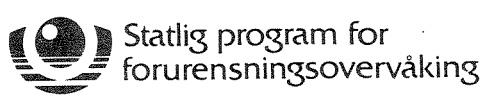


ref lab

Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser

Samordnet med



Oppdragsgiver

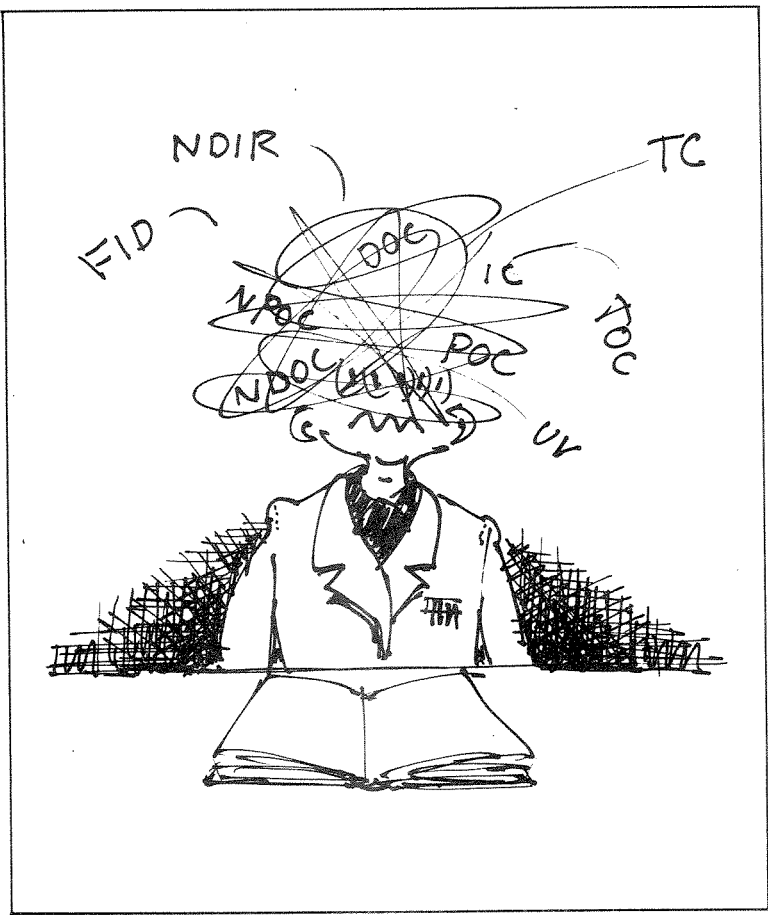
Statens forurensningstilsyn

Prosjekt nr 8101201

Sammenligning og tilpasning av metoder

Totalt organisk karbon TOC

– Analysemetoder og instrumenter



NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Hovedkontor
Postboks 333
0314 Oslo 3
Telefon (02) 23 52 80

Sørlandsavdelingen
Grooseveien 36
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033

Østlandsavdelingen
Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 76 752

Vestlandsavdelingen
Breiviken 2
5035 Bergen - Sandviken
Telefon (05) 25 97 00

Prosjektnr.:
0-81012-01

Undernummer:

Løpnummer:

2122

Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel:

Totalt organisk karbon (TOC)
Analysemetoder og instrumenter

Dato:

10. juni 1988

Prosjektnummer:

0-81012-01

Forfatter (e):

Håvard Hovind

Faggruppe:

Analyse

Geografisk område:

Antall sider (inkl. bilag):

Oppdragsgiver:

Statens Forurensningstilsyn

Oppdragsg. ref. (evt. NTFN-nr.):

Ekstrakt:

Rapporten gir en oversikt over metoder for oppslutning av karbonforbindelser i vann og den etterfølgende deteksjon av oksidasjonsproduktene. Fordeler og ulemper ved de ulike fremgangsmåtene er diskutert. I tillegg er det gitt en oversikt over karbonanalysatorer som anvender disse metodene. Ulike karbonfraksjoner i vann er definert.

4 emneord, norske:

1. Totalt organisk karbon
2. Karbonanalysatorer
3. Karbonfraksjoner
- 4.

4 emneord, engelske:

1. Total organic carbon
2. Carbon analyzers
3. Carbon fractions
- 4.

Prosjektleder:

Håvard Hovind

For administrasjonen:

Rainer J. Lichtenhaler

ISBN - 82-577-1401-1

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser

O - 81012-01

TOTALT ORGANISK KARBON (TOC)
Analysemetoder og instrumenter

Oslo, 10. juni 1988

Saksbehandler: Håvard Hovind

Leder for referanseaktivitetene: Ingvar Dahl

For administrasjonen: Rainer Lichtentaler

I N N H O L D S F O R T E G N E L S E

Avsnitt	Side
1 SAMMENDRAG	3
2 INNLEDNING	4
3 KARBONFRAKSJONER	4
4 OPPSLUTNINGSMETODER	5
4.1 Forbrenningsmetoden	5
4.2 Oksidasjon med peroksoedisulfat og UV	6
4.3 Oksidasjon med peroksoedisulfat i autoklav	7
5 DETEKSJONSMETODER	7
6 DISKUSJON	8
6.1 Flyktige forbindelser	8
6.2 Oppslutningsprosessen	10
6.3 Deteksjon	12
6.4 Sporanalyse	13
7 OVERSIKT OVER KARBONANALYSATORER	13

1. SAMMENDRAG

Flere instrumenter - basert på ulike oksidasjonsmetoder - er tilgjengelig for bestemmelse av totalt organisk karbon, TOC, i vann. Hvilket instrument som er best egnet, er avhengig av prøvetype og konsentrasjonsnivå.

Forbrenningsmetoden har den fordel at det oppnås fullstendig oksidasjon av organisk materiale. De fleste instrumentene som bygger på denne metoden, benytter relativt små prøvevolum ved bestemmelsen. Slike instrumenter er derfor generelt lite følsomme, selv om det finnes unntak fra reglen. Med små prøvevolum blir det også meget viktig å homogenisere prøvene. Båtteknikken virker i denne sammenheng som et lovende alternativ til innsprøyting. For prøver med tungt nedbrytbare organiske forbindelser og mye partikulært materiale anbefales høytemperatur forbrenning.

Våtkjemiske og fotokjemiske metoder er alternativer til forbrenningsmetoden. De egner seg spesielt godt for prøver med lave karbonkonsentrasjoner, og for bestemmelse av løste organiske forbindelser. Instrumenter basert på den fotokjemiske metoden alene, har klare begrensninger på grunn av mindre effektiv oksidasjon. Kombinasjonen av fotokjemisk og våtkjemisk oksidasjon derimot, egner seg meget godt for naturlige vannprøver.

Det anbefales å benytte instrumenter der beregning av karbonkonsentrasjonen er basert på måling av arealet under signaltoppen. Dette skyldes at oksidasjonsprosessen kan være forsinket, spesielt ved de våtkjemiske og fotokjemiske metodene. Måling av topphøyde egner seg bare når man får et øyeblikkelig og kortvarig signal.

Strengt tatt er det ingen av metodene som gir TOC-verdien ved én enkelt måling; to eller flere er nødvendig. I fremtiden må det derfor legges mer vekt på å fremheve hvilke karbonfraksjoner som bestemmes. Dette er spesielt viktig hvis man skal få frem sammenlignbare resultater fra ulike laboratorier.

2. INNLEDNING

I naturlig vann og avløpsvann finnes organisk karbon bundet i en rekke forskjellige forbindelser. Karbonet i disse foreligger i ulike oksidasjonstilstander. Mange av forbindelsene kan oksideres ved biologiske eller kjemiske prosesser, slik at biokjemisk oksygenforbruk (BOD) og kjemisk oksygenforbruk (COD) kan brukes til å gi et mål for den organiske belastningen i en vannprøve. Analyseresultatet er avhengig av karbonets oksidasjonstilstand. Enkelte organiske forbindelser kan vanskelig oksideres på denne måten. Såvel BOD som COD er derfor lite egnet til å angi totalinnholdet av organisk bundet karbon i slike prøver.

Til forskjell fra BOD og COD er totalt organisk karbon (TOC) uavhengig av karbonets oksidasjonstilstand. Andre organisk bundne elementer slik som nitrogen og hydrogen medbestemmes ikke med TOC-metoden. Det samme gjelder enkelte uorganiske forbindelser, som kan bidra til oksygenforbruket ved bestemmelse av BOD og COD. Bestemmelse av TOC er derfor bedre egnet til å angi mengden av organisk materiale i vannprøver enn de tradisjonelle analysevariable. TOC gir et direkte mål for innholdet av organisk bundet karbon i prøven.

I denne rapporten er det omtalt ulike fremgangsmåter for bestemmelse av totalt organisk karbon, og hvordan dette gjøres med kommersielt tilgjengelige instrumenter. Fordeler og ulemper ved de forskjellige løsningene er diskutert.

3. KARBONFRAKSJONER

Det finnes ingen metoder der TOC kan bestemmes direkte ved én enkelt operasjon. TOC blir bestemt etter to eller flere målinger, eventuelt ved en måling etter at uorganisk bundet karbon er fjernet på forhånd. Ulike fremgangsmåter er benyttet i de mange instrumentene som finnes på markedet.

Som en følge av dette blir analyseresultatene til en viss grad avhengig av hvordan man definerer de ulike fraksjoner av total karbon (TC). En praktisk inndeling kan baseres på følgende definisjoner:

- Organisk karbon (IC - inorganic carbon) omfatter karbonat, bikarbonat og løst karbondioksid.

- Totalt organisk karbon (TOC - total organic carbon) omfatter alt karbon som er kovalent bundet i organiske molekyler.
- Løst organisk karbon (DOC - dissolved organic carbon) er den fraksjonen av TOC som passerer gjennom et membranfilter med porevidde 0,45 µm.
- Ikke-løst organisk karbon (NDOC - nondissolved organic carbon) omtales også som partikulært bundet organisk karbon, og er den fraksjonen av TOC som holdes tilbake på et filter med porevidde 0,45 µm.
- Flyktig organisk karbon (POC - purgeable organic carbon) er den fraksjonen av TOC som lar seg fjerne fra en vandig løsning ved gjennombobling med en egnet gass (oksygen eller nitrogen) under nærmere angitte betingelser.
- Ikke-flyktig organisk karbon (NPOC - nonpurgeable organic carbon) er den TOC-fraksjonen som blir tilbake etter at gass er boblet gjennom prøven.

I enkelte vannprøver utgjør uorganisk karbon en forholdsvis stor del av karbonforbindelsene. Det er derfor viktig å fjerne dette fullstendig før TOC bestemmes. Mange karbonanalyser er basert på at prøven blir tilsatt syre, slik at $\text{pH} \leq 2$. Karbonater og bikarbonater overføres dermed til karbondioksid som kan drives ut av løsningen ved gjennombobling med gass. Dette kan gjøres før prøven injiseres, men det finnes også utstyr der denne prosessen foregår inne i selve instrumentet. I det siste tilfellet kan prøvens innhold av uorganisk karbon bestemmes direkte.

4. OPPSLUTNINGSMETODER

Det finnes en rekke fremgangsmåter for å overføre organisk stoff til karbondioksid. De mest anvendte er pyrolyse, våtkjemisk og fotokjemisk oksidasjon. De to siste metodene benyttes gjerne i kombinasjon i flere av instrumentene som finnes på markedet.

4.1 Forbrenningsmetoden

En liten porsjon av prøven sprøytes inn i et oppvarmet reaksjonskammer, som er pakket med en oksiderende katalysator. Vannet fordampes og organiske forbindelser oksideres til karbondioksid og vann, mens uorganiske karbonater og bikarbonater spalter av karbondioksid. Gassblandingen fraktes med en bæregass til detektoren, hvor konsentrasjonen av karbondioksid måles. Siden det er total karbon som bestemmes ved denne fremgangsmåten, må uorganisk karbon bestemmes separat, og TOC kan beregnes som differansen mellom disse.

Alternativt kan uorganisk karbon overføres til karbondioksid ved tilsetting av syre, og fjernes ved avdriving med en egnet bæregass før prøven sprøytes inn i forbrenningskammeret. Prøven inneholder i dette tilfelle bare ikke-flyktig organisk karbon (NPOC) og en separat bestemmelse av den flyktige fraksjonen (POC) kan være nødvendig for å oppnå riktig TOC-verdi.

Pyrolyse er uten tvil den mest effektive metoden for kvantitativ nedbrytning av organisk materiale. Forbrenningen utføres gjerne ved temperaturer på 800 °C eller mer - i nærvær av oksyngass og metalloksider (katalysatorer) - f.eks. koboltoksid, kobberoksid eller manganoksid. Denne fremgangsmåten kan bare benyttes for små mengder prøve og mangler derfor den følsomhet som er nødvendig for bestemmelse av lave karbonkonsentrasjoner (som i "rene" vannprøver). Metoden er godt egnet for kommunalt avløpsvann og for industriavløp, hvor det er relativt høyt innhold av organisk stoff. Nøyaktigheten er gjerne avhengig av partikkelstørrelse og -mengde, fordi det brukes sprøyter med liten åpning til injeksjon av prøven i instrumentet. Homogenisering av prøven er derfor påkrevet.

4.2 Oksidasjon med peroksidisulfat og UV

De våtkjemiske metodene er basert på at organiske forbindelser oksideres med peroksidisulfat i surt miljø. Som regel utføres dette i kombinasjon med UV-bestråling eller oppvarming, for å gjøre oksidasjonen mest mulig fullstendig. Større følsomhet kan oppnås ved å øke prøvevolumet, og metoden er derfor godt egnet til bestemmelse av organisk karbon i lave konsentrasjoner.

Strålingskilden er gjerne plassert i et reaksjonskammer på en slik måte at en blanding av prøven og oksidasjonsmiddelet befinner seg i et tynt sjikt rundt UV-lampen. I enkelte instrumenter pumpes prøven

kontinuerlig gjennom reaksjonskammeret sammen med en strøm av peroksidisulfat og bæregass, mens det hos andre er mulig å stoppe prøvestrømmen i reaksjonskammeret en vis tid for å øke oksidasjonseffekten. Prøvene kan introduseres automatisk med en prøveveksler, eller injiseres manuelt med en sprøyte. Karbondioksidet som dannes ved oksidasjonen, drives ut av løsningen og inn i detektoren hvor konsentrasjonen måles.

Dette er en mindre kraftig oksidasjonsmetode enn pyrolyse, og tungt nedbrytende organiske forbindelser (f.eks. cellulose og klorerte alkylbenzener) kan ikke alltid bestemmes kvantitativt.

Strålingens intensitet reduseres kraftig når UV-lampen blir gammel, noe som fører til langsom og ufullstendig oksidasjon. Liknende effekt får man ved bestråling av sterkt turbide prøver. Store organiske partikler eller komplekse molekyler - som tanniner, ligniner og humussyrer - kan oksideres langsomt, fordi selve oksidasjonsprosessen med peroksidisulfat har begrenset hastighet. Siden det er så mange faktorer som påvirker oksidasjonsgraden, bør denne kontrolleres med modellforbindelser som er representative for prøven.

4.3 Oksidasjon med peroksidisulfat i autoklav

Våtkjemisk oksidasjon av vannprøver kan også utføres under forhøyet trykk og temperatur. Ved denne metoden blir prøven overført til en glassampulle og tilsatt peroksidisulfat før ampullen smeltes igjen. Etter autoklavering ved 115-130 °C åpnes ampullene i en lukket beholder og det dannede karbondioksid drives inn i detektoren. Ved å drive av uorganisk karbon før ampullene lukkes, kan ikke-flyktig organisk karbon (NPOC) bestemmes.

5. DETEKSJONSMETODER

For å bestemme karboninnholdet i en prøve, må de organiske forbindelsene først brytes ned til enkle molekyler som kan bestemmes kvantitativt. Det finnes bare to slike forbindelser som er praktisk anvendelige til formålet: karbondioksid og metan. Karbondioksid er sluttproduktet ved oksidasjonen av de organiske forbindelsene i prøven, mens metan dannes ved en etterfølgende katalytisk reduksjon av karbondioksid i nærvær av hydrogen. Metan krever et ekstra trinn i analyseprosessen, men kan måles med flammeionisasjonsdetektor (FID),

som er meget følsom og dessuten lineær over et meget stort konsentrasjonsområde.

Karbondioksid måles som regel direkte ved non-dispersiv infrarød spektrometri (NDIR), men signalet er ikke lineært i det konsentrasjonsområdet som er aktuelt for vannprøver. Manglende linearitet gjør det nødvendig å kalibrere instrumentet for å kunne bestemme innholdet av karbon i prøvene. De avanserte datasystemene som er innebygget i dagens karbonanalytatorer reduserer behovet for kalibreringskurver. Man må likevel analysere en rekke kalibreringsløsninger rutinemessig for å kontrollere at utregningen av resultatene er tilstrekkelig nøyaktig i hele måleområdet. Benyttes arealet under signalet istedenfor høyden, blir kalibreringskurven i mange tilfeller lineær.

Motstandsmåling er en alternativ deteksjonsmetode som benyttes i noen få instrumenter til å bestemme mengden karbondioksid som dannes ved oksidasjonen. Metoden er basert på måling av den spesifikke motstand i vannprøven før og etter oksidasjonen. Reduksjonen i vannets motstand benyttes som et direkte mål for mengden karbondioksid dannet under oksidasjonen. Målingen som utføres direkte i prøven, har klare begrensninger på grunn av den store forskjell det kan være i motstanden hos ulike vannprøver. Ved å drive det dannede karbondioksid over fra prøven til en ren vannfase hvor målingene kan utføres, blir bestemmelsen mer presis.

I tillegg til disse metodene finnes også automatiserte systemer som er basert på syre-base egenskapene til karbondioksid. Det dannede karbondioksid løses i en vannfase som inneholder fenolftalin. Dermed øker pH i løsningen, og konsentrasjonen av den lilla formen av fenolftalin øker tilsvarende. Denne fargen måles fotometrisk.

6. DISKUSJON

6.1 Flyktige forbindelser

De største problemene ved nøyaktig måling av TOC er knyttet til fjerning av uorganisk karbon fra prøven. Dette henger sammen med at flyktige organiske forbindelser vil drives av - helt eller delvis - under gjennomboblingen med gass, slik at man egentlig bestemmer ikke-flyktig organisk karbon (NPOC) istedenfor TOC. For å oppnå riktig TOC-verdi må derfor flyktig organisk karbon (POC) også bestemmes, og

resultatet adderes til NPOC.

Enkelte instrumenter benytter en alternativ fremgangsmåte for å unngå problemet med flyktige forbindelser. Totalkarbon og uorganisk karbon bestemmes separat, og TOC beregnes som differansen mellom disse.

I grunnvann og lite påvirket overflatevann i Norge kan man se bort fra POC-fraksjonen, fordi den er forsvinnende liten i forhold til TOC. I slike tilfeller kan man bestemme NPOC istedenfor TOC (mange laboratorier gjør dette idag, men kaller allikevel resultatet TOC).

Flyktig organisk karbon representerer ingen entydig gruppe forbindelser, men er mer en funksjon av de spesifikke betingelser som foreligger ved avdrivningen, og hva slags utstyr som benyttes:

- Temperaturen i prøven
- Hvilken type gass-diffusor som benyttes
- Avdrivningskarets dimensjoner
- Gasshastigheten ved avdrivningen
- Avdrivningstiden.

Alle disse faktorene påvirker forholdet mellom POC og NPOC. Derfor må det tilstrebes mest mulig identiske betingelser under avdrivningen, både når POC og NPOC bestemmes. Ved sammenligning av analyseresultater bestemt med ulike instrumenter (eller ved ulike laboratorier), er det meget viktig å ta med i vurderingen hvilke avdrivningsbetingelser som er fulgt.

POC er en gruppe forbindelser som hittil er blitt viet svært liten oppmerksomhet, og det finnes ingen standardiserte betingelser som skal følges ved bestemmelsen. Med ulike instrumenter utføres gjennomboblingen ved svært varierende temperaturer, f.eks. romtemperatur, 60 °C, 95 °C og 150 °C. Det er helt klart at resultatene ikke kan bli sammenlignbare under slike forhold.

Både stoffenes kokepunkt og deres løselighet i vann er avgjørende for i hvilken grad de er flyktige, og hvor raskt de kan frigjøres fra vannfasen. Forbindelser som er tungt løselige eller uløselige i vann og i tillegg har lavt kokepunkt, (f.eks. hydrokarboner), frigjøres lettest, mens forbindelser som er blandbare med vann i alle forhold (f.eks. etanol), tar lang tid å drive av.

Bestemmelse av POC representerer dessuten et måleteknisk problem som som ikke er lett å løse ved klassiske metoder. Hverken UV-oksidasjon ved 95° C, oppslutning med peroksidisulfat eller kombinasjonen UV/peroksidisulfat er særlig egnet for flyktige forbindelser. Disse vil raskt forsvinne ut av løsningen og blir dermed ikke oksidert.

Omdanning av POC til karbondioksid krever høy temperatur og katalysator.

Med de instrumentene som idag brukes til bestemmelse av POC, kontrolleres både temperatur og tid ved gjennomboblingen, og gassfasen føres til forbrenning ved høy temperatur. Under denne prosessen kan noe karbondioksid fra uorganiske forbindelser frigjøres og vil gi for høye POC-resultater ved bestemmelsen. En måte å løse dette problemet på er bruk av litiumhydroksid som karbondioksid-felle, men da utelukkes muligheten til å bestemme uorganisk karbon (IC). Andre instrumenter benytter en kromatografisk kolonne ("molekylsil") til å fange opp karbondioksid, som senere kan frigjøres og bestemmes som IC. I begge tilfeller føres POC til katalytisk forbrenning ved høy temperatur i ovn.

6.2 Oppslutningsprosessen

Den eldste praktiske, instrumentelle metode for bestemmelse av TOC er BÆsert på forbrenning av organisk stoff i en ovn med høy temperatur (850 - 950 °C). Men det ble tidlig klart at det er flere alvorlige problemer knyttet til forbrenningsmetoden.

Spesielt i prøver med høyt saltinnhold oppstår interferenser som skyldes at enkelte salter fordamper ved temperaturer rundt 900 °C. Dermed dannes en gasståke med IR-absorpsjon som delvis overlapper karbondioksid-toppen. Resultatet blir et absorpsjonsmaksimum med unormal form, og tildels store variasjoner i basislinjen.

Saltholdige prøver fører også til korrosjonsproblemer i instrumentet. Ved temperaturer rundt 900 °C er saltsmelten meget reaktiv og virker korroderende på selve forbrenningsrøret, i tillegg til at katalysator-ens effekt reduseres. På grunn av opphopningen av salter er det derfor nødvendig å kunne skifte forbrenningsrør og katalysator, noe som er blitt enklere med dagens instrumenter. Mer bestandige materialer (keramikk) er nå tatt i bruk, slik at problemet er mindre enn tidligere.

Kloridene i prøven oksideres til klorgass ved forbrenningen, og vil - sammen med flyktige salter - forårsake korrosjon i de delene av instrumentet forbrenningsgassen ledes igjennom. Dette gjelder blant annet detektordelen, som må kunne rengjøres for avsatte salter. Det er forsøkt benyttet halogenfeller for å redusere problemet, men disse er ikke tilstrekkelig effektive og dessuten vanskelig å holde vedlike. I sjøvannsprøver kan dannelse av SO₂ føre til interferenser i detektoren.

I ett instrument har man forsøkt å redusere korrosjonsproblemet gjennom å foreta forbrenningen ved så lav temperatur at de fleste saltene er faste og ikke lenger reaktive. Til gjengjeld får man en raskere opphopning av salter fra prøvene.

Generelt benyttes relativt små prøvevolumer ved forbrenningsmetoden, noe som begrenser følsomheten. Ved injeksjon av små prøvemengder forsterkes dessuten kravet til prøvenes homogenitet. Dette kan være et stort problem for prøver med høyt innhold av partikulært materiale.

Ved å øke prøvevolumet kan man vente en lokal senking av forbrenningstemperaturen idet vannet fordamper. Dette kan igjen føre til redusert oksidasjon av meget stabile organiske forbindelser.

På grunn av de begrensningene som er knyttet til forbrenningsmetoden, er det gjort mange forsøk på å finne alternative oksidasjonsmetoder. En av disse er UV-bestråling, som kan være en akseptabel metode for en del organiske forbindelser.

Enkelte instrumenter bygger utelukkende på fotokjemisk oksidasjon ved analyse av "rene" vannprøver, f.eks. drikkevann. Men det er påvist at utbyttet i de fleste tilfeller er ufullstendig dersom det ikke tilsettes et oksidasjonsmiddel i tillegg. Oksidasjon med UV-bestråling alene har også visse andre begrensninger, spesielt at reaksjonshastigheten avtar drastisk når pH er 9 eller høyere. Selv om oksidasjonshastigheten kan økes ved å benytte lamper med høy effekt, blir bestrålingstiden så lang at anvendelsesmulighetene begrenses. Det er således utelukket å benytte denne teknikken til bestemmelse av TOC i partikkelholdige prøver.

Et bedre alternativ til forbrenningsmetoden er å kombinere fotokjemisk og våtkjemisk nedbrytning. Som oksidasjonsmiddel benyttes peroksid-sulfat, mens UV-bestrålingen fungerer mer som katalysator ved prosessen. Benyttes oksygen som bæregass, vil det dannes noe ozon som også bidrar til oksidasjon av organisk stoff. For å øke effekten ytterligere, anvender flere instrumenter forhøyet temperatur (ca. 95 °C) under oksidasjonen.

En av de største fordelene med disse lavtemperatur-teknikkene er at prøvevolumet kan være vesentlig større for derved å oppnå høyere følsomhet ved den endelige målingen. Siden reaksjonen foregår i væskefasen, unngår man også de typiske problemer ved forbrenningsmetoden på grunn av opphopning av salter. Lavtemperatur oksidasjon er derfor velegnet for prøver med relativt lavt innhold av organisk stoff, og spesielt for løste organiske forbindelser.

De største begrensningene ved teknikken er knyttet til prøver med høyt innhold av partikulært materiale, hvor effekten av UV-bestrålingen blir sterkt redusert. Meget stabile forbindelser - slike som celluloser og ligninger - vil heller ikke nedbrytes kvantitativt ved våtkjemiske og fotokjemiske metoder. Surgjøring av prøven til pH 1 eller lavere, kan føre til langsom og ufullstendig oksidasjon av de organiske forbindelsene. Lignende effekter kan observeres i prøver som inneholder store mengder klorid (f.eks. sjøvann). Dette skyldes at klorid oksideres på bekostning av det organiske materialet. Enkelte har anbefalt å tilsette kvikksølvnitrat til prøvene for å redusere interferensen, men effekten av dette er noe usikker.

Tabell 1 gir et sammendrag av fordeler og ulemper ved de ulike oksidasjonsmetodene.

Tabell 1. Fordeler og ulemper ved ulike oksidasjonsmetoder.

OKSIDASJONSMETODE	FORDELER	ULEMPER
Høytemperaturforbrenning	<ul style="list-style-type: none"> ● Hurtig nedbrytning av organisk stoff ● Oksiderer alle organiske forbindelser, også partikulære 	<ul style="list-style-type: none"> ● Lav følsomhet ● Vanskelig å oppnå stabile blindverdier ● Liten toleranse overfor salter ● Stort behov for vedlikehold ● Katalysatorforgiftning
Oksidasjon med peroksgdisulfat (~ 95 °C)	<ul style="list-style-type: none"> ● Høy følsomhet ● God presisjon ● Lite vedlikehold ● God gjenvinning ved de fleste anvendelser 	<ul style="list-style-type: none"> ● Langsom oksidasjon ● Ikke fullstendig oksidasjon av alle stoffer
UV/peroksoedisulfat	<ul style="list-style-type: none"> ● Høy følsomhet ● God presisjon ● Lite vedlikehold ● God gjenvinning i de fleste vannprøver ● Relativt hurtig oksidasjon av løste forbindelser 	<ul style="list-style-type: none"> ● Ikke fullstendig oksidasjon av alle stoffer ● Ikke fullstendig oksidasjon av partikulært materiale ● Potensielle interferenser ved høye kloridkonsentrasjoner
UV-bestråling	<ul style="list-style-type: none"> ● Krever ikke reagenser ● Lite vedlikehold 	<ul style="list-style-type: none"> ● Dårlig oksidasjonseffekt i mange prøvetyper ● Dårlig presisjon ved høye konsentrasjoner ● Langsom oksidasjon av mange forbindelser

6.3 Deteksjon

Ved den konvensjonelle forbrenningsmetoden føres et meget lite prøvevolum inn i ovnen. Organisk stoff oksideres svært hurtig, slik at en skarp signaltopp dannes. I dette tilfelle er det derfor mulig å bestemme karboninnholdet i prøven ved å måle toppens høyde.

En forutsetning for at måling av topphøyde skal gi god presisjon, er at det organiske materiale blir oksidert umiddelbart. Det er derfor meget viktig å få sprøytet hele prøvevolumet inn i ovnen så hurtig som

mulig. Ved manuell injeksjon er øvelse og erfaring nødvendig for å redusere den individuelle spredningen.

Ved bruk av større prøvevolumer kan man få en tidsforsinkelse ved forbrenningen, avhengig av hvor hurtig de organiske forbindelsene fordampes og oksideres. Den delen av prøven som havner i sentrum av ovnen, fordamper hurtigere enn ved ovnens ytterende. Det skjer dessuten en lokal temperatursenkning når vannet fordamper. Signaltoppens form er ikke konstant og høyden er derfor ikke særlig egnet til beregning av karboninnholdet.

Ved fullstendig forbrenning er den totale mengde karbondioksid som dannes den samme, uansett om dette skjer hurtig eller langsomt. Arealet under signaltoppen er derfor bedre egnet ved beregning av karboninnholdet når oksidasjonen ikke skjer omgående. Dette gjelder særlig ved fotokjemisk og våtkjemisk oksidasjon, hvor det er tildels meget store forskjeller mellom forbrenningshastigheten til ulike forbindelser. For disse metodene er måling av arealet eneste akseptable fremgangsmåte til bestemmelse av karboninnholdet.

6.4 Sporanalyse

Ved bestemmelse av meget lave konsentrasjoner organisk karbon, kan det være meget vanskelig å kalibrere instrumentet riktig. Selv rensert vann inneholder spor av karbon, ofte fra 10 til 200 µg/L. For målinger i dette konsentrasjonsområdet kan instrumentet ikke kalibreres med løsninger fremstilt av vann som har et karboninnhold av samme størrelse. Problemet kan reduseres hvis det er mulig å styre innsprøytingen manuelt. Hvis 10 µL av en kalibreringsløsning med konsentrasjon 10 mg/L brukes til kalibreringen, vil 100 µg/L karbon i renvannet utgjøre 1 % av signalet. Bruker man derimot 1 mL prøvevolum ved målingene, tilsvarer denne kalibreringen 100 µg/L.

7. OVERSIKT OVER KARBONANALYSATORER

I tabell 2 er sammenstilt opplysninger om karbonanalysatorer på markedet. Oversikten er ikke fullstendig, men omfatter de instrumenter det var mulig å skaffe skriftlig informasjon om. Rene prosess-instrumenter er utelatt; det samme gjelder elementanalysatorer til bestemmelse av total karbon i ulike typer prøver.

I det følgende er gitt en mer detaljert omtale av de enkelte instrumentene og deres virkemåte. Oversikt over forhandlere av karbonanalyser i Norge, samt en prisantydning for de enkelte instrumentene, finnes i tabell 3.

ASTRO 1850

Dette instrumentet finnes i to utgaver, én som er tilpasset bestemmelse av høyere karbonkonsentrasjoner (0 - 5000 mg/L C), og én for lavere konsentrasjoner (0 - 250 mg/L C).

En løsning av peroksodisulfat pumpes kontinuerlig sammen med oksygen gjennom UV-reaktoren, som består av tre kamre. Her blir organisk bundet karbon oksidert til karbondioksid gjennom en kombinert fotokjemisk nedbrytning og våtkjemisk oppslutning ved forholdsvis lav temperatur (60 - 70 °C). Reaksjonsblandingen føres videre til en gass/væske separator, som skiller gassfasen fra væskefasen, før gassen føres til IR-detektoren. Signalet fra detektoren registreres kontinuerlig, og arealet under signaltoppen benyttes til å beregne karboninnholdet i prøven.

Avhengig av hvilke karbonfraksjoner man ønsker å bestemme, må prøven forbehandles på ulike måter før den sprøytes inn i instrumentet. For bestemmelse av TOC blir prøven tilsatt fosforsyre og gjennomboblet med nitrogen. Dermed blir uorganisk karbon fra karbonater og bikarbonater drevet av før prøven føres inn i instrumentet. Dette kan utføres manuelt, eller automatisk med prøveveksler. Ved å utelate avdrivningen av uorganisk karbon, kan man istedet bestemme total karbon. Innholdet av uorganisk karbon i prøven beregnes som differansen mellom TC og TOC. Eventuelle flyktige organiske forbindelser vil drives av sammen med uorganisk karbon, og fører til at TOC-verdien blir for lav.

ASTRO 2001

Dette instrumentet har en noe annerledes virkemåte enn Astro 1850, idet prøven er stasjonær i reaktoren under hele bestemmelsen. Her bestemmes IC og TOC i samme prøve, etterat den er sprøytet inn i instrumentet. Dette skjer ved at prøven føres sammen med syre inn i reaksjonskammeret, hvor gjennombobling med nitrogen foregår. Mengden av karbondioksid som frigjøres under denne prosessen, blir målt med IR-analysatoren, og resultatet angir innholdet av uorganisk karbon i prøven. Når signalet fra detektoren er gått tilbake på bakgrunnsnivået, tilføres peroksodisulfatløsning automatisk til prøven, som fortsatt befinner seg i reaktoren. UV-lampen aktiveres og temperaturen heves til 95 °C. De organiske forbindelsene oksideres til karbondioksid, som måles med IR-analysatoren. Først når signalet fra

denne har passert maksimum, avbrytes tilførselen av peroksidisulfat automatisk. Prøver som inneholder tungt nedbrytbart materiale - og derfor oksideres langsomt - blir således tilført mer oksidasjonsmiddel enn prøver som oksideres hurtig. Når signalet fra detektoren er gått tilbake på bakgrunnsnivået, slukkes UV-lampen, og prøven fjernes automatisk fra reaksjonskammeret. Konsentrasjonen av karbon i prøven beregnes på grunnlag av arealet under signalet fra detektoren. Også her kan nærvær av flyktige organiske forbindelser skape problemer.

ASTRO 2001 kan påmonteres tilleggsutstyr for pyrolytisk oksidasjon av prøver ved 900 °C. Dermed blir det mulig å bestemme POC i samme prøve som IC og TOC. Prøven blir ført inn i reaksjonskammeret og gjennomboblet med nitrogengass. De flyktige organiske forbindelsene som dermed drives ut av prøven føres via en karbondioksid-felle inn i ovnen hvor de forbrennes i nærvær av kobberoksid som katalysator. Mengden karbondioksid som dannes ved forbrenningen blir bestemt med IR-analysatoren. Prøven i reaksjonskammeret blir deretter tilsatt syre, og bestemmelse av IC og TOC utføres slik som beskrevet i foregående avsnitt.

Med pyrolyseutstyret kan man benytte båtteknikken til å bestemme karbon både i faste prøver og i væsker. Prøven blir i dette tilfellet ført inn i ovnen manuelt.

ASTRO TEST KITS

Disse modellene har en enklere utforming og er derfor vesentlig rimeligere enn de øvrige TOC-instrumentene. Forskjellen fra de mer avanserte instrumenttypene er i første rekke at prøveinnsprøyting og håndtering av utstyret utelukkende foregår manuelt.

Med laboratoriemodellen 100-1 bestemmes både uorganisk karbon og totalt organisk karbon, mens en tilsvarende bærbar modell kalles 100-2. Utelates gjennomboblingen etter tilsetning av syre, kan også total karbon bestemmes. Virkemåten for begge disse to modellene er basert på samme prinsipp som ASTRO 2001, der en våtkjemisk oppslutning med peroksidisulfat er kombinert med fotokjemisk nedbrytning av organisk materiale ved UV-bestråling.

I modell 100-3 er UV-enheten utelatt, slik at oksidasjonen kun er basert på våtkjemisk oppslutning med peroksidisulfat ved temperaturer opp til 95 °C.

Modell 100-4 er basert på pyrolytisk forbrenning av organisk stoff. Innføring av prøven i ovnen utføres manuelt ved hjelp av båtteknikken. Alle fire modellene benytter en IR-analysator til bestemmelse av

mengden karbondioksid.

BECKMAN 915 B

Avhengig av hvilket konsentrasjonsområde som benyttes, injiseres 10-400 µl vannprøve manuelt. Prøven føres av en luftstrøm inn i forbrenningsrøret der koboltoksyd brukes som katalysator. Det benyttes luft både som bæregass og oksidasjonsmiddel, og denne må ha et lavt innhold av hydrokarboner og karbondioksid. Forbrenningsrøret er plassert i en elektrisk ovn der temperaturen er 950 °C. Vannet fordampes og alt organisk materiale forbrennes. Vanndampen fjernes ved kondensasjon, mens karbondioksidet føres med bæregassen inn i IR-analysatoren. Signalets topphøyde brukes som et direkte mål for mengden av karbondioksid dannet ved forbrenningen, og er proporsjonal prøvens innhold av total karbon.

I neste operasjon sprøytes det inn et like stort volum av prøven, men denne gang føres den av bæregassen inn i et annet reaksjonskammer. Dette består av et rør som inneholder kvartsbiter fuktet med 85 % fosforsyre. Røret er plassert i en elektrisk varmeovn der temperaturen er 155 °C, som er for lavt til at organisk stoff oksideres. Fosforsyren fører til at uorganisk karbon frigjøres som karbondioksid. Vanndampen kondenseres og bæregassen fører frigjort karbondioksid inn i IR-analysatoren. Målesignalets topphøyde er proporsjonal med prøvens innhold av uorganisk karbon. TOC kan deretter beregnes som differansen mellom TC og IC.

CARLO ERBA TCM 480

En peristaltisk pumpe vil kontinuerlig pumpe prøven og 0,5 % salpetersyre inn i en glassspiral der uorganiske karbonforbindelser overføres til karbondioksid. Gassen skilles fra væskefasen, som nå inneholder bare organisk bundet karbon. Væskefasen føres inn i den katalytiske forbrenningsovnen der organisk karbon oksideres til karbondioksid. Vannet fjernes ved kondensasjon, mens gassfasen føres inn i en kolonne som absorberer karbondioksid. Etter ca. ett minutt drives karbondioksidet ut av kolonnen ved hjelp av bæregassen, og ledes gjennom en katalytisk reduksjonsovn der karbondioksid omdannes til metan. Konsentrasjonen av metan måles med flammeionisasjonsdetektor (FID) som gir et mål for prøvens innhold av TOC (strengt tatt NPOC). Bed konsentrasjonsberegningene benyttes arealet under signalet fra detektoren.

Hvis man utelater tilførsel av salpetersyre, kan prøvens innhold av

total karbon bestemmes på samme måte, og uorganisk karbon beregnes som differansen mellom TC og TOC.

DOHRMANN DC-80

Dette instrumentet er også basert på oppslutning med peroksidisulfat under UV-bestråling. Peroksidisulfatreagenset pumpes kontinuerlig forbi injeksjonsporten og videre gjennom UV-reaktoren. Prøven surgjøres og uorganisk karbon drives av som CO_2 med nitrogengass, før den sprøytes direkte inn i reagensstrømmen. Blandingen pumpes gjennom reaktoren der organisk stoff oksideres. Lyskildens overflate er i direkte kontakt med reaksjonsblandingen. Det dannede karbondioksid skiller fra reaksjonsblandingen og føres til IR-analysatoren. Signalet integreres, slik at arealet danner grunnlaget for beregning av konsentrasjonen, og resultatet skrives ut automatisk. Også ved denne fremgangsmåten er det egentlig ikke TOC, men NPOC som bestemmes. Bestemmelsen kan gjøres automatisk med prøveveksler.

Det er en viss variasjon i oksidasjonshastigheten til ulike organiske forbindelser, slik at den totale analysetid kan variere noe fra én prøve til en annen. Mikroprosessen brukes til å avgjøre når analysen er ferdig.

En forbrenningsovn med kobberoksyd som katalysator er tilleggsutstyr, og kan brukes til bestemmelse av POC. En vannprøve (f.eks. 1 mL) sprøytes inn i en egen enhet for gjennombobling med nitrogen. Selve gjennomboblingen starter automatisk og varer i i tre minutter. De organiske forbindelsene som drives ut av løsningen ledes gjennom et rør hvor karbondioksid fra uorganiske forbindelser absorberes, og videre gjennom forbrenningsovnen. Karbondioksid fra oksidasjonen av flyktig organisk materiale føres inn i IR-analysatoren. Signalet fra denne integreres, resultatet beregnes i konsentrasjon enheter og skrives automatisk ut.

MAIHAK TOCOR 2

Dette instrumentet er basert på termisk/katalytisk oksidasjon av prøven ved 850°C . Det kan brukes både til kontinuerlige målinger og som laboratorieinstrument. Med en prøveveksler kan analysene utføres automatisk.

Prøven pumpes inn i instrumentet, hvor den surgjøres til pH 2,5 - 3,5. Ved den etterfølgende gjennomboblingen med rensset luft fjernes uorganisk bundet karbon.

Deretter føres prøven inn i et forbrenningskammer med temperatur

850⁰ C, og videre gjennom et katalysekammer som skal sikre en fullstendig forbrenning av det organiske materialet. Vanndampen fjernes ved kondensasjon og gassfasen føres inn i IR-analysatoren, hvor mengden av karbondioksid blir målt. Signalet registreres kontinuerlig med en skriver, men kan også leses av digitalt. Strengt tatt er det NPOC som bestemmes ved denne fremgangsmåten og ikke TOC. Totalkarbon kan måles ved å utelate gjennomboblingen etter syretilsetning.

MAIHAK TOCOR 3

Instrumentet er basert på fotokjemisk oksidasjon av det organiske materiale ved UV-bestråling. Til utregning av karboninnholdet brukes arealet under signaltoppen. For å automatisere bestemmelsen kan det benyttes en prøveveksler.

Prøven føres inn i reaksjonskammeret hvor UV-lampen til å begynne med er slukket. Avhengig av konsentrasjonen i prøven kan fra 0,05 til 20 ml prøveløsning tilføres. Etter tilsetning av syre til pH 2 - 3, gjennomobiles løsningen med rensed oksygen i inntil to minutter, slik at uorganisk karbon blir drevet av som karbondioksid. Eventuelle flyktige organiske forbindelser vil drives av samtidig. Gasstrømmen føres til IR-analysatoren, hvor mengden av karbondioksid måles og prøvens innhold av uorganisk karbon beregnes.

Deretter tennes UV-lampen og en ny integrasjon av signalet fra IR-detektoren starter. Etter 3 - 12 minutter har signalet avtatt til null igjen, og innholdet av organisk karbon beregnes. Det er oppgitt at bare løst organisk karbon bestemmes ved denne metoden, men dette forutsetter at prøven er filtrert på forhånd.

Ved å utelate avgassingstrinnet kan man bestemme innholdet av total-karbon. Benyttes en rørovn ved høy temperatur til gassen fra reaktoren når UV-lampen er slukket, kan POC bestemmes (uorganisk karbondioksid må absorberes i en celle).

MAIHAK TOCOR 4

Også denne modellen er basert på fotokjemisk nedbrytning av organisk stoff ved UV-bestråling, og oksidasjon til karbondioksid i nærvær av oksygen. Oksidasjonen foregår ved 50⁰ C. Instrumentet er først og fremst beregnet for bestemmelse av DOC, som forutsetter at prøven filtreres før analyse.

Ved bestemmelse av TOC surgjøres prøven med svovelsyre før uorganisk karbon drives av. Prøven føres deretter inn i UV-reaktoren sammen med

en løsning av natriumperoksoedisulfat. Utelater man avgassingene etter tilsetning av svovelsyre, kan innholdet av total karbon bestemmes.

OICO 700

Prøven føres inn i instrumentet ved hjelp av en sprøyte eller via en prøvespiral med kalibrert volum. Syre tilsettes, og en gasstrøm driver av uorganisk karbon i form av karbondioksid som fanges opp av en felle ("molekylsil") ved 25 °C. Når avdrivningen er slutt, blir fellen hurtig varmet opp til 200 °C, slik at karbondioksid blir frigjort av bæregassen og ført til detektoren. Arealet under signalet brukes til å beregne prøvens innhold av uorganisk karbon.

Prøven varmes opp til 95 °C og tilsettes kaliumperoksoedisulfat. Mens gasstrømmen er stoppet reagerer organisk stoff med oksidasjonsmidlet og overføres til karbondioksid. Etter en viss reaksjonstid startes gasstrømmen igjen, og det dannede karbondioksid fanges opp i fellen. Deretter varmes fellen igjen hurtig til 200 °C, karbondioksidet føres til detektoren og TOC (strengt tatt NPOC) beregnes ut fra det målte signalet. Reaksjonskammeret tømmes automatisk og instrumentet er klart til neste prøve.

Ved å utelate avdrivningen av uorganisk karbon kan total karbon bestemmes. Ved hjelp av tilleggsutstyr kan POC bestemmes ved forbrenning i en ovn (600 °C) med kobberoksid som katalysator. Tilleggsutstyr for anvendelse av ampulleteknikken kan brukes til å bestemme TOC i faste materialer. Som oksidasjonsmiddel benyttes peroksoedisulfat.

SHIMADZU-500

Med mikrolitersprøyte tilføres 25 - 500 µL prøve, avhengig av konsentrasjonsområdet instrumentet er kalibrert for. Via TC-injeksjonsporten blir prøven ført med en bæregass til forbrenningsovnen, der temperaturen holdes ved 680 °C. Ovnen inneholder en katalysator som gjør oksidasjonsprosessen mer effektiv. Vannet fjernes i en gass/væske-separator før gassfasen føres til IR-detektoren. Arealet under signalet er proporsjonalt med konsentrasjonen av karbondioksid. Ved hjelp av kalibreringskurven beregnes prøvens innhold av total karbon, og resultatet skrives ut.

Via AC-injeksjonsporten føres prøven inn i et reaksjonsrør der fosforsyre overfører uorganisk karbon til karbondioksid. Gassfasen føres til IR-detektoren, hvor signalet brukes til å beregne prøvens innhold av uorganisk karbon på tilsvarende måte som for TC. TOC-verdien fås som differansen mellom TC og IC.

Med tilleggsutstyr kan flyktige organiske forbindelser bestemmes. Via POC-injeksjonsporten føres prøven inn i et fordampningsrør som er pakket med et materiale som absorberer karbondioksid. Temperaturen er 150 °C. De flyktige organiske forbindelsene fordampes og føres gjennom forbrenningsrøret, som holder 680 °C. Etter avfukting føres gassen til IR-detektoren, hvor prøvens innhold av POC beregnes.

Instrumentet kan betjenes manuelt, eller automatiseres med prøveveksler.

SYBRON/BARNSTEAD PHOTOchem

Analysen, som utføres helt automatisk, består av to separate målinger. I første fase etterat prøven er ført inn i reaksjonskammeret, er UV-lampen slukket (mørk syklus). En strøm av bæregass sirkulerer uorganisk karbon i form av CO₂ mellom reaksjonskammeret og målekammeret som inneholder rent vann.² Den elektriske motstanden gjennom vannet i målekammeret synker til likevekt er oppnådd mellom de to kamrene. Vannets spesifikke motstand måles, og representerer nullpunktet for den etterfølgende bestemmelse av TOC.

Under den andre fasen av analysen tennes UV-lampen (lys syklus), slik at organisk materiale i prøven oksideres. Karbondioksidet som dannes blir sirkulert i systemet av bæregassen, inntil konsentrasjonen i de to kamrene igjen har nådd likevekt. Vannets spesifikke motstand måles på nytt, og differansen mellom denne verdien og den som ble målt ved avslutningen av mørk syklus, brukes til å beregne konsentrasjonen av TOC.

Spesielt for dette instrumentet er at prøver fra 10 µL til 100 mL kan innføres manuelt, volumet er avhengig av konsentrasjonen. For prøver som inneholder partikulært materiale anbefales tilsetning av peroksidisulfat for å øke oksidasjonseffekten. I prøver som inneholder mye partikulært materiale, anbefales filtrering. DOC kan måles i filtratet, mens NDOC kan bestemmes gravimetrisk i det faste materialet.

Metoden kan automatiseres for prøver inntil 10 mL volum ved hjelp av prøveveksler.

TECHNICON AUTOANALYZER II

Til Technicons velkjente autoanalysator kan det leveres en egen analysemodul for bestemmelse av organisk materiale. Denne er primært beregnet på måling av løst organisk karbon i lite belastede prøver.

Umiddelbart etter at prøven har passert den peristatiske pumpen, blandes den med syre og segmenteres med luft rensset for karbondioksid. En del av det frigjorte karbondioksidet (fra uorganiske forbindelser) fjernes allerede i den første debobleren. Den sure løsningen blir blandet med en karbondioksid-fri bæregass med høy hastighet. Dermed transporteres prøven hurtig som en tynn, turbulent, flytende film gjennom en spiral med stor indre diameter. Fremgangsmåten gir tilstrekkelig overfalteareal til fullstendig fjerning av karbondioksid. Prøven segmenteres og blandes med peroksodisulfat før den utsettes for UV-bestråling i et reaksjonskammer. Oksidasjonen av organisk stoff foregår ved 37 °C. Prøven passerer deretter en dialysator, som består av en gasspermeabel silikongummimembran. Karbondioksid fra oksidasjonen av prøven diffunderer gjennom membranen og inn i en svakt bufret løsning av fenolftalin. Reduksjonen i denne løsningens absorbans måles, og brukes til beregning av innholdet av organisk karbon i den opprinnelige prøven.

SKALAR

Metoden er i prinsippet helt tilsvarende som for Technicon.

Tabell 2. Oversikt over karbonanalytatorer.

Instrument-modell	Oksidasjonsmetode	Detektorsystem	Fraksjoner som bestemmes	Måleområder (prøvevolum) mg/L karbon	Analysetid pr. prøve, min.
ASTRO 1850	UV/S ₂ O ₈ ⁰ (60 - 70 °C)	NDIR (arealet under toppen)	TC, TOC IC = TC-TOC	0 - 10 0 - 50 0 - 250 (40 µL)	3 - 4
ASTRO 2001	UV/S ₂ O ₈ ⁰ (~ 95 °C)	NDIR (arealet under toppen)	IC, TOC, TC	0-1 (10 mL), 0-10 (5 mL), 0-100 (7 mL), 0-500 (1,5 mL) 10-1000 (750 µL), 0-2000 (400 µL) 0-5000 (160 µL)	IC 3 TOC 4 TC 5 alle 6
ASTRO 100-1 ASTRO 100-2 (bærbar)	UV/S ₂ O ₈ ⁰ (70 ± 90 °C)	NDIR (arealet eller topphøyde)	TOC	0 - 100	
ASTRO 100-3	S ₂ O ₈ ⁰ , 95 °C				
ASTRO 100-4	Pyrolyse 850 °C, katalyse				
Beckmann 915 B	Pyrolyse 950 ⁰ (TC), IC 155 °C	NDIR topphøyde	TOC = TC - IC	0-5 - 4000 (400-10 µL)	2 - 4
Carlo ERba TCM 480	Pyrolyse	FID (flammeionisasjon) arealet	TOC, TC	0,1 - 1000 (180mL/time)	5
Dohrmann DC-80	UV/S ₂ O ₈ ⁰ DOC: pyrolyse	NDIR (arealet under toppen)	TOC, TC IC = TC - TOC POC (ekstra)	0 - 20 (1000 µL) 0 - 800 (200 µL) 0 - 4000 (40 µL)	3 - 4
Maihak TOCOR 2	Pyrolyse 850 ⁰ C	IR	TOC, TC IC	0 - 30 0 - 100 0 - 1000 0 - 10.000 (20 - 200 mL/time)	6 2,5
Maihak TOCOR 4	UV (50 ⁰ C) S ₂ O ₈ ⁰ (TC)	IR	DOC, TOC TC	0 - 0,5 (20 mL) 0 - 200 (50 µL) evt. 0,5 til 0-2000	3 - 12
OICO Model 700	S ₂ O ₈ ⁰ 95 °C ampulle-metode (tillegg)	NDIR	IC, TOC, TC POC (ekstra)	0 - 10.000 (10 mL - 1 µL)	TOC 6 IC 6 IC 3
Shimadzu TOC-500	Pyrolyse 680 °C	NDIR (arealet under toppen)	TC, IC evt. TOC TOC = TC - IC POC (ekstra)	Fra 0 - 1 til 0 - 3000 (500 - 25 µL)	TC/IC 2 opp til 3,5
Sybron/ Barnstead PHOTOchem	UV (evt. S ₂ O ₈ ⁰ i tillegg)	Motstandsmåling	TOC, IC	< 2 (100 mL) 2 - 20 (10 mL) 20 - 200 (1 mL) 200 -2000 (100 µL) 2000-20.000 (10 µL)	10
Technicon	UV/S ₂ O ₈ ⁰ , 37 °C	Fenolftalein fotometrisk	DOC, TOC	0,2 - 20 (2 mL/min.)	12 (20 prøver/t)
Skalar	UV/S ₂ O ₈ ⁰	Fenolftalein fotometrisk	DOC, TOC		

Tabell 3. Forhandlere og priser.

Instrument/ modell	Forhandler i Norge	Pris primo 1988
ASTRO 1850	Johnson & Co	
ASTRO 2001	Johnson & Co	232.200,- 84.150,- prøveveksler 43.400,- høytemp.(båt) 41.500,- POC
ASTRO 100-1 -2 -3 -4	Johnson & Co	71.200,- (komplett) 94.620,- " 58.700,- " 83.560,- "
Beckman 915B	Mar-El A/S	148.820,-(analog m/skr.) 198.500,-(digit.m/skri)
Carlo Erba TCM 480	Instrument-Teknikk Scandinavia	202.000,-
Dohrmann DC-80	Kebo Lab	?
Maihak TOCOR 2 TOCOR 3 TOCOR 4	Garek A/S	227.720,- + tilleggs- utstyr 215.000,-
OICO Model 700	A/S WaMo	170.000,- 5.000,- integrator 25.000,- datastasjon
Shimadzu TOC 500	Bergman Instrumen- tering A/S	190.000,- + 18.000,- POC(till.uts.) + 82.600,- prøveveksler
Sybron/Barnstead Photochem	Forhandles i Sverige	
Technicon	Alfa-Laval A/S	149.000,- (komplett) 24.000,- (DOC-kassett)
Skalar	Johnson & Co. A/S	142.000,- (komplett) 33.300,- (DOC-kassett)

Prisene er eksklusiv merverdiavgift.