2012			
						Measured on 3 December 2012			
NH₄⁺	J		100	1000	IAEA-N-1				0,4
	K		100	1000	USGS25				-30,4
	L		100	1000	USGS26				53,70
						IAEA website values			
NO₂⁻	P		400	250	N-7373 (Böhlke lab)		+4,5		-79,6 (-80,1)
	Q		400	250	N-10219 (Böhlke lab)		+88,5		+2,8 (+1,2)
	R		400	250	N-23 (Böhlke lab)		+11,4		+3,7 (+1,9)
						Casciotti et al, 2007. Not an international standard value (Measured by W. C. Vicars in 2012 using the denitrifier method)			

Intercalibrés pour le nitrate



RESEARCH ARTICLE

Assessing the performance of international laboratories analysing the stable isotope composition ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$) of nitrate in environmental waters

[Leonard I. Wassenaar](#)✉, [Cedric Douence](#), [Jodie Miller](#)

First published: 29 September 2023 | <https://doi.org/10.1002/rcm.9642> |

 **VIEW METRICS**

Interlaboratory comparison « NICO »



الوكالة الدولية للطاقة الذرية
国际原子能机构
International Atomic Energy Agency
Agence internationale de l'énergie atomique
Международное агентство по атомной энергии
Organismo Internacional de Energía Atómica

NICO 2022: $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ intercomparison test laboratory report

Laboratory ID:	21		
Participant and e-mail:	Nicolas CAILLON		nicolas.caillon@cnrs.fr
Country:	France		
Address:	CNRS - IGE GLACIOLOGIE		
City:	Saint Martin d Heres		
Analytical technique:	N2O -Denitrifier	Instrument:	CF-IRMS
Submission date:	09-21-22		

Interlaboratory comparison « NICO »



PANDA/ISOTOPE a récemment participé à un exercice d'intercom-paraison "NICO", organisée par l'AIEA.



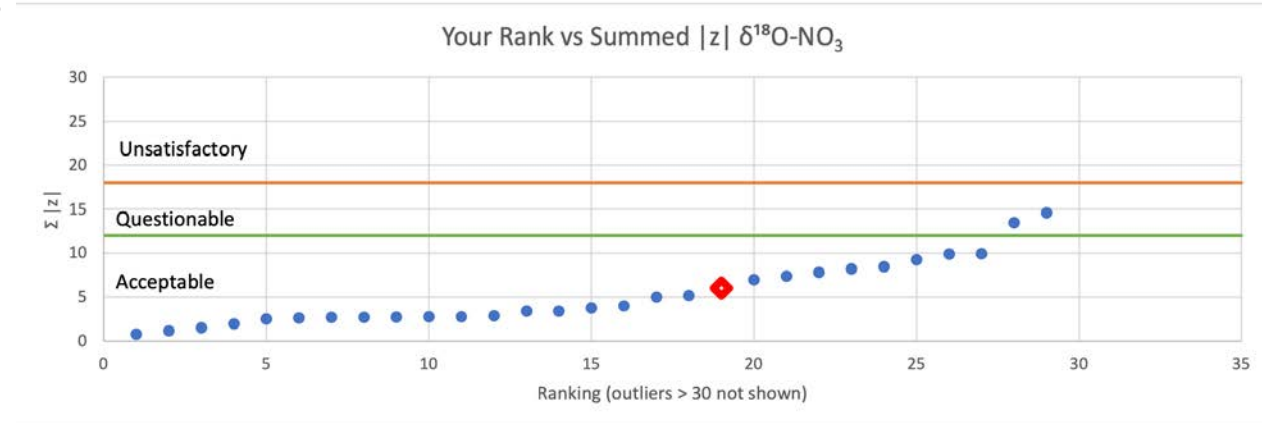
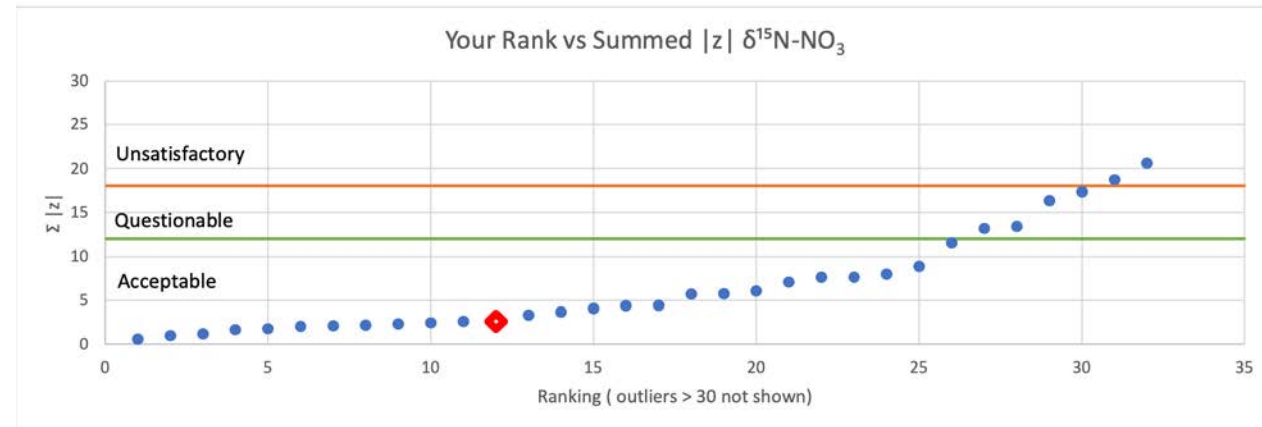
Plus de 30 laboratoires du monde entier ont participé à l'exercice, en utilisant différentes méthodes.



6 échantillons de nitrate dissous ont été préparés à l'IGE en utilisant la méthode bactérienne.



Laboratoires sont classés selon le Z-score et nos résultats sont dans les limites acceptables



Merci pour votre attention!



<https://panda.osug.fr/>