
085 – Norsk olje og gass anbefalte retningslinjer for prøvetaking og analyse av produsert vann

Original versjon

FORORD

Denne retningslinjen er anbefalt av Norsk olje og gass' fagnettverk for Prøvetaking og analyse av produsert vann og av Norsk olje og gass' Utvalg miljø. Videre er den godkjent av administrerende direktør.

Arbeidsgruppen har bestått av følgende medlemmer:

- Trude Haaskjold Eide Statoil
- Turid Gylta Bertelsen Statoil
- Iselin Haaland, BP
- Monica Aasberg ConocoPhillips
- Els Holsbrink-Denkers Shell
- Eyvind Sørhaug Talisman-energy
- Ragnar Storhaug Aquateam
- Eilen A. Vik Aquateam
- Torgeir Rødsand ALS Laboratory Group Norway AS
- Torbjørn Tyvold Intertek West Lab

Ansvarlig fagsjef i Norsk olje og gass er Fagsjef utslipp til sjø som kan kontaktes via Norsk olje og gass' sentralbord +47 51 84 65 00.

Retningslinjen gir uttrykk for en fellesløsning som er fremforhandlet mellom operatørene i samråd med ekspertise fra laboratoriemiljøene.

Denne Norsk olje og gass-retningslinjen er utviklet med bred bransjedeltagelse fra interesserte parter i den norske petroleumsindustrien og eies av den norske petroleumsindustrien representert av Norsk olje og gass. Administrasjonen er lagt til Norsk olje og gass.

Norsk olje og gass
Vassbotnen 1, 4313 Sandnes
Postboks 8065
4068 Stavanger
Telefon: + 47 51 84 65 00
Telefaks: + 47 51 84 65 01
Hjemmeside: www.norskoljeoggass.no
E-post: firmapost@norog.no

INNHold

Forord	2
Innhold	3
1 Innledning.....	5
1.1 Formål	5
1.2 Terminologi, Definisjoner og forkortelser	5
1.3 Referanser	6
2 Synliggjøring av endringer	7
2.1 Oppsummering.....	7
1 Prøvetaking	8
1.1 Generelt	8
1.2 Prøvetakingspunkt	8
1.2.1 Plassering av prøvetakingspunktet.....	8
1.2.2 Utforming av prøvetakingspunktet.....	8
1.2.3 Krav til prøvetakingspunktet ved bruk av online olje i vann analysatorer	9
1.3 Krav til prøveflasker	9
1.4 Merking og journalføring.....	10
1.5 Uttak av prøver.....	11
1.5.1 Generelt.....	11
1.5.2 Prøvetaking for bestemmelse av olje i vann.....	12
1.5.3 Prøvetaking for bestemmelse av metaller.....	13
1.5.4 Prøvetaking for analyse av organiske komponenter	13
1.5.5 Prøvetaking for analyse av radioaktive elementer	13
1.5.6 Oppbevaring og transport av prøver	14
2 Analyser	15
2.1 Deteksjons- og kvantifiseringsgrenser	15
2.2 Analyse av organiske komponenter.....	15
2.3 Analyse av metaller	17
2.4 Analyse av radioaktive komponenter	18
3 Bruk av online olje i vann analysatorer.....	19
3.1 Generelt	19
3.2 Generelle krav ved implementering av online olje i vann analysatorer	19
3.3 Kalibrering og validering av online olje i vann analysator	20

3.4	Rapportering av data fra online olje i vann analysatorer	20
3.5	Ansvar for vedlikehold og drift	20
4	Utslipp av olje ved jetteoperasjoner	21
4.1	Generelt	21
4.2	Prøvetaking	21
4.2.1	Prøvetaking for å bestemme det totale utslippet av olje ved jetteoperasjonen	21
4.2.2	Prøvetaking for å bestemme oljevedheng på sand	22
4.3	Analyse	23
4.4	Beregning av utslippsmengder ved hver jetting	23
5	Måling av utslippsmengder (volum)	24
5.1	Måleprinsipper og krav til maksimal usikkerhet ved målingen	24
5.2	Dokumentasjon av måleusikkerhet ved vannføringsmålingen	24
6	Usikkerheter	25
6.1	Generelt	25
6.2	Usikkerhetsbidrag ved prøvetakingen	25
6.3	Usikkerhetsbidrag ved den kjemiske analysen	26
6.4	Usikkerhet i vannføringsmålingen	26
6.5	Vurdering av den totale usikkerheten for utslippet av produsert vann	27
7	Rapportering	28

1 INNLEDNING

Veiledning for prøvetaking og kjemisk analyse av produsert vann med hensyn på uorganiske og organiske komponenter, samt radioaktive elementer, ble opprinnelig utarbeidet i regi av Norsk olje og gass' arbeidsgruppe «Utslipp til sjø» i 2003. Som en følge av at Klif introduserer enkelte nye krav til utslippskontroll, er veiledningen i 2012 revidert av «Norsk olje og gass' arbeidsgruppe vedr. nye krav til utslippsrapportering - Revisjon av Norsk olje og gass retningslinje 085».

1.1 Formål

Formålet med veiledningen er å oppnå en mest mulig ensartet praksis for å oppnå sammenliknbare analyseresultater for produsert vann fra ulike produksjonsfelt, uavhengig av hvor prøvene tas og hvilke laboratorier som utfører analysene. For å kunne oppfylle Klifs krav til utslippskontroll inkluderer veiledningen en rekke krav til prøvetakingspunkt, gjennomføring av prøvetakingen, analyseteknikker i forhold til separasjon, kvantifiseringsgrenser og usikkerhetsvurderinger. Veiledningen gjelder for prøvetaking og analyse av produsert vann og jettesand, uavhengig av om vann slippes ut eller i perioder reinjiseres.

Veiledningen angir også prosedyrer for implementering av online olje i vann målere, krav/anbefalinger mht. måling av vannføring, samt beregningsregler for rapportering av parameter-grupper som består av flere komponenter.

Norsk olje og gass anbefaler at karakterisering av produsert vann foretas minimum to ganger per år. For installasjoner som endrer produsert vannets sammensetning, f.eks. på grunn av mottak av nye brønnstrømmer, nye satellittutbygginger, andre installasjoner, eller nytt renseanlegg, må prøvetakingsfrekvensen økes slik at eventuelle endringer blir dokumentert. Det skal rapporteres årlige data for utslipp med produsert vann til databasen Environmental Web, EW. Se Norsk olje og gass' retningslinje 044 for utslippsrapportering.

1.2 Terminologi, Definisjoner og forkortelser

AAS: Atomabsorpsjonsspektroskopi

BTEX – Benzen, Toluen, Etylbenzen og Xylen. Typiske flyktige hydrokarboner, VOC

CV-AAS: Kalddamp atomabsorpsjonsspektroskopi

DRC-ICP-MS: Dynamisk reaksjonscelle induktivt koblet plasma massespektroskopi

GC-FID gasskromatografi med flammeionisasjons detektor

GC-MS gasskromatografi med massespektrometrisk detektor

HG-AAS: Hydridgenerering atomabsorpsjonsspektroskopi

HR-ICP-MS: Høyt oppløselig induktivt koblet plasma massespektroskopi

ICP-AES: Induktivt koblet plasma atomemisjonsspektroskopi

ICP-MS: Induktivt koblet plasma massespektroskopi

ITP – isotachoforese

LOD – Limit of detection

LOQ – Limit of quantification

NPD – Naftalener, fenantrener og dibenzotiofener. Indikator på oljeforurensning.

PAH – Polyaromatiske hydrokarboner

1.3 Referanser

Department of Energy and Climate Change (2010). Guidance Notes - The Sampling and Analysis of Produced Water and Other Hydrocarbon Discharges, Version 2.1: August 2010.

Gillivray, A. M., M. Yan og R. Paton (2007). Measurement of Produced Water Discharges - Regulatory Requirements and Recent Progress. 25th International North SEA Flow Measurement Workshop, 16th 19th October 2007.

Klif (2013). Retningslinjer for rapportering fra petroleumsvirksomhet til havs, TA 3010 - 2013.

National Measurement System (2010a). An Introduction to Flow Meter Installation Effects, www.tuvnel.com.

National Measurement System (2010b). Good Practice Guide - The Calibration of Flow Meters, www.tuvnel.com.

NORSK OLJE OG GASS (2008). Dispergert olje og løste komponenter i produsert vann. Notat fra Norsk olje og gass' arbeidsgruppe Produsert vann PW, mai-nov. 2008.

Norsk olje og gass (2012). Norsk olje og gass 044, Veiledning til den Årlige Utslippsrapporteringen Gjelder: Klifs TA 3010 "Retningslinjer for rapportering fra petroleumsvirksomhet til havs" og Statens strålevern "Retningslinjer for årlig rapportering av utslipp fra petroleumsvirksomhet", 17. januar 2013

OSPAR (2005). OSPAR Reference Method of Analysis for the Determination of the Dispersed Oil Content in Produced Water, Agreement 2005 -15.

OSPAR (2006). Oil in Produced Water Analysis - Guidelines on Criteria for Alternative Method Acceptance and General Guidelines on Sample Taking and Handling, Agreement 06-06.

Standard Norge (1999). NS-EN ISO 3171 Petroleumsvæsker Automatisk prøvetaking fra rørledninger (ISO 3171:1988).

Standard Norge (2004). NS-EN ISO 3170 Petroleumsvæsker Manuell prøvetaking (ISO 3170:2004).

Statens strålevern (2011). Retningslinjer for rapportering av radioaktive stoffer fra petroleumsvirksomheten.

Statens strålevern (2012). Personlig kommunikasjon med Henning Natvig.

2 SYNLIGGJØRING AV ENDRINGER

2.1 Oppsummering

Klif presenterte i desember 2011 nye krav til enkelte av operatørene på norsk kontinentalsokkel. Dette har medført enkelte endringer i retningslinjene.

Norsk olje og gass anbefaler fremdeles at karakterisering av det produserte vannet utføres minimum to ganger per år.

Vannprøver for analyse av radioaktive elementer kan nå oppbevares på plastflasker. Glassflasker kan også benyttes, men for å redusere risikoen for brekkasje anbefales plastflasker.

Olje-i-vann ble tidligere analysert med ISO NS EN 9377-2, men analyseres i dag i henhold til OSPAR 2005-15, en modifikasjon av NS-EN ISO 9377-2.

Lavradioaktive elementer i produsert vann. Statens strålevern har kommet med nye krav i 2011 og 2012, som presiserer prøvetakingsfrekvenser.

Ved prøvetaking for analyse av produsert vann mht. metaller, inkl. arsen skal det benyttes plastflasker. Fremdeles unntak for kvikksølv som skal oppbevares på glassflasker med teflonring og teflonkork.

Kvantifiseringsgrensen for radioaktivitet i vann var tidligere oppgitt til 0,2 Bq/l. I henhold til Institutt for energiteknikk (IFE) var den feilaktig. Nå er den oppgitt til 0,5-1,0 Bq/l.

Det er gjort mindre justeringer i teksten av den reviderte retningslinjen i januar 2013.

Tabell 3.3 i vedlegg 1 var ikke komplett i forrige utgave av retningslinjen. Videre har Klif oppdatert "Retningslinjer for rapportering fra petroleumsvirksomhet til havs" den 17. januar 2013, TA-3010/2013. Den erstatter TA 2718/2010.

Vi har derfor publisert en korrigerert versjon av retningslinjen den 8. februar 2013. Dette medfører ikke endring av revisjonsnummeret.

1 PRØVETAKING

1.1 Generelt

Prøvetakingen må utføres på en slik måte at det oppnås mest mulig representative prøver fra utslippspunktet. For flere av komponentene er muligheten for kontaminering fra omgivelsene, eller tap ved fordampning stor. Uttak av prøver for analyse av organiske komponenter, metaller og radioaktive komponenter skal skje under normale driftsforhold. Ved evt. midlertidig stans i utslippet av produsert vann, skal prøvene tas etter en tid med normal gjennomstrømning. Uttak av prøver for analyse av olje i vann skal tas til faste tidspunkter i løpet av døgnet, uten at det tas hensyn til om det er normale driftsforhold eller ikke. I det etterfølgende gis generelle krav og anbefalinger til prøvetakingen.

1.2 Prøvetakingspunkt

1.2.1 Plassering av prøvetakingspunktet

Prøvetakingspunktet skal plasseres i tilknytning til eller umiddelbart nedstrøms aktuelle behandlingsenheter, i et punkt som gjør det mulig å ta ut en representativ prøve av hele vannstrømmen som slippes til sjø. I området der prøvetakingspunktet plasseres skal det være god turbulens i vannet og produsert vann strømmen skal ikke være fortynnet.

Prøvetakingspunktet bør plasseres etter vannføringsmåleren for produsert vann.

Hvis det renner kontinuerlig i prøvetakingspunktet, skal dette være plassert etter vannføringsmåleren.

1.2.2 Utforming av prøvetakingspunktet

Det anbefales at prøvetakingspunktet plasseres på en vertikal del av ledningen fordi sannsynligheten for at det oppstår sjiktning i vannstrømmen er betydelig mindre enn ved plassering på horisontale rørstrekk. Under gitte forutsetninger kan også prøvetakingspunktet plasseres på horisontale rørstrekk. Forutsetningen er da at det er gjort tiltak for å sikre tilfredsstillende turbulens. For uttak av prøven bør det benyttes et pitotrør som stikker inn i vannstrømmen. Diameter på pitot-røret bør være minimum 1/2"

Avstanden fra rørveggen og til inntaksenden av pitotrøret bør være minimum $0,25 \cdot D$ (D = rørdiameter). Inntaksåpningen på pitotrøret skal vende mot vannstrømmen. Hvis det viser seg praktisk vanskelig å benytte et pitotrør for uttak av prøven, kan prøveuttak direkte gjennom rørveggen benyttes. Forutsetningen for dette er at det opptrer turbulent strømning i røret slik at man unngår under- eller overrapportering av mengder.

Prøvetaking direkte gjennom rørveggen fra toppen og fra bunnen av horisontale rør anbefales ikke og bør unngås.

Mer detaljert informasjon om utforming av prøvetakingspunkt finnes i NS-EN ISO 3170 og NS-EN ISO 3171 (Standard Norge,2004), (Standard Norge,1999). Disse standardene er utarbeidet for prøvetaking av petroleumsvæsker, men de delene av standardene som omhandler utformingen av prøvetakingspunktet er også relevant for prøvetaking av produsert vann.

Avstanden mellom inntaksåpningen på pitotrøret og avstengningsventilen der prøven overføres til prøveflasken bør være så kort som praktisk mulig. Dette er viktig for å unngå dødvolum som kan medføre ikke representative prøver i tilfeller der det ikke gjøres en tilstrekkelig god gjennom-skylling av prøvetakingssystemet før prøven tas. Hvis mulig bør vannet få renne kontinuerlig i prøvetakingspunktet.

Materialet i prøvetakingssystemet må ikke forurense prøven. Normalt vil et rustfritt stål være et naturlig valg offshore. Spesielle egenskaper ved produsert vannet eller sikkerhetsmessige forhold, kan gjøre det nødvendig å benytte spesielle legeringer. Plast eller gummi skal ikke benyttes.

1.2.3 Krav til prøvetakingspunktet ved bruk av online olje i vann analysatorer

Mange ulike typer online olje i vann analysatorer er på markedet. Noen analyserer på en delstrøm fra hovedstrømmen av produsert vann, andre har en sensor som plasseres direkte i hovedstrømmen.

Når det benyttes analysatorer som krever en sidestrøm, skal sidestrømmen tas ut fra et korrekt utformet prøvetakingspunkt for å sikre representative prøver. Dette er nærmere beskrevet i pkt. 3.2.2. Ved spesielle krav til trykk i prøvetakingsledningen kan det være nødvendig å pumpe fram til online analysatoren. Avstanden mellom prøvetakingspunktet og online analysatoren bør være så kort som praktisk mulig.

Hvis det benyttes en sensor som plasseres i hovedstrømmen må denne plasseres på en slik måte at den blir eksponert for en representativ del av hele vannstrømmen, tilsvarende plasseringen av pitot-rør slik det er beskrevet i pkt. 3.2.2.

1.3 Krav til prøveflasker

Prøveflaskene skal på forhånd være vasket og klargjort ved analyselaboratoriet og merket for formålet, se tabell 1. Normalt vil flaskene til prøvene som tas kvartalsvis, eller hver måned (radioaktive elementer) og de som tas én gang hvert halvår (organiske komponenter og metaller) være klargjort av laboratoriet på land. De daglige prøvene til analyse av olje i vann, vil klargjøres av laboratoriet på installasjonen.

Tabell 1. Krav til emballasje ved prøvetaking av produsert vann

Parameter-gruppe	Prøveemballasje	Forbehandling og andre krav til emballasjen
Olje i vann	Glassflasker med teflonring og teflonkork	Flaskene skal være rengjort og skylt i n-pentan før bruk. Saltsyre (ca. 1,0 ml 6 N HCl per 100 ml prøve) tilsettes i prøveflaskene
Metaller inkl. arsen	Plastflasker (polyetylen)	Flaskene skal være rengjort med salpetersyre og skylt med deionisert vann.
Kvikksølv	Glassflasker ¹⁾ med teflonring og teflonkork	
Organiske komponenter	Glassflasker med teflonring og teflonkork	Før utsendelse av prøveemballasjen fra laboratoriet skal flaskene vaskes i maskin og skylles med deionisert vann. Saltsyre (ca. 1,0 ml 6 N HCl per 100 ml prøve) tilsettes i prøveflaskene.
Radioaktive elementer	Plastflasker (polyetylen)	Prøveflaskene skal være rengjort, men det kreves ingen spesiell preparering av flaskene. Glassflasker kan også benyttes, men for å redusere risikoen for brekkasje anbefales plastflasker.

1) Det pågår en undersøkelse av om kvikksølv også kan analyseres fra samme prøveflaske (plastflaske) som de andre metallene

1.4 Merking og journalføring

De ulike operatørene og laboratoriene kan ha forskjellige opplegg for journalføring og merking av prøver. Det er en forutsetning at operatøren (kunden) og laboratoriet har samme forståelse av hvordan merking av prøver og journalføring skal foregå. Generelt anbefales at når prøvene sendes til laboratoriet skal det følge med en prøvetakingsjournal som minimum skal inneholde opplysninger om:

- Navn på installasjonen
- Navn på prøvetaker
- Prøve nr., dvs. en entydig referanse til prøvene i forsendelsen
- Dato og klokkeslett for prøveuttak
- En entydig referanse til prøvetakingspunkt
- Konserveringsmetode
- Observasjoner og målinger ved prøvetakingen (farge, lukt, viskositet, salinitet, mye/lite olje etc.)
- Eventuelle avvik ved prøvetakingen

Merkingen av prøveflaskene skal ikke påvirkes av evt. frysing/tining og av fuktighet generelt. Merkingen av flaskene skal som et minimum inneholde flg. opplysninger:

- Prøve nr.
- Navn på installasjon
- Prøvetakingspunkt, evt. Tag nr.
- Dato og tidspunkt for prøveuttak
- Konserveringsmetode

1.5 Uttak av prøver

1.5.1 Generelt

Prøvetakingspunktet skal være tydelig merket og det skal være rent og ryddig rundt prøvetakingspunktet. Ventiler og annet utstyr skal vedlikeholdes og fungere etter hensikten. Før hver prøvetaking skal prøvetakingssystemet skylles godt. Dette er spesielt viktig på prøve-takingspunkter som sjelden er i bruk. Gjennomskyllingen gjøres for å hindre at partikler som er avsatt i prøvetakingssystemet blir overført til prøven. Som et minimum skal vannet få renne gjennom prøvetakingspunktet så lenge at det har foregått en fullstendig utskifting av vann i prøvetakingssystemet 3 ganger. Temperaturen i delstrømmen skal være tilnærmet den samme som i hovedstrømmen som det tas prøver fra. For å hindre at prøven forurenses av evt. olje fra ventilen på prøvetakingsrøret skal ikke denne beveges umiddelbart før eller under prøvetakingen.

Tabell 2 gir en oversikt over prøvetyper og prøvevolumer som normalt benyttes for de ulike komponentene. Prøvemengdene må stå i forhold til type analyser som skal utføres, og må være avklart med det aktuelle analyselaboratoriet, avvik fra prøvemengdene som er oppgitt i tabell 2 kan derfor forekomme.

Tabell 2. Oversikt over prøvetyper og vanlige prøvevolumer for de ulike parametergruppene

Parameter-gruppe	Prøvetype	Prøvevolum	Merknad
Olje i vann	Døgnblandprøve (daglig prøvetaking)	Ca. 800 – 900 ml	Prøven tas normalt ut som 3 evt. 4 delprøver fordelt over døgnet. Eks. 1000 ml prøveflaske (oppsamlingsflaske): <u>3 delprøver</u> : En delprøve på 300 ml fylles i 3 ganger pr. døgn <u>4 delprøver</u> : En delprøve på 200 ml fylles i 4 ganger pr. døgn Bruk av olje i vann analysatorer er beskrevet i kapittel 5
Olje i vann	Stikkprøve 1)	Ca. 800 – 900 ml	Det tas 3 parallelle prøver innenfor et kort tidsrom. Først fylles hver prøveflaske opp med 1/3 prøvevolum, deretter fylles alle flaskene opp til 2/3 prøvevolum, til slutt fylles alle flaskene opp til fullt prøvevolum.
Metaller	Stikkprøve	Ca. 125 ml	
NPD og PAH	Stikkprøve	Ca. 800 – 900 ml	
Fenoler	Stikkprøve	Ca. 800 – 900 ml	
BTEX	Stikkprøve	250 ml	
Organiske syrer	Stikkprøve	250 ml	
Radioaktive elementer	Månedsprøver	2000 ml	67 ml vann tas ut daglig og overføres til prøveflasken, forutsatt 30 prøvetakingsdager.

1) Stikkprøve benevnes noen ganger som Spot-prøve eller Spot sample (eng.)

Prøveflaskene skal ikke fylles med mer enn angitt prøvevolum. Hvis dette skjer skal prøven forkastes og det skal tas en ny prøve på en ny prøveflaske. Det skal ikke helles ut prøve fra oppsamlingsflasken for å justere uttatt prøvevolum.

Det må tas nødvendige HMS-hensyn i forhold til at produsert vannet kan ha høy temperatur, det kan opptre H₂S avdrivning når det er tilsatt syre i prøveflaskene. I tillegg må det tas normale forholdsregler ved bruk av syre. BTEX komponentene er flyktige og det må sikres mot unødvendig eksponering til benzener. Det forutsettes at disse momentene dekkes opp i operatørens HMS-system.

1.5.2 Prøvetaking for bestemmelse av olje i vann

Flaskene skal være rengjort, skylt med pentan og tilsatt syre for surgjøring av prøven. Ved prøvetaking skal vannet renne fritt ned på prøveflasken (oppsamlingsflasken). Det tas normalt ut 3 evt. 4 delprøver i løpet av døgnet. Prøveflasken skal fylles 80 – 90 % full.

1.5.3 Prøvetaking for bestemmelse av metaller

Flaskene skal være rengjort med salpetersyre og skylt med deionisert vann. Under prøvetaking skal vannet renne fritt ned i prøveflasken med minst mulig avstand mellom flaske og prøvestuss, uten at disse berører hverandre. Prøvestussen bør om mulig påmonteres en slangebit av silikongummi for å hindre kontakt mellom metalldele og prøveflaske. Konserveringsmetode vurderes i forhold til krav i de enkelte analysemetodene som skal benyttes, og spesifiseres av analyselaboratoriet på forhånd.

1.5.4 Prøvetaking for analyse av organiske komponenter

Før prøvetaking skal prøveflaskene vaskes og tilsettes konsentrert saltsyre (ca. 1.0 ml 6 N HCl per 100 ml prøve) ved analyselaboratoriet. Under prøvetakingen bør strålen av produsert vann renne slik at det blandes minst mulig luft inn i prøven. Dette er spesielt viktig for BTEX-prøver da disse komponentene er flyktige. Ved prøvetaking for analyse med hensyn på flyktige komponenter må det benyttes gasstette prøvetakingsbeholdere/rør.

1.5.5 Prøvetaking for analyse av radioaktive elementer

For prøvetaking for analyse av produsert vann gjelder flg. krav (Statens strålevern,2011; Statens strålevern,2012).

- Mengde produsert vann < 3 mill. m³/år: 4 månedsblandprøver pr. år (1 prøve pr. kvartal)
- Mengde produsert vann > 3 mill. m³/år: 12 månedsblandprøver pr. år
- Prøvene skal analyseres på Ra²²⁶, Ra²²⁸ og Pb²¹⁰
- Ved bruk av avleiringsoppløser, andre kjemikalier, eller annen form for fjerning av avleiringer som kan ha betydning for den spesifikke aktiviteten av radioaktive stoffer i produsert vannet i prøvetakingsperioden, skal prøven også analyseres for Th²²⁸. Dette må beskrives i prøvetakingsjournalen for den aktuelle perioden

Prøven tas som en månedsblandprøve. Dette innebærer at det ved bruk av målesylinder daglig tas ut en delprøve som overføres til prøveflasken som sendes til laboratoriet (oppsamlingsflasken). Prøvetaking skjer ved at vannet renner fritt ned i målesylinderen. Det skal benyttes en rengjort målesylinder ved uttak av hver delprøve. Prøveflasken skal være rengjort for å sikre mot kontaminering, men det kreves ingen spesiell preparering av flasken. Eksempel: Ved 30 prøvetakingsdager og et minste prøvevolum på 2000 ml, skal det daglig tas ut en delprøve på 67 ml.

I prøvetakingsperioder med planlagte revisjoner som gir stopp i utslippene slik at ønsket prøve-volum på 2000 ml ikke oppnås, bør det daglige delprøvevolumet økes. For å oppnå ønsket kvantifiseringsgrense må prøvevolumet være minimum 2000 ml.

Det kan være fordelaktig å ta ut et større daglig delprøvevolum selv når det ikke er planlagt revisjonsstans, f.eks. ved å fylle opp en ekstra prøveflaske. Dette gir en ekstra sikkerhet dersom det oppstår en uventet produksjonsstopp, at prøvebeholder går i stykker under transport, eller om det oppstår et behov om reanalyse grunnet avvikende resultat eller feilslått analyse.

1.5.6 Oppbevaring og transport av prøver

Vanligvis er det ikke mulig å analysere prøvene umiddelbart og disse må derfor konserveres til en $\text{pH} < 2$. Dette gjelder imidlertid ikke for prøver som skal analyseres for metaller og kvikksølv. Disse prøvene transporteres ukonservert. Ved tilsats av konsentrerte syrer i prøveflaskene før de sendes til installasjonen må disse transporteres med båt. Det skal da sendes med datablad på syrene. Etter prøvetaking må flaskene oppbevares mørkt og kjølig ($4 - 8\text{ }^{\circ}\text{C}$) dersom annet ikke er avtalt. Prøvene bør transporteres til land med første båtanløp. Helikoptertransport kan også benyttes, men ikke alle helikoptertyper tillater transport av produsert vann. Generelt gjelder at det må gjøres klare avtaler mht. transport av prøvene fra installasjonen og helt fram til analyselaboratoriet. Prøveforsendelsen må ikke bli stående et sted på transportveien fordi man har «glemt» å bestille videretransport. Ved transport bør prøveflaskene sendes i en solid kasse (f.eks. aluminiumkasse) for å hindre knusing og for å hindre lystilgang.

For prøver som sendes med helikopter samme dag som prøvene tas og syre for konservering ikke er tilsatt i prøveflaskene på forhånd eller er tilgjengelig på installasjonen, bør prøvene syrekonserveres umiddelbart ved mottak på laboratoriet. Prøver mottatt på laboratoriet skal oppbevares mørkt og kjølig ($4 - 8\text{ }^{\circ}\text{C}$) inntil analyse.

2 ANALYSER

2.1 Deteksjons- og kvantifiseringsgrenser

Ved vurdering av analysemetoder og analyseresultater er det viktig å ha den riktige forståelsen av flg. to begreper:

Deteksjonsgrense (Limit of Detection, LOD) for en analysemetode er definert som grensen hvor den laveste mengde av et stoff kan bli detektert i forhold til en blankprøve uten det samme stoffet innenfor et konfidensintervall, vanligvis blir dette satt til 3 x standardavviket for blank

Kvantifiseringsgrense (Limit of Quantification, LOQ) er en grense som brukes i en mer kompleks matriks hvor interferenser og forstyrrelser kan oppstå, vanligvis satt til 10 x standardavviket for blank.

Normalt rapporterer akkrediterte laboratorier ned til kvantifiseringsgrensen. For analyseverdier som er lavere enn kvantifiseringsgrensen benyttes < kvantifiseringsgrensen for den aktuelle analysen. Kvantifiseringsgrensen blir også i noen sammenhenger kalt «rapporteringsgrensen». Ved innrapportering av data iht. TA 3010-2013 (Klif,2013) benyttes alltid kvantifiseringsgrensen der det er aktuelt. Bruken av begrepene kvantifiseringsgrense og deteksjonsgrense blir imidlertid ikke benyttet helt konsekvent i retningslinjer og forskrifter.

2.2 Analyse av organiske komponenter

Tabell 3 viser analysestandarder og normale kvantifiseringsgrenser for hovedgruppene av organiske komponenter som det skal analyseres på. Alle parallelle prøver skal analyseres. Se vedlegg 1 for nærmere angivelse av de enkelte forbindelsene i hovedgruppene. Listen i vedlegg 1 er identisk med Klifs rapporteringskrav iht. TA 3010 2013 (Klif,2013). For innrapportering til Klif og Environment Web (EW), henvises til 044-Norsk olje og gass «Veiledning til den Årlige Utslippsrapporteringen» (Norsk olje og gass,2012)

Tabell 3. Oversikt over analyser av organiske komponenter som skal utføres på produsert vann

Parameter-gruppe	Standard	Kvantifiserings-grense	Kommentarer
Olje i vann	OSPAR 2005-15		Hydrokarboninnholdet skal analyseres iht. OSPARs referansemetode for olje i vann (OSPAR,2005). Dette er en modifikasjon av NS-EN ISO 9377-2. Andre metoder kan også benyttes (f.eks. on-line analyseutstyr, eller enklere metoder benyttet til daglig oppfølging på installasjonen) dersom disse metodene er kalibrert mot OSPARs referansemetode, og dette kan dokumenteres. Dette er beskrevet i (OSPAR,2006).
BTEX Benzen, Toluen Etylbenzen Xylen	ISO 11423-1	0,01 mg/l } 0,02 - 0,1 mg/l For hver komponent	For å unngå fordampning av BTEX under prøveopparbeiding, må det benyttes headspace eller purge-and-trap teknikk. Ved angitt standard benyttes GC-MS (gasskromatografi med massespektrometrisk detektor), men GC-FID (gasskromatografi med flammeionisasjons detektor) kan også benyttes.
Fenoler Alkylfenoler C1 - C9	Se vedlegg 2	0,1 µg/l	Fenol og C1-C9 alkylfenoler skal bestemmes ved bruk av GC-MS. Det må benyttes metodikk som unngår interferens fra benzosyrer. Spesifisering av tidsvindu for integrasjon
NPD og PAH		0,1 µg/l	NPD og PAH skal bestemmes ved bruk av GC-MS. Vedlegg 1 angir hvilke komponenter som skal rapporteres i hht. TA. 3010-2013 (Klif,2013)
Organiske syrer Maursyre Eddiksyre Propionsyre Butansyre Pentansyre Naftensyrer		} 2 mg/l for hver komponent	Organiske syrer skal analyseres enkeltvis (se vedlegg 1). Aktuelle metoder er ionekromatografi, isotachoforese (ITP), eller GC-MS. Kalibreringsstandarder må dokumenteres. Skal rapporteres hvis relevant

2.3 Analyse av metaller

Ved bestemmelse av metaller bør det benyttes metoder som gir syreløselig innhold av hvert enkelt metall. Prøvene tilsettes konsentrert syre, 1 ml saltsyre til 100 ml prøve for metaller og for kvikksølv tilsettes 0,5 ml saltsyre og 0,5 ml salpetersyre til 100 ml prøve.

Tilleggsinformasjon om kjemisk tilstandsform (spesiering) er også ønskelig dersom dette foreligger. Dette er knyttet til kunnskap om biotilgjengelighet og potensiale for skadelige effekter på livet i sjøen. For bestemmelse av metaller kreves det metoder som kan detektere det enkelte metallet ned mot bakgrunnsnivået i sjøvann. Krav til kvantifiseringsgrense for metoden (totalinnhold av hvert metall) er satt på bakgrunn av kunnskap om bakgrunnsnivå av metaller i Nordsjøen. Tabell 4 viser analysemetoder og normale kvantifiseringsgrenser for metallene som det skal analyseres for.

Tabell 4. Oversikt over analyser av metaller som skal utføres på produsert vann

Parameter-gruppe	Standard	Kvantifiserings-grense (µg/l)	Kommentarer
Krom		1,5	Aktuelle metoder: AAS / ICP-MS / DRC-ICP-MS / HR-ICP-MS
Nikkel		9	
Kopper		6	
Sink		15	
Kadmium		6	
Bly		1,5	
Kvikksølv		0,1	CV-AAS / Au-amalgamering
Arsen		1	HG-AAS / ICP-MS / DRC-ICP-MS
Barium		10	AAS / ICP-MS / DRC-ICP-MS / ICP-AES
Jern		1	

AAS: Atomabsorpsjonsspektroskopi

DRC-ICP-MS: Dynamisk reaksjonscelle induktivt koblet plasma massespektroskopi

HR-ICP-MS: Høytoppløselig induktivt koblet plasma massespektroskopi

CV-AAS: Kalddamp atomabsorpsjonsspektroskopi

HG-AAS: Hydridgenerering atomabsorpsjonsspektroskopi

ICP-MS: Induktivt koblet plasma massespektroskopi

ICP-AES: Induktivt koblet plasma atomemisjonsspektroskopi

Tiden fra syre tilsettes til prøven til uttak av delprøve for analyse skal være minimum 24 timer, og prøven bør ikke stå lenger enn 48 timer. Denne tiden kalles «holding time». I løpet av denne tiden vil syreløslige/lettløslige metaller fra evt. partikler i vannet utløses og komme over i vannfasen før analysen utføres.

2.4 Analyse av radioaktive komponenter

Etter forbehandling av prøven gjøres bestemmelsen av radioaktive elementer ved bruk av høyt oppløselig germanium-detektor gammaspektroskopi. Metoden påviser alle radioaktive stoffer som sender ut gammastråling.

Større prøvevolum enn 2000 ml vil gi lavere kvantifiseringsgrense enn angitt i tabell 5. For produsert vann benyttes normalt en telletid på 12 – 24 timer. Lengre telletid vil også gi lavere kvantifiseringsgrense enn angitt i tabell 5.

En eventuell analyse av Th^{228} gjøres på et deluttak av prøven. Etter kjemisk separasjon av thorium, kvantifiseres Th^{228} ved hjelp av alfaspektrometri.

Tabell 5 Analyse av radioaktive elementer i produsert vann

Parameter-gruppe	Standard	Kvantifiserings-grense	Kommentarer
Radioaktive elementer		0,5 – 1,0 Bq/l	Radioaktivitetsnivået beregnes ut fra aktiviteten av Ra^{226} , Ra^{228} og Pb^{210} I noen tilfeller skal også Th^{228} inngå i analysen (se pkt. 3.5.5) Angitt kvantifiseringsgrense gjelder under forutsetning av et prøvevolum på 2 l

3 BRUK AV ONLINE OLJE I VANN ANALYSATORER

3.1 Generelt

Bruk av online olje i vann (OiV) analysatorer for å analysere oljeinnholdet i produsert vann kan ha mange fordeler (Department of Energy and Climate Change,2010)

- Direkte informasjon om det «virkelige» utslippet av olje
- Kontinuerlig prosessinformasjon om olje i produsert vann, i motsetning til informasjon fra daglige enkeltprøver
- Hvis signalet fra online OiV analysatoren er knyttet opp mot en vannføringsmåler (m^3/s), er det mulig å beregne oljemengden som til enhver tid slippes ut
- Redusert eksponering til løsemidler for lab-personalet
- Driftsforstyrrelser vil raskt kunne registreres slik at operatøren kan ta affære, noe som vil kunne redusere utslippene av olje
- Redusert tidsforbruk til prøvetaking og analysearbeid for lab-personalet på installasjonene

Implementeringen av online analysatorer for OiV som skal danne grunnlag for rapportering til myndighetene må godkjennes av Klif. Implementeringen skal følge OSPARs retningslinjer for bruk av online OiV analysatorer (OSPAR,2006).

3.2 Generelle krav ved implementering av online olje i vann analysatorer

Før implementeringen av en online OiV analysator som skal danne grunnlag for rapportering til myndighetene kan starte, må det være implementert en manuell metode for OiV analyser på installasjonen. Den manuelle metoden må kunne korreleres til OSPARs standardmetode for OiV analyser (OSPAR,2005). Framgangsmåten ved implementering av den manuelle metoden er beskrevet i (OSPAR,2006). Den manuelle metoden skal benyttes ved kalibrering og validering av online analysatoren, i tillegg skal den fungere som en backup-metode hvis online analysatoren ikke gir tilfredsstillende resultater.

Ved valg av prøvetakingspunkt og plassering av online analysatoren må det legges vekt på flg:

- Prøvetakingspunktet må ha god turbulens (se pkt. 3.2.3)
- Online monitoren må være lett tilgjengelig for daglig drift og vedlikehold
- Det skal være et prøvetakingspunkt for manuell uttak av prøver i umiddelbar nærhet av uttakspunktet for vann til online analysatoren
- Uttak av manuelle prøver parallelt med automatisk måling, må ikke påvirke tilførselen av vann til online analysatoren
- Tilførselslinjene for vann til online analysatoren skal være så korte som praktisk mulig
- Det må tas stilling til om vannet som har passert online analysatoren kan slippes ut eller må returneres til prosessen

3.3 Kalibrering og validering av online olje i vann analysator

Ved laboratoriekalibrering av online analysatoren skal det benyttes olje fra den aktuelle installasjonen. Kalibreringen skal dekke hele det aktuelle området for OiV konsentrasjoner og skal omfatte minst 10 datapunkter. Framgangsmåten ved kalibreringen er beskrevet i (OSPAR,2006). Med utgangspunkt i parallelle målinger med online analysatoren (X-verdier) og resultater fra analyser med den manuelle metoden (Y-verdier, middelverdien av 3 parallelle prøver for hvert datapunkt), beregnes en kalibreringskurve med lineær regresjon med 95 % konfidensintervall.

Kalibreringskurven må valideres hver uke ved at det tas ut 3 prøver som analyseres for OiV med den manuelle metoden. Hvis resultatene ligger innenfor 95 % konfidensintervallet for kalibreringskurven, aksepteres denne. Hvis resultatet ligger utenfor 95 % konfidensintervallet tas en ny prøve. Hvis denne ligger innenfor 95 % konfidensintervallet aksepteres kalibreringskurven. Hvis resultatet ligger utenfor konfidensintervallet må en ny kalibrering gjennomføres.

Ved utgangen av hver kalendermåned skal kalibreringskurven oppdateres ved at resultater fra de ukentlige valideringene inkluderes i beregningsgrunnlaget for kalibreringskurven. Forutsetningen for dette er at valideringsresultatene ligger innenfor 95 % konfidensintervallet.

Kalibreringskurven skal i tillegg inneholde flg. informasjon:

- Serienummer for online analysatoren
- Dato for siste kalibrering
- Regresjonskoeffisienten
- Signaturen til den ansvarlige for kalibreringen

Ny kalibrering er nødvendig når det er gjennomført service/vedlikehold på analysatoren, hvis det har vært feil som har påvirket resultatet, hvis den ukentlige valideringen indikerer at resultatene ikke er pålitelige, eller at det har vært en signifikant endring i sammensetningen av produsert vannet.

3.4 Rapportering av data fra online olje i vann analysatorer

Data fra online OiV analysatorer skal rapporteres med utgangspunkt i OSPARs offisielle referansemetode (se tabell 3). Dette innebærer at resultatene fra kalibreringskurven må omregnes i forhold til gjeldende kalibreringskurve for den manuelle metoden i forhold til OSPARs referansemetode.

3.5 Ansvar for vedlikehold og drift

Det er operatørens ansvar at en tilfredsstillende kalibrering gjennomføres og at alle prosedyrer knyttet til drift og vedlikehold av online analysatoren overholdes. Hvis den automatiske online analysatoren tas ut av drift, eller resultatene anses for å være upålitelige, skal man straks gå over til en manuell metode som er godkjent av Klif.

4 UTSLIPP AV OLJE VED JETTEOPERASJONER

4.1 Generelt

Sand og andre partikler som akkumuleres i prosessutstyret fjernes ved jetting. Jetteoperasjonene innebærer utslipp av dispergert olje, samt olje som foreligger som vedheng på de faste partiklene. Utslipet av olje som vedheng på sand skal ikke overstige 1 % på tørrstoffbasis. I hht. TA 3010 - 2013 (Klif,2013) skal følgende rapporteres i tilknytning til jetteoperasjoner:

- Totalt utslipp av olje per år, dvs. dispergert olje i vannfasen og olje som vedheng på sand
- Midlere oljevedheng på sand (midlet på årsbasis) oppgitt som g olje per kilo tørr masse (g olje/kg TS).

Før partiklene som har passert vaskesystemet slippes ut, må det derfor tas ut representative prøver for å bestemme total mengde olje som slippes ut ved jettingen, samt oljemengden som foreligger som vedheng på partikler.

For å beregne det totale oljeutslippet knyttet til jetteoperasjoner kan man velge ulike framgangsmåter:

Prøvetaking ved hver enkelt jetting: I løpet av hver jetting tas det prøver slik at oljeutslippet kan beregnes. Summen av utslippene ved alle jettinger på årsbasis rapporteres som det totale utslippet.

Beregning av fast utslippsmengde pr. jetting: Denne framgangsmåten forutsetter at det jettes med faste intervaller. Det beregnes en faktor (jettefaktor) som er knyttet til hver enkelt prosessenhet som jettes. Faktoren angir hvor mye olje som slippes ut pr. jetting. Ved faste tidsintervaller (f.eks. hver tredje måned) blir det tatt prøver ved jetting av den/de aktuelle enhetene. Jettefaktoren beregnes som middelerdien av analyseverdiene for et gitt antall av de siste prøvetakingene (f.eks. som middelerdien av de siste 8 prøvesettene) for de aktuelle prosessenhetene. Hvert nytt datasett legges til grunnlaget for beregning av jettefaktor, samtidig som det eldste datasettet tas bort (flytende middelerdi). Summen av utslippene ved alle jettinger på årsbasis rapporteres som det totale utslippet.

Oppbyggingen av vaskesystemet på den enkelte installasjon er avgjørende for utformingen av prøvetakingsprogrammet og gjennomføringen av prøvetakingen. Generelt gjelder imidlertid at det må legges til rette for prøvetaking ved utslipp fra vaskesystemet.

4.2 Prøvetaking

4.2.1 Prøvetaking for å bestemme det totale utslippet av olje ved jetteoperasjonen

- Prøvetakingspunktet må ha god omblending slik at det så langt som praktisk mulig kan tas ut en representativ prøve av vann og sand/slam som følger utslippet
- Det er fordelaktig om vannføringen (m^3/s) er forholdsvis konstant under hele utslippet. Utslippsvolumet (m^3) registreres eller beregnes
- Ved jevne tidsintervaller i løpet av utslippet tas det ut delprøver som settes sammen til en blandprøve. Antall delprøver vil være avhengig av jetteoperasjonens varighet, men det bør minimum tas ut 3 delprøver (ved starten av utslippet, midt i utslippet og ved slutten av utslippet). Der det er sannsynlig at oljeinnholdet vil variere betydelig i løpet av utslippet, bør antallet delprøver økes. Tidsintervallet fra start av jettingen til

første delprøve tas, vil være avhengig av prøvepunktets plassering. Det er viktig at tidsintervallet mellom hver delprøve holdes tilnærmet konstant

- Blandprøven samles opp i glassflaske med vid hals som er rengjort tilsvarende flasker for OiV analyser
- Etter at prøvetakingen er avsluttet sendes prøven til laboratoriet for analyse av totalt oljeinnhold

4.2.2 Prøvetaking for å bestemme oljevedheng på sand

Prøvetakingen gjennomføres samtidig med prøvetakingen for å bestemme det totale utslippet av olje. I det etterfølgende er det beskrevet to prosedyrer for å ta ut prøver. Prøven som skal analyseres for å bestemme oljevedheng på sand må minimum være på 10 g TS. Dette gjør at det kan være vanskelig å samle opp tilstrekkelig prøvemengde i løpet av én jetteoperasjon og det må derfor samles opp prøve over flere jettinger.

Metode1: Prøven tas ut av vannstrømmen

- I løpet av utslippet tas det ut delprøver av vann inneholdende jettesand som samles på 1-liters glassflaske med vid hals
- For å få tilstrekkelig mengde sand kan det være behov for å dekantere av vannet og fylle flasken på nytt. Denne operasjonen gjentas til man har tilstrekkelig med sand for å kunne utføre analysen, minimum 10 gram TS (det er fordelaktig å ta ut en større prøve)
- Dekanter av vannet og sanden kan overføres til mindre beholder for forsendelse til eksternt analyselaboratorium
- Prøven kan oppbevares i kjøleskap i en uke, men bør fortrinnsvis dypfryses for å unngå nedbryting av oljekomponenter
- Prøven skal ikke syrekonserveres fordi dette kan medføre utvasking av oljekomponenter fra prøven
- I de tilfeller hvor man ikke oppnår 10 gram TS, kan sanden samles opp over flere jetteoperasjoner. I dette tilfelle må prøvene fryses ned etter hver prøvetaking. Når man har oppnådd tilstrekkelig mengde sand for analyse, blandes disse prøvene og sendes til analyselaboratoriet. Analyseresultatet vil da gjelde for hele oppsamlingsperioden

Metode 2: Prøven tas av sedimentert sand når jettevannstrømmen går via et oppsamlingskar for sand

- Før prøven tas må vannet i oppsamlingskaret dreneres, og eventuell olje som legger seg på toppen av sanden skal fjernes før sanden blandes slik at det blir mulig å ta ut en mest mulig homogen prøve
- Det tas ut en prøve på minimum 10 gram TS (det er fordelaktig å ta ut en større prøve) som overføres til en glassflaske med vid hals
- Prøven skal ikke syrekonserveres fordi dette kan medføre utvasking av oljekomponenter fra prøven

4.3 Analyse

Dispergert olje og oljevedheng på sand analyseres iht. OSPARs referansem metode (OSPAR,2005). Oljevedhenget på sand angis som g olje/kg TS.

4.4 Beregning av utslippsmengder ved hver jetting

Med utgangspunkt i utslippsvolumet (m^3 pr. jetting) og konsentrasjonen av dispergert olje i prøven, kan det totale oljeutslippet ved jetteoperasjonen beregnes.

5 MÅLING AV UTSLIPPSMENGDER (VOLUM)

5.1 Måleprinsipper og krav til maksimal usikkerhet ved målingen

Ved rapportering av utslippsmengder er vannføringsmålingen en viktig parameter. Vannførings-målingen gjøres normalt på utslippsledningen for produsert vann. Vanligvis benyttes målere som forutsetter måling i lukkede rør. Det benyttes ulike måleprinsipper, men elektromagnetiske gjennomstrømningsmålere, ultralydmålere, strupeskiver (orific plate) og coriolis måler er det mest vanlige (Gillivray, Yan og Paton,2007). Det er pr. i dag ingen standard metode for måling av utslippsmengder.

Utslippsmengdene bør måles og registreres med en usikkerhet på maksimalt $\pm 10\%$. Usikkerheten som oppnås med de ulike måleprinsippene er bl.a. avhengig av:

- Montering av måleren i forhold til produsentens anvisninger
- Regelmessig vedlikehold av måleren

5.2 Dokumentasjon av måleusikkerhet ved vannføringsmålingen

Produsenten av vannføringsmåleren har normalt et kalibreringsbevis som gjelder for den spesifikke vannføringsmåleren. Denne kalibreringen er gjort i en testrigg hos produsenten og er ikke nødvendigvis gjeldene etter en montering i felt. Etter montering av vannføringsmåleren ute på installasjonen vil temperatur, trykk, tetthet og viskositet i produsert vannet kunne påvirke resultatet av målingen. Måleresultatet vil også kunne endres over tid som følge av f.eks. drift i instrumentdelen og beleggdannelse i selve måleren. For å kunne angi måleusikkerheten ved vannføringsmålingen, må det derfor utføres en verifikasjon på stedet med produsert vannet som måleren skal måle. Med verifikasjon menes i denne sammenheng en kontroll mot en metode eller måler med en kjent usikkerhet. Hvis verifikasjonen av måleresultatene viser avvik som er større enn $\pm 10\%$, må kalibrering gjennomføres. God bakgrunnsinformasjon om installasjon og verifikasjon av vannføringsmålere finne bl.a. i (National Measurement System,2010a) og (National Measurement System,2010b)

Som verifikasjon for overholdelse av maksimalkravene til usikkerhet må operatøren kunne dokumentere følgende:

- Resultater fra verifikasjon av vannføringsmåleren på stedet, angitt som usikkerhet i % for det aktuelle måleområdet
- At det benyttes en måler med et relevant måleområde
- Fabrikantens datablad med angivelse av målenøyaktighet
- At monteringsanvisningen er fulgt:
 - Krav til rettstrekning før/etter måleren
 - Sikring av at røret er fulltløpende med væske
 - Programmeringsdata for at målingen er utført korrekt (for eksempel rørdiameter)
- Oppmåling av diametere i blende- og venturimålere (kontroll av slitasje/korrosjon/avleiringer)
- Nullpunktskontroll
- Målerens linearitet kontrollert av en instrumenttekniker
- Målerens integratorfunksjon (telleverket som summerer vannvolum på basis av vannføring)

6 USIKKERHETER

6.1 Generelt

Alle målinger og analyser er beheftet med en viss grad av usikkerhet. Tallene som rapporteres for utslipp av produsert vann er derfor også beheftet med en viss grad av usikkerhet. Faktorene som bidrar til den totale usikkerheten i de innrapporterte tallene er i første rekke knyttet til flg. tre deler av måleforløpet:

- Prøvetakingen
- Analyse av prøven
- Vannføringsmålingen

Av disse 3 hovedelementene er det usikkerheten som påføres ved prøvetakingen som er vanskeligst å kvantifisere, og som i mange tilfeller også står for det største bidraget til den totale usikkerheten. Akkrediterte laboratorier kan oppgi usikkerheten for de ulike analyseparametrene, og det er mulig ut fra verifikasjon/kalibrering på stedet å fastslå usikkerheten i vannføringsmålingen.

6.2 Usikkerhetsbidrag ved prøvetakingen

Hovedelementene som vil kunne bidra til usikkerheten ved prøvetakingen er:

- Variasjonen i produsert vannets sammensetning
- Svakheter ved prøvetakingspunktet
- Mangelfulle prøvetakingsprosedyrer
- Sviktende kompetanse hos personellet som utfører prøvetakingen
- Mangelfulle prosedyrer for bruk av emballasje og oppbevaring av prøven fram til overlevering til laboratoriet

Feilene som oppstår ved prøvetakingen og som gir opphav til usikkerhetsbidragene, kan deles i tilfeldige feil og systematiske feil. Normalt vil variasjonen i sammensetningen av vannstrømmen som det tas prøver av gi det største bidraget til tilfeldige feil.

For å redusere feilen kan f.eks. prøveantallet økes. Norsk olje og gass nedsatte i 2008 en arbeidsgruppe som blant annet vurderte nødvendig antall prøver av organiske komponenter og metaller som skal legges til grunn ved beregning av årlige utslippsberegninger (Norsk olje og gass, 2008). Basert på vurdering av data fra 2 årlige prøvetakinger (3 parallelle prøver ved hver prøvetaking) ved 16 installasjoner på ulike felt i Nordsjøen, ble det konkludert med at sammensetningen av produsert vannet var forholdsvis konstant på den enkelte installasjon. På bakgrunn av dette ble det konkludert med at en økning av prøvetakingsfrekvensen fra 2 til 4-6 ganger pr år ikke vil gi et vesentlig bedre kunnskapsgrunnlag for å kunne estimere bidraget fra den enkelte installasjon og fra offshorevirksomheten totalt sett. Den tilfeldige feilen på grunn av variasjoner i produsert vannets innhold av organiske komponenter og metaller, anses derfor som relativt liten. Denne konklusjonen forutsetter selvsagt at installasjonen mottar samme typen væskestrømmer. For installasjoner som endrer produsert vannets sammensetning, f.eks. på grunn av mottak av nye brønnstrømmer, nye satellittutbygginger, andre installasjoner, eller nytt renseanlegg, må prøvetakingsfrekvensen økes slik at endringen blir dokumentert.

Systematiske feil vil kunne oppstå på hvert trinn i prøvetakingsprosessen f.eks. feil utformet prøvetakingspunkt, prøvetakingsprosedyrer/utstyr som ikke er tilpasset prøvetakingssituasjonen, personell som ikke har tilstrekkelig kompetanse, eller mangelfulle

prosedyrer for oppbevaring og oversendelse av prøver. For å redusere innvirkningen av de systematiske feilene i prøvetakingen er det derfor viktig at operatøren legger vekt på flg.:

- Velge prøvetakingspunkter som tilfredsstillende de grunnleggende kravene til plassering og utforming av prøvetakingspunkt (se kapittel 3.2)
- Utarbeide prosedyrer som på en klar og lettfattelig måte beskriver hvordan prøvetakingen skal gjennomføres, inkludert et system for å dokumentere at de fastlagte prosedyrene er fulgt ved den enkelte prøvetaking
- Etablere et system for å registrere avvik (forbedringssystem) når prøvetakingen ikke gjennomføres iht. gjeldende prosedyrer
- Påse at personellet som er involvert i prøvetakingen har den nødvendige kompetanse for å kunne gjennomføre prøvetakingen i samsvar med gjeldende prosedyrer
- Inngå klare avtaler med laboratoriet (både internt og evt. eksternt laboratorium) slik at prosedyrene for oppbevaring og transport av prøvene fram til laboratoriet sikrer at prøvens sammensetning ikke endres

Totalt sett skal dette redusere bidraget fra systematiske feil i prøvetakingen. Det er imidlertid komplisert å tallfeste størrelsen på dette usikkerhetsbidraget.

6.3 Usikkerhetsbidrag ved den kjemiske analysen

For alle analyseresultater skal laboratoriet kunne oppgi usikkerheten som er knyttet til det aktuelle resultatet. Usikkerheten er et estimat som karakteriserer et intervall (konfidensintervall) som dekker den sanne verdien i prøven. Usikkerheten angis alltid med \pm tegn. Normalt benyttes et konfidensnivå på 95 %. Dette innebærer at det er 95 % sannsynlighet for at prøvens sanne verdi ligger innenfor det angitte intervallet.

Akkrediterte laboratorier deltar regelmessig i sammenlignende laboratorieprøvinger (ringtester) slik at det oppnås en akseptabel kvalitetskontroll. For noen parametere arrangeres det imidlertid ikke ringtester.

For driftslaboratorier som ikke er akkreditert, må det etableres et system for parallellanalyse av prøver (kryssjekk) med akkrediterte laboratorier for å oppnå en akseptabel kvalitetskontroll.

Det anbefales at det benyttes matriks spike ved alle analysemetoder.

6.4 Usikkerhet i vannføringsmålingen

Ved årlig innrapportering av utslippsmengder iht. TA 3010-2013 benyttes resultatet fra siste verifikasjon av vannføringsmålingen angitt som \pm %. Se for øvrig kapittel 6.

6.5 Vurdering av den totale usikkerheten for utslippet av produsert vann

Når den totale usikkerheten skal vurderes, må dette gjøres som en kombinasjon av systembeskrivelse og faktiske tall for beregnet usikkerhet:

Prøvetaking: En beskrivelse av hvordan prøvetakingen gjennomføres. Ikke i detalj, men f.eks. ved henvisning til overenstemmelse med standarder, eller Norsk olje og gass' veiledning. I tillegg må operatøren ved revisjoner fra Klif kunne dokumentere i form av prosedyrer, journalføring og ved fysisk besiktigelse at prøvetakingen foregår iht. de nevnte standardene og Norsk olje og gass' veiledning.

Vannføringsmåling: Angivelse av beregnet usikkerhet ved siste verifikasjon. Kortfattet beskrivelse av verifikasjon. F.eks. «kontrollert med radioaktiv tracer», eller «kontrollert med en clamp-on ultralydmåler med kjent måleusikkerhet»

Analyseusikkerhet: Angivelse av oppgitt usikkerhet for de ulike parametere/parametergrupper. Beskrivelse av om det benyttes akkreditert laboratorium. Hvis det benyttes online OiV analysator gis en kortfattet beskrivelse av hvordan denne følges opp. F.eks. iht. OSPAR agreement 06-06 (OSPAR,2006).

7 RAPPORTERING

Innrapportering til Klif og Environment Web (EW) skal gjøres iht. 044-Norsk olje og gass «Veiledning til den Årlige Utslippsrapporteringen» (Norsk olje og gass,2012). Tabell 3.2 og tabell 3.3 i vedlegg 1 gir en oversikt over hvilke parametere som skal inngå i rapporteringen til Klif.

I henhold til TA-3010, skal 50 % av kvantifiseringsgrensen (LOQ) benyttes ved beregning av utslippene, i tilfeller der konsentrasjonen av den aktuelle komponenten eller forbindelsen er under kvantifiseringsgrensen. Denne beregningsregelen kan i mange tilfeller innebære en betydelig overestimering av utslippene, men den er i samsvar med vanlig praksis innenfor miljøsektoren.

Ved beregning og rapportering av sum for parametergrupper som består av flere komponenter, dette gjelder BTEX, NPD, sum PAH 16 EPA uten naftalen og fenantren, samt organiske syrer, gir denne beregningsregelen rom for ulike tolkninger. Ved innrapportering til en felles database er det imidlertid viktig at alle operatører følger de samme beregningsreglene. Ved beregningen gjelder følgende regler:

- Hvis én eller flere av komponentene i den aktuelle parametergruppen er rapportert med analyseverdier som er høyere enn LOQ, summeres disse sammen med 50 % av LOQ for hver enkelt av de øvrige komponentene i gruppen
- Hvis alle komponentene i den aktuelle parametergruppen er rapportert med analyseverdier som er lavere enn LOQ, summeres 50 % av LOQ for hver enkelt komponent i gruppen

Vedlegg 1 : Tungmetaller og organiske komponenter som skal rapporteres iht. TA 3010-2013*Tabell 3-2 Utslipp av tungmetaller med produsert vann*

Tungmetaller	Konsentrasjon	Utslipp [kg]
Arsen		
Bly		
Kadmium		
Kobber		
Krom		
Kvikksølv		
Nikkel		
Sink		
Sum tungmetaller		

Tabell 3-3 Utslipp av organiske forbindelser i produsert vann

	Forbindelser	Konsentrasjon	Utslipp [kg]
BTEX	Benzen		
	Toluen		
	Etylbenzen		
	Xylen		
Sum BTEX			
PAH	Naftalen		
	C1-naftalen		
	C2-naftalen		
	C3-naftalen		
	Fenantren		
	Antrasen*		
	C1-Fenantren		
	C2-Fenantren		
	C3-Fenantren		
	Dibenzotiofen		
	C1-dibenzotiofen		
	C2-dibenzotiofen		
	C3-dibenzotiofen		
Sum NPD			
	Acenaftylen*		
	Acenaften*		
	Fluoren*		
	Fluoranten*		
	Pyren*		
	Krysen*		
	Benzo(a)antrasen*		
	Benzo(a)pyren*		
	Benzo(g,h,i)perylen*		
	Benzo(b)fluoranten*		
	Benzo(k)fluoranten*		
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren*		
	Dibenz(a,h)antrasen*		
Sum US EPA liste av 16 PAH uten naftalen og fenantren (med stjerne)			

Forts:

Tabell 3-3 Utslipp av organiske forbindelser i produsert vann

	Forbindelser	Konsentrasjon	Utslipp [kg]
Fenoler	Fenol		
	C1-Alkylfenoler		
	C2-Alkylfenoler		
	C3-Alkylfenoler		
	C4-Alkylfenoler		
	C5-Alkylfenoler		
	C6-Alkylfenoler		
	C7-Alkylfenoler		
	C8-Alkylfenoler		
	C9-Alkylfenoler		
Organiske syrer	Maursyre		
	Eddiksyre		
	Propionsyre		
	Butansyre		
	Pentansyre		
	Naftensyrer (når relevant)		
Sum Organiske syrer			

Vedlegg 2: Opparbeiding og analyse av fenol og alkylfenoler

1. Bakgrunn

Metodebeskrivelsen gitt nedenfor bygger på resultatene fra metodesammenligning gjennomført mellom fire laboratorier i 2002. Det er lagt vekt på størst mulig grad av standardisering av analysene.

Fenol og C1-C9 alkylfenoler skal analyseres ved hjelp av løsemiddelekstraksjon etterfulgt av GC-

MS. Metoden gjør det mulig å kombinere analyse med hensyn på alkylfenoler og PAH.

2. Opparbeiding

Før ekstraksjon kontrolleres pH i prøvene. Denne skal være ca. 2. Vannprøvene overføres kvantitativt fra flaskene til egnet ekstraksjonsbeholder (skilletrakt) og ekstraheres deretter tre

ganger med henholdsvis 100 ml, 50 ml og 30 ml diklormetan. Av arbeidsmiljømessige hensyn anbefales at ekstraksjonen skjer ved røring. Ekstraksjon med røring utføres ved at prøven tilsettes ca 150 ml diklormetan og røres med en magnetrører i 2 timer. Røringen må være så kraftig at det dannes en søyle (vortex) ned til bunn av flasken.

Løsemiddelet for første ekstraksjon kan benyttes til å vaske innsiden av prøveflasken samt teflonkorken før det tilsettes ekstraksjonsbeholderen. Prøvene tilsettes surrogat interne standarder (SIS), deutererte C1, C2 og C3 fenol før løsemidlet tilsettes. Et anslagsvis nivå av disse er 100 µg C1 fenol og 50 µg C2 og C3 fenol pr liter vann. Ekstraktene kombineres og renses med gel permeasjonskromatografi (eksklusjonsvolum 1000 Å). Dette vil fjerne bakgrunnsstøy og benzosyrer fra prøven. Ekstraktene oppkonsentreres til ca. 1ml (for eksempel vha. Turbo-vap) og tilsettes interne standarder for gjenvinning (GIS) (ca. 2.5 µg til 1 ml prøve). Om nødvendig kan prøvene fortynnes og tilsettes mer GIS dersom analysene viser at komponenter går i metning.

En alternativ renseteknologi for å fjerne bakgrunnsstøy og benzosyrer kan benyttes. Hvis en alternativ metode benyttes, må metoden dokumenteres mht. kjente tilsatser av alkylfenoler målt mot dagens metodikk med GPC.

3. Instrumentell analyse

Prøvene analyseres vha. GC-MS SIM på en upolar eller svakt polar kapillærkolonne. Anbefalte analysebetingelser:

- Starttemperatur 40°C
- Tid på starttemperatur 1 min
- Temperaturprogram 6 °/min
- Sluttemperatur 300°C
- Tid på sluttemperatur 20 min
- Injektor-temperatur 300°C (alt. on-column)
- Ionekilde-temperatur 280°C
- Gasshastighet 1 ml/min (He)

Komponentene som skal inkluderes i analysen med respektive ioner for GC-MS SIM er gitt i tabell 2.1

4. Kvantifisering

Fenol kvantifiseres ved å integrere den spesifikke toppen og benytte relativ responsfaktor (RRF) for fenol mot internstandard.

C1 alkylfenoler kvantifiseres på samme måte som sum av de individuelle komponentene o-cresol og m/p-cresol. Det benyttes RRF for o-cresol.

C2-C5 alkylfenol kvantifiseres ved baselinjeintegrasjon av alle komponentene for de respektive gruppene. Moderkomponenten fenol benyttes som basis for beregning av responsfaktorer.

På grunn av risiko for interferens med andre komponenter kvantifiseres C6-C9 alkylfenol som sum av enkeltkomponenter fra hver gruppe (se tabell 2.1).

Fenantren er internstandard for alle alkylfenoler fra C4 og opp til C9. Erfaring viser at fenantren ikke oppfører seg likt som alle disse alkylfenolene. Særlig de tyngre alkylfenolene med lange rettkjedede alkylgrupper oppfører seg svært ulikt. Det betyr at internstandardkorreksjonen ikke fungerer som den skal. Det er derfor ønskelig å velge bedre tilpassede internstandarder for noen av komponentene slik at for eksempel deuterert n-heptylfenol til å representere de rettkjede og deuterert 2,6-ditert butylfenol til å representere de forgreinede alkylfenolene.

5. Kvalitetskontroll

Laboratoriet som gjennomfører analysene skal fremlegge dokumentasjon på at analysene holder et kvalitetsnivå som tilsvarer kravene til akkreditering eller GLP. Nedenfor er gitt et eksempel på hvordan en slik kvalitetskontroll kan gjennomføres.

Prøver for å dokumentere bakgrunnsnivåer fra laboratoriet, samt analysenes nøyaktighet og presisjon skal lages og analyseres for hver analyse av et sett med reelle prøver. Dette skal gjøres for minst hver 20. prøve som opparbeides.

Prøver for kvalitetskontroll:

- Blindprøve lages ved å gjennomføre alle trinn i opparbeidelse og analyse for rent løsemiddel fra samme parti som ekstraksjonsmidlet
- Laboratorie kontroll prøve lages ved å tilsette alle analyttene til rent løsemiddel som opparbeides og analyseres som prøvene
- "Matrix spike" prøve – reell prøve tilsatt alle analyttene som skal bestemmes.
- Reproduserbarhet testes ved opparbeiding og analyse av en parallell av en reell prøve eller en parallell av "Matrix spike" prøven
- Nøyaktighet testes ved å tilsette et utvalg av analytten til et GC-glass med løsemiddel som deretter analyseres, SIS og RIS

Krav til kvalitet:

- Nivå i blindprøve skal være lavere enn minste rapporterte resultat
- 70-130 % gjenvinning fra laboratorium kontrollprøve og "Matrix spike" prøve
- <30 % avvik i parallell av prøve eller "Matrix spike" 30-130% gjenvinning av SIS

Tabell 2.1 Oversikt over analytter og kvantifiseringsparametre

Forbindelse	~RT (min.)	Ioner	Homolog	SIS	RIS
Fenol	13,25	94, 66		Fenol-d5	Acenaften - d10
C1-Fenoler			fenol	4-Metylfenol-d8	
2-metylfenol	15,31	108, 107		4-Metylfenol-d8	
4-metylfenol	15,86	107, 108		4-Metylfenol-d8	
C2-Fenoler		107, 122	fenol	2,4-Dimetylfenol -d3	
4-etylphenol	18,24	107, 122		2,4-Dimetylfenol -d3	
2,4-dimetylfenol	17,83	122,107		2,4-Dimetylfenol -d3	
3,5-dimetylfenol	18,33	122,107		2,4-Dimetylfenol -d3	
C3-Fenoler		121,107	fenol	4-n-Propylfenol - d12	
4-n-propylfenol	20,56	107,136		4-n-Propylfenol - d12	
2,4,6-trimetylfenol	19,43	121,136		4-n-Propylfenol - d12	
2,3,5-trimetylfenol	20,95	121,136		4-n-Propylfenol - d12	
C4-Fenoler		135, 150	fenol	Fenantren-d10	
4-n-butylfenol	22,92	107, 150		Fenantren-d10	
4-tert-butylfenol	21,4	150, 107		Fenantren-d10	
4-isopropyl-3-metylfenol	22,3	150, 135		Fenantren-d10	
C5-Fenoler		149,164		Fenantren-d10	
4-n-pentylfenol	25,13	107,164		Fenantren-d10	
2-tert-butyl-4-metylfenol	22,72	149,164		Fenantren-d10	
4-tert-butyl-2-metylfenol 2	22,89	149,121		Fenantren-d10	
C6-Fenoler				Fenantren-d10	
4-n-hexylfenol	27,27	107,178		Fenantren-d10	
2,5-diisopropylfenol	24,54	163,178		Fenantren-d10	
2,6-diisopropylfenol	22,98	163,107		Fenantren-d10	

Forbindelse	~RT (min.)	Ioner	Homolog	SIS	RIS
2-tert-butyl-4-etylfenol	24,34	163,135		Fenantren-d10	
6-tert-butyl-2,4-dimetylphenol	23,62	163,135		Fenantren-d10	
C7-Fenoler				Fenantren-d10	
4-n-heptylphenol	29,30	107,192		Fenantren-d10	
2,6-dimetyl-4-(1,1-dimetylpropyl)fenol	26,04	163,192		Fenantren-d10	
4-(1-ethyl-1-metylpropyl)-2-metylphenol	27,04	163,121		Fenantren-d10	
(2,6-diisopropyl-4-metylphenol)	26,37	177,192		Fenantren-d10	
C8-Fenoler				Fenantren-d10	
4-n-octylphenol	31,22	107,206		Fenantren-d10	
4-tert-octylphenol	28,2	135,107		Fenantren-d10	
2,4-di-tert-butylphenol	26,93	177,206		Fenantren-d10	
2,6-di-tert-butylphenol	24,78	191,206		Fenantren-d10	
C9-Fenoler				Fenantren-d10	
4-n-nonylphenol	33,05	107,220		Fenantren-d10	
2-metyl-4-tert-octylphenol	28,97	149,121		Fenantren-d10	
2,6-di-tert-butyl-4-metylphenol	26,17	205, 220		Fenantren-d10	
4,6-di-tert-butyl-2-metylphenol	26,67	205, 220		Fenantren-d10	
Internstandarder					
SIS					
Fenol-d5 13.21 99, 71 Acenafthene -d10	13,21	99,71			
4-Metylphenol-d8 15.76 115, 85 Acenafthene -d10	15,76	115,85			
2,4-Dimetylphenol -d3 17.81 125, 110 Acenafthene -d10	17,81	125, 110			
4-n-Propylphenol - d12 20.38 113, 147 Acenafthene -d10	20,38	113,147			
Fenantren-d10					
RIS					
Acenafthene-d10 26.85 164, 162	26,85	164,162			