

油脂中の微量硫黄成分の電子状態分析

花王(株) 構造解析センター 中村文彦、若狭正信、中西邦之
素材開発研 播磨和幸、館野剛介

- ① 実施課題番号：2006A0142
- ② 実施課題名：油脂中の微量硫黄成分の電子状態分析
- ③ 実験責任者所属機関及び氏名：花王株式会社 構造解析センター 若狭正信
- ④ 使用ビームライン：BL47XU

1. 研究の目的

脂肪酸や高級アルコールなどの油脂誘導体の製造には、金属触媒を用いた水素化反応が利用されている。油脂中には、微量ではあるが、硫黄化合物が存在し、それらが水素化反応時の金属触媒の触媒毒として作用することが知られている。そのため、水素化反応時には、多くの触媒が投入されたり、触媒の回収再利用が困難となるなど、製造コスト面での課題がある。もし、これら触媒毒の成分を帰属できれば、触媒毒の有効な除去手段の開発や、毒成分に耐性の強い触媒の開発に対する重要な知見となり、製造コストの大幅低減に繋がるものと期待される。しかしながら、触媒毒となる成分は、存在量が微量 (ppm オーダー) であるため、従来分析方法では、化合物の同定は困難であった。

そこで、硫黄化合物種の帰属の初段階として、硫黄の化学結合 (酸化) 状態を明らかにすることを旨とし、SPring-8 の高輝度 X 線と高エネルギー光電子分光法 (HXPES) による電子状態分析を試みた。

2. 実験

試料中硫黄の状態解析を、BL47XU の HXPES を用いて行なった。試料は、室温付近に融点を持ち、HXPES 測定装置の試料室内はやや高めの温度になるため、測定時には基本的に液体である。測定の際に、流動が発生すると安定した測定ができなくなるので、以下の 2 種の方法でサンプルを調製した。①銅板上に希薄溶液をキャストして薄膜とする。②嵩高いフェームドシリカに吸油させて流動性を抑える。

具体的な試料及びその調製法を以下に示した。

<試料 1> 標準試料添加油脂：油脂 (硫黄含量~5ppm) に対し、硫黄換算で 0.3% のジドデシルスルフィド、0.4% ジドデシルスルホキシド及び 0.5% のジブチルスルホンを追加した試料に、流動防止のためのフェームドシリカ (アエロジル No. 130) を外比で 10% 加えよく混合したうえで、シリコンウェハ上に塗布した。

<試料 2> 油脂：油脂 (硫黄含量~5ppm) の 0.1% THF 溶液を 5mm×7mm の銅板上に 1 滴 (約 0.02g) 垂らし、自然乾燥した。

<試料 3> 脂肪酸エステルの蒸留濃縮サンプル：脂肪酸エステルを蒸留濃縮したサンプル A (S~1400ppm) 及び B (S~400ppm) の 0.003% 溶液 (溶媒は A がイソオクタン、B

が THF) を 5mm×7mm の銅板上に 1 滴 (約 0.02g) 垂らし、自然乾燥した。

試料 1 については、ラボの PHI-5400 (X 線出力 15kV-20mA) での測定も行なった。

3. 結果と考察

3-1. バルクに対する優位性の確認

試料 1 のラボで測定した S-2p スペクトルと、SPring-8 HXPES で測定した S-1s スペクトルを図 1 に示した。ラボではスルフィドに由来すると考えられるピークだけが観測されており、スルホキシド、スルホンに対応するピークは観測されていない。これは、サンプルに厚みがあるために、より低極性と思われるスルフィドが気液界面に多く出ており、それが選択的に検出されてしまったものと思われた。それに対して、HXPES の結果では、メインピークのほかに、より高い酸化数をもつと思われるピーク (図 1 中↓) を検出することができた。このピークはスルホキシドに由来すると考えられるが、HXPES では脱出深さが深くなるため、よりバルクに近い解析が行なえるという特性が発揮されたものと思われる。

3-2. 油脂試料の直接解析

油脂を直接測定することになる試料 2 からは、S の信号を検出することが出来なかった。ラボより感度向上が見込めるといっても、5ppm の S に対しては感度が不足したものと考えられた。

3-3. 脂肪酸エステルの蒸留濃縮サンプルのスペクトル

試料 3 A 及び B の S-1s スペクトルを図 2 に示す。それぞれピークが検出されているが、A より B のほうがピークの運動エネルギーが小さくなっており、B のほうがより酸化数が高い状態にあると考えられた。この結果から、数百 ppm オーダーのサンプルについては解析可能であることがわかったが、逆にいえば、図 2 を見て判断すると、このあたりに限界があると考えられた。

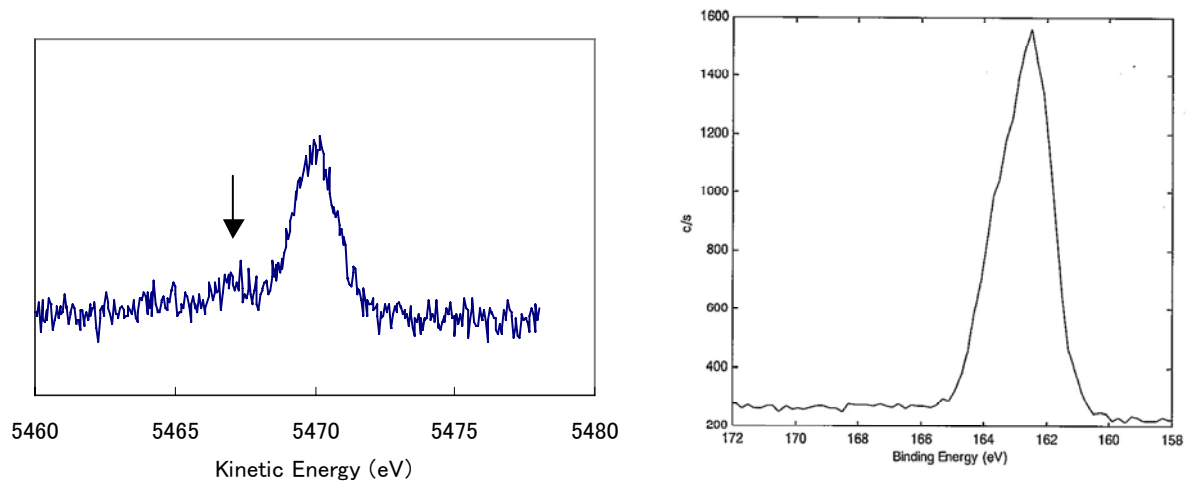


図1 試料1の光電子スペクトル(励起光:7935.278eV)
 左: SPring8-HXPESのS1s 右: ラボ測定のS2p

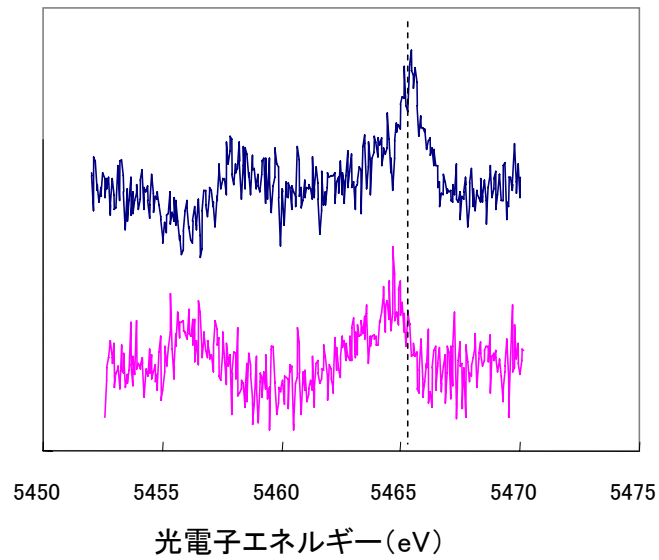


図2 S1sの光電子スペクトル(励起光:7935.278eV)
 上: 試料3A 下: 試料3B