

金製品の鑑定について（第4報）

長谷川 美来*, 森藤 一志*, 松本 啓嗣**, 秋枝 毅*

Analysis of gold products (the fourth report)

Miku HASEGAWA*, Kazushi MORIFUJI*, 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: first, determine whether suspicious products found at the cargo inspection site contain gold or not by non-destructive analysis; second, to measure the accurate weight of gold products and find their gold contents for appraisal. Last year, we found that the ultrasonic thickness gage is effective for identifying the types of metals and verifying the presence of cavities inside the product from the measured speed of sound. In this study, we examined further application of the ultrasonic thickness gage as a nondestructive analysis method for discriminating real gold and imitation gold consisting of tungsten. As a result, we found that the gage definitely enabled to identify that imitation gold mainly consists of tungsten by measuring sound speeds. In addition, for the gold plated with ruthenium or rhodium, which are known as barely soluble metals, we studied the plating removal conditions without using acid dissolution. As a result, we found that ruthenium is able to be removed by alkali solution and rhodium is possible to be removed by fusion with potassium hydrogen sulfate.

1. 緒 言

近年、金地金、金製品等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¹⁾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金地金や金製品であるか否かを科学的分析により判別すること
- ② 金製品に含まれる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、偽装のため加工したうえ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。我々は、このような金製品の分析・鑑定方法及び検査現場におけるX線検査装置を用いた簡易的なスクリーニング方法及び超音波精密厚さ計を用いた非破壊分析方法について研究し、報告

してきた^{1),2),3)}。

本研究では、超音波精密厚さ計の更なる活用例として、タングステン⁴⁾を基材とする「金の偽物」を想定して厚い金めっきを施したタングステン板を作成し、超音波精密厚さ計により、内部材質のタングステンの存在を非破壊で分析可能か検証した。なお、このような「金の偽物」は輸入消費税の脱税目的で偽装された金製品とは異なり、輸出時に申請される消費税還付金の不正受給を目的に偽装されたものと考えられ、還付金不正受給阻止に関連して検査対象となるべき貨物である。

また、難溶解性金属⁵⁾として知られるルテニウムやロジウムめっきにより、卑金属製品に偽装された金製品について、それらのめっき除去方法を確立することを目的とした。特に、ロジウムは、金をも溶かす熱王水以外に溶けないことが広く知られており、従来ロジウムめっきを除去することなく、切断により内部が金であることを確認するのみであった²⁾。しかし今般、ロジウムめっきされた金製品が大量に摘発され、課税標準決定のため正確な金の重量を分析することが求められたことから、ロジウムめっきの除去方法について再検討したものである。

* 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 成田市駒井野字天並野 2159

2. 実 験

2.1 試料

タングステン板：純タングステン板（大きさ3 cm×2 cm，厚さ1 cm）

金を厚くめっきしたタングステン板：上記タングステン板（大きさ・厚さ同上）（ニッケルめっきを下地に施したもの）に電気めっきにより厚さ10 μmの金めっきを施したもの（以下、「金めっきしたタングステン板」という）。

金箔：24K 金箔（カタニ産業株式会社）

ロジウム箔：99.9 %ロジウム(ALDRICH)

鑑定物件：平成30年4月から平成30年12月までに東京税関分析部門及び成田航空貨物出張所分析部門で鑑定した金製品のうち、ロジウムめっき処理された表面が銀色のD金具及びルテニウムめっきされた表面が銀色の円柱型金属塊等。

2.2 試薬

硫酸水素カリウム（特級 純正化学），ハイター（(株)花王）

2.3 測定装置

2.3.1 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）

2.3.2 蛍光X線分析

装置①：SEA1200VX（エスアイアイナノテクノロジー）

測定方法：パルクファンダメンタルパラメータ法

装置②：DELTA Element（オリンパス社製）

測定方法：Precious Metals モード

2.3.3 電子比重計による密度測定

装置：GKS-3000（アルファーマラージュ製）

2.4 実験方法

2.4.1 金めっきしたタングステン板の非破壊分析

標準のタングステン板と金めっきしたタングステン板について、蛍光X線分析、密度測定及び超音波精密厚さ計による音速測定を実施し、内部材質の判別が可能か否か検討した。音速測定は、広い面（Photo 1）を9か所測定して平均値を求めた。

2.4.2 アルカリ溶液を使用したルテニウムめっきの除去

ルテニウムは塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸単独又は混合液に対して極めて安定で溶解困難である。しかし、硝酸ナトリウム、過酸化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム及び次亜塩素酸カリウムなどのアルカリ溶液に侵されることが知られている⁹⁾。今回、アルカリ溶液として、次亜塩素酸ナトリウムを主体とするハイター（市販品）を希釈したものを使用し、金を溶かすことなく、ルテニウムめっきの除去を試みた。

まず、金がアルカリ溶液に溶けないことを確認するため、ハイター（原液）を2倍、10倍、100倍に希釈した溶液を作成し、それらに24K金箔を一昼夜浸漬した後、金箔の溶解の程度を目視で確認した。

次に、約3倍に希釈したハイター溶液にルテニウムめっきが施された鑑定物件を浸漬し、鑑定物件の表面が金色光沢になるまで放置した後、プラスチック製のピンセットで鑑定物件を取り出し、流水で洗浄した。洗浄後の鑑定物件及び浸漬後の溶液（プラスチック製容器に入れて測定）の蛍光X線分析を行い、ルテニウムめっきが除去されたか否か確認した。

2.4.3 融解によるロジウムめっきの除去

ロジウムは、難溶解性金属の一つであり、塩酸と硝酸の混合液を加熱した熱王水に溶ける⁹⁾が王水は金までも溶かしてしまうことから酸溶液やアルカリ溶液でロジウムめっきを除去することは困難であった。

一方、ロジウムは、融剤として硫酸水素カリウムを用いた融解により分解することが知られており、磁性するつぼ中で融剤（硫酸水素カリウム）と検体を融解⁷⁾させてロジウムめっきを除去する手法を試みた。

なお、るつぼが割れるのを防ぐため、予めガスバーナーでるつぼを予備加熱してから使用した。予備加熱した磁製るつぼに融剤を入れ、ガスバーナーで徐々に加熱して溶融したもの（液状のピロ硫酸カリウム）に検体を投入し、白煙が生じる状態で加熱を続け融解させた。

まず、金箔を投入した後30分間加熱を続け、融解液の色及び金箔の形状の変化を観察した。

同様にロジウム箔を投入した後30分間加熱を続け、ロジウム箔の色及び融解液の色を観察した。

次に、ロジウムめっきが施された鑑定物件を投入し鑑定物件の表面に金色光沢が現れた後約10分間加熱を続けた。鑑定物件は、融解液が固化する前になるつぼ挟みで取り出し、流水で洗浄した。

何れの検体についても融解後の固化した融剤の蛍光X線分析を行い、融解した金属を確認するとともに、融解後の洗浄した鑑定物件については表面の蛍光X線分析を行い、ロジウムめっきが除去されたか否か確認した。

3. 結果及び考察

3.1 金めっきしたタングステン板の非破壊分析

標準のタングステン板と金めっきしたタングステン板の分析結果をTable 1に示す。金めっきしたタングステン板について蛍光X線分析した結果、金の特性X線を主体とし、下地のニッケルの特性X線がわずかに検出されたのみでタングステンの特性X線は検出されなかった。タングステンの有無は、そのLa線が検出されるか否かにより判別したが、金の層が約4 μm以上となると、ほぼ同じ位置に観測される金の弱い特性X線とタングステンのLa線がオーバーラップすることにより、判別が困難となることが報告されている⁸⁾。今回分析した金めっきしたタングステン板は、金めっきの厚さが10 μmであることからタングステンのLa線が検出されなかった。

また、金とタングステンと密度の数値が近似することから、密度測定によって標準のタングステン板と金めっきしたタングステン板を判別することはできなかった。

したがって、非破壊分析として一般的な蛍光X線分析及び密度測定の結果に基づくと、金めっきしたタングステン板は金を主体とするものと判断される恐れがあることが分かった。

Table 1 Analysis result of standard tungsten plate and tungsten plate coated with gold, the thickness of which is 10 μm

Sample	Weight (g)	Elements detected by XRF (wt%)	Density determined (g/cm^3)	Speed of sound determined (m/s)	Note
Standard tungsten plate	116.00	W (100.00 %)	19.18	5052.0	Photo 1 (a)
Tungsten plate coated with gold	116.26	Au (99.74 %) Ni (0.26 %)	19.19	5052.0	Photo 1 (b)

一方、音速の分析結果によると、標準のタングステン板も金めっきしたタングステン板も同じ音速を示しており、この値は、金の音速とは大きく異なり、タングステンの音速と近似している (Table 2)。なお、測定した面の音速はいずれの箇所も厚さが一定であるため、音速値も一定の値を示した。以上のことより、金めっきしたタングステン板の判別には、超音波精密厚さ計の使用が大変有効であるといえる。

Table 2 Density and speed of sound of standard materials ^{(6),(9)}

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

3.2 アルカリ溶液を使用したルテニウムめっきの除去

24K 金箔をハイター溶液 (2 倍, 10 倍, 100 倍希釈した液体) に一昼夜浸漬したが、溶液の色及び金箔の形状に変化は認められなかった。

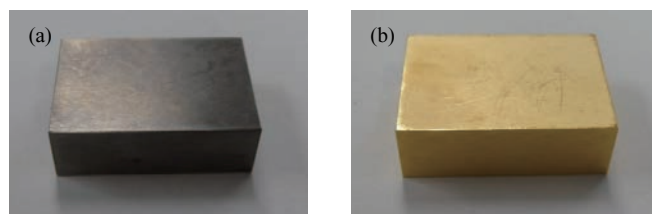


Photo 1 (a) Standard tungsten plate (3.0 cm $\times$ 2.0 cm, thickness 1.0 cm);
(b) Standard tungsten plate coated with gold, the thickness of which is 10 μm

鑑定物件を約 3 倍に希釈したハイター溶液に浸漬すると、ルテニウムがハイター溶液に溶解するにつれて溶液は黄色となり、鑑定物件の表面には金色光沢が現れた。鑑定物件により異なるが、表面のルテニウム (黒色) が除去され、全面に金色光沢が現れるまで 2~8 時間要した。金色光沢を生じた洗浄後の鑑定物件を蛍光 X 線分析した結果、金の強い特性 X 線が認められたがルテニウムの特性 X 線は検出されなかった。また、浸漬後の溶液からはルテニウムの特性 X 線が認められるのみで、金の特性 X 線が検出されなかったことから、アルカリ溶液で金を溶かすことなくルテニウムめっきの除去ができることが分かった。

3.3 融解によるロジウムめっきの除去

融剤として用いた硫酸水素カリウムを融解後、24K 金箔を投入したが融解液の色及び金箔の形状に変化は認められなかった。また、固化した融剤のうち、金箔が含まれない部分を蛍光 X 線分析したところ、硫黄及びカリウムの特性 X 線が認められるのみで、金の特性 X 線は検出されないことから、金箔が融解しないことが分かった。

同様に、ロジウム箔を投入した場合は、ロジウム箔が黒色化し、融解液の色が赤褐色に変化した。固化した融剤を蛍光 X 線分析した結果、硫黄及びカリウムの他ロジウムの特性 X 線が検出された。

次に、ロジウムめっきが施された鑑定物件を投入した結果、融解液の色は赤褐色に変化し、鑑定物件の表面は徐々に金色光沢が生じた。固化した融剤について蛍光 X 線分析を行った結果、硫黄、カリウム、ロジウム及びパラジウムの特性 X 線が検出されたが、金の特性 X 線は認められなかった。一方、金色光沢を示す洗浄後の鑑定物件を蛍光 X 線分析した結果、主に金を主体とした特性 X 線が検出され、ロジウムの特性 X 線は検出されなかったが、パラジウム及び銀の微弱な特性 X 線が検出された。パラジウムについては、融解処理を継続することによりその特性 X 線が弱くなったが、銀の特性 X 線に変化は認められなかった。このことから、パラジウムはめっき中に存在しているが融解し難く銀は金の中に合金として含まれているものと考えられた。

4. 要 約

金めっきしたタングステン板の分析において、従来の非破壊分析法である蛍光 X 線分析及び密度測定では内部材質が金か否かの判別が困難であったが、超音波精密厚さ計を用いた音速測定により、内部材質の判別が可能となることが分かった。

難溶解性金属であるルテニウムやロジウムがめっきされた金製品の鑑定に際しては、ルテニウムはアルカリ溶液によるめっき除去が有効であり、ロジウムめっきは、融剤として硫酸水素カリウムを用いた融解によるめっき除去が有効であることが分かった。

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) 長谷川美来, 松本啓嗣, 秋枝毅: 関税中央分析所報, 58,119(2019)
- 4) 松本健: ぶんせき, 2,61-66(2002)
- 5) 福田正光, 志村和俊, 竹谷実: 分析化学, 48,9,835(1999)
- 6) 日本化学会編: 改訂3版 化学便覧 基礎編Ⅰ, 1-22_29, (1984)
- 7) 分析化学編集委員会, 分析化学, 21, 111(1972)
- 8) 五十嵐太郎, 長沼宏美, 秋枝毅: 関税中央分析所報, 54,73(2014)
- 9) 日本化学会編: 改訂3版 化学便覧 基礎編Ⅱ, 2-34_35, (1984)