

유류 중의 황함유량 분석방법 -

2021

연소관식 공기법

(Determination of Sulfur Content in Petroleum Product -

Air-Combustion Pipe Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 연료용 유류 중의 황함유량을 측정하기 위한 분석방법에 대하여 규정한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 원유, 경유, 중유 등의 황함유량을 측정하는 방법을 규정하며 유류 중 황함유량이 질량분율 0.010 % 이상의 경우에 적용하며 방법검출한계는 질량분율 0.003 % 이다. 950 °C ~ 1 100 °C로 가열한 석영 재질 연소관 중에 공기를 불어넣어 시료를 연소시킨다. 생성된 황산화물을 과산화수소 (3 %)에 흡수시켜 황산으로 만든 다음, 수산화소듐 표준액으로 중화적정하여 황함유량을 구한다.

1.3 간섭물질

이 시험기준은 원유, 경유, 중유에 질량분율 0.010 % 이상 포함한 황분을 분석하는 방법이지만, 다음을 포함한 첨가제가 든 시료에는 적용할 수 없다.

표 1. 간섭물질

방해요소	첨가제
불용상 황산염을 만드는 금속	Ba, Ca 등
연소되어 산을 발생시키는 원소	P, N, Cl 등

2.0 용어정의

2.1 표준원액

정확한 농도를 알고 있는 비교적 고농도의 용액으로, 고순도 1차 표준물질 시약을 이용하여 정확하게 조제하거나, 소급성이 명시된 인증표준물질을 구입하여 사용한다.

2.2 표준용액

검정곡선 작성에 사용되며, 용도에 따라 표준원액을 적당한 농도 범위로 묽혀 조제한다. 표준용액은 가능한 한 시료의 매질과 동일한 조성을 갖도록 조제해야 한다.

2.3 현장바탕 시험용액

현장바탕시험은 현장에서 채취 과정, 시료의 운송, 보관 및 분석 과정에서 생기는 문제점을 찾는 데 사용되는 시험으로, 시료와 동일한 절차를 거쳐 얻어진 용액을 말하며, 시료용액의 결과 보정에 사용된다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 연소관, 어댑터 및 흡수관

연소관 (석영제), 어댑터 및 흡수관은 그림 1과 같은 구조 및 치수로 하고 모든 접속부는 갈아맞춤 접속으로 한다.

3.6 시료 용기 (보우트)

화학분석용 자기연소 보우트로 그 치수는 표 2의 보우트와 같으며 석영제인 것도 무방하다.

표 2. 보우트 치수 (단위: mm)

기 호	넓 이	높 이	길 이
A	약 10	약 8	약 80
B	약 12	약 10	약 80
C	약 10	약 10	약 70

3.7 흡입펌프

공기를 5 000 mL/min 이상 흡입할 수 있는 것으로 한다.

3.8 연소관식 공기법 황함유량 분석장치

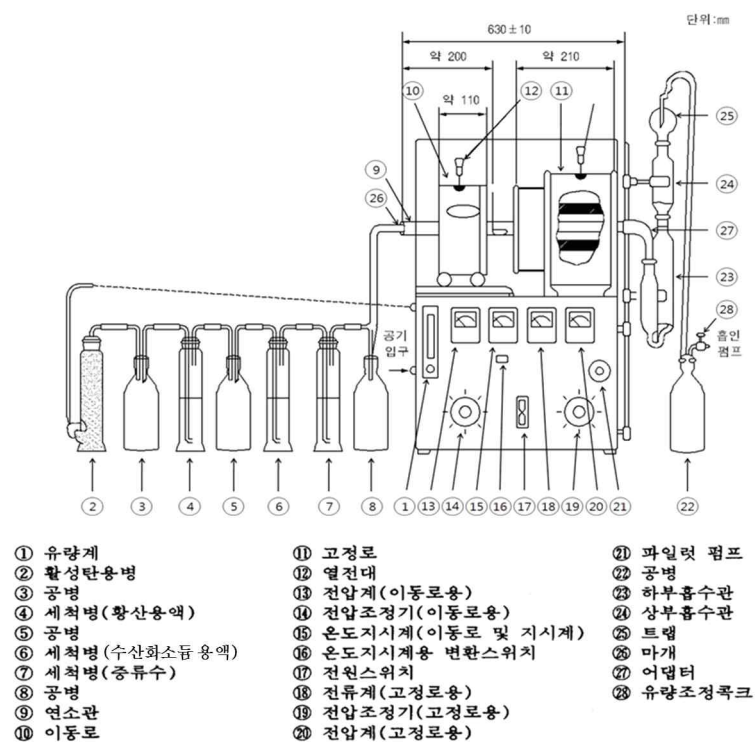


그림 2. 연소관식 공기법 황함유량 분석장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 과산화수소 (3 %)

과산화수소 (화학식: H_2O_2 , 분자량: 34.02, 농도: 30 %)를 사용할 때마다 정제수로 희석 (1 : 9)하여 만든다.

4.1.2 0.05 mol/L 수산화소듐 표준용액

0.1 mol/L 수산화소듐 (NaOH , sodium hydroxide, 분자량: 40, 비중: 1.045) 표준액을 정제수로 희석하여 만든다.

[주 2] 황합유량이 많은 시료의 경우에는 0.1 mol/L, 적은 경우에는 0.02 mol/L 수산화소듐 표준액을 사용하며, 분석할 때마다 새로 조제하여 사용한다.

4.1.3 0.02 mol/L 질산은 표준용액

질산은 (AgNO_3 , silver nitrate, 분자량: 169.87, 순도: 1 급 이상) 약 3.4 g을 정제수에 녹여 1 L로 하고, 갈색병에 넣어 보존한다.

4.1.4 0.005 mol/L 질산은 표준용액

4.1.3의 0.02 mol/L 질산은 표준용액을 원액으로 하여 피펫 및 부피플라스크를 사용하여 원액을 정제수로 4 배로 희석하여 갈색병에 넣어 보존한다. 원액의 몰농도를 1/4 배 하여 몰농도로 한다.

4.1.5 0.02 mol/L 싸이오사이안산포타슘 표준용액

싸이오사이안산포타슘 (KSCN , potassium thiocyanate, 분자량: 97.18, 순도: 1급 이상) 약 2 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.6 메틸레드-메틸렌블루 혼합지시약 (변색점 pH 5.4)

메틸레드 ($C_{15}H_{15}N_3O_2$, methyl red, 분자량: 269.31, 순도: 1급 이상) 0.125 g을 에탄올 (C_2H_5OH , 분자량: 46.07, 순도: 95 %) 10 mL에 녹인 것과 메틸렌블루 2수화물 ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 2H_2O$, 분자량: 337.87, 순도: 1급 이상) 0.083 g을 에탄올 (95 %) 100 mL에 녹인 것을 사용직전에 필요한 만큼 같은 부피로 섞어 사용한다. 혼합지시약은 갈색병에 넣어 어둡고 서늘한 곳에 보관한다. 1 주일 이상 경과한 것은 사용할 수 없다.

4.1.7 활성탄

입자상 활성탄을 사용한다.

4.1.8 황산 (1 : 1)

황산 (H_2SO_4 , 분자량: 98.08, 비중: 1.84) 50 mL를 조심스럽게 정제수 50 mL 중에 가하여 전량을 사용한다.

4.1.9 수산화소듐 용액

수산화소듐 30 g을 정제수 100 mL에 용해시켜 전량을 사용한다.

4.2 표준시료

황분 표준시료는 연소관식 공기법에 의해 같은 시료를 다수의 시험실 (보기를 들면 10 개의 시험실)의 시험 결과 (반복 허용오차 내의 것)의 평균값 및 표준 편차를 구한 것.

5.0 시료채취 및 관리

유류의 시료채취는 KS M 2001 : 2005 참조

5.1 시료채취방법과 그 적용 기름의 종류

표 3. 시료채취방법과 그 적용 기름의 종류

채취 방법	채취 개소	적용 기름의 종류
추가 붙은 채취장치, 자기제 채취장치 또는 실린더 채취 장치에 의한 채취 방법	고정 탱크, 선박, 바지 탱크, 탱크차, 로리	원유, 자동차 휘발유, 항공 가솔린, 항공 터빈 연료유 (제트 연료유), 등유, 경유, 중유, 윤활유, 재생유 등
탭 채취 방법	고정 탱크	원유, 공업 가솔린, 자동차 휘발유, 항공 가솔린, 항공 터빈 연료유 (제트 연료유), 등유, 경유, 중유, 윤활유
순환 라인 채취 방법	파이프 라인	
연속 라인 채취 방법	파이프 라인	
떠내기 채취 방법	노출류, 탱크차, 로리	등유, 경유, 중유, 윤활유
사이폰 채취 방법	드럼, 깡통, 통	
가는 관 채취 방법		원유, 자동차 휘발유, 항공 가솔린, 항공 터빈 연료유 (제트 연료유), 등유, 경유, 중유, 윤활유
시브 채취 방법	고정 탱크, 선박, 탱크차	중유, 윤활유
쇼벨 채취 방법	화차, 컨베이어, 자루, 통, 상자	석유 코크스
보링 채취 방법	통, 상자, 자루	고형 파라핀
석유 제품 리드 증기압 시험용 시료채취 방법	고정 탱크, 선박, 탱크차, 파이프 라인	자동차 휘발유, 항공 가솔린, 항공 터빈 연료유 (제트 연료유)
항공 연료 산화 안정도 시험용 시료의 채취 방법		항공 가솔린, 항공터빈 연료유 (제트 연료유)
공업 가솔린의 시료채취 방법	고정 탱크, 탱크차, 드럼, 깡통	공업 가솔린
석유 아스팔트의 시료채취 방법	고정 탱크, 로리, 드럼	석유 아스팔트
석유 아스팔트의 유제 시료 채취 방법	고정 탱크, 탱크차, 드럼	석유 아스팔트 유제
윤활유 채취 방법	술, 드럼, 깡통	윤활유, 페트롤레이텀, 연왁스, 연아스팔트

5.2 시료채취상의 주의 사항

5.2.1 일반적 주의 사항

석유 제품의 시료채취에는 다음 사항에 주의하여야 한다.

5.2.1.1 시료채취작업은 원칙적으로 맨손으로 하고 언제나 손을 깨끗이 하여야 한다. 한랭 또는 고온의 시료일 때와 기타 보안상 부득이 장갑을 필요로 할 때는 깨끗한 것을 사용하도록 한다.

5.2.1.2 대부분의 석유 증기는 유해하고 인화성이므로 증기의 흡입은 될 수 있는 한 피해야 하며, 불이나 정전기의 불꽃 방전 또는 금속제 용구에 의한 불꽃 등을 경계하여야 한다. 철, 징을 박은 구두는 불꽃이 생길 염려가 있으므로 신어서는 안 된다.

5.2.1.3 시료채취장치 및 시료 용기는 필요에 따라 채취하려고 하는 시료로 미리 함께 씻은 후 사용한다.

5.2.1.4 비교적 휘발성이 높은 시료 (리드 증기압 0.013 7 MPa 이상인 것)를 채취장치에서 시료 용기에 옮길 때에, 가급적 외기에 닿지 않도록 주의하여 행한다.

5.2.1.5 소방법에 의한 지정된 위험물 (제 1 석유류 ~ 제 4 석유류)의 시료채취작업은 위험물 취급자가 직접 작업에 임하든가 또는 입회한다. 이 때 위험 방지를 위해 가급적 2 명 이상이 행한다.

5.2.1.6 시료채취작업자는 반드시 해치 등 채취하는 장소의 바람 부는 쪽에 위치해서 작업을 한다.

5.2.2 정전기에 대한 주의 사항

석유 제품의 시료채취시에 있어서 정전기 재해는 정전기의 대전, 폭발 혼합기의 형성, 방전 등의 조건이 거듭되었을 때 일어난다. 이로 인해 특히 항공 터빈 연료유, 중질 공업 가솔린 등 상온에서 폭발 혼합기를 형성하기 쉽고 또한 정전기를 대전하기 쉬운 것의 시료채취에 있어서는 다음 사항에 주의하여야 한다.

5.2.2.1 시료채취장치의 당김줄

금속제 채취장치 (추가 붙은 유리제 채취장치 등 금속부가 노출되어 있는 것을 포함)를 사용할 때에는, 꼬여진 동선이 들어있는 목면 당김줄 등의 도전성인 것을 사용하고 채취장치를 접지하여야 한다.

접지를 확실히 하기 위해서 채취장치의 핸들에 잡아 맨 당김줄의 한 끝을 채취장치 본체의 접지 단자에 고정시키고, 다른 한 끝에 잡아 맨 접지용 클램프로 탱크의 접지 단자에 확실하게 접속시켜야 한다.

[주 3] 정전기 재해 발생의 염려가 적은 시료 (예를 들어 경유, 중유, 윤활유 등)를 채취할 때에는 순목면 당김줄을 사용해도 된다.

자기제 채취장치를 사용할 때는 순목면 당김줄을 사용하고, 꼬여진 동선이 들어있는 목면 당김줄 등의 도전성이 있는 것을 사용해서는 안 된다.

5.2.2.2 탱크 등 용기 속의 시료를 해치에서 채취할 경우에는, 충분한 정지 시간을 두 고서 채취하고 액의 이송 중 또는 하역 중에는 채취하면 안된다.

5.2.2.3 시료채취작업 직전에 어스바를 맨손으로 쥐든가 또는 제전 게이트 등으로 인체 전하를 제전하여야 한다.

[주 4] 작업상을 도전성 도장하든가 또는 도전 매트 등을 깔고 작업 중에도 인체 제전을 하면 좋다.

5.2.2.4 작업자의 복장은 작업복, 구두 등의 도전성을 충분히 고려하고, 시료채취작업 중에는 의복의 착탈을 행하지 않고, 장갑은 원칙적으로 사용하지 않을 것. 다만 보호 장갑을 사용할 필요가 있을 경우에는 팔, 밴드 등에 인체 제전을 위해 접지하든가, 도전성의 장갑을 사용하여야 한다.

5.2.2.5 시료채취 전 채취장치의 당김줄에 꼬인 동선을 사용할 때에는 단선되어 있지 않음을 확인하고, 시료채취 현장 주위에 스팀이 새는가, 분사가 있는가를 확인한다.

5.2.2.6 시료채취장치에서 금속제 시료 용기로 옮기는 것을 현장에서 행할 때에는 시료 용기에도 접지하여야 한다.

5.2.2.7 시료채취작업은 번개의 발생이 예상될 때에는 하지 말 것. 강풍 시에는 해치에서 바람이 불어 들어와서 탱크 속의 증기 농도가 폭발 범위의 상한 이상이라 할지라도 국부적인 폭발 범위 내의 증기 농도가 되므로 주의한다. 특히 습도가 낮을 때, 또는 눈이

내릴 때의 시료채취작업은 충분히 주의를 해서 하여야 한다.

5.2.2.8 시료채취장치 및 시료 용기를 함께 세척할 때에는, 함께 세척한 기름을 다른 용기에 넣고, 시료채취작업 종료, 후 탱크에 되돌리든가 또는 별도로 안전하게 처리하여야 한다.

5.2.2.9 시료 용기, 채취장치 및 당김줄에 붙은 시료를 닦아내는 데 사용하는 천은 식물 섬유의 천을 사용하고, 화학 섬유의 천은 가급적 사용하지 않는다.

5.2.2.10 해치에서 시료를 연속으로 채취할 때에는, 전회의 채취 장치를 끌어올린 후, 발생 전하의 소멸을 기다려서 (가급적 시간 간격을 두고) 다음에 채취를 행한다.

5.2.2.11 당김줄의 끌어 내림, 끌어 올림은 정전기 발생을 방지하기 때문에 가급적 천 천히 행한다.

5.2.2.12 시료채취장치를 끌어 올릴 때는, 해치에 접촉하지 않도록 주의한다.

5.3 시료의 관리

5.3.1 휘발성 시료

원유 및 휘발성 시료는 될 수 있는 한 증발 손실을 방지하기 위하여 주의하여야 한다. 시료채취장치는 그대로 시료 용기로 사용할 경우를 제외하고 시료채취장치에서 시료를 즉시 시료 용기에 옮기고, 항상 밀폐하여 냉암소에 둔다.

또한 시료가 들어 있는 용기의 뚜껑을 열 경우에는, 미리 그 내용물을 충분히 냉각시켜 두어야 한다.

5.3.2 감광성 시료

감광성 시료 (예를 들면 가연 가솔린)를 색 · 알킬납 함유량 · 첨가제 함유량 · 슬러지생성 특성 · 산화 안정성 · 중화가 · 옥탄가 등의 시험에 쓸 경우에는, 채취 후 즉시 광선을 차폐하고 암소에 보존하여야 한다.

5.3.3 시료 용기 내의 공간 용적

내용물의 팽창·수축에 대비하여 시료 용기에는 5 % 이상의 공간 용적이 있게 하여야 한다.

5.3.4 시료의 수송

수송 중에 있어 액, 증기 등의 손실, 수분·먼지 등이 섞여 들어오는 것을 방지하기 위하여 유리병일 경우에는 마개 위에 플라스틱제의 뚜껑을 덮고 가열 (또는 건조)·수축시켜서 밀봉하든지 또는 마개에 플라스틱 시트를 덮고, 병머리 부분에서 단단히 묶어 놓아야 한다. 위험물의 운반에 있어서는 관계 법령에 따른다.

[주 5] 소방법 “위험물의 규제에 대한 규정” 참조

5.3.5 라벨의 첨부

시료채취 후, 다음 사항을 기입한 라벨을 붙인다.

5.3.5.1 시료의 명칭 및 등급

5.3.5.2 로트 번호, 시료 번호 또는 참조 번호

5.3.5.3 시료채취 연월일, 시각 또는 장소 (연속 시료일 경우에는 채취에서 소요된 시간, 떠나는 시료일 경우는 채취 시각을 기록한다.)

5.3.5.4 시료채취자 명

5.3.5.5 선박·화차·제품 용기의 명칭 또는 번호 및 소유자 명

5.3.5.6 소방법으로 정한 위험물의 품명 (제 1 석유류, 제 2 석유류 등). 다만 동일 부지 내 실험실로 보내는 경우에는 제외한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 내부정도관리

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계 측정

각 실험실의 정량하한과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7 개 준비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.1.2 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량한계의 1 배 ~ 5 배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정값들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정 평균값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정값의 %상대표준편차 (%RSD)로 산출한다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

$$\text{정밀도 (\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

\bar{x} : 측정 평균값

이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 (75 ~ 125) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4 회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.1.3 방법바탕시료의 측정

보우트를 사용하지 않고 본 시험 방법의 측정 방법과 동일하게 행하여 결과 값을 계산한 후 그 값을 방법바탕시료의 분석 값으로 한다. 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.1.4 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 방법검출한계, 정밀도와 정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 변경, 분석 장비의 수리나 이동 등 주요 변동사항이 발생한 경우에는 수시로 실시한다. 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군당 1 회 실시하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 시험의 준비

공기세정장치는 활성탄, 황산 (1 : 1), 수산화소듐 용액 및 정제수로 채운 후 **그림 2**의 순서대로 연결한다.

[주 6] 정제수가 중성을 나타내는 가를 확인하기 위하여 페놀프탈레인 지시약을 가했을 때 적색을 나타내면 정제수를 교체한다.

7.1.1 하부흡수관에 어댑터 및 상부흡수관을 접속한 후 어댑터와 연소관의 연결부위에 흡수관을 연결하고 다른 한쪽 끝은 공기 세정장치를 연결한다. 이때 모든 접속부는 공기가 새지 않도록 한다.

7.1.2 마개를 연소관에 연결하고 나서 흡입 펌프를 연결시켜 $(2\,500 \pm 100)$ mL/min의 유량으로 공기가 흡입되도록 유량조절꼭을 조정한다.

7.1.3 연소관의 석영입자 충전부를 고정로의 중앙부에 두고, 고정로의 전원스위치를 넣어 중앙부 온도를 $950\,^{\circ}\text{C} \sim 1\,100\,^{\circ}\text{C}$ 로 한다.

7.1.4 보우트는 미리 충분히 가열 (750 °C ~ 900 °C에서 3 시간 이상)시킨 후에 사용한다.

7.2 측정법

7.2.1 시료를 깨끗이 건조시킨 보우트에 취하여 0.1 mg까지 정확히 달아서 연소관의 마개로부터 약 200 mm되는 지점에 넣고 마개를 연소관에 접속시킨다.

[주 7] 시료채취량은 황함유량 개략치 및 사용되는 수산화소듐 표준액의 규정 농도에 따라 다음 (식 3)에 의하여 산출한다.

단, 0.1 g ~ 1.0 g의 범위를 넘지 않도록 한다.

[주 8] 과산화수소 중화는 과산화수소를 삼각플라스크에 취하여 혼합지시약 (4 ~ 5) 방울을 가한다. 용액이 적자색을 띠면 수산화소듐 용액으로 옅은 회청색이 될 때까지 적정 중화시킨다.

$$W = \frac{8N}{S_e} \quad (\text{식 3})$$

여기서, W : 시료의 채취량 (g)

N : 수산화소듐 표준액의 규정농도

S_e : 황함유량 개략치 (질량분율 %)

7.2.2 미리 중화시킨 과산화수소 (3 %)를 눈금실린더로 하부흡수관에 35 mL, 상부흡수관에 15 mL를 취한 후 트랩을 접속한다.

7.2.3 이동로의 스위치를 넣어 연소관의 마개부에서 이동로를 서서히 이동시키면서 연소관을 가열하여 시료에 불이 붙지 않도록 증발 분해시킨다.

7.2.4 보우트 및 보우트로부터 고정로 입구사이의 연소관 벽에 부착된 시료의 유분이 없어지고 완전 회화될 때까지 가열을 계속한다. 이때 흡수관에 파란 연기가 나오지 않도록 한다.

7.2.5 다시 10 분간 강열 (800 °C ~ 900 °C)하여 시료를 완전 연소시킨다.

7.2.6 연소가 끝나면 공기의 흡입을 중지하고 연소관의 어댑터를 분리한다. 하부흡수관

으로부터 어댑터, 트랩 및 상부흡수관을 분리하여 내부를 소량의 정제수로 수 회 씻어서 그 세척액을 하부흡수관에 모아 이것을 시료 용액으로 한다.

7.2.7 시료용액을 메틸레드-메틸렌블루 혼합지시약 (3 ~ 5) 방울을 가하고 0.05 mol/L 수산화소듐 표준액으로 적정하며 자주색에서 옅은 회청색으로 변환점 (pH 약 5.4)을 종말점으로 한다.

7.3 검정곡선의 작성 "내용 없음"

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산

유류 중의 황함유량은 질량분율 %로 나타내며, 다음 (식 4)에 따라서 계산한다.

$$S = \frac{1.603 \times N \times (V - V_0)}{W} \quad (\text{식 4})$$

여기서, S : 황함유량 (질량분율 %)

N : 수산화소듐 표준액의 규정농도

V : 시료의 적정에 소요된 수산화소듐 표준액의 양 (mL)

V_0 : 바탕시험의 적정에 소요된 수산화소듐 표준액의 양 (mL)

W : 시료의 채취량 (g)

8.2 시험 결과의 점검

시험 결과의 참값 점검은 황분 표준시료를 사용하고, 황분을 측정하여 그 시험 결과가 표준값 \pm 표준편차 (표준시료)의 3 배 이내인 것을 확인한다. 이것을 넘는 경우는 시험기, 시약, 시험의 순서를 점검한 후 다시 황분 표준시료의 측정을 한다.

8.3 염소분의 보정 방법

원유의 경우는 다음 조작에 의해 염소분의 보정을 할 수 있다.

8.3.1 7.2.7의 적정 조작 종료 후의 용액을 비커 (200 mL)에 옮긴다. 흡수관 내 또는 삼각 플라스크를 정제수로 씻고, 그 씻은 액도 합친다. 이 용액에 과산화수소수 (30 %) 1 mL 및 진한 질산 3 mL를 가해 지시약의 색이 무색 투명해질 때까지 끓인 후 실온까지 방치하여 냉각한다. 이 용액을 적정용 비커에 아세톤 50 mL를 사용하여 씻어 옮기고, 질산은 표준용액으로 전위차 적정하거나 또는 마개가 있는 삼각 플라스크에 정제수를 사용하여 씻어 옮기고, 질산은 표준용액 및 싸이오사이안산포타슘 표준용액으로 지시약 적정한다. 또한 바탕시험은 방법바탕시험의 적정 조작 종료 후의 용액에 대하여 위와 같은 조작을 한다.

[주 9] 적정에 필요한 질산은 및 싸이오사이안산포타슘의 표준용액은 염소량에 따라 적절한 농도의 것을 조제한다.

8.3.2 다음 식에 의하여 황분을 산출한다.

8.3.2.1 전위차 적정의 경우

$$S = \frac{1.603[N_1(V - V_0) - N_2(N_S - N_R)]}{W} \quad (\text{식 5})$$

8.3.2.2 지시약 적정의 경우

$$S = \frac{1.603[N_1(V - V_0) - N_2(V_S - V_R) + N_3(V'_S - V'_R)]}{W} \quad (\text{식 6})$$

여기서, S : 황분 (질량분율 %)

N_1 : 수산화소듐 표준용액의 몰 농도 (mol/L)

N_2 : 질산은 표준용액의 몰 농도 (mol/L)

N_3 : 싸이오사이안산포타슘 표준용액의 몰 농도 (mol/L)

V : 시료 적정에 필요한 수산화소듐 표준용액의 양 (mL)

V_0 : 바탕시험의 적정에 필요한 수산화소듐 표준용액의 양 (mL)

V_S : 시료의 적정 조작 종료 후의 용액 적정에 필요한 질산은 표준용액의 양 (mL)

V_R : 바탕시험의 적정 조작 종료 후의 용액 적정에 필요한 질산은 표준용액의 양 (mL)

V_S : 시료의 적정 조작 종료 후의 용액 적정에 필요한 싸이오사이안산포타슘 표준용액의 양 (mL)

V_R : 바탕시험의 적정 조작 종료 후의 용액 적정에 필요한 싸이오사이안산포타슘 표준용액의 양 (mL)

W : 시료채취량 (g)

8.4 결과의 표시

연소관식 공기법에 의한 황함유량은 다음 식에 의해 소수점 넷째 자리까지 계산하고 소수점 셋째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 한국산업표준 (KS), KS M 2001, “원유 및 석유 제품 시료채취 방법”, 산업표준심의회, (2005)

9.2 한국산업표준 (KS), KS M 2027, “원유 및 석유 제품 - 황분 시험 방법”, 산업표준심의회, (2019)

9.3 JIS K 2541-3. "Crude oil and petroleum products - Determination of sulfur content Part 3 : Quartz - tube combustion method (Air method), Standardization Promotion Department, 4-1-24, Akasaka, Minamoto-ku, Tokyo, 107-8440 JAPAN, (2003)

9.4 ISO 4260, "Petroleum products and hydrocarbons - Determination of sulfur content - Wickbold combustion method", ISO copyright office, Case postale 56 · CH-1221 Geneva 20, (1987)

10.0 부록

표 4. 시험기준 요약표

유류 중의 황함유량 분석방법 - 연소관식 공기법 (Determination of Sulfur Content in Petroleum Product - Air-Combustion Pipe Method)	
분자식 및 특징: S (Sulfur)을 포함하는 물질	
정량범위:	질량분율 0.010 % 이상
간섭물질:	불용상 황산염을 만드는 금속 (Ba, Ca 등) 연소되어 산을 발생시키는 원소 (P, N, Cl 등)
시료채취	
방법:	유류의 시료채취는 KS M 2001 : 2005 참조
흡수액:	해당 없음
흡입속도:	해당 없음
표준채취량:	해당 없음
이동:	유리병일 경우 마개 위에 플라스틱제의 뚜껑을 가열 또는 단단히 묶어 이동 (소방법 “위험물의 규제에 대한 규정” 참조)
보관:	휘발성 시료 - 밀폐 하여 냉암소에 보관 감광성 시료 - 채취 후 즉시 광선을 차폐하고 암소에 보관 내용물의 팽창·수축에 대비하여 시료 용기에는 5 % 이상의 공간 용적 확보
분석용 시료용액:	해당 없음
Blank:	해당 없음
측정	
방법:	연소관식 공기법
물질:	황분 (질량분율 %)
표준물질:	수산화소듐 (0.05 mol/L), 질산은 (0.02 mol/L, 0.005 mol/L) 싸이오사이안산포타슘 (0.02 mol/L)
검정곡선:	해당 없음
흡입유량:	(2 500 ± 100) mL/min
적정액:	수산화소듐 (0.05 mol/L)
종말점:	열은 회청색
정도관리	
주기:	연 1회 이상
방법검출한계:	질량분율 0.003 %
정밀도:	상대표준편차 ±10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	해당 없음
방법바탕시료:	방법검출한계 이하