

蛍光X線分析法等を用いた金製品の判別について

五十嵐太郎*, 長沼 宏美*, 秋枝 毅*

Determination of gold content using X-ray fluorescence analysis, etc.

Taro IGARASHI*, Hiromi NAGANUMA*, Takeshi AKIEDA*,

*Tokyo Customs Laboratory

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

With the recent rise in the price of gold, many fake gold products have appeared on the market. Since the Customs laboratory is requested to conduct analyses of imported gold products, it is necessary to establish an analytical method in order to discriminate between gold and imitations. Moreover, gold products are classified differently in the Customs Tariff Schedule depending on the type of product, such as those clad with gold plate and gold-plated products. In this study on gold products, using X-ray fluorescence (XRF) analysis and other methods, we conducted measurements of gold layer thickness, discriminated between gold products and fake products (mainly made of tungsten), and studied the difference between gold products clad with gold plate and gold-plated products. As a result, it was found that the saturation thickness of gold measured by XRF was about 10 μm , and for the fake gold products using tungsten as the base metal, it was found to be impossible to discriminate whether or not the sample contained tungsten when the gold layer thickness was more than about 4 μm . In addition, it was shown that to discriminate between products clad with gold plate and gold-plated products, it is effective to compare the gold layer thickness and to confirm the existence of nickel.

1. 緒 言

金製品の分析においては、製品の単価が高いこと等から金属の定性を非破壊で測定することが求められており、蛍光X線分析法による表面分析及び密度の測定を行ってきたが、蛍光X線分析法では、試料表面からどの程度の深さまで分析できるか、つまり金の飽和厚さを検討した事例はなかった。また、タングステンのように、金と密度が近似した卑金属がベースとして使用されている場合は、その密度の値からでは金製品か否かの判別が困難であった。

さらに、関税率表において、貴金属を張った卑金属製の身辺用細貨類及びその部分品は、第7113.20号(統計細分000)に、貴金属をめっきした卑金属製の身辺用模造細貨類(カフスポタン及び飾りボタンを除く)は、第7117.19号(統計細分010)に分類されるなど、貴金属を張ったものとめっきしたものとでは関税率表上の所属区分及び関税率が異なる。

一方、ボールペン等のうち、軸又はキャップに貴金属、これを張り若しくはめっきした金属等を使用したものは、第9608.10号(統計細分010)に、その他のボールペン等は第9608.10号(統計細分090)に分類され、貴金属、これを張り若しくはめっきしたものとその他のものでは関税率表上の所属区分及び関税率が異なる。

以上のことから、本研究では蛍光X線分析法による金の飽和厚さを明らかにした上で、金製品と偽物の判別方法を検討するとともに、金を張ったものとめっきしたものの判別方法についても検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試料

2.1.1 金属試料

ニッケル板(純正化学)

真鍮板(純銅60%、純亜鉛40%)

銅板(純正化学)

亜鉛板(純正化学)

タングステン板(ダイレクトマテリアル)

金箔24K(カタニ産業)

金箔14K(純金58.01%、純銀41.99%、純銅0.00%)

(カタニ産業)

金地金(純金)(田中貴金属)

2.1.2 定量用標準品

金/ニッケル(2.050 μm /80.7 μm)(日立ハイテクサイエンス)

金/銅(1.801 μm /70.9 μm)(日立ハイテクサイエンス)

* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-7-11

金/ニッケル/銅 (1.220 μm /9.90 μm) (日立ハイテックサイエンス)

2.1.3 輸入品等

ボールペン、万年筆 (いずれも金めっきしたもの)、身辺用細貨類 (チャーム) (金を張ったもの (ゴールドフィルド))、金地金 (輸入品 30 検体)

2.2 分析装置及び分析条件

2.2.1 蛍光 X 線分析装置

装置：SEA1200VX (エスアイアイナノテクノロジー)

測定時間：100 秒

コリメータサイズ： $\phi 1.0$ mm

励起電圧：50 KV

管電流：1000 μA

雰囲気：大気

管球：ロジウム

フィルタ：無し

測定方法：ファンダメンタルパラメータ法

(以下、「FP法」という。)

2.2.2 走査型電子顕微鏡

装置：JSM-6510LA (日本電子)

加速電圧：15 kV

照射電流：1 nA

2.3 実験方法

2.3.1 密度の測定

試料の重量を測定した後、当該試料を細いプラスチック製の糸に結び、ピーカーに入れた水の中に吊るして (分析試料が、水の表面より下で、かつ、ピーカーの底に着かない状態) 固定し、増加した重量を測定した。

試料の密度は以下のとおり算出した。

$$\text{密度} = (\text{試料の重量 (g)}) \times (\text{測定温度における水の密度 (g/cm}^3\text{)}) / \text{増加した重量 (g)}$$

2.3.2 蛍光 X 線分析法 (FP 法) による金箔の厚さの測定

金/ニッケル (2.050 μm /80.7 μm) 及び金/銅 (1.801 μm /70.9 μm) の蛍光 X 線強度を測定したのち、各定量用標準品に金箔 1 枚を重ねたものの蛍光 X 線強度を測定し、FP 法により金箔 1 枚あたりの厚さを算出した。

2.3.3 金製品等に用いられる主要金属の蛍光 X 線スペクトルの比較

身辺用細貨類として使用される金を張った卑金属としては、真鍮をベースとしてその両面に金 (14K) を重ね合わせて約 900 で加熱し、次いで圧延されたもの (ゴールドフィルド) が最もよく作られている。

一方、身辺用模造細貨類に使用される金をめっきした卑金属としては、真鍮をベースに、ニッケルで下地めっきし、その表面を電解法等により薄い金の膜をめっきしたものが最もよく作られている。

以上のことから、金箔 24K、金箔 14K、銅板、亜鉛板及びニッケル板を試料として蛍光 X 線スペクトルを測定し、観測された金、銀、銅、亜鉛及びニッケルの特性 X 線の比較を行い、金の飽和厚さ等を測定する際の特性 X 線を選択した。

次に、近年、金の偽物として市場に出回っているものとして、金と密度が近似しているタングステンを用いたものが多く報告されていたことから、タングステン板の蛍光 X 線スペクトルを測定し、金とタングステンの特性 X 線の比較を行った。

なお、タングステンの融点 (3,422) が、金の融点 (1,084) よりも非常に高いことから、上記ゴールドフィルドの製法を用いて金を張ったタングステンを製造することは困難であると考えられた。

2.3.4 蛍光 X 線分析法による飽和厚さ等について

2.3.4(1) 真鍮板をベースとした場合の金箔の厚さと特性 X 線強度の関係

金地金、銅板及び亜鉛板を用いて測定された金、銅及び亜鉛の特性 X 線の強度を無限厚の数値とした。

次に、真鍮板上に金箔を 1 枚ずつ貼り付けたものを作製し、金、銅及び亜鉛の特性 X 線強度を測定し、金の特性エックス線の強度が飽和するところを飽和厚さとした。

2.3.4(2) タングステン板をベースとした場合の金箔の厚さと特性 X 線強度の関係

金地金及びタングステン板を用いて測定した金及びタングステンの特性 X 線の強度を無限厚の数値とした。

次に、タングステン板上に金箔を 1 枚ずつ貼り付けたものを作製して、金及びタングステンの特性 X 線の強度を測定し、タングステンの検出限界を検討した。

2.3.5 輸入品等の分析

2.3.5(1) 蛍光 X 線分析

ボールペン、万年筆及びチャームについて蛍光 X 線分析法で表面分析を行うとともに、FP 法により金の膜厚測定を行った。

2.3.5(2) 走査型電子顕微鏡による分析

ボールペン及びチャームについて、走査型電子顕微鏡で試料の表面及び断面を観察するとともに、X 線マイクロアナライザーを用いて試料の表面及び断面の定性分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 密度について

文献値 (Table 1²⁾ 参照) によると、金の密度 (19.32 g/cm³) は、タングステンの密度 (19.25 g/cm³) と非常に近似している。

これまで分析した金地金 (輸入品 30 検体) 及びタングステン板の密度の測定結果は、それぞれ平均値 19.24 g/cm³ (n=30 (標準偏差 0.04))、19.28 g/cm³ (n=1) であり、今回実験に用いた秤の精度では、密度の測定によって金かタングステンを判別することは困難であることが分かった。

Table 1 Density of precious metals and main base metals

	Gold	Silver	Copper	Platinum	Iron	Tungsten	Lead	Nickel	Zinc
Density (g/cm ³)	19.32	10.49	8.95	21.41	7.87	19.25	11.34	8.91	7.14

3.2 蛍光X線分析法 (FP法) による金箔の厚さの測定

膜厚測定用標準品金/ニッケル (2.050 μm/80.7 μm) 及び金/銅 (1.801 μm/70.9 μm) を用いて算出した金箔の厚さはいずれも 0.11 μm であった。以後、金箔 1枚あたり 0.11 μm として計算を行った。

3.3 金製品等に用いられる主要金属の蛍光X線スペクトルの比較
金箔 24K、金箔 14K、銅板、亜鉛板及びニッケル板の蛍光X線スペクトルを Fig.1 に示す。

金には 9.7 KeV 付近に L 線、11.5 KeV 付近に Lβ 線及び 13.4 KeV 付近に Lγ 線が、銀には 22.1 KeV 付近に Kα 線及び 24.9 KeV 付近に Kβ 線が、銅には 8.0 KeV 付近に Kα 線及び 8.9 KeV 付近に Kβ 線が、亜鉛には 8.6 KeV 付近に Kα 線、9.6 KeV 付近に Kβ 線が、ニッケルには 7.5 KeV 付近に Kα 線、8.3 KeV 付近に Kβ 線が検出され、金、銀、銅、亜鉛及びニッケルの特性X線は良好に分離することから、それぞれの金属の特性X線のうち、もっとも強度が大きいものを金の飽和厚さ及び検出限界を測定する際の特性エックス線として選択した。

金地金とタングステン板の蛍光X線スペクトルを Fig.2 に示す。互いにオーバーラップしない特性X線としては、金には Lγ 線が、タングステンには 7.4 KeV 付近に特有のピークが確認されたが、いずれも蛍光X線強度が非常に弱い。そのため、金とタングステンの特性X線のうち、一方の特性X線強度が非常に強い金の 11.5 KeV 付近の Lβ 線とタングステンの 8.4 KeV 付近の La 線を基にタングステンの検出限界の測定を行うこととした。

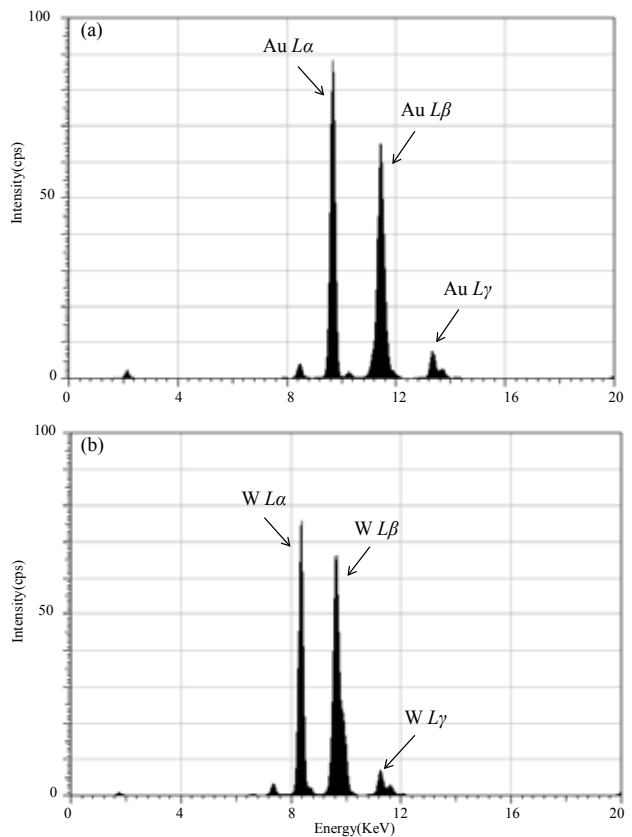


Fig. 2 X-ray fluorescence spectra of (a) gold and (b) tungsten

3.4 蛍光X線分析法による飽和厚さ等について

3.4.1 真鍮板をベースとした場合の金箔の厚さと蛍光X線強度の関係

金箔の厚さが(a)0.1 μm、(b)3.2 μm 及び(c)10.1 μm の場合の蛍光X線スペクトルを Fig.3 に、金箔の厚さを横軸に、金、銅及び亜鉛の特性X線強度を縦軸にプロットしたものを Fig.4 に示す。金箔の層が厚くなると、金の特性X線強度は強くなる一方で、真鍮板の構成元素である銅と亜鉛の特性X線強度は弱くなり、金箔の層が約 10 μm 以上で金が飽和強度に達し、銅と亜鉛の特性X線がほとんど認められなくなった。

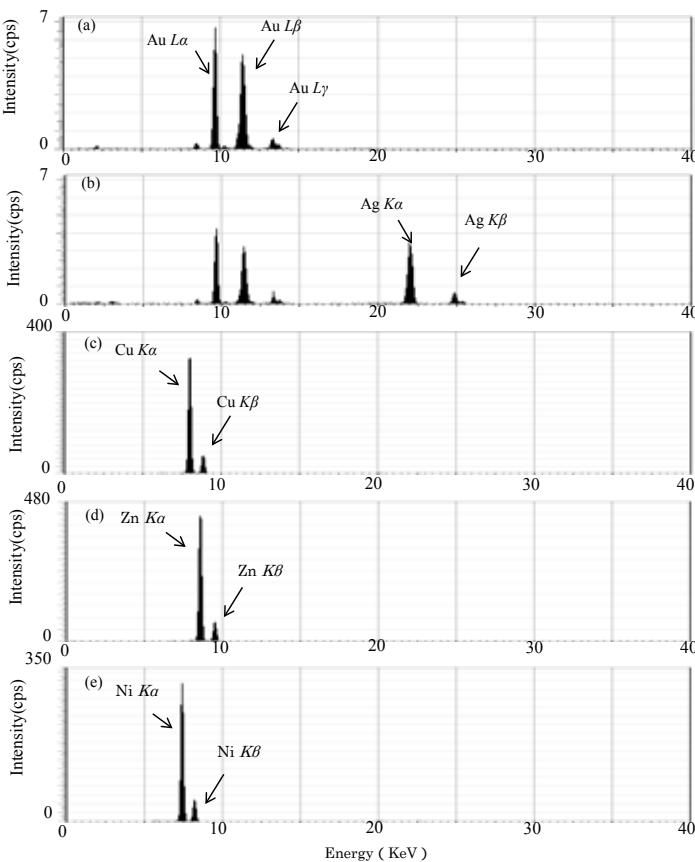


Fig. 1 X-ray fluorescence spectra of (a) gold leaf (24K), (b) gold leaf (14K), (c) copper, (d) zinc and (e) nickel

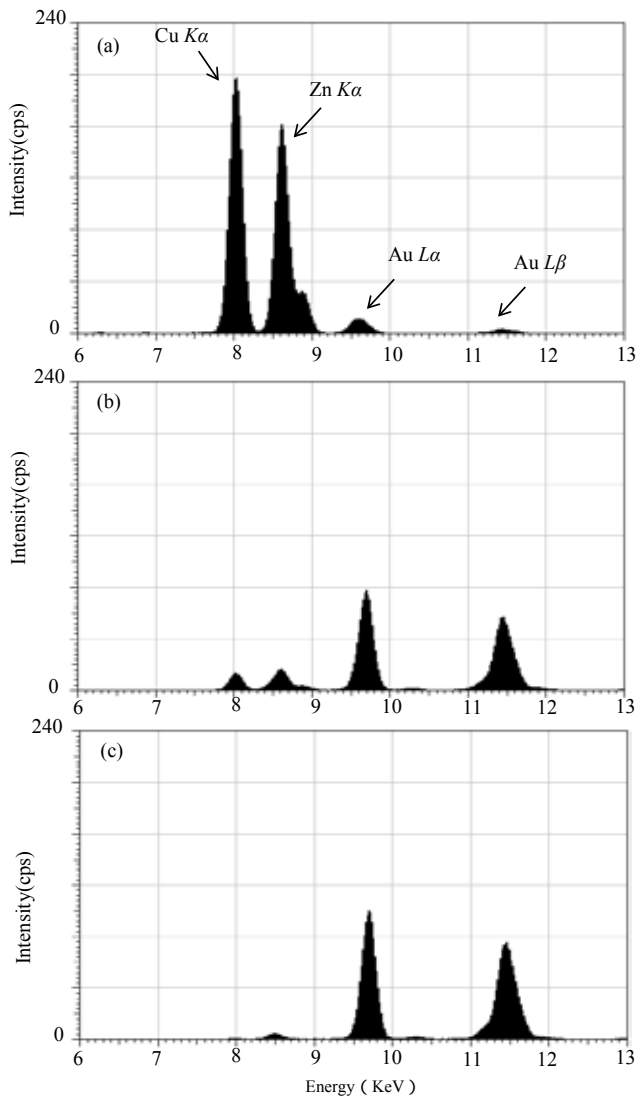


Fig. 3 X-ray fluorescence spectra of brass with laminated gold leaf; (a) gold layer thickness: 0.1 μm , (b) gold layer thickness: 3.2 μm and (c) gold layer thickness: 10.1 μm

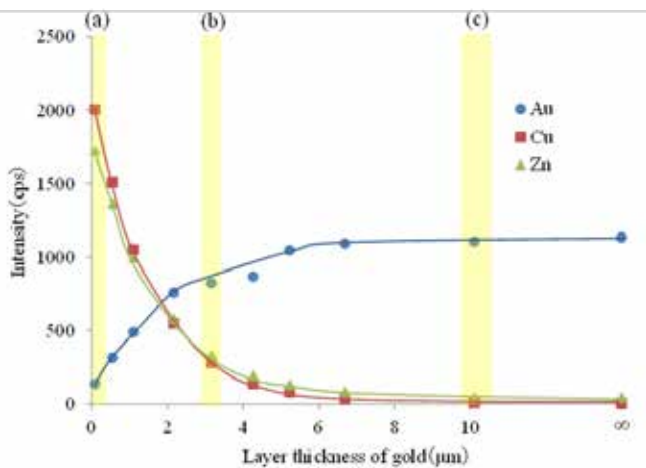


Fig. 4 Relationship between X-ray intensity of gold, copper and zinc according to gold layer thickness

以上のことから、金の飽和厚さは約 10 μm であり、金の層の厚さが概ね 10 μm までは、金の層の内部であるベース等の情報が得られることが分かった。

3.4.2 タングステン板をベースとした場合の金箔の厚さと特性X線強度の関係

金箔の厚さが(a) 0.0 μm , (b) 3.0 μm , (c) 4.2 μm 及び(d) 5.4 μm の場合の蛍光 X 線スペクトルを Fig.5 に、金箔の厚さと金及びタングステンの特性 X 線強度の関係をプロットしたものを Fig.6 に示す。金箔の層が厚くなると、金の特性 X 線強度は強くなり、タングステン板の特性 X 線強度は弱くなるが、金箔の層の厚さが約 4 μm 以上になると、タングステン $L\alpha$ 線と同じエネルギー位置に検出される金の特性 X 線の強度が強くなり、試料がタングステンを含むか否かの判別がつかなくなることが分かった。

したがって、タングステンをベースとした偽物の場合には、金の膜厚が 4 μm 程度までのものであればタングステンをういた偽物であることを判別できるが、金の厚さがそれ以上になると偽物か否かの判別ができないことが分かった。

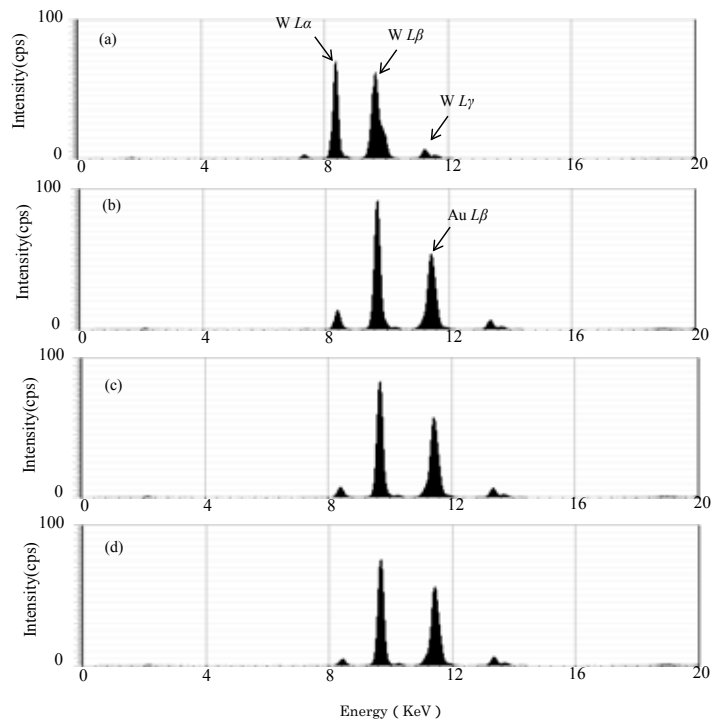


Fig. 5 X-ray fluorescence spectra of tungsten with laminated gold leaf; (a) gold layer thickness: 0.0 μm , (b) gold layer thickness: 3.0 μm , (c) gold layer thickness: 4.2 μm and (d) gold layer thickness: 5.4 μm

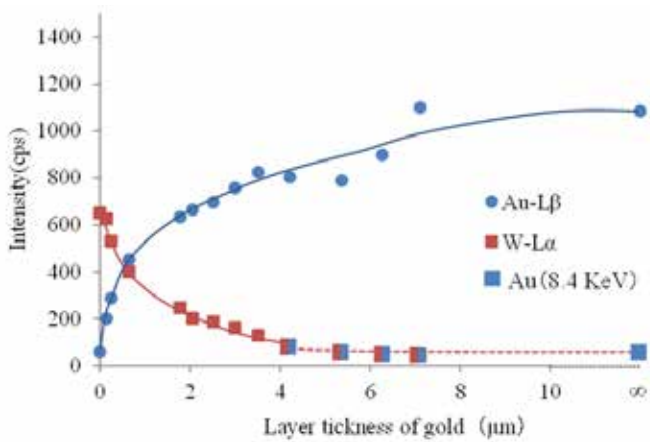


Fig. 6 Relationship between X-ray intensity of gold-Lβ and tungsten-La according to gold layer thickness

3.5 輸入品等の分析

3.5.1 蛍光 X 線分析

金めっきしたものとして輸入申告されたボールペン及び万年筆の金色部分の蛍光 X 線スペクトルを Fig.7 に示す。各々の蛍光 X 線スペクトルは、ベースとして用いた真鍮の主成分である銅の強い特性 X 線及び亜鉛の特性 X 線が認められるとともに、真鍮の上に下地めっきされたニッケルの強い特性 X 線が認められるが、金の特性 X 線は、めっき層が薄いことからその強度は非常に弱いことが分かった。

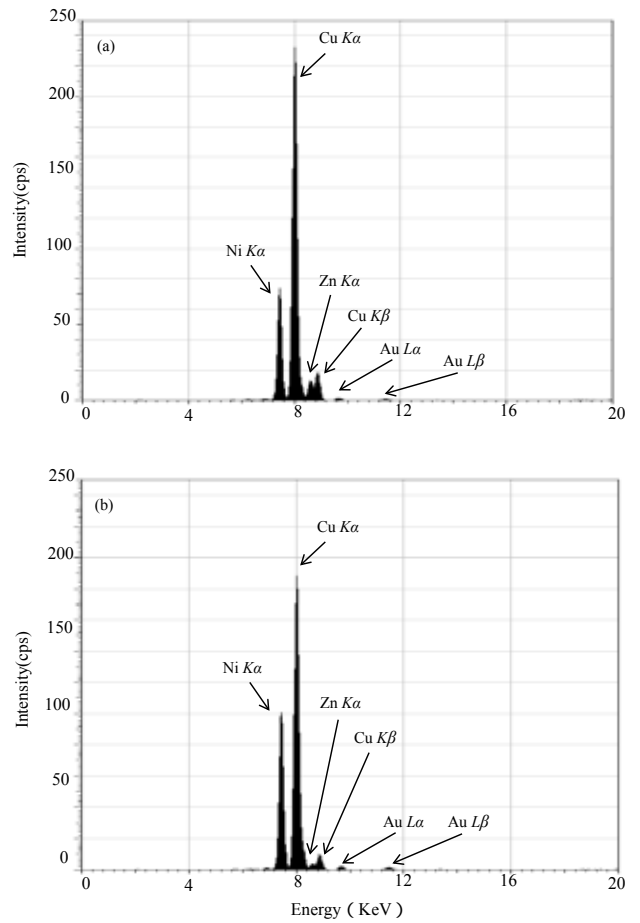


Fig. 7 X-ray fluorescence spectra of surface of (a) ball point pen and (b) fountain pen

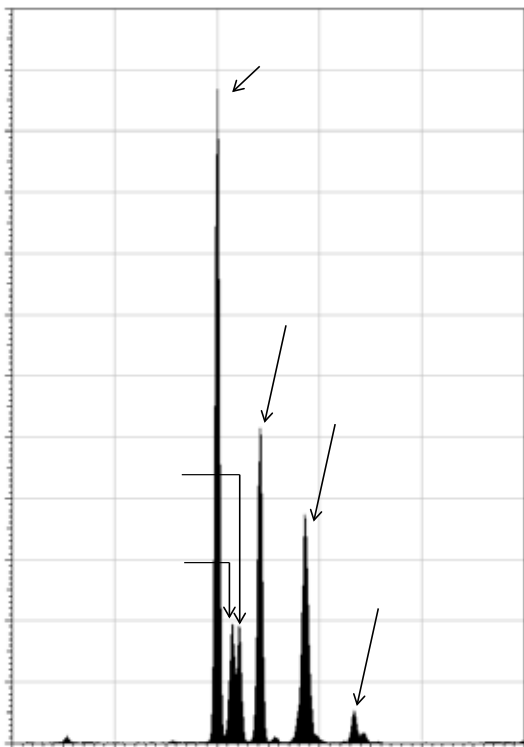


Fig. 8 X-ray fluorescence spectrum of surface of a charm

一方、金を張ったチャームの蛍光 X 線スペクトルを Fig.8 に示す。試料表面の蛍光 X 線スペクトルは、ベースである真鍮の銅と亜鉛の特性 X 線が観察されるほか、比較的強い金の特性 X 線が観察されるが、金めっきしたものと比較して、ニッケルの特性 X 線が観察されないのが特徴であった。

次に、ボールペン及び万年筆の金めっき層の厚さとチャームの金の厚さを FP 法により算出したところ、それぞれ 0.01 ~ 0.03 μm 及び 2 μm 程度であることがわかった。通常、ゴールドフィルドの金の厚さは金めっきの 100 倍程度といわれており、これに矛盾しない結果が得られた。

3.5.2 走査型電子顕微鏡による分析

走査型電子顕微鏡によるボールペンのペン先部分及びチャームの切断面の写真及び X 線マイクロアナライザーによる分析結果を Photo.1 ~ 6 に示す。

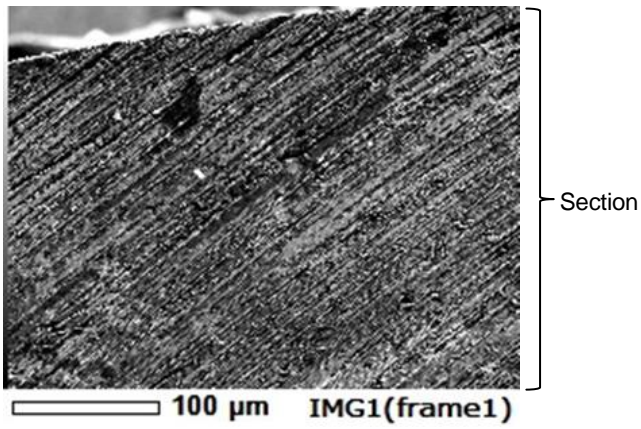


Photo 1 Observation of section of ball point pen by SEM (×370)

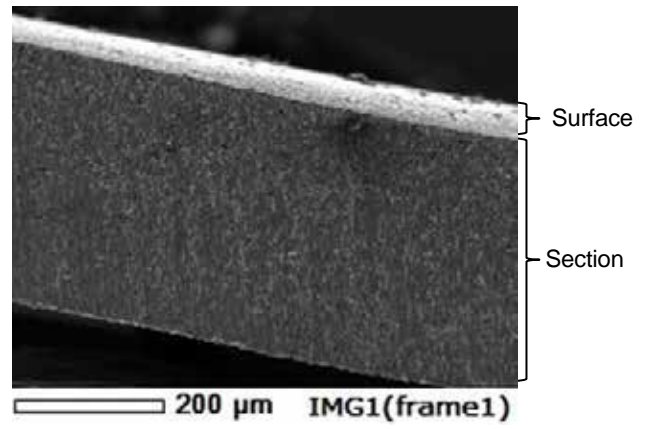


Photo 4 Observation of section of charm by SEM (×190)

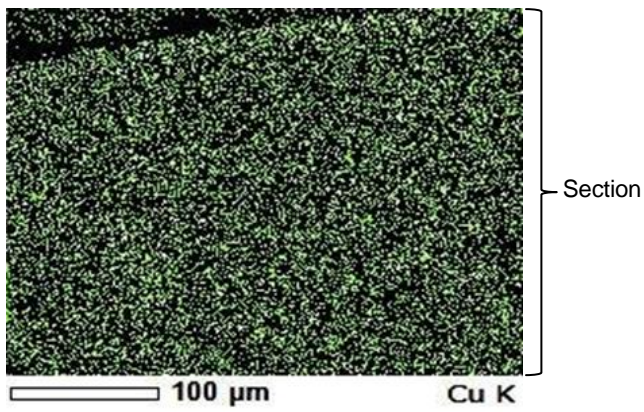


Photo. 2 Copper contained in section of ball point pen by XMA (×370)

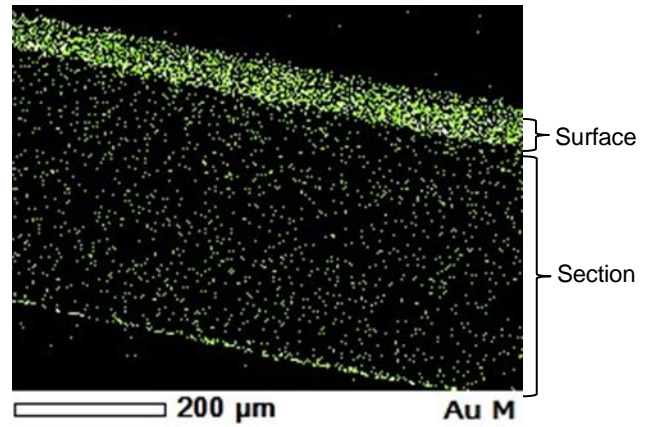


Photo 5 Gold contained in section of charm by XMA (×190)

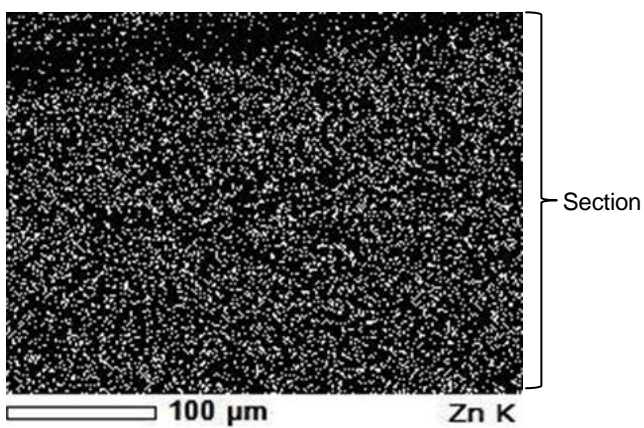


Photo 3 Zinc contained in section of ball point pen by XMA (×370)

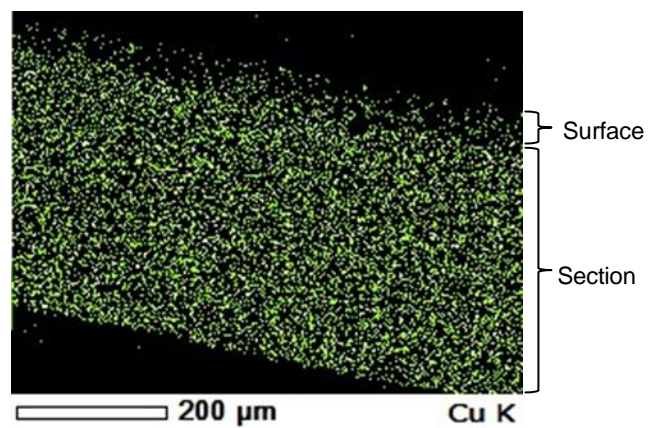


Photo 6 Copper contained in section of charm by XMA (×190)

ボールペンの断面を X 線マイクロアナライザーで分析したところ、断面部分は、真鍮の構成成分である銅と亜鉛からなることが分かったが、金めっき層が薄いために、断面からは金の存在は確認できなかった。

一方、チャームの断面部分を X 線マイクロアナライザーで分析したところ、断面からは真鍮の構成元素である銅及び亜鉛が認められ、試料の表面のほか、断面の端に金の存在が確認された。

3.5.3 金を張った金属と金めっきした金属の判別について

以上のことから、金を張った金属と金めっきした金属の判別については、金の膜厚の比較のほか、金めっきの場合には下地めっきされたニッケルの存在の有無を確認することが、判断材料の一つとなるという知見が得られた。

4. 要 約

蛍光 X 線分析装置による金の飽和厚さは、約 10 μm であったが、ベースがタンゲステンの場合、金の膜厚が約 4 μm 以上になるとベースがタンゲステンであるか否か判別できないことが分かった。

また、金を使用した製品の判別については、金の膜厚の比較のほか、ニッケルの存在の有無の確認をすることが、金を張ったものか又は金めっきしたものかの判断材料の一つとなるという知見が得られた。

文 献

- 1) JIS H 8501, めっきの厚さ試験方法 (1999)
- 2) 大木道則: “化学大辞典”, P.6, P.595, P.596, P.1363, P.1480, P.1557, P.1657, P.1677, P.1781 (1994), (東京化学同人)