

## 金製品の鑑定について

今村 洋太\*, 松本 啓嗣\*, 秋枝 毅\*

### Analysis of gold products

Yota IMAMURA\*, Yoshitsugu MATSUMOTO\* and Takeshi AKIEDA\*

\*Tokyo Customs Laboratory 2-7-11, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-8615 Japan

Due to the increase in the consumption tax rate to 8% in April 2014 and the rise in the price of gold in recent years, the number of gold smuggling has drastically in Japan. Previously, 1 kg gold bullion bars were mostly found in such cases of gold seizure, but recently a variety of ingeniously camouflaged gold products or semi-manufactured products have been found in Customs inspection. These include small articles of jewelry such as rings, bracelets, necklaces, buttons, etc., coated with other metals or painted. In this study, we compiled an analytical procedure (flow-chart) for gold products using X-ray fluorescence analysis, density measurement, etc., on the basis of cases analyzed by the Tokyo Customs Laboratory. This flow chart helps us to discriminate between gold products and other imitations.

## 1. 緒 言

日本では、貴金属店が金を買取る際に消費税分を上乗せする仕組みとなっている。この仕組みを悪用し、消費税がかからない海外の国又は地域で購入した金を密輸入し国内で売却すると、本来税関で支払うべき消費税分が利益となる。平成 26 年 4 月 1 日に消費税率が 5%から 8%に増税されたことに加え、近年、金の取引価格が高騰し、金を密輸入した際に得られる利益が大きくなっていることから、金製品の密輸入が急増している。

従来、金製品の密輸入は、航空旅客が 1 kg の金地金を携帯品として国内に持ち込むのが主流であったが、最近では小口急送貨物（SP 貨物）や郵便物からも摘発がある。また、金製品自体も小型の身近用装飾品（例えば、指輪、腕輪、首飾り、ボタン等）等、様々な形状に加工したうえ、めっきや塗装等により偽装を施すなど隠匿手口が巧妙化したものが多数摘発されており、今後も輸入形態や偽装方法は多種多様になってくることが予想される。

本研究では、税関分析室にて運用できる形で密輸入された金製品の鑑定方法を確立することを目的とし、摘発された金製品の密輸事例を基に、金地金の鑑定方法、めっき、塗料等の除去方法、凹凸や空孔を有する試料の密度の測定方法及び密度が近似している金とタングステンとの判別方法を検討したので報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 試料及び試薬

#### 2.1.1 試 料

平成 27 年 1 月から平成 28 年 3 月までに東京税関分析部門で鑑定分析を行った金製品等

#### 2.1.2 試 薬

希硝酸（濃硝酸（特級 和光純薬工業製）を 6 mol/L の濃度になるように水で希釈したもの）

濃塩酸（特級 和光純薬工業製）

希塩酸：濃塩酸を水で約 4 倍（体積比）に希釈したもの

アセトン（特級 純正化学製）

クロロホルム（特級 純正化学製）

酢酸エチル（特級 純正化学製）

### 2.2 測定装置及び測定方法

#### 2.2.1 蛍光 X 線分析

##### 2.2.1(1) エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置

装置：SEA1200VX（エスアイアイナテクノロジー製）

測定方法：バルクファンダメンタルパラメータ法

（以下、「バルク FP 法」という。）

##### 2.2.1(2) 測定条件

測定条件については Table 1 に示す。

\* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-7-11

Table 1 Measurement conditions of X-ray fluorescence analysis

	First	Second	Third
Excitation voltage(kV)	50	15	15
Tube current	auto		
Collimator	φ8.0 mm		
Filter	Cd use	Cl use	OFF
Measuring time(second)	100	100	100

### 2.2.1(3) 測定方法

試料表面を数箇所測定し、試料表面の金属の種類の判別及び簡易定量（重量%）を行った。

### 2.2.2 密度測定

#### 2.2.2(1) 貴金属テスター（貴金属比重計）

装置：GKS-3000（アルファーマラージュ製）

#### 2.2.2(2) 測定方法

試料を貴金属テスターの比重容器上に載せ、空中重量（AW(g)）を測定したのち、試料を水槽内の水中皿上に載せ、水中重量（LW(g)）を測定する。試料の密度は以下のとおり算出した。

$$\text{密度} = \frac{AW}{\left( \frac{AW - LW}{\text{測定温度における水の密度 (g/cm}^3\text{)}} \right)}$$

ただし、Photo 1 のように凹凸や空孔を有する試料については、空中重量を測定した後、試料を一旦水の加えたビーカー等に移し、水につけたまま真空乾燥器の中で減圧することにより、凹凸や空孔部分に残った空気を脱気する。その後、試料を貴金属テスターの水槽内の水中皿上に載せ、水中重量を測定した。



Photo 1 Concavo - convex gold artifacts with or without holes after removal of their plating

### 2.2.3 デジタルマイクロスコープ

装置：VHX-1000（キーエンス製）

倍率：50 倍

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 金地金の鑑定

金地金の鑑定は、蛍光 X 線分析及び密度測定により行った。

### 2.3.2 金地金以外の鑑定

金地金以外のものについては、まず蛍光 X 線分析及び密度の測

定を行い、元素組成及び測定密度の結果から、合金か偽装目的のため表面処理した金製品か判別した。後者の場合は、蛍光 X 線分析により検出した金以外の金属の種類により、表面処理がめっきしたものか又は塗装したものかを判断した。

#### 2.3.2 (1) めっきされた金製品からめっきを除去する方法

金が王水に溶けることから、めっきの除去は王水以外の酸（硝酸、塩酸等の一般的な無機酸）により行った。めっきに使用された金属の種類は、蛍光 X 線分析により判明するので、それに応じて使用する酸を選択した。

試料に施されていためっきの大部分はニッケル又はニッケル合金によるものであり、めっきの除去には、希硝酸を使用した。鉄が多い場合は、希塩酸を使用した。

まず、めっきが施された試料をビーカーに入れ、希硝酸を試料全体が浸る程度加え、これをしばらく放置したのち、115～125℃に設定したホットプレート上に数十分程度置き、めっきが完全に溶解したことを確認した上で冷却後、水及びアセトンで洗浄し、室温で乾燥した。

#### 2.3.2 (2) 塗装した金製品から塗料を除去する方法

塗料の除去は、有機溶剤（酢酸エチル、クロロホルム、アセトン）を使用した。塗装された試料をビーカーに入れ、有機溶剤を試料全体が浸る程度に加えたのち、数分間超音波洗浄を行った。これを数回繰り返した後、室温で乾燥した。

#### 2.3.2(3) めっき又は塗料を除去したものの鑑定

2.3.1 と同じ方法により行った。

#### 2.3.2(4) 切断等による金とタングステンの判別

金とタングステンは、密度がほとんど同じであるが、硬度が大きく異なり、金の方が軟らかい（Table 2 参照）；硬度は数値の高い方が硬い。金とタングステンを判別するために、両者の中間の硬度を有する鋼製のはさみを用いて試料を切断できるかどうか試み、切断できれば、試料は鋼より軟らかいと判断した。

次に、デジタルマイクロスコープによる断面観察を行った。

さらに、断面の蛍光 X 線分析（バルク FP 法）を行い、内部が金であるか否か確認した。

ただし、はさみによる切断が困難な試料（厚さが 0.5 cm 以上）については、切断を省略した。

Table 2 Mohs' hardness values of gold, iron, tungsten and diamond<sup>1)</sup>

	Gold	Iron	Tungsten	Diamond
Mohs' hardness	2.5	4.0	7.5	10.0

## 3. 結果及び考察

### 3.1 金地金（非破壊分析のみ）

蛍光 X 線分析による金地金（試料数 457 塊）の分析の結果、全ての試料表面から金の特性 X 線を検出し、一部の試料からは金以外の元素の特性 X 線が検出されたものの、その強度は非常に微弱であった。

密度の平均値は、19.24 g/cm<sup>3</sup>であり、金の密度の文献値である 19.32 g/cm<sup>3</sup>（Table 3 参照）に近似した値が得られた。

Table 3 Densities of precious metals and main base metals<sup>1)</sup>

	Gold	Silver	Copper	Platinum	Iron	Tungsten	Nickel	Tin	Aluminum
Density(g/cm <sup>3</sup> )	19.322	10.502	8.962	21.452	7.874	19.320	8.902	7.280	2.698

また、鑑定した試料の刻印番号の重複は認められなかった。

### 3.2 金を含有する合金及び金めっきした金属

蛍光 X 線分析により金と金以外の金属が検出され、測定した密度が金の密度 19.32 g/cm<sup>3</sup>（文献値<sup>1)</sup>）よりも明らかに低い値で、かつ、検出された金以外の金属（鉄、ニッケル、すず、亜鉛等）の密度よりも明らかに高い値であった場合は、金を含有する合金と推定した。金を含有する合金の場合、蛍光 X 線分析により検出された元素及びそれらの特性 X 線の強度比が、試料のどの部位を測定してもほぼ一定であることが特徴であった。

また、蛍光 X 線分析により金と金以外の金属が検出されるものの、測定密度が、検出された金以外の金属（鉄、ニッケル、すず、亜鉛等）の密度に近似する場合は、金以外の金属の表面に金をめっきしたものと推定した。

金を含む合金や、金以外の金属の表面に金をめっきしたものに含まれる金含有量を正確に測定する分析法としては、JIS H 6310 に規定されている灰吹法または ICP 法等があるが、分析に必要な装置や器具を保有していないことから、いずれも実施できなかった。

### 3.3 偽装した金製品

#### 3.3(1) めっきした金製品

めっきした試料は、外観が金属光沢を有する銀色、黒色等で、蛍光 X 線分析により金の他、ニッケル、すず、コバルト、銀等が検出され、試料の部位により金属の組成がばらつくこと及び金以外の金属の割合が大きい場合であっても、測定密度が金の密度に近似するのが特徴であった。

めっきを除去する際、酸中に浸して数分後に、試料の表面から気泡が発生し始め、表面が徐々に黄金色に変化した。ニッケルめっきを室温下で完全に除去することはできなかったため、加熱する必要があった。金色に変化した試料からは、蛍光 X 線分析により金以外の金属の特性 X 線がほぼ検出されなくなった。

以上のことから、めっきした金製品の鑑定は、蛍光 X 線分析と密度測定により、めっきされた金製品であることを確認したのち、めっきに使用された金属の種類に応じた適切な種類の酸を用いてめっきを除去した上で蛍光 X 線分析と密度測定を行うことにより鑑定できることが分かった。

#### 3.3(2) 塗装された金製品

塗装した試料は、外観が銀色や金属光沢を有さない黒色等で、蛍光 X 線分析により、金のみが検出される場合と、金の他、アルミニウム、亜鉛、鉄等が検出される場合があり、後者の場合は、試料の部位により金属の組成がばらついた。

塗装した試料の測定密度は、金の密度の文献値 (19.32 g/cm<sup>3</sup>)<sup>1)</sup> に近似していたが、めっきしたものに比較してやや低い密度（例

えば、18–19 g/cm<sup>3</sup>）を示すものが多く見られた。さらに、密度を測定するために試料を貴金属テスターの水槽内の水中皿上に載せる際に、試料表面の塗膜が剥離してしまい、水を汚染することがあったことから注意が必要である。

有機溶剤による塗料の除去後、試料表面は金属光沢を有する金色に変化し、蛍光 X 線分析によりアルミニウム等金以外の金属の特性 X 線がほぼ検出されなくなった。

以上から、塗装された金製品の鑑定は、蛍光 X 線分析と密度測定（粉末が生じる場合は省略）により、塗装された金製品であることを確認後、有機溶剤で塗料を除去した上で蛍光 X 線分析と密度測定を行うことにより鑑定できることが分かった。

### 3.4 凹凸または空孔を有する金製品の密度の測定

凹凸や空孔を有する金製品（めっき又は塗装の除去を行ったもので、蛍光 X 線分析により金以外の不純物がほとんど検出されないもの）は、直接密度を測定した場合、測定値が 18–19 g/cm<sup>3</sup> となる場合があったが、脱気を行った後に密度を測定すると大部分の試料が金の密度の文献値 (19.32 g/cm<sup>3</sup>)<sup>1)</sup> に近似した値を示した。

一方、凹凸や空孔が目視により確認できない試料（めっき又は塗装の除去を行ったもので、蛍光 X 線分析により金以外の不純物がほとんど検出されないもの）で、直接測定した密度が 18–19 g/cm<sup>3</sup> となるが、脱気しても密度の測定値に変化が見られないものがあった。

なお、今回使用した試料には存在しなかったが、金の表面にニッケル等を厚くめっきした場合又はニッケル等の箔を張り合わせた場合には、膜厚により、蛍光 X 線分析による表面分析では金を検出しない可能性がある<sup>2)</sup>。しかし、このような場合でも、測定した密度は文献値による金の密度に近似すると考えられるので、他のめっきされた金製品と同様の取扱いにより、判別及び鑑定が可能であると考えられる。

### 3.5 切断等による金とタングステンの判別

炭素鋼製のはさみ又は鋼製のダクトのはさみにより、めっき又は塗料を除去した試料の切断を試みたところ、幅の厚いもの (0.5 cm 以上) を除き鋼製のはさみで切断できた。

さらに、切断面をデジタルマイクロスコープにより観察した結果、断面が均一な金属光沢を有する金色であること及び断面の蛍光 X 線分析により主に金の特性 X 線を検出することから、試料の表面だけでなく内部も金であり、タングステンを使用していないことが分かった。切断した試料の写真を Photo 2 に、その断面をデジタルマイクロスコープにより観察した写真を Photo 3 に示す。



Photo 2 A gold product, divided by a metal-scissors cutting, whose plating had previously been removed

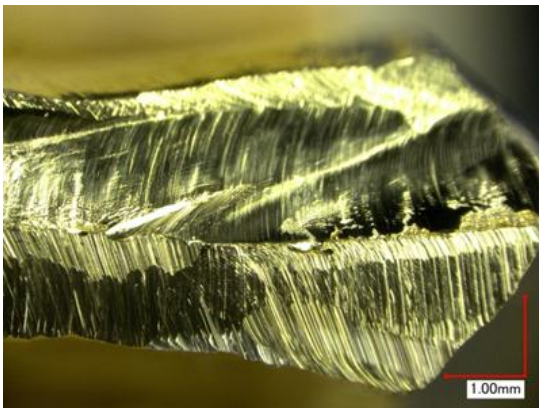


Photo 3 A cutting surface of the sample in Photo 2, observed with CCD (×50)

### 3.6 特異な事例

#### 3.6.1 密度が低い金地金の事例

平成 27 年 1 月から平成 28 年 1 月までの金地金の密度の測定結果をまとめたところ、「PAMP」と刻印のあった金地金には、測定密度が  $18.7\text{--}19.0\text{ g/cm}^3$  のものが多く認められ、測定密度の平均値も他の刻印の金地金と比べて低い事例があることが分かった。密度が低い原因としては、内部に空孔が存在する、もしくは内部に密度の低い物質が使用されている可能性が考えられる。

#### 3.6.2 めっきの除去が困難であった事例

Photo 4 に示した 2 種類のコイン状の試料は、同梱の貨物で、希硝酸によるめっき除去処理を行ったものである。右側のものについては、表面は平滑であるが、左側のものについては、圧延の際に生じたと推定される凹凸が認められ、いずれの測定密度も、金の密度に近似していた。

この二つの金製品のうち、右側のものは、希硝酸によりめっきを完全に除去することができたが、左側のコイン状の試料については、希硝酸による処理を数回行っても、めっきに使用された金属（すずとニッケル）を完全に除去することができなかった。圧延により生じたと推定される凹凸が認められることから、圧延する際に金とめっき金属の一部が合金化したものと考えられる。

また Photo 5 に示したハンドバッグのつり金具は、希硝酸によりニッケルめっきを除去したものの写真であるが、蛍光 X 線分析を行ったところ、測定する場所により、鉄が検出される場合と検

出されない場合が認められた。鉄の除去には希塩酸が有効であり、このような試料については、希硝酸と希塩酸の二種類の溶液を使用してめっきを除去する必要があることが分かった。



Photo 4 Examples of coin-like gold products whose coating materials were removed with dilute nitric acid aqueous solution



Photo 5 Samples of lifting hooks for handbag, whose coating materials were removed with dilute nitric acid aqueous solution

#### 3.6.3 すずのインゴットに隠匿した金地金

すずのインゴット内部にアルミホイルで覆った金地金を隠匿した場合は、金の密度がすずの密度の約 2.5 倍である（Table 3 参照）ことから、エネルギーが大きい X 線検査装置による透過画像を確認することにより内部にすず以外の金属を隠匿していることが判別可能である。また、分析室においては、試料の大きさを測定すること等によりすずのインゴットの体積を算出し、測定した重量から試料のおおよその密度を計算することができる。本事例の場合は、算出した密度がすずの密度よりも大きいことが分かり、金を隠匿していることが疑われた。

なお、金を取り出す際には、金とすずの融点の差が大きい（Table 4 参照）ことから、強熱してすずを溶解することにより金を取り出すことも考えられるが、金-すずの 2 元系合金状態図<sup>3)</sup>及び、金-アルミニウムの 2 元系合金状態図<sup>4)</sup>によると、アルミニウム又はすずのいずれも  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  を超えて加熱すると、金と合金（固溶体）を形成する可能性が考えられるので注意が必要である。このような事例の場合は、柔らかいすずを丁寧に切断することにより金を取り出すことが推奨される。

Table 4 Melting points of main precious metals and base metals<sup>1)</sup>

	Gold	Silver	Iron	Tungsten	Nickel	Tin	Aluminum
Melting point(°C)	1,064	962	1,540	3,400	1,450	232	660

なお、強熱しすぎて、金を覆っていたアルミニウムホイルまで融解し、すずと共に金地金に付着してしまった場合は、希硝酸を使用してすずを、濃塩酸を使用してアルミニウムを概ね除去することが可能である。

### 3.7 金製品の分析フロー図

以上の結果をもとに作成した金製品の分析フロー図を Fig.1 に示す。

金地金の鑑定は、表面の蛍光 X 線分析及び密度測定（非破壊分析）により行う。

一方、様々な形状に加工し、めっき等により偽装された金製品の鑑定においては、試料表面の蛍光 X 線分析及び密度測定の結果から、金を含む合金製のものか、めっきされた金製品なのか、塗装された金製品なのか、あるいは金以外のものなのかを判別し、それぞれに応じた適切な処理及び分析を行う。

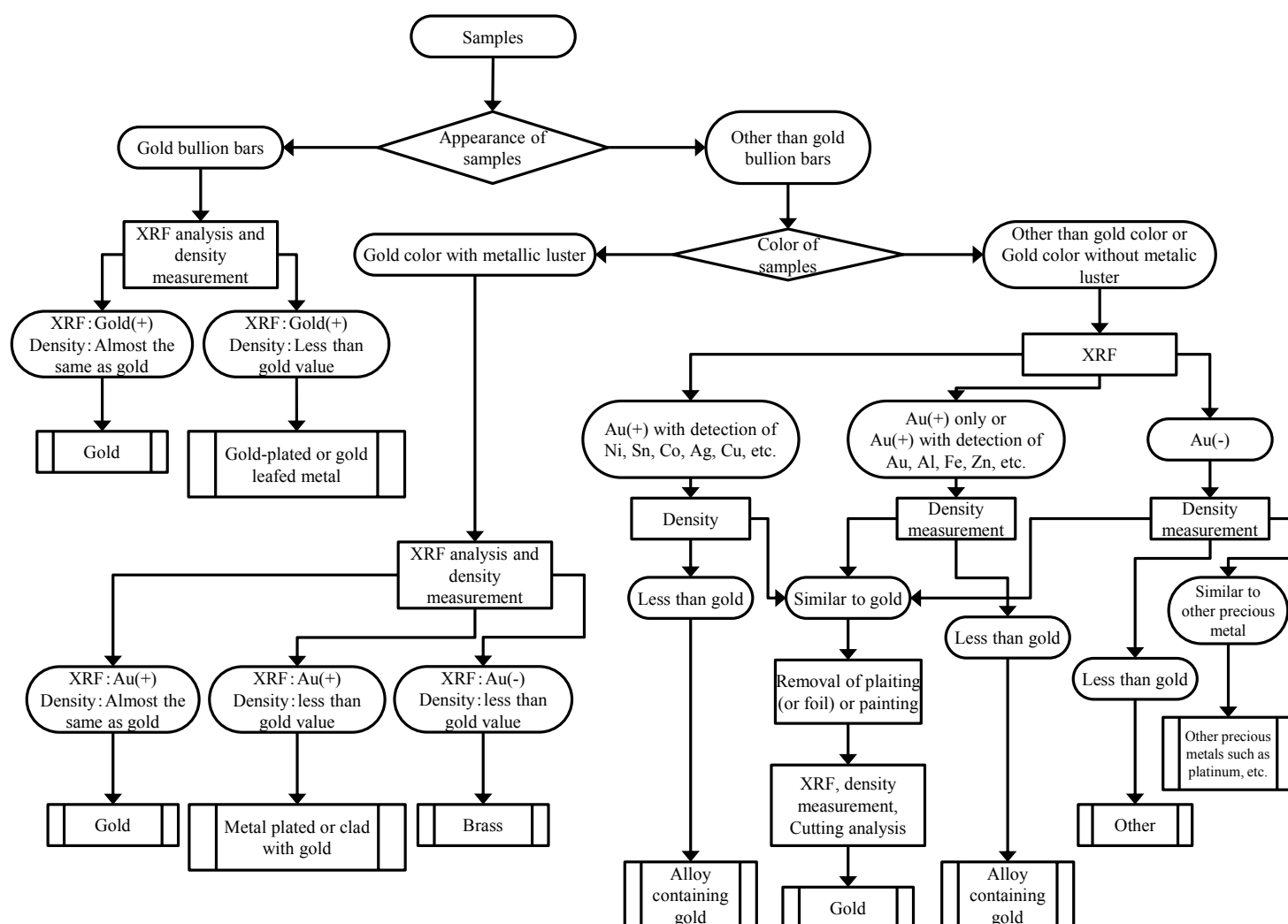


Fig.1 Flow chart for analysis of gold products.

#### 4. 要 約

刻印を有する金地金の一部から、密度が金に比べて低いものが認められた。

めっき又は塗装により偽装した金製品は、蛍光 X 線分析により検出された金以外の金属の種類により、めっき又は塗装処理の判別ができること及びめっき又は塗装した試料は、使用されている

金属又は塗料の種類に応じて適切な酸溶液又は有機溶剤を選択することによりめっきが除去できることが分かった。

凹凸や空孔を有する試料の密度測定は、水に浸けた状態で減圧・脱気した上で密度を測定する必要があることが分かった。

これらの結果に基づき作成した金製品の分析フロー図に従って分析することにより、様々な金製品の鑑定を税関で実施することが可能と考える。

#### 文 献

- 1) 日本化学会編：改訂 3 版 化学便覧 基礎編 I，I-22\_29，(1984)（丸善株式会社）。
- 2) 五十嵐太郎，長沼宏美，秋枝毅：関税中央分析所報，54，73 (2014)。
- 3) T.B.Massaiki Editor in-chief, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, (1984), pp.315-317.
- 4) 田中清一郎：貴金属の化学応用編，p22，(1985)（田中貴金属工業株式会社）。