

金製品の鑑定について（第3報）

長谷川 美来*, 松本 啓嗣**, 秋枝 毅*

Analysis of gold products (the third report)

Miku HASEGAWA*, Yoshitsugu MATSUMOTO** and Takeshi AKIEDA*

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

** Tokyo Customs Narita Air Cargo Sub-Branch Laboratory 2159, Aza Tennamino, Komaino, Narita, Chiba 282-8603 Japan

Regarding gold smuggling, Tokyo Customs Laboratory conducts two main operations: discovering gold in suspicious articles found at the cargo inspection site, and determining the exact weight of gold for appraisal. However, as the methods of concealing gold products to be smuggled have recently become more sophisticated, it has become difficult to detect gold by the conventional analysis method. In this study, we examined whether the ultrasonic thickness gauge is effective for identifying the kinds of metals on the basis of the speed of sound measured, and for estimating the internal empty structure on the basis of accurate measurements of metals and metal composites. As a result, it was found that the gauge is very useful for discriminating between gold products and other imitations. In addition, we conducted experiments on optimum conditions for removing base metal coatings on gold products by using various acid solutions, additives and solution temperatures. As a result, we found that adding hydrogen peroxide or heating the solution accelerates the removal of base metal coatings and that gold is soluble in the solution including hydrochloric acid.

1. 緒 言

近年、金の密輸入事件が多発し多額の輸入消費税の脱税が発覚しており、さらには国内においても金を巡る強盗事件なども発生している。このように金にまつわる問題が社会的に大きく浮き上がったことから、税関においては、金の密輸入に対し水際での法執行を積極的かつ厳格に推進するために「ストップ金密輸入」緊急対策を策定し、これらの施策を通して、金密輸入に対し緊急かつ総合的に取り組んでいるところである。

このような状況の下、税関における分析業務としての主な役割は、以下の2点である。

- ① 現場で見つかった金疑義物件が金を含むか否か分析により判別すること
- ② 金の正確な重量を鑑定すること

密輸入される金製品の中には、偽装のため金を加工した上で表面にめっきが施された物件や、金以外の金属塊内部に金を隠匿し、他の金属製品に偽装された物件等があり、これらの摘発も相次いでいる。このような金製品の分析・鑑定方法や、検査現場におけるX線検査装置を用いた簡易的なスクリーニング方法については報告してきた¹⁾²⁾。

しかしながら、従前のような分析法では金を含むか否か判別困難な物件が相次いで密輸入されるとともに、めっきに使用される金属の種類が多様化し、かつ、厚くめっきされたものが多くなったことから、

激しい溶解条件が求められ、めっき除去を行う際に金が溶けてしまう等の問題点が浮上してきた。

本研究では、これらの問題点を解決するため、疑義物件に金が隠匿されているか否かを分析するため超音波精密厚さ計の有効性を検討するとともに、金製品に施されためっきを除去するための最適条件を検討したのでその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

鑑定資料：平成28年4月から平成30年3月までに東京税関分析部門で鑑定した金製品等。

金箔 : 24K金箔、3号色（金95.7%、銀3.5%、銅0.7%）金箔（いずれもカタニ産業株式会社）

標準金属：無酸素銅板、ステンレス板、タングステン板、鉛板

試薬 : 硝酸、塩酸、硫酸及び過酸化水素（いずれも特級 純正化学）

2.2 測定装置

2.2.1 超音波精密厚さ計

装置 : 38DL PLUS（オリンパス社製）

探触子 : M110（オリンパス社製）

* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-7-11

** 東京税関成田航空貨物出張所 〒282-8603 千葉県成田市駒井野字天並野 2159

2.2.2 蛍光X線分析

装置 : SEA1200VX (エスアイアイナテクノロジー)

測定方法 : バルクファンダメンタルパラメータ法

2.3 実験方法

2.3.1 超音波精密厚さ計による分析

この機器は、「音速は伝搬する材料の密度及び弾性係数により定まる³⁾」という特徴を利用しており、材質中の音速を測定することにより、その固有の音速から材質の判別を可能とし、また、超音波の伝播時間から、材質の正確な厚さの測定を可能とする。Table 1に偽装に使用されてきた各種金属の密度及び音速（縦波）³⁾を示す。

本実験に使用した試料をTable 2に示す。試料の主な組成をあらかじめ蛍光X線分析により分析した上で、検出された金属の音速（Table 1）（合金の場合は、含有比率により算出した値）を測定音速として設定し、試料の厚さを測定した。汎用性の高い探触子であるM110（周波数5 MHzの一振動子型探触子）を検体の測定箇所にてできるだけ垂直にあて、検体内に送信された超音波（以下、検出エコー）を観測する。なお、検体の表面を滑らかにするための接触媒質として、グリセリンを使用した。

分析方法としてFig.1に示すように、表面に探触子を垂直にあて、検出エコーから算出された試料の厚さ(D')とノギスで実測した試料の厚さ(D)を比較し、それらの値が近似する場合は単一の金属からなり、内部に空洞や異物はないものと判断した（Fig.1 (a)）。

一方、検出エコーから計算された試料の厚さ(D')が、ノギスで実測した試料の厚さ(D)よりもはるかに小さい場合は、試料の中に空洞や異物が存在すると推定され、さらに反対面側からの測定により、その空洞や異物の大きさも推測が可能である（Fig.1 (b)）。

Table 1 Density and speed of sound of standard materials

Material	Density (g/cm ³)	Speed of sound (mm/ms)
Al	2.698	6,260
Fe	7.874	5,850
Ni	8.902	5,630
W	19.320	5,460
Cu	8.962	4,700
Zn	7.133	4,170
Sn	7.280	3,320
Ag	10.502	3,600
Au	19.322	3,240
Pb	11.352	2,170

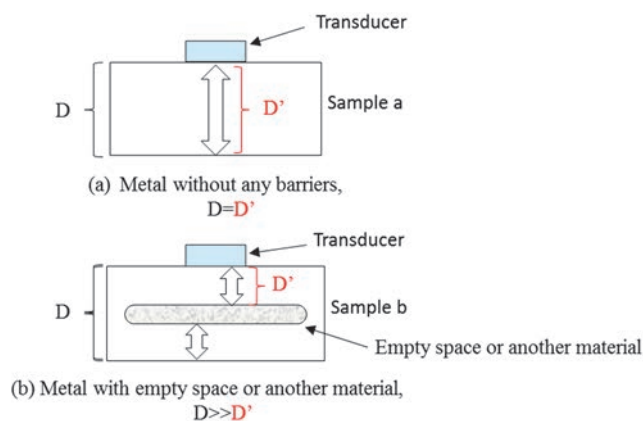


Fig. 1 Analytical procedures by using ultrasonic thickness gauge.

D: Thickness measured by caliper

D': Thickness measured by ultrasonic thickness gauge

2.3.2 過酸化水素添加によるめっき除去への影響

2.1の試料のうち、ニッケルが厚くめっきされ、蛍光X線分析により、金が微量しか検出されない試料及びわず・コバルトめっきされた試料について、過酸化水素1 vol.%を添加した場合と添加しない場合とのめっき除去時間に差が出るか検証した。過酸化水素の添加量は王⁴⁾の報告に基づき決定した。また、使用した溶液(Table 3)は、酸化力が落ちるのを防ぐため、実験の直前に調製した。

2.3.3 金箔を用いた金の溶解試験について

めっき除去に使用している溶液(Table 3)のうち、希硝酸(6.57 mol/L)、希塩酸(2.80 mol/L)及びこれらを約1:8の割合で混合した溶液を準備し、2種類の金箔の溶解の程度を試験した。さらに、これらの溶液に過酸化水素を添加又は105℃のホットプレート上で溶液を加熱した場合の金箔の溶解に与える影響について確認した。金箔が溶けたか否かの判断は、目視により溶液が黄色く変色したか否か及び、金箔の残渣の浮遊の有無により確認した。

3. 結果及び考察

3.1 超音波精密厚さ計による分析

3.1.1 標準金属等の分析

2.1の試料のうち、金の表面にめっきが施された金製品（金の厚さが0.4 cm以上のもので、めっきの厚さが20 μm以下のもの）について、超音波精密厚さ計を用いて厚さを測定したところ、供試した全ての試料でめっきされた金製品とめっきを除去後の金製品との測定値に差は特に認められなかった。

また、厚さ1 cmの標準金属（無酸素銅板、ステンレス板、タングステン板、鉛板）は各々の音速の文献値(Table 1)に近似する値が測定された。これらの標準金属を2枚重ねた場合には、空気の間で超音波が遮断され、下層の金属にまで超音波が伝わらなかった。

3.1.2 密度の低い金地金の分析

「PAMP」と刻印のある金地金には、測定した密度が他の刻印の金地金と比べて低い事例があることが報告されている¹⁾が、密度が低い理由については判明していない。今回「PAMP」と刻印のある金地金

を始め、測定した密度が金の文献値である 19.32 g/cm^3 よりも明らかに密度の低い金地金（試料2～6、密度平均値： 18.70 g/cm^3 ）の内部構造を確認するため、超音波精密厚さ計により分析した。分析に当たっては、測定した密度が金の文献値である 19.32 g/cm^3 に近似するもの（Table2における試料1）を対照とした。これらの試料の超音波波形をfig.2に示す。試料1の超音波波形(fig.2(a))は、エコーが底面まで響いたときに観測される鋭い底面エコーが厚さに相当する位置に観察されるとともに、徐々に弱くなるが厚さの整数倍位置にも鋭いエコーが観察され、エコー間にはノイズが認められない。一方、密度が低い金地金（Table2における試料2～6）の超音波波形(fig.2(b)～(e))は、底面エコーが弱く、はっきりと観測されない箇所もある。これらの結果から、密度が低い金地金（試料2～6）は、密度が金の文献値に近似する金地金とは内部構造が明らかに異なることが判明した。また、密度が低い金地金は、検出エコーの減衰が大きく、複数のノイズが観察された。これは金の結晶粒の大きさやその境界である結晶粒界に存在する微

少空隙に起因していると示唆される⁵⁾。つまり、密度の低い要因は内部構造にあると考え、金と比重がほぼ等しいタングステン等の金属を埋め込んだ偽の金塊とは考え難い結果が得られた。

3.1.3 その他金製品の分析

Table2における試料7の形状は球形で中心に紐を通すための直径数mmの穴が貫通した金製品であるが、超音波精密厚さ計の音速を金の音速の文献値($3,240 \text{ mm/ms}$)に設定し、表面から穴までの厚さを測定したところ、ノギスで計測した値とほぼ一致した。

Table2における試料8及び9は、金の隠匿材料として使用された金属製品である。いずれの試料も蛍光X線分析により検出された金属の音速に設定し、超音波精密厚さ計で測定した厚さがノギスで実測した厚さとほぼ一致した。

3.1.4 まとめ

金の偽装に使用された金属の音速が金の音速と大きく異なること及びこれらの金属の音速は、金属固有の音速を有することから、超音波精密厚さ計は、分析物件が金か否かを含めて材質判断に有効と考えられた。

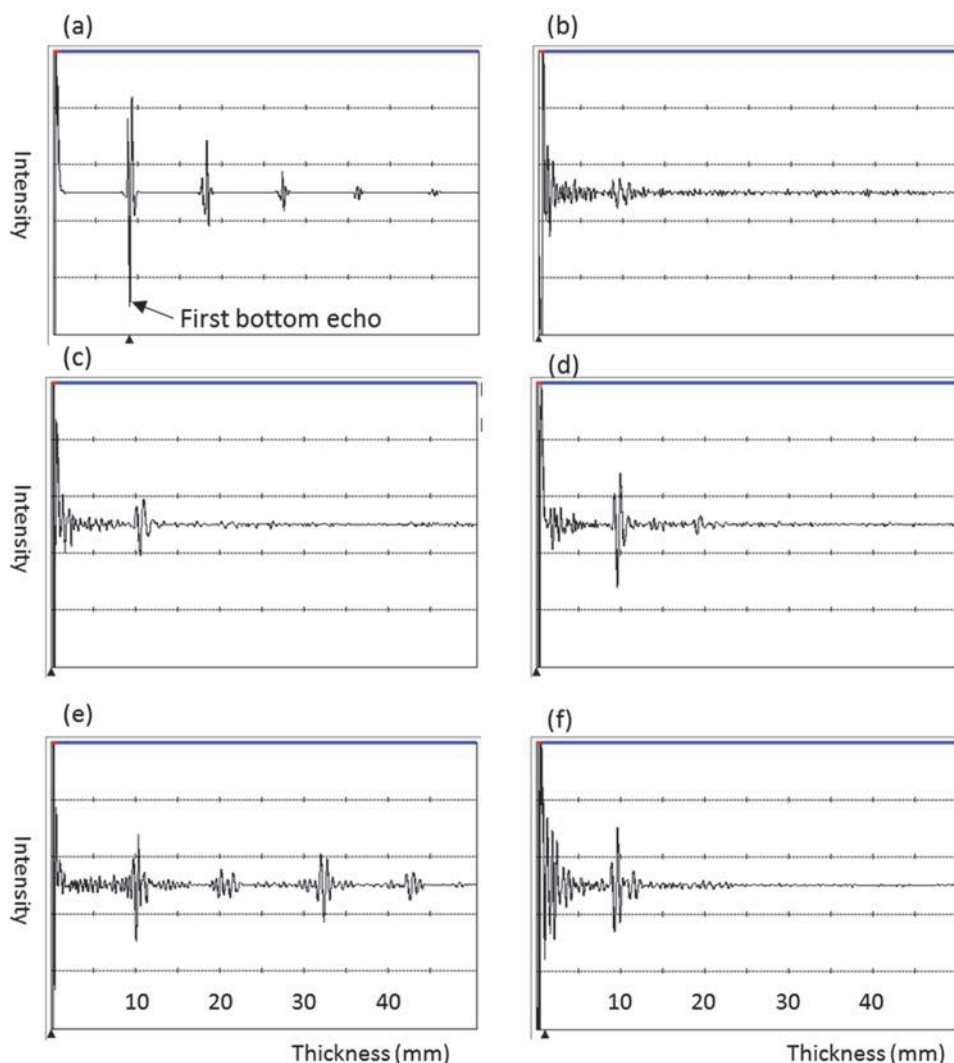


Fig. 2 Ultrasonic waveform and echo detected of gold ingots by using ultrasonic thickness gauge.

(a) A gold ingot with a density of about 19.32 g/cm^3

(b)-(f) Gold ingots with a density of less than 19.00 g/cm^3

さらに、超音波精密厚さ計は、金属内部の空洞・異物等の有無を確認することも可能であり、非破壊で金属内部の金製品有無の分析をするための機器として有効であることが分かった。

なお、試料表面の凹凸が大きい場合は、底面エコーが観察されない場合があり、今後の検討課題である。

Table 2 List of samples and their main elements, speed of sound, density and average thickness determined

Sample number	Main elements detected by XRF	Speed of sound determined (m/s)	Density determined (g/cm ³)	Average thickness determined (mm)	Note
1	Au	3,291	19.23	9.0	Fig.2 (a)
2	Au	3,291	18.62	9.2	Fig.2 (b)
3	Au	3,200	18.84	10.1	Fig.2 (c)
4	Au	3,257	18.76	9.4	Fig.2 (d)
5	Au	3,200	18.62	9.4	Fig.2 (e)
6	Au	3,200	18.68	9.4	Fig.2 (f)
7	Au	3,240	19.30	7.3	Photo 1 (a)
8	Pb, Sn	2,587	9.64	unkowm	Photo 1 (b)
9	unknown	3,606	unkowm	2.4	Photo 1 (c)

※Samples 1-6 : Gold ingots

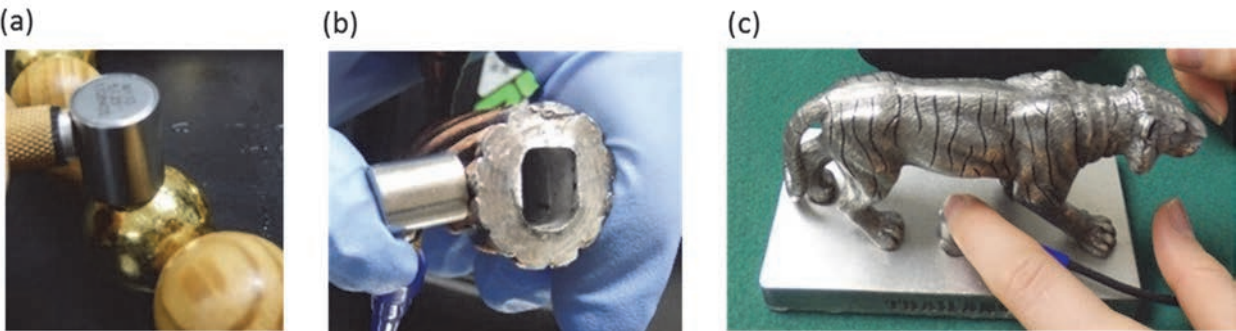


Photo 1 Sample photos of measuring the thickness and speed of sound by using ultrasonic thickness gauge

3. 2 過酸化水素添加によるめっき除去への影響

2. 3. 2 によるめっき除去の影響は、ニッケルめっき及びすず・コバルトめっき、いずれの場合も過酸化水素を添加した溶液の方が、金製品に施されためっき金属の除去がはるかに早く進んだ(Photo 2)。

化水素は一般的に酸化剤として使用されており、この酸化力が希酸の酸化力に加え、めっき金属のイオン化を容易にすることからめっきの除去の迅速化が計られたものと考ええる。

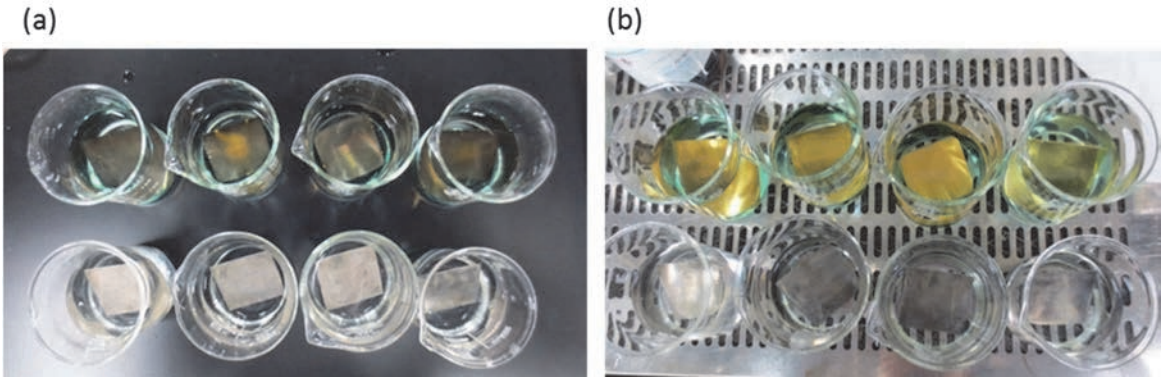


Photo 2 Comparative photos of removing thick metal (Ni) coated on gold products by dilute nitric acid with or without hydrogen peroxide. Dilute nitric acid solution with hydrogen peroxide is poured into the upper part of the beakers, while dilute nitric acid solution without hydrogen peroxide is added to the lower part of the beakers.
After 2 minutes at room temperature, (b) After 10 minutes at room temperature

3.3 金箔を用いた金の溶解試験について

2.3.3による溶解試験の結果をTable 4に示す。希硝酸を基とした溶液は、いずれの条件でも金箔は溶解しなかったが、希塩酸若しくは希硝酸と希塩酸を約1:8の割合で混合した溶液を基とした場合は、最終的に、ほとんどの条件で金箔が溶解した。これは、金は、金のイオンとして溶液に溶けるのではなく、四塩化金酸（テトラクロリド錯体）として溶液に溶けることが知られており、金と錯体を形成しない希硝酸の場合は金箔が溶けなかったものと考え⁹⁾。

これらの結果より、めっき除去溶液として塩酸を使用する場合は、めっき下の金までも溶解する可能性があることから、希塩酸の使用を控えることが推奨され、無機酸を希釈する場合も塩化物イオンを含まない脱イオン化した超純水を使用すべきと考え⁹⁾。しかし、硝酸や硫酸で溶解せず、塩酸でしか溶解しないようなめっき金属（例えば、鉄

等）を除去する場合、希塩酸の使用はやむを得ない場合がある。実際の試料はその表面積が金箔よりも非常に小さいことから、金の溶解には長時間を要するが、できるだけ、長時間の溶解操作、過酸化水素の添加や加温はなるべく避けるべきと考える。

Table 3 List of solutions used for removing base metal or precious metal coatings on gold products

Type	Element coated	Solution employed
Base metal	Ni	Dilute nitric acid
	Brass (Cu, Zn)	Dilute nitric acid
	Hg	Dilute nitric acid
	Cr	Dilute sulfuric acid
	Sn, Co	Dilute hydrochloric acid
Precious metal	Ag	Dilute nitric acid
	Ru	Dilute hydrochloric acid
	Pd	heated Dilute nitric acid

Table 4 Results of solubility test using gold foil

Solution type	Adding H ₂ O ₂	Heating or not	24K Gold foil		23K Gold foil	
			1 hour later	Overnight	1 hour later	Overnight
Dilute nitric acid	-	Room temperature	×	×	×	×
		Heating	×	×	×	×
	+	Room temperature	×	×	×	×
		Heating	×	×	×	×
Dilute hydrochloric acid	-	Room temperature	×	×	×	×
		Heating	○	-	×	×
	+	Room temperature	×	○	△	○
		Heating	○	-	◎	-
Mixture of dilute nitric acid and dilute hydrochloric acid (1:8)	-	Room temperature	◎	-	×	○
		Heating	◎	-	-	-
	+	Room temperature	×	○	×	×
		Heating	○	-	◎	-

※Heating : Sample solutions are placed on hot plate at 105℃

× : Insoluble

△ : Partly soluble

○ : Fully soluble

◎ : Soluble immediately

4. 要 約

金製品の分析法の一つとして、超音波精密厚さ計の有効性を検討したところ、音速により、材質判断が可能なこと、また超音波波形により内部構造を推定できることが分かった。

また、金製品に施されためっきを除去するための最適条件を検討した結果、めっき除去溶液に過酸化水素を添加することや当該溶液を加熱することにより、めっき除去の迅速化につながることが判明した。しかし、めっき下の金までも溶かしてしまうことを回避するためには、希塩酸の使用はできるだけ避けるべきと考える。

文 献

- 1) 今村洋太, 松本啓嗣, 秋枝毅: 関税中央分析所報, **56**,79(2016)
- 2) 長谷川美来, 松本啓嗣, 秋枝毅: 関税中央分析所報, **57**,115(2017)
- 3) 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)
- 4) 王立邦, 佐藤大輔, Gjergj DODBIBA, 定木淳, 藤田豊久, 菱田元: 環境資源工学, **56**,165-173(2009)
- 5) 横野泰和: 材料中の超音波の減衰の測定, 溶接学会誌**62**,7,20-25(1993)
- 6) 北條正司: 分析化学, **63**, 9, pp. 715-726 (2014)