

Sicherstellung der Wasserstoffreinheit für Brennstoffzellenanwendungen

Ein technischer Lösungsansatz zur Probenahme
auf Basis internationaler Normen

verfasst von Sauhaib Filali

Inhalt

1.	Die Bedeutung der Wasserstoffprobenahme für die Qualitätssicherung	2
2.	Überblick über relevante Normen zur Wasserstoffreinheit und Probenahme	3
2.1	Was gemessen werden muss: Spezifikationen für Wasserstoff als Kraftstoff	3
2.2	Wie die Probe entnommen werden muss: Verfahrensnormen zur Probenahme	3
2.3	Wie die Probe erhalten und analysiert werden muss: Analytische Normen	4
3.	Technische Herausforderungen bei der Wasserstoffprobenahme	4
3.1	Kontamination und Verlust der Repräsentativität	4
3.2	Adsorption of Contaminants	4
3.3	Wasserstoffversprödung und Materialverträglichkeit	5
3.4	Spülung und zündfähige Gasgemische	5
3.5	Entlüftung und Sicherheit	6
3.6	Erdung und elektrostatische Entladung	6
4.	Ansätze für Probenahmesysteme: Designtypen und Anwendungsbereiche	7
4.1	Mobile Probenahmesysteme	7
4.2	Stationäre Probenahmesysteme	7
4.3	On-line Probenahme und kontinuierliche Überwachung	8
5.	Fazit	9
6.	Literaturverzeichnis	10

1. Die Bedeutung der Wasserstoffprobenahme für die Qualitätssicherung

Die Reinheit von Wasserstoff spielt eine entscheidende Rolle für die Leistung und Lebensdauer von Brennstoffzellen mit Protonenaustauschmembran (PEM). Gemäß ISO 14687 und SAE J2719 liegt der geforderte Mindestreinheitsgrad für gasförmigen Wasserstoff in Straßenfahrzeugen bei 99,97 %, wobei strenge Grenzwerte für mehr als ein Dutzend Verunreinigungen gelten – darunter Wasser, Sauerstoff, Argon, Helium, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und weitere Substanzen. Schon geringste Mengen im ppb-Bereich können zu irreversiblen Schädigungen der Brennstoffzellenkomponenten, verringerter Systemeffizienz und zum Ausfall des Gesamtsystems führen.

Zwar wird Wasserstoff in der Regel mit einem Certificate of Analysis (CoA) des Produzenten oder Lieferanten geliefert, doch dieses Zertifikat bezieht sich lediglich auf die Bedingungen am Produktionsstandort. Die Qualität kann jedoch entlang der gesamten Lieferkette beeinträchtigt werden – etwa bei der Verdichtung, Speicherung, Übertragung oder Abgabe – was gerade im Bereich der Endanwendungen, wie z. B. in Brennstoffzellen, zu erheblichen Problemen führen kann.

Verunreinigungen können durch Materialinkompatibilität, Systemleckagen, Rückdiffusion aus Kompressoren oder Kreuzkontamination innerhalb der

Betankungsinfrastruktur entstehen. Aus diesem Grund ist eine direkte Probenahme am Abgabepunkt unerlässlich, um sicherzustellen, dass der gelieferte Wasserstoff die spezifizierten Reinheitsanforderungen erfüllt.

Internationale Normen wie ISO 19880-1, DIN EN 17124, ASTM D7606-17 und DIN ISO 21087 tragen dieser Herausforderung Rechnung und enthalten detaillierte Vorgaben für die Probenahme von gasförmigem Wasserstoff, der für PEM-Brennstoffzellenanwendungen vorgesehen ist. Diese Normen behandeln sowohl die repräsentative Entnahme als auch die Vermeidung von Kontaminationen während der Probenahme, des Handlings und des Transports. Eine korrekt durchgeführte Probenahme ermöglicht nicht nur die Erfüllung der Anforderungen aus ISO 14687, sondern dient auch als technische Absicherung für die Systemintegrität und die langfristige Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle.

Dieses Whitepaper gibt einen Überblick über die Grundprinzipien und Herausforderungen der Wasserstoffprobenahme und stellt verschiedene Systemarchitekturen vor – mobil, stationär und on-line –, die eine genaue, normkonforme und anwendungsspezifische Qualitätssicherung ermöglichen.

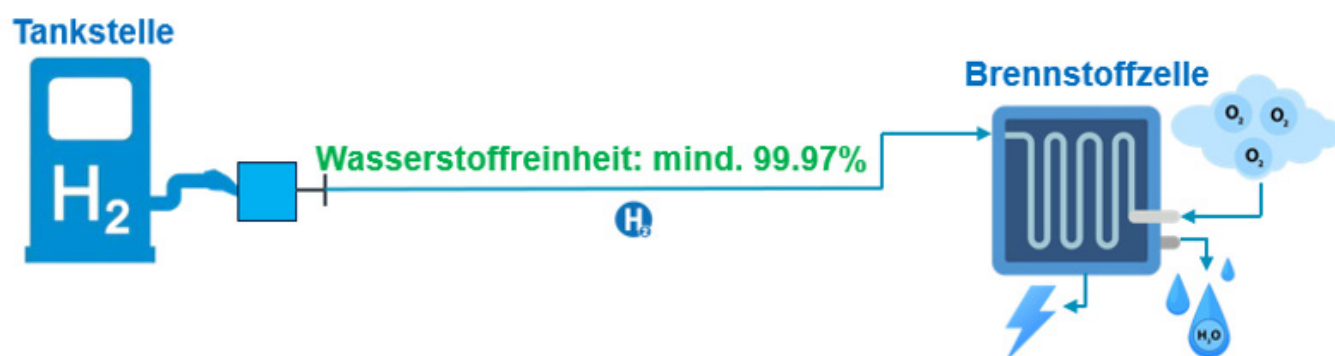


Abbildung 1 - Erforderliche Wasserstoffreinheit ($\geq 99,97\%$) - von der Ababeeinheit bis zur Brennstoffzelle

2. Überblick über relevante Normen zur Wasserstoffreinheit und Probenahme

Die Probenahme von Wasserstoff zur Qualitätssicherung ist nicht nur eine technische Aufgabe – sie ist ein normengeführter Prozess, der sorgfältig geplant und ausgelegt werden muss, um eine repräsentative und genaue Probenahme zu gewährleisten.

Internationale Normen definieren dabei nicht nur die zulässigen Grenzwerte für Verunreinigungen im Wasserstoff, sondern auch die Vorgaben zur Entnahme, Handhabung und Analyse der Proben.

Ein Probenahmesystem, das diesen Anforderungen nicht gerecht wird, kann unzuverlässige oder irreführende Ergebnisse liefern – selbst wenn es aus mechanischer Sicht einwandfrei funktioniert.

2.1 Was gemessen werden muss: Spezifikationen für Wasserstoff als Kraftstoff

Die Normen ISO 14687 und SAE J2719 definieren die zulässigen Konzentrationsgrenzwerte für Verunreinigungen im Wasserstoff. Diese Grenzwerte stellen die analytischen Zielgrößen für jede Probenahme dar.

Probenahmesysteme müssen daher so ausgelegt sein, dass sie Proben ermöglichen, mit denen diese Grenzwerte auch im Spurenbereich zuverlässig überprüft werden können – ohne dabei die Gaszusammensetzung zu verändern.

2.2 Wie die Probe entnommen werden muss: Verfahrensnormen zur Probenahme

Normen wie ISO 19880-1 und ASTM D7606-17 geben detaillierte Vorgaben für die korrekte Durchführung der Wasserstoffprobenahme, einschließlich Spülung, Druckregelung, Erdung und sicherer Entlüftung.

Diese betriebsrelevanten Parameter sind entscheidend dafür, dass die entnommene Probe die tatsächliche Qualität des Wasserstoffs am Verwendungsort repräsentativ widerspiegelt.

2.3 Wie die Probe erhalten und analysiert werden muss: analytische Normen

Nach der Entnahme muss die Wasserstoffprobe bis zur Analyse chemisch stabil bleiben. Die Norm DIN ISO 21087 legt Anforderungen sowohl an die analytischen Methoden als auch an die Probenbehälter fest.

Werkstoffwahl, Oberflächenbehandlung und Dichtungssysteme müssen den Vorgaben entsprechen, um Verunreinigungen oder den Verlust von Spurenelementen zuverlässig zu vermeiden.

3. Technische Herausforderungen bei der Wasserstoffprobenahme

Die Komplexität der Wasserstoffprobenahme wird häufig unterschätzt. Zwar erscheint das Ziel einfach – eine Gasprobe zu entnehmen, die die tatsächliche Zusammensetzung des gelieferten Wasserstoffs widerspiegelt – doch die technische Umsetzung erfordert besondere Aufmerksamkeit hinsichtlich des Gasverhaltens, der Systemauslegung und der Wechselwirkungen mit Oberflächen.

Gerade bei Hochreinheitsanwendungen wie PEM-Brennstoffzellen können bereits geringfügige Abweichungen im Spurenbereich die analytische Aussagekraft der Ergebnisse beeinträchtigen oder zu Verstößen gegen regulatorische Anforderungen führen.

3.1 Kontamination und Verlust der Repräsentativität

Kontaminationen können in nahezu jeder Phase des Probenahmeprozesses auftreten. Mögliche Ursachen sind Rückstände aus dem Prozessgas, unzureichende Spülung, Lufteintrag aus der Umgebung, Ventilleckagen oder Toträume im System.

Solche Einflussfaktoren können entweder zur Verdünnung der zu messenden Verunreinigungen oder zur unbeabsichtigten Einbringung externer Substanzen führen.

Das Ergebnis ist eine Probe, die nicht mehr die tatsächliche Zusammensetzung des abgegebenen Wasserstoffs widerspiegelt – was die analytische Aussagekraft erheblich beeinträchtigen kann.

3.2 Adsorption of Contaminants

Adsorption wird besonders dann kritisch, wenn Verunreinigungen in sehr geringen Konzentrationen gemessen werden sollen. Moleküle wie Wasser (H_2O), Ammoniak (NH_3) oder Schwefelwasserstoff (H_2S) können an den Innenoberflächen des Probenahmesystems haften bleiben – insbesondere, wenn diese Oberflächen rau oder chemisch reaktiv sind.

In solchen Fällen wird ein Teil der zu analysierenden Substanzen gar nicht erst in der Probe erfasst, was zu verfälschten Ergebnissen führt. In manchen Fällen können die gebundenen Moleküle später ver-

zögert wieder freigesetzt werden und in einer nachfolgenden Probe erscheinen – ein Phänomen, das als Memory-Effekt bekannt ist, bei dem Rückstände aus einem vorherigen Test die nächste Messung beeinflussen.

Zur Vermeidung solcher Effekte sollten die Innenflächen von Probenahmesystemen electropoliert oder mit inerten Materialien (z. B. auf Siliciumbasis) beschichtet sein, um Adsorption zu minimieren und die Zuverlässigkeit der Probe zu erhöhen.

3.3 Wasserstoffversprödung und Materialverträglichkeit

Wasserstoffversprödung ist ein kritisches Materialdegradationsphänomen, bei dem Wasserstoffatome in metallische Werkstoffe diffundieren, die Duktilität verringern und so zu vorzeitiger Rissbildung oder Materialversagen führen. Dieser Effekt tritt insbesondere in Hochdruck-Wasserstoffumgebungen auf, in denen Faktoren wie Druck, Temperatur und mechanische Belastung gemeinsam die Diffusionsrate der Wasserstoffatome beeinflussen und die Versprödung begünstigen.

Das Risiko ist jedoch nicht ausschließlich auf hohe Drücke beschränkt: Auch unter niedrigeren Druckbedingungen kann sich Wasserstoffversprödung mit der Zeit entwickeln – abhängig vom Werkstoff, dem Spannungszustand und der Expositionsdauer. Um dies zu vermeiden, muss die Werkstoffauswahl für Probenahmesysteme im Wasserstoffbereich besonders sorgfältig erfolgen. Die Komponenten müssen nicht nur druck- und mechanisch belastbar sein, sondern auch eine langfristige Beständigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Schädigung aufweisen.

Wesentliche Kriterien dafür sind eine korrekte Werkstoffspezifikation, eine geeignete chemische Zusammensetzung (z. B. ein ausreichend hoher Nickelanteil bei Edelstahl) sowie geeignete Oberflächenbehandlungen – etwa Electropolieren – um die Sicherheit, Langlebigkeit und Zuverlässigkeit des Probenahmesystems über dessen gesamten Lebenszyklus hinweg sicherzustellen.

3.4 Spülung und zündfähige Gasgemische

Vor jeder Probenahme muss das System sorgfältig gespült werden, um Rückstände von vorherigen Gasproben vollständig zu entfernen. Dieser Schritt ist entscheidend, um Kontaminationen zu vermeiden und sicherzustellen, dass die entnommene Probe die tatsächliche Qualität des abgegebenen Wasserstoffs korrekt widerspiegelt.

Das Spülen ist auch aus Sicherheitsgründen unerlässlich: Wasserstoff weist einen außergewöhnlich weiten Zündbereich in Luft auf – von 4 % bis 75 % Volumenanteil. Bereits geringe Mengen eingeschlossener Luft können bei Druckbeaufschlagung oder Entlüftung ein explosives Gemisch bilden. Eine unvollständige Spülung kann zur Bildung solcher zündfähigen Wasserstoff-Luft-Gemische führen und das Risiko einer Zündung erheblich erhöhen – insbesondere in engen oder schlecht belüfteten Bereichen.

Zur Vermeidung dieser Risiken müssen Wasserstoff-Probenahmesysteme über eine dedizierte Spülfunktion verfügen, die mit einem inerten Gas wie Stickstoff (N_2) arbeitet. Ebenso wichtig ist ein Systemdesign, das eine vollständige Spülung aller Fließwege ermöglicht – einschließlich Ventile, Toträume und Bypass-Leitungen – um sicherzustellen, dass keine Restgase im System verbleiben.

3.5 Entlüftung und Sicherheit

Während der Spülung und Druckentlastung muss Wasserstoff sicher entlüftet werden, um die Ansammlung zündfähiger Gase in der Nähe von Personen oder Anlagen zu vermeiden. Eine unsachgemäße Entlüftung kann zur lokalen Anreicherung von Wasserstoff führen und das Zündrisiko erheblich erhöhen.

Um diese Gefahr zu minimieren, sollten Probenahmesysteme den entlüfteten Wasserstoff gezielt an einen sicheren atmosphärischen Ort abführen. Dies gewährleistet eine effektive Gasverdünnung und entspricht den Empfehlungen relevanter Sicherheitsnormen wie CGA G-5.5 und ISO 19880-1.

3.6 Erdung und elektrostatische Entladung

Eine der am häufigsten unterschätzten, aber schwerwiegenden Gefahren bei der Wasserstoffprobenahme ist die elektrostatische Entladung (ESD). Beim Durchströmen von Wasserstoff durch fluidtechnische Komponenten kann sich an Innenflächen und äußeren Verbindungselementen elektrische Ladung aufbauen. Diese kann sich schlagartig in Form eines Funkenüberschlags entladen – was ausreicht, um ein Wasserstoff-Luft-Gemisch zu entzünden. Aufgrund der extrem niedrigen Zündenergie von Wasserstoff kann bereits eine geringe statische Aufladung bei Anwesenheit von Restgasen eine Zündung auslösen.

Das Risiko ist besonders hoch beim An- oder Abkoppeln des Probenbehälters sowie während der Spülung, wenn Wasserstoff und Luft vorübergehend im System oder in Entlüftungsleitungen koexistieren können. Ist das System nicht ordnungsgemäß geerdet, kann eine spontane Entladung den Wasserstoff entzünden – mit potenziell schwerwiegenden Folgen wie Brand, Rückzündung oder sogar Explosion, insbesondere in engen oder schlecht belüfteten Bereichen.

Zur Vermeidung dieses Risikos muss das Probenahmesystem mit einem fest installierten Erdungskabel und einer industriegerechten Klemme ausgestattet sein, die vor dem Einleiten von Wasserstoff sicher mit einem geprüften Erdungspunkt verbunden wird.

4. Ansätze für Probenahmesysteme: Designtypen und Anwendungsbereiche

Für die Wasserstoffprobenahme gibt es keine universelle Standardlösung. Probenahmesysteme lassen sich typischerweise in drei Kategorien einteilen – mobile, stationäre und on-line-Systeme – die jeweils auf unterschiedliche betriebliche Anforderungen ausgelegt sind.

Unabhängig von der Designform müssen alle Systeme so konstruiert sein, dass sie den geltenden Sicherheits- und Qualitätsstandards in vollem Umfang entsprechen.

4.1 Mobile Probenahmesysteme

Mobile Probenahmesysteme sind kompakt und transportabel und für den Einsatz an Wasserstofftankstellen, Transporttrailern oder anderen Verteilpunkten konzipiert. Sie werden vorrangig zur periodischen Qualitätsüberprüfung eingesetzt und bieten den Vorteil einer hohen betrieblichen Flexibilität, da keine dauerhafte Installation erforderlich ist.

Trotz ihres temporären Charakters müssen mobile Systeme die volle Funktionalität bieten – einschließlich vollständiger Spülung, elektrostatischer Erdung, kontrollierter Entlüftung und sicherer Handhabung der Probe – um die Sicherheits- und Normanforderungen zuverlässig zu erfüllen.

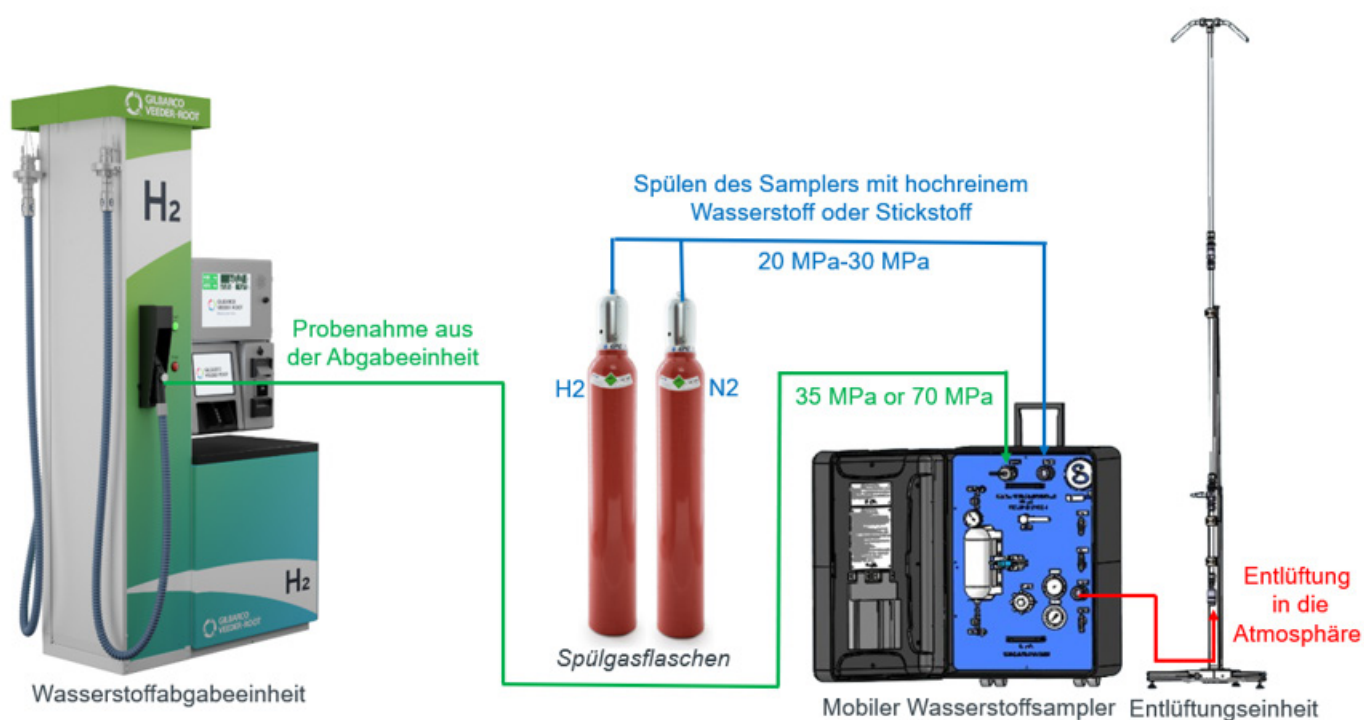


Abbildung 2 - Beispiel eines mobilen Wasserstoffsamplers mit Entlüftung - gemäß ASTM D7606-17 und CGA G-5.5



4.2 Stationäre Probenahmesysteme

Stationäre Probenahmesysteme sind dauerhaft an festen Positionen innerhalb der Wasserstoffinfrastruktur installiert – beispielsweise an Elektrolyseuren, Speicherdruckbehältern, Kompressoraustritten, Verteilerleitungen oder Tankstellenabgabearrichtungen. Sie werden in erster Linie für die regelmäßige Qualitätsüberwachung sowie zur Erfüllung behördlicher Vorgaben eingesetzt.

Diese Systeme zeichnen sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus und können mit fest installierten Entlüftungsleitungen, automatisierten Spülfunktionen und geschützten Gehäusen für den kontinuierlichen oder hochfrequenten Betrieb ausgelegt werden. Ihre feste Installation macht sie ideal für kritische Kontrollpunkte innerhalb der Wasserstoffwertschöpfungskette, an denen repräsentative Probenahme und Rückverfolgbarkeit erforderlich sind.



Abbildung 3 - Beispiel eines stationären Probenahmesystems für Wasserstoff [9]



4.3 On-line Probenahme und kontinuierliche Überwachung

On-line-Probennahmesysteme beinhalten analytische Geräte – wie Gaschromatographen oder Massenspektrometer – die direkt an die Prozessleitung angeschlossen sind und eine Echtzeit- oder hochfrequente Überwachung der Wasserstoffqualität ermöglichen. Diese Systeme werden typischerweise an kritischen Stellen eingesetzt, z. B. an Elektrolyseur-Ausgängen, Reformereinheiten, Pipeline-Netzen oder Testanlagen, wo ein unmittelbares Feedback zur Gasreinheit für die Prozesssteuerung unerlässlich ist.

Der Betrieb erfolgt mit minimalem manuellem Eingriff und basiert auf stabiler Durchflussregelung, geringem Totvolumen sowie sauberen, inertten Probenleitungen, um Verunreinigungen im Spurenbereich zu vermeiden.

On-line-Probenahme ermöglicht eine automatisierte Qualitätsvalidierung, Früherkennung von Störungen und eine präzise Prozessregelung – und ist damit unverzichtbar in durchsatzstarken und sicherheitskritischen Wasserstoffanwendungen.

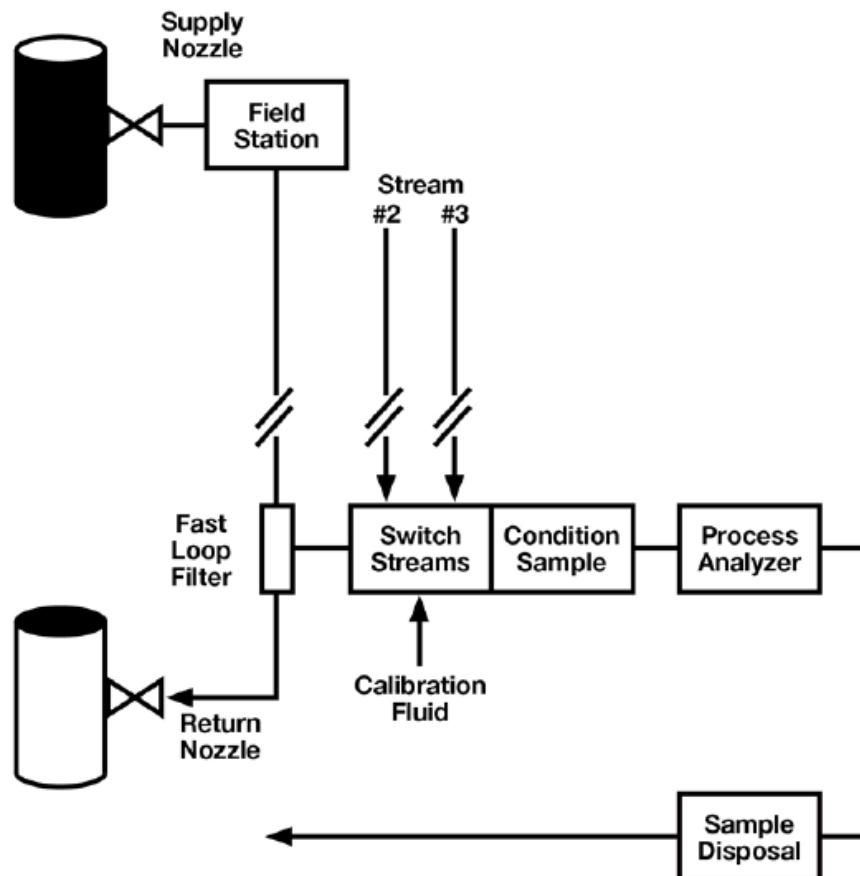


Abbildung 4 - Grundlegende Bestandteile eines Analysenprobennahmesystems [10]

5. Fazit

Die Reinheit von Wasserstoff ist entscheidend für die Sicherheit, Effizienz und Langlebigkeit von Brennstoffzellen. Ihre Gewährleistung beruht nicht nur auf der analytischen Präzision im Labor, sondern auch auf der Gestaltung und dem Betrieb von Probenahmesystemen, die eine kompatible, zeitnahe und repräsentative Entnahme ermöglichen.

Dieses Whitepaper beschreibt die wesentlichen technischen Herausforderungen der Wasserstoffprobenahme und unterstreicht die Bedeutung einer normgerechten Systemauslegung gemäß ISO 14687, ISO 19880-1, ASTM D7606-17, DIN ISO 21087 und SAE J2719. Ob mobil, stationär oder on-line eingesetzt – normkonforme Probenahmesysteme müssen Kontamination verhindern, die Probenintegrität bewahren, Wasserstoffversprödung vermeiden und einen sicheren Betrieb gewährleisten.

Mit dem Ausbau der Wasserstoffinfrastruktur wächst auch der Bedarf an zuverlässiger und standardbasierter Probenahme. Die Einhaltung prozeduraler und analytischer Anforderungen ist nicht nur Voraussetzung für die Konformität mit Normen – sie ist die Grundlage für das Vertrauen in Wasserstoff als sauberen und hochwertigen Energieträger.

6. Literaturverzeichnis

- [1] – ISO 14687:2019 – Beschaffenheit von Wasserstoff als Kraftstoff - Spezifizierung des Produkts
- [2] - ISO 19880-1:2020 Gasförmiger Wasserstoff - Betankungsanlagen - Teil 1: Allgemeine Anforderungen (Anhang K: Verfahren und Ausrüstung zur Probenahme für die Analyse der Wasserstoffreinheit)
- [3] - ASTM D7606-17 Standard Practice for Sampling of High-Pressure Hydrogen and Related Fuel Cell Feed Gases.
- [4] - DIN EN 17124:2022-12 Wasserstoff als Kraftstoff - Produktfestlegung und Qualitätssicherung für Wasserstoffbetankungsanlagen zur Abgabe gasförmigen Wasserstoffs - Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Fahrzeuge; Deutsche Fassung EN 17124:2022
- [5] - DIN ISO 21087:2022-03 Gasanalyse - Analytische Methoden für Wasserstoff als Kraftstoff - Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellenanwendung für Straßenfahrzeuge
- [6] - CGA G-5.5 Hydrogen Vent Systems — Guidelines for the safe design and installation of hydrogen vent systems.
- [7] - SAE J2719:2020 Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles
- [8] - SAE J2600:2015 Compressed Hydrogen Surface Vehicle Refuelling Connection Devices.
- [9] - Grab Sampling Systems – Application Guide, Swagelok Company.
- [10] - Industrial Sampling Systems – Reliable Design & Maintenance for Process Analyzers, Tony Water, a Swagelok Company Publication.