ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 21087— 2023

ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Методы анализа водородного топлива для топливных элементов с протонообменными мембранами

(ISO 21087:2019, «Gas analysis — Analytical methods for hydrogen fuel — Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles», IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2023

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук» (ИНХС РАН), Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «Институт стандартизации») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 029 «Водородные технологии»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 февраля 2023 г. № 85-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 21087:2019 «Газовый анализ. Аналитические методы для водородного топлива. Применение топливных элементов с протонообменной мембраной (PEM) для дорожных транспортных средств» [ISO 21087:2019 «Gas analysis — Analytical methods for hydrogen fuel — Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles», IDT].

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2019
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2023

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Обозначения 2
5 Показатели качества водородного топлива 2
6 Требования, предъявляемые к методу анализа, и определение пригодности его использования 2
7 Методы анализа примесей в водородном топливе 8
8 Отбор проб 12
9 Протокол испытаний 12
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам 14
Библиография 15

Введение

Эксплуатация инфраструктуры по снабжению водородным топливом транспорта на топливных элементах требует соблюдения требований, предъявляемых к качеству водорода. Для этого были разработаны стандарты: ИСО 14687, в котором определены показатели качества водорода, и ИСО 19880-8, в котором приведены процедуры, обеспечивающие контроль качества водородного топлива. Несмотря на наличие указанных стандартов, имеется потребность в стандарте, описывающем аналитические методы для количественного определения примесей, обнаруживаемых в газообразном водородном топливе. Разработка требований и определение порядка проверки соответствия установленным требованиям для методов анализа, которые позволяют обеспечить качество водорода в соответствии с ИСО 14687, необходимы для эксплуатации коммерческого электрического транспорта с топливными элементами и заправочной инфраструктуры.

Настоящий стандарт устанавливает критерии для проверки соответствия требованиям (валидации) методов анализа, используемых для контроля качества водородного топлива на объектах снабжения потребителей водородным топливом.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Методы анализа водородного топлива для топливных элементов с протонообменными мембранами

Gas analysis.
Hydrogen fuel analytical methods for proton exchange membrane fuel cell

Дата введения — 2023—03—31

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает порядок проверки соответствия установленным требованиям (валидации) методов, используемых для обеспечения качества газообразного водорода (H_2) на объектах распределения водорода и водородных заправочных станциях для дорожных транспортных средств на топливных элементах с протонообменными мембранами (PEM). В настоящем стандарте приведены рекомендации по расчету примесей в водородном топливе.

Настоящий стандарт применим для методов анализа проб отобранного водорода в лабораториях на объектах распределения водорода или на водородных заправочных станциях. Требования к непрерывному мониторингу в настоящем стандарте не рассматриваются.

В настоящем стандарте приведен перечень методов анализа, используемых для определения примесей в водородном топливе, в соответствии с техническими требованиями к водороду сорта D, установленными в ИСО 14687.

Кроме того, даны рекомендации по обеспечению качества измерения и приведены требования к протоколу испытаний.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

ISO 14687[1)], Hydrogen fuel quality — Product specification (Качество водородного топлива. Технические условия на продукт)

3 Термины и определения

Настоящий стандарт не содержит терминов и определений.

ИСО и МЭК ведут терминологические базы данных для использования в стандартизации по следующим адресам:

- платформа онлайн-просмотра ИСО: доступна на gost.e-ecolog.ru ;
- Электропедия МЭК: доступна на gost.e-ecolog.ru .

---

1) Стадия на момент публикации: ISO/DIS 14687:2018.

Заменен на ИСО 14687:2019. Однако для однозначного соблюдения требования настоящего стандарта, выраженного в датированной ссылке, рекомендуется использовать только указанное в этой ссылке издание.

Издание официальное

4 Обозначения

В настоящем стандарте использованы следующие обозначения:

b — абсолютная погрешность метода анализа;

b (%) — относительная погрешность метода анализа в процентах;

k_Q — коэффициент, используемый для расчета предела количественного определения;

m — количество параллельных измерений, выполненных при валидации метода анализа;

n — количество повторных результатов наблюдений, усредняемых при представлении результатов;

R — степень извлечения (эффективная степень извлечения), %;

R'— степень извлечения добавки, %;

s — стандартное отклонение;

s_0 — расчетное стандартное отклонение отдельных результатов при нулевой концентрации или близкой к ней;

s'_0 — стандартное отклонение, используемое для расчета предела обнаружения (LOD) и предела количественного определения (LOQ);

s_r — стандартное отклонение повторяемости;

u — стандартная неопределенность;

x_{CRM} — значение измеряемой величины у сертифицированного стандартного образца;

x_{LOD} — значение предела обнаружения;

$x_{threshold}$ — пороговое значение, указанное для примеси в водородном топливе сорта D в ИСО 14687;

x_{mean} — среднее (среднеарифметическое) значение определяемой величины;

x_{ref} — референтное значение определяемой величины;

x'_{blank} — среднее значение определяемой величины для образца без добавления определяемого компонента в экспериментах по определению воспроизводимости метода анализа;

x'_{mean} — среднее значение определяемой величины для образца с добавлением определяемого компонента в экспериментах по определению воспроизводимости метода анализа;

$x_{refproficiency}$ — референтное значение определяемой величины, полученное в ходе межлабораторных исследований;

x_{spike} — концентрация добавленного компонента в исследуемой пробе.

5 Показатели качества водородного топлива

Показатели качества водородного топлива, используемого в топливных элементах с протонообменной мембраной для дорожных транспортных средств, приведены в ИСО 14687. Показатели качества водородного топлива, используемого в топливных элементах с протонообменной мембраной для дорожных транспортных средств, должны соответствовать требованиям, предъявляемым к водородному топливу сорта D в соответствии с ИСО 14687.

6 Требования, предъявляемые к методу анализа, и определение пригодности его использования

6.1 Общие положения

Проверка соответствия метода анализа назначению — процесс определения требований и подтверждения того, что рассматриваемый метод соответствует этим требованиям. Характеристики метода (таблица 1), которые необходимо подтвердить, должны быть определены в соответствии с руководством [2]. Используя информацию, полученную в ходе оценки соответствия требованиям, лаборатория должна сделать вывод, подходит ли метод для определения примесей в водородном топливе. Если метод не соответствует требованиям, то его нельзя использовать для анализа примесей в водородном топливе и следует применять другой метод анализа.

Лаборатория должна использовать стандартизованную методику или приобрести измерительную систему для использования, прошедшую верификацию у производителя. В обоих случаях проверку соответствия установленным требованиям считают выполненной, но лаборатория должна подтвердить

свою способность применять этот метод. Это означает, что необходимо провести экспериментальную работу, чтобы продемонстрировать, что метод работает в лаборатории пользователя. Лаборатория также должна определить, подходит ли данный метод для анализа примесей в водородном топливе.

6.2 Характеристики метода анализа

6.2.1 Перечень основных характеристик

В таблице 1 приведен перечень основных характеристик, используемых при валидации метода анализа.

Таблица 1 — Перечень основных характеристик, используемых при валидации метода анализа

Характеристика	Пункт/подпункт
Селективность	6.2.2
Предел обнаружения и предел количественного определения	6.2.3
Рабочий диапазон	6.2.4
Правильность Систематическая погрешность	6.2.5
Прецизионность Повторяемость, внутрилабораторная (промежуточная) прецизионность и воспроизводимость	6.2.6
Неопределенность	6.2.7
Устойчивость (надежность)	6.2.8

6.2.2 Селективность

6.2.2.1 Определение характеристики и ее оценка

Аналитическая селективность — показатель, который определяет возможность использования метода анализа для определения конкретных аналитов в смесях или матрицах без помех со стороны других компонентов с аналогичным поведением [3].

Селективность метода обычно определяется путем изучения возможности определения интересующего аналита в образцах, в которые были преднамеренно введены мешающие компоненты (те, которые, как считается, могут присутствовать в образцах).

6.2.2.2 Определение пригодности метода для анализа водородного топлива

Селективность приемлема, если:

- влияние мешающего компонента исследуют путем анализа испытуемых образцов, содержащих различные мешающие компоненты, в присутствии интересующих аналитов;
- наличие предполагаемых мешающих компонентов не препятствует обнаружению или количественному определению аналитов;
- наличие предполагаемых мешающих компонентов не увеличивает неопределенность измерений.

Если обнаружено, что количественная оценка примеси затруднена помехами, то требуется дальнейшее усовершенствование метода анализа или должен использоваться другой метод.

Необходимо исследовать влияние всех примесей, указанных в ИСО 14687. Если неуказанные примеси могут повлиять на результаты анализа, то их влияние также должно быть исследовано.

6.2.3 Предел обнаружения и предел количественного определения

6.2.3.1 Определение характеристики и ее вычисление

Следует различать предел обнаружения прибора и предел обнаружения метода x_{LOD}. Предел обнаружения прибора можно определить анализом холостой пробы, направленной непосредственно в прибор (т. е. без каких-либо этапов подготовки пробы), или по соотношению сигнал/шум, например на хроматограмме.

Для определения предела обнаружения метода x_{LOD} необходимо учитывать всю процедуру анализа, включая пробоподготовку или предварительное концентрирование.

Предел определения или предел количественного определения x_{LOQ} — это наименьшее количество аналита в образце, которое можно определить количественно с заявленной приемлемой прецизионностью и точностью в указанных экспериментальных условиях. В зависимости от требуемой

степени строгости или допустимого уровня риска x_{LOQ} обычно в 4—20 раз превышает стандартное отклонение для образца с наименьшей концентрацией или для холостой пробы [2].

Подходящими объектами для оценки x_{LOD} и x_{LOQ} могут быть:

a) холостые пробы, т. е. матрицы, не содержащие определяемого аналита;

b) испытательные образцы с концентрациями аналита, близкими к ожидаемому значению x_{LOD}.

Холостые пробы хорошо подходят для методов, в которых измеряемый сигнал наблюдают для холостой пробы, таких как спектрофотометрия и атомная спектроскопия. Однако для таких методов, как хроматография, которые основаны на обнаружении сигнала конкретного компонента, требуются образцы с концентрациями, близкими или превышающими x_{LOD}. Их можно приготовить, внося необходимый компонент в холостую пробу.

Стандартное отклонение s_0 обычно получают в повторяющихся условиях. Важно, чтобы это стандартное отклонение отражало прецизионность, полученную для испытуемых образцов, и чтобы для получения надежной оценки было выполнено достаточное количество повторных измерений. Количество повторов m должно быть не менее шести, чтобы получить репрезентативное значение. В протоколах валидации часто рекомендуется проводить 10 повторений. Стандартное отклонение s_0 вычисляют по формуле

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x_{mean})^2}{(m-1)}}, \quad (1)$$

где x_i — результат i-го измерения;

x_{mean} — среднее (среднее арифметическое) значение определяемой величины;

m — количество параллельных измерений, выполненных при валидации метода анализа.

Необходимое количество повторных измерений n получают путем выполнения всей процедуры измерения. В таком случае стандартное отклонение вычисляют по формуле

$$s_0' = \frac{s_0}{\sqrt{n}}. \quad (2)$$

x_{LOD} и x_{LOQ} вычисляют путем умножения стандартного отклонения s_0' на подходящий коэффициент [4]. x_{LOD} вычисляют по формуле

$$x_{LOD} = 3 \cdot s_0'. \quad (3)$$

x_{LOQ} вычисляют по формуле

$$x_{LOQ} = k_Q \cdot s_0'. \quad (4)$$

Считают достаточным, если значения предела обнаружения и предела количественного определения будут намного меньше значений определяемых концентраций. Если ожидается, что анализируемые образцы будут содержать низкие концентрации аналита, следует регулярно контролировать как предел обнаружения, так и предел количественного определения. Например, для примесей с самыми низкими допустимыми значениями, где предел количественного определения может быть близок к допустимому значению (например, анализ соединений серы).

6.2.3.2 Определение пригодности метода для анализа водородного топлива

Вычисляют x_{LOQ} по формуле (4) по следующим правилам:

- k_Q = 10, если концентрация примеси в водородном топливе равна или больше 1 мкмоль/моль;
- k_Q = 5, если концентрация примеси в водородном топливе менее 1 мкмоль/моль или более 10 нмоль/моль;
- k_Q = 3, если концентрация примеси в водородном топливе равна или меньше 10 нмоль/моль, и это означает, что предел количественного определения равен пределу обнаружения.

Предел количественного определения метода анализа должен быть ниже значения концентрации примеси в водородном топливе, чтобы можно было количественно определить примесь в образце. Метод анализа будет пригоден, если он соответствует условию уравнения (5):

$$x_{LOQ} + u_{LOQ} < x_{threshold}, \quad (5)$$

где u_{LOQ} — неопределенность измерения при соответствующем значении x_{LOQ}.

Предел обнаружения и предел количественного определения следует определять только в том случае, если они близки к предельному значению, указанному в ИСО 14687 для водородного топлива сорта D.

6.2.4 Рабочий диапазон

6.2.4.1 Определение характеристики и ее вычисление

Рабочий диапазон — это интервал содержания анализируемого компонента, в котором метод дает результаты с приемлемой неопределенностью [2].

Нижняя граница рабочего диапазона обычно ограничена пределом количественного определения. Нижняя граница рабочего диапазона также может быть задана концентрацией калибровочного стандарта с наименьшей концентрацией компонента, используемого при валидации метода.

Верхняя граница рабочего диапазона определяется концентрацией, при которой наблюдают значительные аномалии аналитической чувствительности (конец линейности или насыщение сигнала). Верхняя граница рабочего диапазона также может быть задана концентрацией калибровочного стандарта с наибольшей концентрацией компонента, используемого при валидации метода.

Между нижним и верхним пределами рабочего диапазона отклик прибора должен подчиняться известному соотношению, например линейная или криволинейная зависимость и т. д. При валидации необходимо:

a) калибровать измерительный прибор, используя калибровочные газы или смеси жидкостей с известной неопределенностью. Например, можно использовать калибровочные газовые смеси, приготовленные методом гравиметрии [5] или динамическим методом (ИСО 6145);

b) установить зависимость отклика прибора в зависимости от концентрации определяемого компонента.

6.2.4.2 Определение пригодности метода для анализа водородного топлива

При оценке рабочего диапазона метода анализа должны быть выполнены следующие условия:

a) необходимо использовать пробы с известной концентрацией и холостые пробы;

b) прибор должен быть откалиброван с использованием методов, описанных, например, в ИСО 12963 или ИСО 6143. Альтернативный протокол с использованием стандартного метода разбавления приведен в ИСО 19229.

При анализе примесей в водородном топливе верхняя граница рабочего диапазона метода анализа для этой примеси должна быть не менее чем в два раза больше предельного значения допустимой концентрации примеси. Нижняя граница рабочего диапазона должна соответствовать условиям уравнения (5).

6.2.5 Правильность

6.2.5.1 Определение характеристики и ее вычисление

Правильность метода анализа — мера того, насколько среднее значение результатов большого количества измерений близко к эталонному значению. Определение правильности метода следует осуществлять с использованием стандартных образцов. Мерой правильности является систематическая погрешность метода ([4] и [10]).

Практическое определение правильности метода измерения основано на сравнении среднего значения результатов измерения x_{mean} со значением стандартного образца x_{ref}. Для определения правильности метода анализа можно использовать один из следующих методов.

a) Анализ сертифицированных стандартных образцов.

Для определения систематической погрешности метода с использованием сертифицированного стандартного образца необходимо определить среднее значение результатов измерения x_{mean} и стандартное отклонение для серии повторных измерений и сравнить полученные данные с указанным значением для сертифицированного стандартного образца x_{CRM}.

Абсолютное значение систематической погрешности метода b вычисляют по формуле

$$b = x_{mean} - x_{CRM}, \tag{6}$$

относительную погрешность, в процентах, вычисляют по формуле

$$b(\%) = \left[\frac{x_{mean} - x_{CRM}}{x_{CRM}}\right] \cdot 100\ \%. \tag{7}$$

b) Проведение экспериментов с пробами, в которые добавляют определяемые компоненты.

При отсутствии подходящих сертифицированных стандартных образцов проводят серию экспериментов с добавлением и без добавления определяемого компонента в анализируемую пробу с целью установления вероятного значения систематической погрешности метода. Добавление компонента необходимо выполнять в точном соответствии с установленным протоколом. Полученный результат анализа такой пробы следует сравнивать с ожидаемой концентрацией.

В этом случае систематическую погрешность метода анализа вычисляют по формуле

$$R'(\%) = \left[x'_{mean} - \frac{x'_{blank}}{x_{spike}} \right] \cdot 100\ \%, \quad (8)$$

где x'_{mean} — среднее значение определяемой величины для образца с добавлением определяемого компонента в экспериментах по определению воспроизводимости метода анализа;

x'_{blank} — среднее значение определяемой величины для образца без добавления определяемого компонента в экспериментах по определению воспроизводимости метода анализа;

x_{spike} — концентрация добавленного компонента в пробе.

c) Участие в межлабораторных измерениях.

Оценить систематическую погрешность можно также сравнивая результаты измерений в лаборатории x_{mean} с эталонным значением, которое было использовано при аттестации лаборатории $x_{refroficiency}$. Систематическую погрешность метода измерения в этом случае можно вычислить по формуле

$$b = x_{mean} - x_{refroficiency}. \quad (9)$$

6.2.5.2 Определение пригодности метода для анализа водородного топлива

Чтобы оценить пригодность метода для анализа водородного топлива, систематическая погрешность метода должна определяться при концентрациях определяемого компонента, близких к пороговым значениям, с использованием одного из вышеуказанных методов.

Погрешность метода должна иметь такое значение, при котором стандартная неопределенность метода не превышала бы 10 % концентрации. Исключение можно сделать для концентраций, пороговое значение которых равно или менее 10 нмоль/моль. В таких случаях принимают более высокие значения относительной стандартной неопределенности, но при этом эти значения не должны превышать 50 % концентрации компонента.

6.2.6 Прецизионность

6.2.6.1 Определение характеристики и ее вычисление

Прецизионность (прецизионность измерения) — это мера того, насколько получаемые результаты для одной и той же пробы близки друг к другу ([2], [6]). Обычно прецизионность выражают стандартным отклонением (или относительным стандартным отклонением), которое вычисляют по результатам, полученным путем проведения повторных измерений на подходящем материале в определенных условиях.

Повторяемость результатов измерений и воспроизводимость результатов измерений представляют собой две предельные меры точности, которые можно определить.

Повторяемость результатов измерений является мерой вариативности результатов в случае, когда измерения выполняет один аналитик с использованием одного и того же оборудования в течение короткого промежутка времени.

Воспроизводимость результатов измерений является мерой вариативности результатов измерений, полученных в ходе межлабораторных сравнений.

Между этими двумя значениями находится промежуточная (измеренная) прецизионность, которая позволяет оценить вариативность результатов при проведении измерений в одной лаборатории, но в условиях, которые более изменчивы, чем условия, в которых определяется повторяемость результатов измерений. Точные условия должны быть указаны в каждом отдельном случае. Задача определения промежуточной прецизионности состоит в том, чтобы получить точную оценку, которая бы отражала все возможные факторы воздействия на результаты анализа, которые могут возникать в одной лаборатории в обычных условиях (другие аналитики, расширенные временные рамки, различное оборудование и т. д.).

Прецизионность, как правило, зависит от концентрации аналита, поэтому ее следует определять для ряда концентраций в интересующем диапазоне. Для целей настоящего документа прецизионность может быть определена для проб с концентрациями в пределах интервала измерения. Если применимо, следует установить взаимосвязь между прецизионностью и концентрацией аналита. В случаях, когда измеренная концентрация значительно выше предела обнаружения, прецизионность часто оказывается пропорциональной концентрации аналита. В таких случаях может быть более уместно выражать прецизионность как относительное стандартное отклонение, поскольку оно приблизительно постоянно в интересующем диапазоне.

Для оценки прецизионности необходимо провести достаточное количество повторных измерений на подходящих материалах. Материалы должны быть репрезентативными для испытуемых образцов с точки зрения концентрации матрицы и аналита, однородности и стабильности. Минимальное указанное количество повторов варьируется в зависимости от различных протоколов, но допустимо не менее шести измерений.

Обычно рекомендуется от шести до 15 повторений.

6.2.6.2 Определение пригодности метода для анализа водородного топлива

Для оценки применимости метода анализа прецизионность метода должна быть определена для концентраций, близких к пороговым значениям. Прецизионность метода должна иметь такое значение, при котором стандартная неопределенность метода не превышала бы 10 % концентрации.

Исключение может быть сделано для концентраций, пороговое значение которых равно или менее 10 нмоль/моль. В таких случаях могут быть приняты более высокие значения относительной комбинированной стандартной неопределенности, но при этом эти значения не должны превышать 50 % концентрации компонента.

6.2.7 Неопределенность метода измерения

6.2.7.1 Определение характеристики и ее вычисление

Неопределенность измерения отражает способность метода анализа давать точные результаты. Таким образом, оценка неопределенности имеет основополагающее значение для оценки правильности (систематической погрешности) метода. На неопределенность в основном оказывают влияние систематическая погрешность и прецизионность метода измерения, а также калибровка и внешние параметры, такие как температура или давление.

Детальное обсуждение неопределенности выходит за рамки данного документа, подробную информацию можно найти в других источниках. Неопределенность отражает диапазон значений результатов анализа, которые можно обоснованно отнести к измеряемой величине. Оценка неопределенности должна учитывать все возможные факторы, воздействующие на результат. Неопределенности, связанные с каждым фактором, объединяют в соответствии с установленными процедурами [11].

Существует несколько подходов к оценке неопределенности результатов химических измерений ([12], [14], [15], [16]). Все существующие способы оценки учитывают:

- прецизионность метода (промежуточную прецизионность или воспроизводимость);
- систематическую погрешность и ее неопределенность, включая статистическую неопределенность, связанную с измерениями погрешности, и неопределенность эталонного значения ([17]—[21]);
- калибровку оборудования и неопределенности, связанные с калибровкой аналитического оборудования;
- любые существенные факторы, действующие в дополнение к вышеперечисленным. Например, диапазоны температуры, давления или времени, разрешенные методом, могут не полностью исследоваться в процессе валидации метода анализа, и может потребоваться дополнительное изучение их влияния. Влияние таких эффектов на конечный результат может быть оценено количественно.

6.2.7.2 Определение пригодности метода для анализа водородного топлива

Чтобы оценить пригодность метода для анализа водородного топлива, смеси примесей должны быть добавлены к чистому водороду в близких к пороговым значениям концентрациях. Неопределенность следует определять для каждой примеси. Пробы с добавленными примесями должны быть проанализированы с использованием разработанного метода анализа. Относительная комбинированная стандартная неопределенность измерения для этой концентрации обычно должна быть ниже 10 % концентрации.

Исключение может быть сделано для концентраций, пороговое значение которых равно или менее 10 нмоль/моль. В таких случаях могут быть приняты более высокие значения относительной комбинированной стандартной неопределенности, но при этом эти значения не должны превышать 50 % концентрации компонента.

6.2.8 Устойчивость (надежность)

6.2.8.1 Определение характеристики и ее вычисление

В любой методике анализа имеются этапы, выполнение которых ненадлежащим образом окажет значительное влияние на точность получаемых результатов или может привести к тому, что метод не будет работать. Такие этапы необходимо идентифицировать, обычно это проводится в ходе разработки метода анализа, влияние этапов обычно проверяют с помощью испытания на надежность.

Оценка устойчивости (надежности) заключается в преднамеренном изменении процедуры анализа с целью изучения влияния такого изменения на эффективность метода. Таким образом можно определить факторы, в наибольшей степени оказывающие воздействие на метод анализа.

6.2.8.2 Определение пригодности метода для анализа водородного топлива

Конкретных требований к устойчивости метода анализа не существует, но следует изучить влияние критических факторов, чтобы гарантировать работоспособность метода анализа при воздействии этих факторов.

6.3 Отчет о валидации

После завершения работы по валидации следует подготовить отчет о валидации с описанием испытаний, проведенных для оценки всех характеристик аналитического метода. Отчет должен быть представлен по запросу любому заинтересованному лицу.

Отчет о валидации может содержать, например, следующие разделы ([2], [25]):

- титульный лист, на котором должен быть указан метод, а также время и лицо, выполнившее работу по валидации. Должны быть представлены информация об области применения метода, краткое описание метода, сведения о статусе метода (например: международный стандарт, метод, разработанный внутри компании, и т. д.), аналит, измерительное оборудование, описание образцов и др. Отбор проб может быть частью процедуры анализа и в таких случаях также должен быть валидирован. Даже если отбор проб выполняют в другом месте и в соответствии с другими документами, полезно включить информацию об этом в отчет о валидации;
- планирование: в этом разделе должна быть изложена цель работы (например: валидация нового метода, проверка эффективности стандартного метода, расширение области применения метода и т. д.). Следует указать объем работы по валидации, т. е. рабочие характеристики, которые будут исследованы, и любые связанные с этим требования;
- характеристики метода: в этом разделе приводят краткое описание определяемых характеристик, указывают конкретные требования к характеристикам, описывают проводимую экспериментальную работу, а также приводят методику оценки результатов. В разделе должны быть изложены результаты и выводы для всех проводимых экспериментов. Для описания каждой определяемой характеристики используют отдельные подразделы;
- резюме: последний раздел должен содержать выводы на основе полученных результатов и установленных требований. Могут быть даны рекомендации, касающиеся рутинного использования метода, а также внутреннего и внешнего контроля качества. Резюме обязательно должно содержать вывод о том, подходит ли валидируемый метод для заявленных целей.

6.4 Контроль качества

Валидация метода анализа дает представление о возможностях и ограничениях метода, которые могут возникнуть при рутинном использовании, но только в случае, если метод находится под должным контролем. К аналитическому методу следует применять специальные меры контроля, чтобы убедиться, что метод позволяет получать результаты с ожидаемой точностью [2].

На этапе валидации метода в основном применяют образцы для анализа известного состава. В повседневной практике осуществляют анализ образцов неизвестного состава, поэтому применяют надлежащий внутренний контроль качества путем измерения стабильных стандартных образцов, что позволяет определить, действительно ли получаемые результаты отражают состав анализируемых образцов или в работе метода происходят неожиданные и/или нежелательные изменения. На практике анализировать стандартные образцы следует с каждой партией образцов в рамках контроля качества.

7 Методы анализа примесей в водородном топливе

В таблице 2 приведены методы анализа, которые пригодны для определения примесей в водородном топливе в соответствии с требованиями ИСО 14687. Каждая лаборатория должна проверять эффективность метода на соответствие критериям, указанным в настоящем документе перед их внедрением.

В таблице 2 представлены существующие современные методы анализа, допускается применять другие методы, если они полностью проверены в соответствии с настоящим стандартом.

Таблица 2 — Методы анализа для определения примесей в водородном топливе

Определяемый компонент	Допустимое содержание в соответствии с ИСО 14687, μ моль · моль$^{-1}$	Метод анализа	Особые указания	Ссылка
Вода	5	Гигрометрия с охлажденным зеркалом (определение точки росы)	A	JIS K0512 Murugan and Brown [23]
		Пьезокварцевое микровзвешивание	A	Murugan and Brown [23]
		Спектроскопия внутрирезонаторного спада сигналов обертонов во времени (CRDS)	A	NPL Report AS 64
		Диэлькометрический метод определения влажности	A	JIS K0512
		Спектроскопия внутрирезонаторного ослабления сигнала во времени с использованием непрерывного лазера (Continuous wave CRDS)	A	АСТМ Д7941
		Газовая хроматомасс-спектрометрия (GC-MS)		NPL Report AS 64
		Газовая хроматомасс-спектрометрия с импульсным вводом пробы (GC-MS with jet pulse injection)		АСТМ Д7649
		Инфракрасная Фурье-спектроскопия (FTIR)	A	АСТМ Д7653 JIS K0512
Общее содержание углеводородов	2	Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором (GC-FID)	C	АСТМ Д7675 JIS B 7956
		Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором и метанатором (Methaniser-GC-FID)		NPL Report AS 64
		Газовая хроматомасс-спектрометрия (GC-MS) с предварительным концентрированием пробы	A, B	АСТМ Д7892 Murugan and Brown [23]
		Инфракрасная Фурье-спектроскопия (FTIR)	A	АСТМ Д7653
Кислород	5	Электрохимическое детектирование	A	АСТМ Д7607
		Газовая хроматомасс-спектрометрия с импульсным вводом пробы (GC-MS with jet pulse injection)		АСТМ Д7649
		Газовая хроматография с детектором по теплопроводности (GC-TCD)		NPL Report AS 64
		Газовая хроматография с гелиевым ионизационным детектором с импульсным разрядом (GC-PDHID)		NPL Report AS 64
		Спектроскопия внутрирезонаторного ослабления сигнала во времени с использованием непрерывного лазера (Continuous wave CRDS)	A	АСТМ Д7941
Гелий	300	Газовая хроматография с детектором по теплопроводности (GC-TCD)	D	NPL Report AS 64

Продолжение таблицы 2

Определяемый компонент	Допустимое содержание в соответствии с ИСО 14687, μ моль · моль$^{-1}$	Метод анализа	Особые указания	Ссылка
Азот	300	Газовая хроматография с детектором по теплопроводности (GC-TCD)		NPL Report AS 64 JIS K 0512
		Газовая хроматография с гелиевым ионизационным детектором с импульсным разрядом (GC-PDHID)		NPL Report AS 64
		Газовая хроматомасс-спектрометрия с импульсным вводом пробы (GC-MS with jet pulse injection)		АСТМ Д7649
Аргон	300	Газовая хроматография с детектором по теплопроводности (GC-TCD)		NPL Report AS 64
		Газовая хроматография с гелиевым ионизационным детектором с импульсным разрядом (GC-PDHID)		NPL Report AS 64
		Газовая хроматомасс-спектрометрия с импульсным вводом пробы (GC-MS with jet pulse injection)		АСТМ Д7649
Диоксид углерода	2	Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором и метанатором (Methaniser-GC-FID)		NPL Report AS 64 JIS K 0114
		Газовая хроматография с гелиевым ионизационным детектором с импульсным разрядом (GC-PDHID)		NPL Report AS 64
		Газовая хроматомасс-спектрометрия с импульсным вводом пробы (GC-MS with jet pulse injection)		АСТМ Д7649
		Инфракрасная Фурье-спектроскопия (FTIR)	A	АСТМ Д7653
		Спектроскопия внутрирезонаторного ослабления сигнала во времени с использованием непрерывного лазера (Continuous wave CRDS)	A	АСТМ Д7941
Монооксид углерода	0,2	Газовая хроматография с гелиевым ионизационным детектором с импульсным разрядом (GC-PDHID)		NPL Report AS 64
		Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором и метанатором (Methaniser-GC-FID)		NPL Report AS 64 JIS K 0114
		Инфракрасная Фурье-спектроскопия (FTIR)	A	АСТМ Д7653
		Спектроскопия внутрирезонаторного ослабления сигнала во времени с использованием непрерывного лазера (Continuous wave CRDS)	A	АСТМ Д7941
Общее содержание серосодержащих соединений	0,004	Газовая хроматография с хемилюминесцентным детектором на серу (GC-SCD) с предварительным концентрированием пробы	A, B	АСТМ Д7652

Окончание таблицы 2

Определяемый компонент	Допустимое содержание в соответствии с ИСО 14687, μ моль · моль$^{-1}$	Метод анализа	Особые указания	Ссылка
Общее содержание серосодержащих соединений	0,004	Газовая хроматография с пламенно-фотометрическим детектором (GC-FPD)	A	JIS K 0512
		Газовая хроматография с хемилюминесцентным детектором на серу (GC-SCD) без предварительного концентрирования пробы	C	Murugan and Brown
Формальдегид	0,2	Газовая хроматомасс-спектрометрия (GC-MS) с предварительным концентрированием пробы	A, B	АСТМ Д7892
		Газовая хроматомасс-спектрометрия (GC-MS) без предварительного концентрирования пробы		NPL Report AS 64
		Спектроскопия внутрирезонаторного ослабления сигнала во времени с использованием непрерывного лазера (Continuous wave CRDS)	A	АСТМ Д7941
		Высокоэффективная жидкостная хроматография (с DNPH колонкой)	A, B	JIS K0303
		Инфракрасная Фурье-спектроскопия (FTIR)	A	АСТМ Д7653
Муравьиная кислота	0,2	Инфракрасная Фурье-спектроскопия (FTIR)	A	АСТМ Д7653
		Ионная хроматография с импинджером для ввода проб	A, B	JIS K0127
Аммиак	0,1	Газовая хроматомасс-спектрометрия (GC-MS)		NPL Report AS 64
		Инфракрасная Фурье-спектроскопия (FTIR)	A	АСТМ Д7653
		Ионная хроматография	A, B	
		Ионная хроматография с импинджером для ввода проб	A, B	JIS K0127
		Спектроскопия внутрирезонаторного ослабления сигнала во времени с использованием непрерывного лазера (Continuous wave CRDS)	A	АСТМ Д7941
Галогенсодержащие соединения	0,05	Ионная хроматография с импинджером для ввода проб	A, B	JIS K0127
		Газовая хроматомасс-спектрометрия (GC-MS) с предварительным концентрированием пробы	A, B, E	АСТМ Д7892

Пояснения
A — для анализа может потребоваться объем газа более 0,5 л.
B — аналиты могут быть потеряны в ходе концентрирования или барботирования.
C — следует использоватьс неудерживающую колонку.
D — не допускается использовать газ-носитель гелий.
E — могут быть обнаружены только органические соединения.

8 Отбор проб

8.1 Процедура отбора проб

Процедура отбора проб для контроля качества водородного топлива установлена в ИСО 19880-1, приложение I. Пробы следует отбирать на водородной заправочной станции в течение времени, которое определено протоколом заправки.

Требования к очистке различных устройств для отбора проб зависят от таких параметров, как внутренний объем, материал, из которого изготовлен пробоотборник, и способ пассивации поверхности пробоотборника. Перед отбором проб следует выполнить продувку устройства для отбора сверхчистым водородом (UHP) с целью недопущения перекрестного загрязнения образцов. Отношение внутреннего объема пробоотборника к объему отбираемой пробы указывает на минимальные требования к очистке пробоотборника.

В случае отбора газовых проб, которые могут содержать твердые частицы, пробы газов следует отбирать перед фильтром твердых частиц, чтобы избежать потери твердых частиц примесей на фильтре.

Следует избегать увеличения давления в устройствах, содержащих водород и воздух. Повышение давления газовой смеси с концентрацией водорода, находящейся в диапазоне воспламеняемости, может привести к образованию потенциально взрывоопасной смеси [24].

8.2 Сосуды для отбора проб

Рекомендуется использовать сосуды с пассивированной внутренней поверхностью, чтобы избежать потерь примесей и перекрестного загрязнения образцов.

Требования к очистке сосудов для проб могут различаться в зависимости от процедуры отбора проб и типа сосуда. В случае сосудов с открытым концом через сосуд должно быть пропущено достаточное количество сверхчистого водорода (UHP) во избежание перекрестного загрязнения разных проб.

Подготовку сосуда перед отбором проб обычно проводят вакуумированием до давления 0,1 кПа или ниже. В зависимости от условий отбора проб и имеющихся примесей рекомендуется проводить повторное вакуумирование и промывку сосуда сверхчистым водородом (UHP).

Следует избегать переноса образца из исходного сосуда в другие сосуды, чтобы свести к минимуму риск потери примесей, а также его загрязнения. В случае переноса проб из одного сосуда в другой данное действие должно быть задокументировано с указанием соответствующих данных, таких как тип исходного сосуда и сосуда, в который переносится проба, а также время переноса.

Сосуд для отбора проб должен соответствовать существующим правилам для переносного оборудования, работающего под давлением [25].

8.3 Пробы

Для проведения анализа должны быть известны требования к объему и давлению пробы и собрано достаточное количество материала для анализа.

Стабильность пробы в сосуде нельзя спрогнозировать, и поэтому рекомендуется минимально сократить время между отбором пробы и ее анализом.

Определение соотношений компонентов воздуха в исследуемых пробах следует проводить на основе результатов анализа, чтобы гарантировать, что проба не была загрязнена воздухом.

9 Протокол испытаний

Результаты каждого анализа, проведенного лабораторией, должны быть представлены точно, ясно, недвусмысленно и объективно в соответствии с конкретными инструкциями по проведению испытаний или калибровки.

Полученные результаты следует отражать в протоколе испытаний, который должен включать всю информацию, необходимую для интерпретации результатов анализа.

В случае анализа, выполняемого для собственных целей, или при наличии письменного соглашения с заказчиком выполняемых анализов результаты могут быть представлены в упрощенном виде.

Любая информация, указанная ниже, которая не сообщается заказчику, должна быть легко доступна в лаборатории, проводившей анализ.

Каждый протокол испытаний должен включать как минимум следующую информацию, если у лаборатории нет веских причин не делать этого:

a) заголовок (например, «Протокол испытаний»);

b) наименование и адрес лаборатории, а также место проведения анализа, если оно отличается от адреса лаборатории;

c) уникальный идентификатор аналитического отчета (например, номер), который должен быть указан на каждой странице протокола, чтобы гарантировать возможность идентификации любой страницы протокола как его части, конец протокола также должен иметь четкое обозначение;

d) имя и адрес заказчика;

e) используемый метод анализа и информацию о том, валидирован ли метод анализа (например, сведения о валидация или ссылка на то, что метод является стандартным);

f) описание и однозначную идентификацию анализируемого образца;

g) дату отбора проб (если лаборатория отвечала за отбор проб), дату поступления пробы в лабораторию (если это имеет решающее значение для достоверности результатов) и дату(ы) анализа;

h) результаты анализа с указанием единиц измерения;

i) сведения об оцененной неопределенности измерения (с использованным коэффициентом охвата);

j) имя (имена), должность (функции) и подпись(и) или эквивалентную идентификацию лиц(-а), подготовившего(их) протокол испытаний.

Протокол испытаний, если это необходимо для интерпретации результатов испытаний или если отбор проб проводила аналитическая лаборатория, должен включать следующее:

a) отклонения от дополнения к или исключения из методики валидированного метода, а также информацию о конкретных условиях испытаний, таких как условия окружающей среды;

b) ссылки на документы, описывающие стандартные газовые смеси, которые были использованы;

c) однозначную идентификацию образцов отобранного для анализа водорода (включая наименование производителя и его местонахождение);

d) если отбор проб осуществляется лабораторией, то указывается место отбора проб, включая любые схемы, эскизы или фотографии;

e) сведения об условиях окружающей среды во время отбора проб, которые могут повлиять на интерпретацию результатов испытаний;

f) любой стандарт или другую спецификацию для метода анализа или процедуры отбора проб, а также возможные отклонения, дополнения или исключения из соответствующей спецификации.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 14687	MOD	ГОСТ Р «Водородное топливо. Технические условия»

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта:

- MOD — модифицированный стандарт.

Библиография

[1] ISO 19880-8 Gaseous hydrogen — Fuelling stations — Part 8: Fuel Quality Control

[2] Magnusson B., & Ornemark U. eds. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods — A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from gost.e-ecolog.ru

[3] Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, and Pierre Granger. Selectivity in analytical chemistry (IUPAC recommendations 2001). Pure Appl. Chem. 2001, 73 (8) p. 1381

[4] ISO 5725 (all parts) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

[5] ISO 6142-1 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures

[6] ISO 6145 (all parts) Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods

[7] ISO 12963 Gas analysis — Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration

[8] ISO 6143 Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures

[9] ISO 19229 Gas analysis — purity analysis and the treatment of purity data

[10] ISO 3534 (all parts) Statistics — Vocabulary and symbols

[11] Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), JCGM 100: 2008 (corrected version 2010)

[12] Ellison S.L.R. & Williams A. eds. Eurachem/CITAC Guide CG4: Eurachem/CITAC, Quantifying uncertainty in analytical measurement. Eurachem, Third Edition, 2012., gost.e-ecolog.ru

[13] Nomenclature in evaluation of analytical methods, including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). Pure Appl. Chem. 1995, 67 p. 1699

[14] Magnusson B., NäykkI T., Hovind H., Krysell M. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 3.1) 2012, gost.e-ecolog.ru

[15] ISO 21748 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation

[16] Eurolab, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, Technical report No. 1/ 2007, gost.e-ecolog.ru

[17] Ellison S.L.R. & Williams A. Measurement uncertainty: the key to the use of recovery factors? From. In: The use of recovery factors in trace analysis, (Parkany M. ed.). RSC, Cambridge, 1996

[18] Barwick V.J. & Ellison S.L.R. Measurement uncertainty: approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery. Analyst (Lond.). 1999, 124 p. 981

[19] Ellison S.L.R. & Barwick V.J. Estimating measurement uncertainty: Reconciliation using a cause and effect approach. Accredit. Qual. Assur. 1998, 3 pp. 101—105

[20] O'Donnell G.E. & Hibbert D. B. Treatment of bias in estimating measurement uncertainty. Analyst (Lond.). 2005, 130 p. 721

[21] Magnusson B. & Ellison S.L.R. Treatment of uncorrected measurement bias in uncertainty estimation for chemical measurements. Anal. Bioanal. Chem. 2008, 390 p. 201

[22] ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

[23] Murugan A. & Brown A.S. Review of purity analysis methods for performing quality assurance of fuel cell hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy. 2015, pp. 1—15

[24] ISO/TR 15916 Basic considerations for the safety of hydrogen systems

[25] Directive 2010/35/EU, Transportable Pressure Equipment

[26] ISO 19880-1 Gaseous hydrogen — Fuelling stations — Part 1: General requirements

[27] ASTM D7607 Standard test method for analysis of oxygen in gaseous fuels (Electrochemical sensor method)

[28] ASTM D7649 Standard test method for determination of trace carbon dioxide, argon, nitrogen, oxygen and water in hydrogen fuel by jet pulse injection and gas chromatography/mass spectrometer analysis

[29] ASTM D7652 Standard test method for determination of trace hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, methyl mercaptan, carbon disulfide and total sulfur in hydrogen fuel by gas chromatography and sulfur chemiluminescence detection

[30] ASTM D7653 Standard test method for determination of trace gaseous contaminants in hydrogen fuel by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

[31]	ASTM D7675	Standard test method for determination of total hydrocarbons in hydrogen by FID-Based Total Hydrocarbon (THC) analyzer
[32]	ASTM D7892	Standard test method for determination of total organic halides, total non-methane hydrocarbons, and formaldehyde in hydrogen fuel by gas chromatography/mass spectrometry
[33]	ASTM D7941	Standard test method for hydrogen purity analysis using a continuous wave cavity ring-down spectroscopy analyzer
[34]	JIS B 7956	Continuous analyzers for hydrocarbons in ambient air
[35]	JIS K 0114	General rules for gas chromatography
[36]	JIS K 0127	General rules for ion chromatography
[37]	JIS K 0303	Methods for determination of formaldehyde in flue gas
[38]	JIS K 0512	Hydrogen

УДК 54.08:006.354 ОКС 27.075

Ключевые слова: газовый анализ, методы анализа водородного топлива, применение топливных элементов с протонообменной мембраной для дорожных транспортных средств

Редактор *В.Н. Шмельков*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 16.02.2023. Подписано в печать 20.02.2023. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,10.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru