

金製品の鑑定について（第 2 報）

長谷川 美来*, 松本 啓嗣*, 秋枝 毅*

Analysis of gold products (the second report)

Miku HASEGAWA*, 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 amount of gold smuggling has drastically increased in Japan. In the smuggling cases, not only 1 kg gold bullion bars but also various types of gold products, such as ingeniously camouflaged gold products and semi-manufactured products, have been found in Customs inspections. In this study, we compiled new analytical and inspection methods for such ingeniously camouflaged gold products, on the basis of the analysis cases at the Tokyo Customs laboratory. As a result, it was found that the new methods for gold products, which were coated with rhodium, and X-ray inspection systems are very useful 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。

密輸入される金製品は、輸送手段として航空旅客の携行品、小口急送貨物（SP 貨物）、郵便物などがあり、隠匿手段として着衣やスーツケース等への単純隠匿の他、小型の身近用装飾品（例えば、指輪、腕輪、首飾り、ベルトのバックル等）やチェーン等、様々な形状に加工した金製品の表面に、めっき、塗料等を施すことで偽装したものが多くみられる。このような偽装を施された金製品の鑑定については、めっき、塗料等を無機酸、有機溶剤等で除去した後、蛍光 X 線分析装置及び電子比重計を使用して金製品であることを確認している¹⁾。

しかしながら、最近では金製品の表面に、容易に除去することの出来ない金属であるロジウムをめっきしたものが多数摘発されている。ロジウムは熱王水で溶解するが、熱王水は金までも溶かしてしまうため、従来の鑑定法では金の正味重量を測定することができない。そのため、ロジウムめっきされた金製品は、めっきを除去せずに鑑定を行う必要がある。

また、金製品の表面を卑金属で厚くめっきしたものや、金以外の金属塊の内部に金を隠匿したもの、金以外の金属板で金の板を

被覆したもの等が摘発されたが、これらは蛍光 X 線分析装置による表面分析では金が検出されないため、非破壊分析では、内部に金が隠匿されているか否かを、蛍光 X 線分析で検出された元素の密度と実際の密度との差のみで判別しなければならない。さらに、金属製の置物の内部に金を隠匿した事例では、大きさや形状から電子比重計を使用した密度の測定ができないことから、非破壊で内部に金が隠匿されているか否かを判別することができない。この問題に対応するため、税関で広く使用している X 線検査装置を用い、内部に金が隠匿されているか簡易的に確認しているが、標準金属板を用い、最適な出力などを更に検証する必要がある。

本研究では、このような金密輸入の困難事例に対応することのできる、新たな鑑定及び検査手法の確立を目的とし、

- ロジウムめっきされた金製品鑑定方法、
- 当関で使用している蛍光 X 線分析装置による、金以外の様々な金属を金に被膜した場合の金の検出限界の検討
- X 線検査装置の物質識別機能による金製品のスクリーニング最適条件を検討した。

2. 実 験

2.1 試料

鑑定資料：平成 28 年 4 月から平成 29 年 3 月までに東京税関分析部門で鑑定した金製品のうち、ロジウムめっきされたもの。

金属の標準板：金、タングステン、銅、鉄、ロジウム、鉛

金属箔：銀箔、銅箔、ニッケル箔、すず箔（いずれもニラコ社製）

* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-7-11

上記の金属標準板及び金属箔の厚さ等詳細は、Table 1 のとおり。

Table 1 List of standard base metals and precious metals

Type	Element	Thickness (μm)	Supplier
Metal plate	Fe	100	SIGMA ALDRICH
	Fe	10000	As One
	Cu	10000	As One
	Rh	50	SIGMA ALDRICH
	W	127	SIGMA ALDRICH
	W	1000	SIGMA ALDRICH
	Au	127	SIGMA ALDRICH
	Au	50	SIGMA ALDRICH
	Au	25	SIGMA ALDRICH
	Pb	1000	Unkown
Metal foil	Ni	10	Nilaco
	Cu	10	Nilaco
	Ag	10	Nilaco
	Sn	5	Nilaco

2.2 測定装置及び測定条件

2.2.1 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）

X 線管のターゲット：ロジウム

膜厚測定法：薄膜ファンダメンタルパラメータ法

（以下、「薄膜 FP 法」という。）

切断面の金含有量測定法及び金属被膜下の金の測定：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(1) 測定条件

測定条件については Table 2 に示す。

Table 2 Measurement condition of X-ray fluorescence analysis

	A	B		C		
				First	Second	Third
Excitation voltage(kV)	15	15		50	15	15
Tube current	auto	auto		auto		
Filter	OFF	OFF		Cd use	Cl use	OFF
Collimator	φ1.0 mm	φ8.0 mm	φ1.0 mm	φ8.0/ φ1.0 mm		
Measuring time(second)	300	100	300	100	100	100

2.2.1(2) 測定方法

膜厚測定：

①標準のロジウム板及び金板を使用し、測定条件 A の標準試料測定を行う。

②試料を測定室に置き、測定条件 B の未知試料測定を行い、膜厚を求める。

切断面の金含有量測定：試料の切断面の中心部に X 線が照射されるように試料を測定室に置き、測定条件 C の未知試料測定を行い、金含有量（半定量値）を求める。

金属被膜下の金の測定：金の標準板（厚さ 127 μm）に金属箔を重ね、セロハンテープで留め、金属箔に X 線が照射されるように試料を測定室に置き、測定条件 C の未知試料測定を行う。

2.2.2 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

2.2.3 電子比重計による密度測定

装置：GKS-3000（アルファーマージャ製）

2.2.4 X 線検査装置による物質識別機能

装置 1：IXI-300-100100D-100（㈱IHI 検査計測）

出力：管電圧 300 kV、管電流 2.0 mA

装置 2：IXI-100100D-N（㈱IHI 検査計測）

出力：管電圧 160 kV、管電流 2.0 mA

2.3 実験方法

2.3.1 ロジウムめっきされた金製品の鑑定

2.1 の試料（鑑定資料）について、まず、既報の鑑定法 1)により蛍光 X 線分析及び密度の測定を行い、この結果から、試料が金とロジウムの合金かロジウムめっきした金製品かを判別した。

ロジウムめっきと判別した場合は、ロジウムは熱王水に溶解するが、熱王水は金も溶かしてしまうことから、めっきを除去せず、2.2.1 の膜厚測定を行った。その後、試料を鋼製の金切ばさみ又はダクトばさみで切断した。切断した試料は、切断面が均一な金色であるかをデジタルマイクロスコープで確認すると共に、2.2.1 の切断面の金含有量測定を行った。

2.3.2 金属被膜下の金の測定

金の標準板(厚さ 127 μm)に銀、銅、ニッケル又はすずの金属箔を重ねてセロハンテープで留め、2.2.1 の金属被膜下の金の特性 X 線の強度の測定を行った。金属箔は、複数枚重ねることにより厚さを変化させ、どの程度の被膜の厚さまで金の特性 X 線が検出されるか検証した。

2.3.3 物質識別機能による金製品スクリーニング最適条件の検証

固定式 X 線検査装置を使用し、標準金属板単独又は標準金属板に金板を貼り合わせたものについて測定し、物質識別機能が、金製品の隠匿を簡易的に確認する手段（スクリーニング）として最適な条件を検証した。なお、出力可変式の装置においては、管電圧を変化させて測定した。

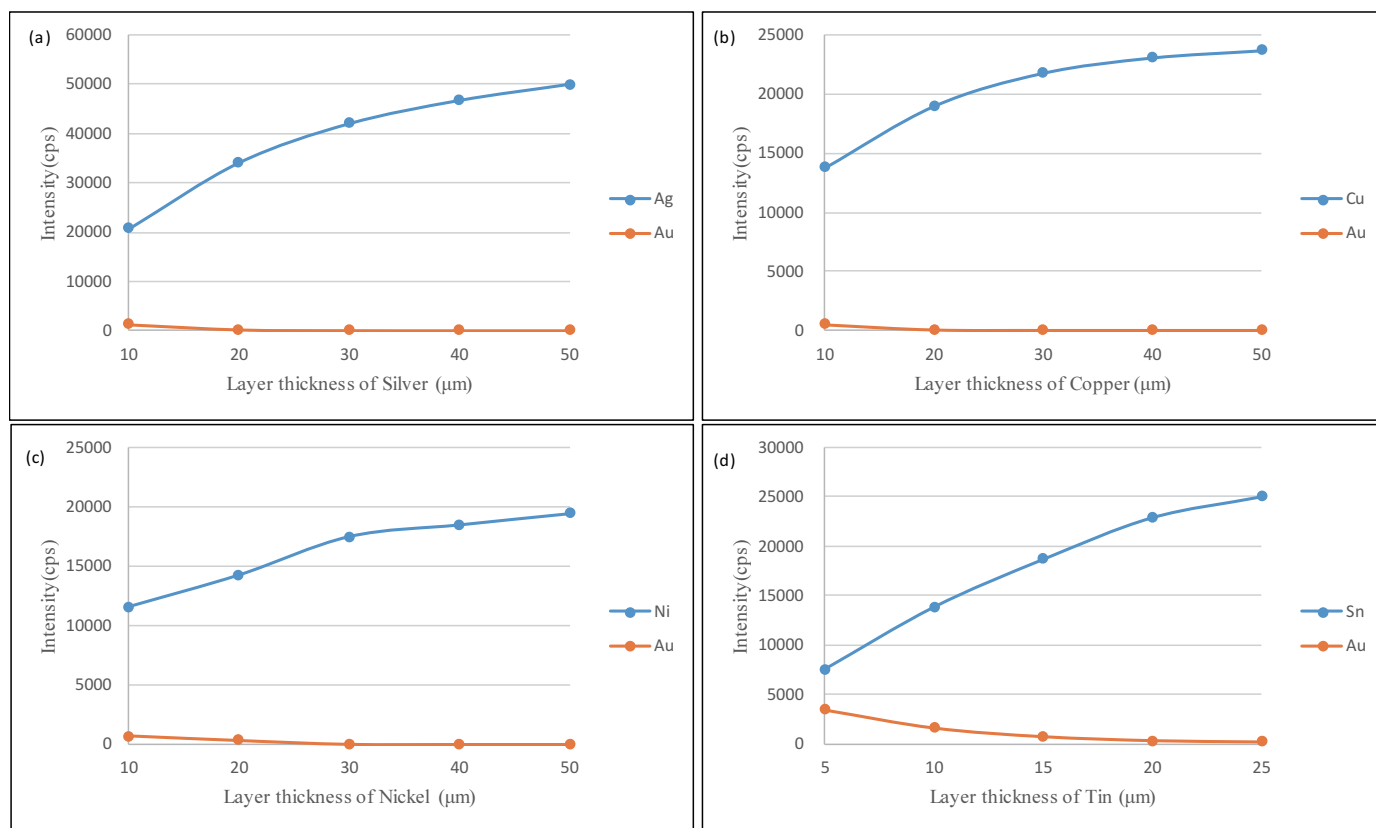


Fig. 1 Relationship between X-ray intensity of gold, and silver, copper, nickel or tin according to silver or base metal layer thickness (a) Silver, (b) Copper, (c) Nickel and (d) Tin

3. 結果及び考察

3.1 ロジウムめっきされた金製品の鑑定

表面が銀色であり、蛍光 X 線分析によりロジウムが検出された試料（鑑定資料：472 検体）についての密度の測定を行った。その結果、いずれもロジウムの密度の文献値である 12.41 g/cm^3 (Table 3²⁾ 参照) よりも明らかに大きな値となり、金の密度の文献値である 19.32 g/cm^3 (Table 3²⁾ 参照) に近似または一致したことから、ロジウムめっきが施された金製品であると考えられた。更に、めっき膜厚の測定を行ったところ、いずれも $0.3 \mu\text{m}$ 以下であり、試料重量に占めるロジウムの重量割合はごくわずかであることが判明した。次に、試料の切断を試みたところ、いずれも鋼製のはさみを用いて切断することが可能であり、デジタルマイクロスコープにより観察した切断面は、均一な金色であった (Photo 1)。ロジウムの硬度は鉄の硬度より大きく、金の硬度は鉄の硬度より小さい (Table 4⁵⁾ 参照; 硬度は数値の大きい方が硬い) ため、試料が金とロジウムの合金であれば、鋼製のはさみで切断することは困難と予想される。さらに、切断面の大きさが約 2 mm 四方以上の試料については、蛍光 X 線分析装置で切断面の組成分析を行ったところ、ほとんどの試料で金 100% という結果が得られた。以上より、これらの試料は、極薄くロジウムめっきされた金製品であることが分かった。

なお、X 線管のターゲットにロジウムを使用している蛍光 X 線分析装置では、ロジウムがバックグラウンドとして検出されるため、自動定性の対象外に設定されていることが一般的である。試料表面が銀色をしているにも関わらず、蛍光 X 線分析による半定量分析結果がほぼ 100% の金であり、ロジウム、ニッケル、すず、銀等の一般的にめっきとして銀色を呈する元素は検出されないか、ごく微量しか検出されていない場合は、スペクトルデータからロジウムの有無を判断する必要があった。その際は、純金やロジウム以外の金属でめっきされた金のスペクトルデータに現れたロジウムの特性 X 線の検出強度と比較し、検出されたロジウムがターゲット由来ではないことを確認したうえで、ロジウムを自動定性の対象元素に変更し、改めて分析結果を確認した。

Table 3 Densities of precious metals and base metals

	Gold	Silver	Copper	Rhodium	Iron	Tungsten	Nickel	Tin	Aluminum
Density(g/cm^3)	19.322	10.502	8.962	12.412	7.874	19.320	8.902	7.280	2.698

Table 4 Mohs' hardness values of gold, iron, rhodium and diamond⁵⁾

	Gold	Iron	Rhodium	Diamond
Mohs' hardness	2.5 ~ 3	4.5	6.0	10.0

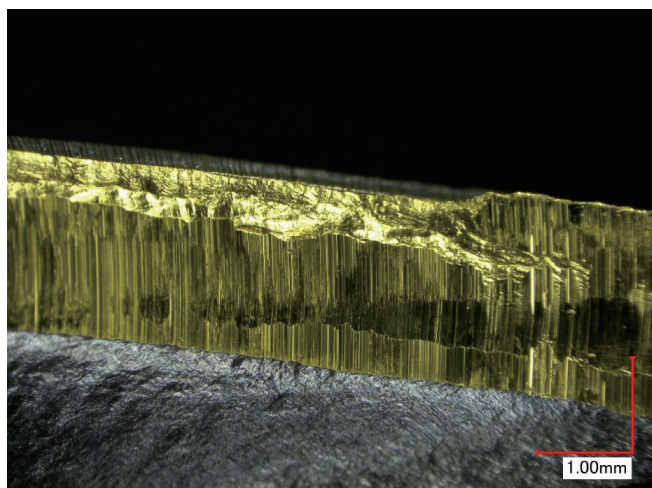


Photo 1 Observation of section of gold products coated with rhodium.

3.2 金属被覆された金の検出

2.3.2 で作成した試料について、被覆金属の種類ごとに、被膜厚を横軸に、被覆金属及び金の特性 X 線の強度を縦軸にプロットしたグラフを Fig.1 に示す。銀で被覆した場合は膜厚 30 μm 以上、銅の場合膜厚 20 μm 以上、ニッケルの場合被膜 30 μm 以上、いずれの場合膜厚 20 μm 以上で金の特性 X 線の強度が著しく低くなり、金の半定量結果は 1%以下となった。また、銀、銅、又はニッケルを被覆した場合、膜厚 60 μm 以上の時、金の特性 X 線は検出されなかった。

以上より、今回の分析条件での蛍光 X 線分析法（パルク FP 法）では、金属被膜厚が 60 μm 以上になると、内部の金を検出することができなかった。

3.3 物質識別機能による金製品スクリーニング最適条件の検証

本研究で用いた X 線検査装置には、白黒の透過 X 線画像を映し出す他、検査対象物の材質（物質）ごとに色分けして表示する物質識別機能がある。これは高エネルギー X 線と低エネルギー X 線では検査対象物の材質により X 線の吸収差があることを利用した機能である。見かけの原子番号 Z_{eff} が大きくなるほど質量吸収係数も大きくなることを利用し、検査対象物を構成する材質を有機物（橙）、無機物（緑）、金属（青）、及び重金属（黒）に分類し、カラー表示で識別する³⁾⁴⁾。金は重金属であるため、物質識別画像上では通常、黒く表示される。

固定式 X 線検査装置の物質識別機能により撮影した金属板単独の画像を Photo 2 に、厚さ 1 cm の鉄又は銅の標準板に金の標準板を貼り付けたものの画像を Photo 3 に示す。

管電圧が 300 kV の場合（Photo 2-(a)）、銅の標準板(1 cm)を 2 枚重ねると青色で表示され、鉛の標準板（1 mm）は 1 枚のみの場合では青色となり、2 枚重ねた場合には黒色で表示された。また、管電圧が 160 kV の場合(Photo 2-(b))、銅の標準板 1 枚で黒く表示

され、鉛の標準板 1 枚でも同様黒く表示された。一方、金の標準板（127 μm ）はいずれの管電圧でも黒色ではなく、緑色もしくは橙色に表示された。これは、今回の検証で使用した金の標準板は非常に薄いことから、X 線の吸収量比が有機物や無機物と同等の値になったためであると考えられる。

厚さ 1 cm の鉄又は銅の標準板に金の標準板（127 μm 、50 μm 、25 μm の 3 種）を貼り付けたものについては、管電圧が 300 kV の場合、鉄又は銅の青色が濃くなっただけで、金は黒色で表示されなかった（Photo 3-(a)）。鉄の標準板に金の標準板を貼り付けたものについては、管電圧が 160 kV の場合、管電圧が 300 kV の場合と同様に表示されるが、銅の標準板に金の標準板を貼り付けたものの場合、銅自体が黒色で表示されるため、金の標準板が貼り付けてあるか否か判別不可能であった（Photo 3-(b)）。

以上のことから、管電圧が 160 kV では、識別画像として通常青く表示される銅が黒く識別されてしまうため、出力の高い管電圧 300 kV で、識別画像の指標金属として鉄よりも金に原子番号の近い、銅の標準板(1 cm)を使用し、これが青く表示されることを確認したうえで検査を行うことにより、金を含むか否かのスクリーニングが最も有効となると考える。真鍮を金めっきしたものや、金箔のようにごく薄い金で真鍮を覆ったようなものは、表面の金は黒く表示されず、内部の金属が青色に表示されるため、容易に判別可能である。

ただし、内部に隠匿されている金の厚みが約 200 μm 以下と極めて薄い場合、黒く表示されず濃淡のみが変化する場合もあるため、隠匿された金を発見するには慎重に画像を解析する必要がある。また、鉛など金と近接した原子番号の金属内部に金が隠匿されていた場合や、被覆する金属の厚さが X 線装置の透過能力を超える場合は、物質識別機能を使用しても試料全体が黒く表示され、固定式 X 線検査装置では金を含むか否かのスクリーニングが困難であると考えられる。

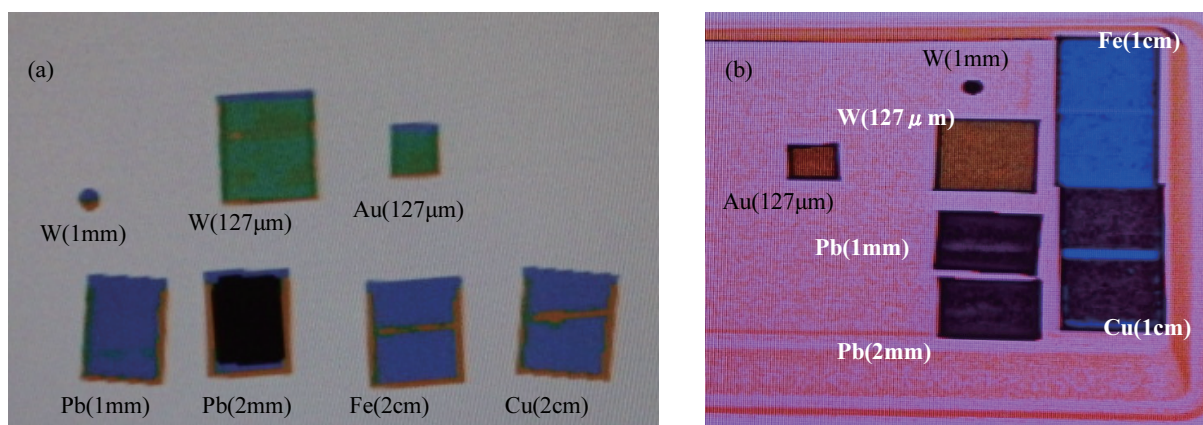


Photo 2 Material discrimination pictures of tungsten plates (127 μ m, 1mm), gold plate (127 μ m), lead plate (1mm, 2mm), copper plate (1cm) and iron plate (1cm) by X-ray inspection system (a) IXI-300-100100D-100 (b) IXI-100100D-N

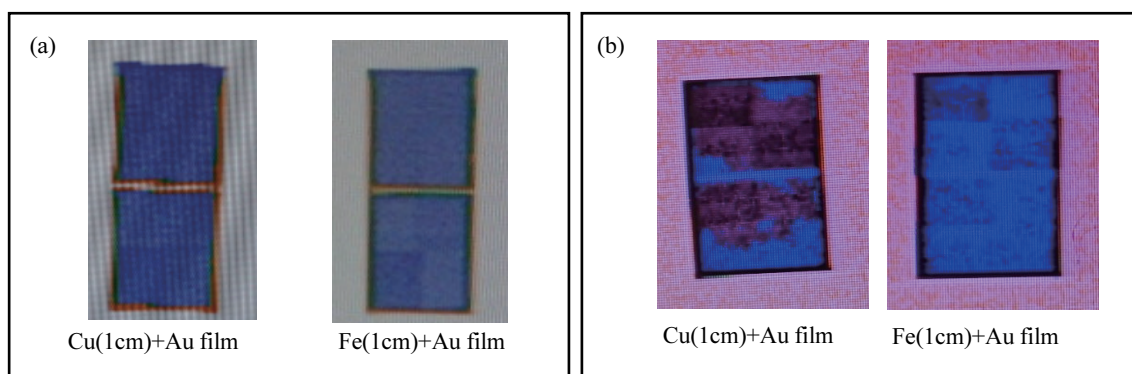


Photo 3 Material discrimination pictures of gold films on the copper plate (1cm) and iron plate (1cm) by X-ray inspection system (a) IXI-300-100100D-100 (b) IXI-100100D-N

4. 要 約

ロジウムがめっきされた金製品は、めっきの除去が困難であるが、ロジウムの膜厚が非常に薄いことから、めっきを除去することなく、密度測定及び切断面の蛍光 X 線分析等により鑑定する手法を確立した。

金の標準板に他の金属薄膜を重ね、蛍光 X 線分析（バルク FP 法）により金の特性 X 線を測定した結果、膜厚が 60 μ m 以上にな

ると、被覆金属の種類にかかわらず、内部の金の特性 X 線が検出されなかった。したがって、卑金属が厚くめっきされたものについて内部に金が存在するか否か非破壊分析を行う場合は、密度のみで判断しなければならないと考える。また、X 線検査装置の物質識別機能が金のスクリーニング手法として有効であるか検証したところ、金と鉛の識別は困難であったが、鉄及び銅との識別は可能であった。この機能は、昨今の巧妙化された金製品隠匿手口に対応する検査手法として有効である。

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) 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)
- 3) 中野和彦, 水田完, 山崎良, 宮下広海, 片田徹, 中村正巳, 青山繁俊: BUNSEKI KAGAKU **61**, 7, 605-611(2012)
- 4) 森田幹: IIC REVIEW, **36**, 59-62(2006)
- 5) 岩波書店: 理化学辞典 第 5 版(1998)