

유류 중의 황함유량 분석방법 -

2021

방사선 여기법

(Determination of Sulfur Content in Petroleum Product -
Energy Dispersive X-ray Fluorescence 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 (0.030 ~ 5.000) %인 경우에 적용하며 방법검출한계는 질량분율 0.009 % 이다. 시료에 방사선을 조사하고, 여기된 황의 원자에서 발생하는 형광 X선의 강도를 측정한다. 시료 중의 황함유량은 미리 표준시료를 이용하여 작성된 검정곡선으로 구한다.

[주 1] 시험 결과의 정확 (편차)성의 점검에는 황함유량 표준차를 인정하는 표준시료를 이용하면 좋다.

1.3 간섭물질

방사선 여기법은 중금속 첨가물 (알킬납, 윤활유 첨가제 등)을 포함한 시료에는 적용할 수 없는 경우가 있다.

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 현장에서의 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

방사선 여기법 분석 장치는 그림 1과 같이 X선원, 시료셀, 방사선검출기, 연산표시부로 구성된다.

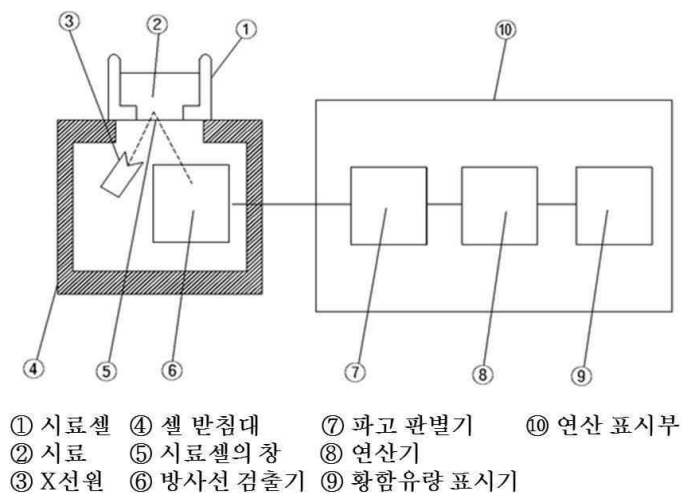


그림 1. 여기법 분석계의 구성

[주 2] 여기법 분석계는 온도변화 및 전원을 경유하는 바깥의 잡음이 적은 장소에 설치하지 않으면 형광 X선 강도의 분산이 커질 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약 "내용 없음"

4.2 표준용액

방사선 여기법의 표준물질은 황분 표준시료 및 황분 표준용액의 충칭을 말하고 다음에 따라 조제한다.

4.2.1 황분 표준시료

표준시료는 같은 시료를 다수의 실험실 (보기를 들면 10 개의 실험실)의 시험 결과 (재현 허용차 내의 것)의 평균값 및 표준 편차를 구한 것으로 그 평균값을 표준 값으로 한다. 표준시료의 종류 및 시험 방법을 다음에 표시한다.

4.2.1.1 저황분 (질량분율 0.10 % 이하)용

등유 또는 경유를 미량 전기량 적정식 산화법에 의하여 황분을 확정한 것.

4.2.1.2 고황분 (질량분율 0.10 % 이상)용

경유 또는 중유를 연소관식 공기법에 의하여 황분을 확정한 것.

4.2.2 황분 표준용액

다이뷰틸다이설파이드 ($C_8H_{18}S_2$, dibutyl disulfide, 분자량: 178.36, 순도 1급 이상)를 KS B 5646의 부속서에 따라 조제한다.

[주 3] DBDS의 순도는 질량분율 99.5 % 이상으로 황 함유량은 질량분율 35.95 %이다.

또한 탄소/수소비 (이하 C/H비라 한다.) 자동 보정 기능을 갖지 않은 시험기를 사용하

는 경우에는 C/H비에 맞춘 황분 표준용액을 다음 어느 것에 따라 조제한다.

4.2.2.1 다이-N-뷰틸설파이드 (황함유량 질량분율 21.91 %의 것)를 사용하여 조제한 것.

4.2.2.2 임의의 C/H비의 황분 표준용액의 조합 계산

DBDS, 데카린 및 테트라린의 조합비는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$C_B = 2.7816 C_S \quad (\text{식 1})$$

$$C_D = 25.1636 \left(\frac{100 - C_S}{1 + C/H} - 9.1485 - 0.0285 C_S \right) \quad (\text{식 2})$$

$$C_R = 100 - C_B - C_D \quad (\text{식 3})$$

여기서, C_S : 황분 (질량분율 %)

C_B : DBDS 농도 (질량분율 %)

C_D : 데카린 농도 (질량분율 %)

C_R : 테트라린 농도 (질량분율 %)

5.0 시료채취 및 관리

유류의 시료채취는 KS M 2001 : 2005 참조

5.1 시료채취방법과 그 적용 기름의 종류

표 1. 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	원유, 자동차 휘발유, 항공 가솔린, 항공 터빈 연료유 (제트 연료유), 등유, 경유, 중유, 윤활유
가는 관 채취 방법		
시브 채취 방법	고정 탱크, 선박, 탱크차	등유, 경유, 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 시료채취방법	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 시료채취방법	고정 탱크, 탱크차, 드럼, 깡통	공업 가솔린
석유 아스팔트의 시료채취 방법	고정 탱크, 로리, 드럼	석유 아스팔트
석유 아스팔트의 유제 시료 채취방법	고정 탱크, 탱크차, 드럼	석유 아스팔트 유제
윤활유 채취 방법	술, 드럼, 깡통	윤활유, 페트롤레이텀, 연 왁스, 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 0.0137 MPa 이상인 것)를 채취 장치에서 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. 이때 위험 방지를 위해 가급적 2명 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 시료채취 시에 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 채취 장치를 접지하여야 한다.

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

[주 4] 정전기 재해 발생의 염려가 적은 시료 (예를 들어 경유, 중유, 윤활유 등)를 채취할 때에는 순목면 당김줄을 사용해도 된다.

자기제 채취 장치를 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 안 된다.

5.2.2.3 시료채취작업 직전에 접지바를 맨손으로 쥐든가 또는 제전 게이트 등으로 인 체 전하를 제전하여야 한다.

[주 5] 작업상을 도전성 도장하든가 또는 도전 매트 등을 깔고 작업 중에도 인체 제전 을 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, 도전성 의 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 시 료 용기에도 접지하여야 한다.

5.2.2.7 시료채취작업은 번개 발생이 예상될 때에는 하지 말 것. 강풍 시에는 해치에서 바람이 불어 들어와서 탱크 속의 증기 농도가 폭발 범위의 상한 이상이라 할지라도 국부 적인 폭발 범위 내의 증기 농도가 되므로 주의한다. 특히 습도가 낮을 때, 또는 눈이 내 릴 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 위해 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 · 슬러지 생성 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 6] 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

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 실험실의 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.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

$$\text{정밀도 (\%)} = \frac{s}{x} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

\bar{x} : 평균 측정값

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 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응인자의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 시료분석 과정 중, 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회씩의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준용액은 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

[주 7] 방사선식 여기법에서는 시료의 C/H비가 시험 결과에 영향을 주므로 가능한 한 C/H비 자동 보정 기능을 갖춘 분석계를 사용하거나 또는 시료와 같은 C/H비의 황분 표준용액을 사용하여 검정곡선을 작성할 필요가 있다.

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

7.1.1 여기법 분석계의 전원 스위치를 넣고, 1 시간 이상 안정화시킨다.

7.1.2 시료셀의 준비

1 종류의 표준시료에 대해 깨끗하고 건조한 2 개의 시료셀을 준비하고, 시료셀의 창에 창재를 주름이 생기지 않도록 균일하게 편다.

7.1.3 표준시료의 채취

7.1.2 에서 준비한 시료셀이 표준시료를 시료층의 두께가 5 mm ~ 20 mm가 되도록 넣는다.

7.1.4 표준시료의 형광 X선 강도 측정

7.1.4.1 표준시료가 들어 있는 시료셀을 여기법 분석계의 셀 받침대에 바르게 놓는다.

7.1.4.2 여기법 분석계의 황함유량 표시기의 표시를 형광 X선 강도로 한 후, 계측시간을 100 초 이상으로 설정하고, 3 회 병행 측정을 한다. 이 3 회 측정치의 최대치와 최소치와의 차이가 평균치의 1 % 이내인 경우는, 이들의 평균치를 이 시료셀에 대한 형광 X선 강도로 한다. 1 %를 초과한 경우는, 다시 측정을 추가하여 1 % 이내의 3 개 측정치를 평균한다.

7.1.4.3 시료셀을 바꿔, 7.1.4.2와 같은 방법으로 남은 1 개의 시료셀에 대해서도 형광 X선 강도를 구한다.

7.1.4.4 2 개의 시료셀에서 형광 X선 강도의 차이가 평균치의 2 % 이내인 경우는, 이것을 평균해서 표준시료의 형광 X선 강도로 한다. 2 %를 넘을 경우는, 시료셀의 창재를 교환하여 다시 측정한다.

7.2 측정법

7.2.1 여기법 분석계의 황함유량 표시기를 황함유량 표시로 바꾼다. 또한 측정 시간을 100 초 이상으로 한다.

[주 8] 상온에서 고체 상태의 시료 및 고점도 시료는 미리 가열해 둔다.

7.2.2 시료를 충분히 교반한 후 준비된 시료셀에 기포가 들어가지 않도록 주의하여 액층의 두께가 5 mm ~ 20 mm가 되도록 시료를 넣는다.

[주 9] 원유 등 경질성분을 많이 함유한 시료는, 시료셀의 창재의 변형이나 파손을 막기 위해, 채취 후 신속히 측정한다.

[주 10] 시료 온도는 검정곡선 작성 시의 표준시료의 온도와 같은 정도로 한다. 단 상

온에서 고체인 시료나 고점도시료는 미리 유동되는 최저온도로 가열하여 취하고 검정 곡선 작성 시의 온도 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 정도까지 냉각하여 측정한다.

시료가 들어 있는 시료셀을 여기법 분석계의 셀 받침대에 바르게 놓고 3 회 병행 측정을 한다. 이 3 회의 황함유량의 최대치와 최소치와의 차이가 표 2의 허용치 이내인 경우는, 이것을 평균해서 소수점 이하 셋째자리 수까지 계산한다. 표 2의 허용차를 넘는 경우는 다시 3 회 측정하고, 허용차 이내의 3 개의 눈금값을 평균한다.

[주 11] 시료의 황함유량과 이에 인접한 표준시료의 황함유량의 차이가 크면 검정곡선의 직선성에 대한 오차가 발생될 염려가 있으므로, 시료의 황함유량과 가까운 표준시료를 선정하는 것이 좋다.

7.2.3 측정 시료셀에 넣고 남은 시료를 같은 방법으로 측정하여 황함유량의 평균값을 구한다.

표 2. 병행 측정에서의 허용차

황함유량 (질량분율 %)	허용차 (질량분율 %)
0.010 ~ 4.000	0.010 + 0.01S

여기에서, S: 황함유량의 평균치 (질량분율 %)

7.3 검정곡선의 작성

미리 황함유량을 파악하고 있는 표준시료 2 종류 이상을 선정하여 7.1.2 ~ 7.1.4의 조작으로 각각의 표준시료에 대한 형광 X선 강도를 측정하여, 이 값과 황함유량을 이용하여 다음 방법에 의해 검정곡선을 작성한다.

[주 12] 시료의 황함유량과 이에 인접한 표준시료의 황함유량의 차이가 크면 검정곡선의 직선성에 대한 오차가 발생될 염려가 있으므로, 시료의 황함유량과 가까운 표준시료를 선정하는 것이 좋다.

7.3.1 황함유량 표시기가 형광 X선 강도와 황함유량을 교체하여 표시할 수 있는 여기법 분석계의 경우는, 각각의 여기법 분석계의 취급 설명서에 나타난 방법으로 검정곡선을 기억시킨다.

7.3.2 황함유량 표시기가 형광 X선 강도만 표시할 수 없는 여기법 분석계의 경우는, 모

눈 종이의 가로측에 황함유량을 나타내고, 질량분율 0.01 % 단위로 눈금을 정하여, 검정 곡선의 기울기가 $30^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 의 범위로 되도록 세로측의 눈금을 정하여, 각각의 표준시료의 황함유량에 대응하는 형광 X선 강도를 그린다. 다음, 각점에 대해 가장 적당한 직선 또는 곡선을 그려, 이것을 검정곡선으로 한다. 또한, 각 점에 대한 가장 적절한 검정곡선을 그리기 위해서는, 최소 자승법에 의한 것이 바람직하다.

[주 13] 검정곡선은, 여기법 분석계의 주위 온도가 5°C 이상 변할 경우 및 시료셀의 창재가 바뀔 때마다 작성하는 것이 바람직하다.

[주 14] C/H비의 영향에 의한 조정 방법은, 시료의 C/H비가 표준시료의 C/H비보다 1 이상의 차이가 예상될 경우의 시료는, 시료의 C/H비를 포함한 C/H비가 다른 표준시료를 만들고, 이 표준시료를 이용해서 C/H비가 다른 2 개의 검정곡선을 작성하여, 내삽법에 의한 시료의 황함유량을 구한다. 이때 표준시료의 제조는 기기 제조회사의 지침서에 따른다. 시료의 C/H비를 알 수 없는 경우는, 원소 분석 등 기타의 방법으로 구할 수 있다. 또한, C/H비에 의해 일차선의 X선 강도가 변화되는 것을 응용하여 C/H비의 영향을 보정해 주는 여기법 분석계도 있다.

8.0 결과보고

8.1 농도의 계산 및 결과의 표시

방사선식 여기법에 의한 황함유량은, 7.2.3에서 구한 평균치와 7.2.4에서 구한 평균치와의 차가 표 3의 반복 허용치 이내인 경우는, 그것을 다시 평균해서 소수점 넷째 자리까지 계산하고 소수점 셋째 자리로 표기한다. 표 3의 반복 허용치를 넘는 경우는, 다시 2 개의 시료셀에 시료를 취해서 다시 시험한다.

8.2 정밀도

방사선식 여기법의 정밀도는 다음에 의한다. 다만, 황함유량 질량분율 0.1 % 미만의 시료에는 적용하지 않는다.

8.2.1 반복성

같은 실험실에서 같은 사람이 같은 기기로 날짜 또는 시간을 바꾸어 동일 시료를 2

회 시험했을 때, 시험 결과의 차는 표 3의 허용치를 초과하지 않아야 한다.

8.2.2 재현성

서로 다른 두 실험실에서 다른 사람이 동일 시료를 각각 1 회씩 시험해서 구한 2 개의 시험 결과의 차는 표 3의 허용치를 초과하지 않아야 한다.

표 3. 정밀도

반복성 (질량분율 %)	재현성 (질량분율 %)
0.017 (S + 0.8)	0.055 (S + 0.8)

여기에서, S: 시험결과의 평균치 (질량분율 %)

9.0 참고자료

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

9.2 한국산업표준 (KS), KS B 5646, “원유 및 석유 제품 중의 황분 자동 계측기”, 산업표준심의회, (2008)

9.3 한국산업표준 (KS), KS M ISO 8754, “석유 제품 - 황분 시험 방법 - 에너지 분산 X-선 형광 분석법”, 산업표준심의회, (2019)

9.4 ISO 8754, “Petroleum products - Determination of sulfur content - Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry”, ISO copyright office, Case postale 56 · CH-1221 Geneva 20, (2003)

9.5 JIS K 2541 - 4, “Crude oil and petroleum products - Determination of sulfur content Part 4 : Energy - dispersive X-ray fluorescence method”, Standardization Promotion Department, 4-1-24, Akasaka, Minamoto-ku, Tokyo, 107-8440 JAPAN, (2003)

10.0 부록

표 4. 시험기준 요약표

유류 중의 황함유량 분석방법 - 방사선 여기법 (Determination of Sulfur Content in Petroleum Product - Energy Dispersive X-ray Fluorescence Method)	
분자식 및 특징: S (Sulfur)을 포함하는 물질	
정량범위:	질량분율 (0.030 ~ 5.000) %
간섭물질:	중금속 첨가물 (알킬납, 윤활유 첨가제 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:	방사선 여기법
물질:	황분 (질량분율 %)
표준물질:	황분 표준시료 : 다수의 실험실의 시험 결과의 평균값 황분 표준용액 : 다이뷰틸다이설파이드를 KS B 5646의 부속서에 따라 조제
검정곡선:	황함유량을 파악하고 있는 표준시료 2 종류 이상 선정
측정시간:	100 초 이상
정도관리	
주기:	연 1회 이상
방법검출한계:	질량분율 0.009 %
정밀도:	상대표준편차 ± 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하