

乾式試金分析方法雑記

近年、定量分析に関して機器分析への移行が進んでいる中で、金(金合金、金地金)の定量分析方法において、乾式試金分析は信頼性の高い有効な分析とされている。しかし、この分析方法を行うにあたっては、設備、機器、試薬類の特殊性があるほかに、分析者自身の技術の熟練性が分析精度に与える影響も大きい。今回、本誌に寄稿依頼を得た機会に、造幣局にて行っている乾式試金分析の概要を記す中で、留意点を記述することとした。古来より行われているこの分析方法の良さを再認識するとともに、技術が引き継がれていくことを願うものである。

小林 和 敏

1 はじめに

金の乾式試金分析法は、機器による分析が主流になっている現在においては、古典的な方法といえる。しかも、実際にこの分析法を行っている事業所等は少ないと思われるが、金地金中の金の分析として、大変有効的な分析手法と認識している。

乾式試金分析法は、JIS M8115(粗金銀中の金及び銀の定量方法)などが基本となるが、今回はこの分析操作を補足的に解説すると共に、当局において独自で工夫していることや、精度を維持するためのポイントを述べることにした。操作としては比較的単純であるが、押さえるべきポイントは多く存在する。しかし、経験的に積み上げていく事柄が多く、イメージとして捕らえにくいかもしれないが、日々現場で分析を行っている内容について、多少なりともご理解いただければ幸いである。

2 乾式試金法の概要

試料を精秤後、板状鉛に(55×55×0.1 mm, 3.4 g)一定量目の純銀と共に包み込み、あらかじめマッフル電気炉内に置いた骨灰皿を約900℃に熱し、3.6 gの球状鉛をつまみ入れ、更に試料も同様に骨灰皿上で球状鉛と共に熔融する。その後、空気と接触させることにより、骨灰皿上の熔融状態中にある鉛分を酸化させ、金と銀及び不純物(卑金属)を分離する。この際、酸化鉛は骨灰皿に吸収され一部は、蒸気となって揮散してしまう。そして、試料中の銅などの不純物も鉛と共に骨灰皿中に吸収されるが、金及び銀はその物理的、化学的特性により骨灰皿中にほとんど吸収されない。したがって、骨灰皿上には半円球状の金と銀の合金が残る(以後この操作を「灰吹」という)。

この金と銀の合金を板状に圧延して渦巻き状に形を整え白金製のトレイに入れ、加温した比重1.19(1号液)と1.29(2号液)の2種類の温硝酸水溶液中に順次浸漬することにより銀を溶解し、金の粒として形成させる(以後、金と銀の合金を硝酸溶液中に浸漬して金の粒を形成させる操作を「分金」という)。

分金後の金の粒は非常にもろいので小型電気炉で焼結した後秤量し、金の粒の重量を試料採取量で除して品位を算出する。なお、並行して試料と同じ組成になるように純金(99.99%以上、当局製)、純銀(99.99%以上、当局製)、不純物金属(99.99%以上)を秤り込み(以後試料と同じ組成になるように調製したものを「照校試料」という)、試料と同じ操作を行うことにより照校試料中の金の重量と、分金後における照校試料の金の粒重量との差として分金後の金の粒重量を補正する。

3 品位算出方法

$$\text{Au } (\%) = (\text{金の粒重量} + \text{照校試料中の金の重量} - \text{分金後における照校試料の金の粒重量との差}) / \text{試料採取量} \times 1000$$

4 操 作

4.1 秤量

秤量は、分析試料と金量を補正するための照校試料の2種類を秤量し、板状鉛に包み込む。試料については試料と純銀を、照校試料については試料と同様の組成になるように純金、純銀、不純物金属をそれぞれ秤量する。また、使用する天秤は、1 mgまで秤量可能な天秤で秤量する。

秤量操作は、迅速に行うのが重要である。用具として試料を切断するはさみとピンセットを用いるが、この良否が問題となる。例えば500 mgを秤量するのであれば、500±0.1 mgの範囲を秤量するので、最後の微調整の際

には微細な金属片が必要であり、金属片は切るというより削り取るといった表現のほうが正しい。したがって、試料からできるだけ薄くて小さい金属片を削り取れるはさみと、確実につかみ取れるピンセットは、分析者として気を使うところである。なお、ピンセットは現在多種多様の製品があるが、つまむ部分が静電気を帯びて金属片がくっついてしまわないよう非磁性体のセラミック製、又は牛角製が良い。

次に、分析試料と照校試料の秤量値を決定する際は、個々に秤り終えた時点の数値でも良いのだが、各試料を秤量後、葉包紙に移し入れ、すべての試料を秤り終えてから再度、各試料を連続的に秤量して秤量値としている。これにより、個々の試料における秤量時間の違いによる天秤の経時的変動を軽減し、併せて短時間で秤量するため天秤自体の変動も少なくなる。

秤量量目については、金量として 500 mg を基本とし、一緒に添加する純銀量については、金量の 2.2 倍で、照校試料に添加する不純物金属の量目は、100 mg を限度としている。つまり灰吹の際に骨灰皿に入れる鉛量（鉛球 = 1 球 3.6 g）は、不純物金属量 50 mg につき 1 球としており、骨灰皿の容量から 2 球を超えると熔融

物があふれてしまう恐れがあるからで、不純物量が多い場合は秤量量目を下げて秤量したほうが良い。

なお、品位の分からない試料については、下見試験を行う。下見試験は試料 300 mg 及び純銀 660 mg（試料の 2.2 倍）と、純銀のみを 660 mg 精秤して、それぞれ板状鉛に包み込み灰吹を行い、ボトル分金法で分金して金の粒の重量を秤量する。ガラス製のボトルで分金を行うのは、金の粒が分金時に粉碎してしまったときに金を捕集できるからである。

ボトル分金とは、後に説明する通常の方金とは違う操作で、ガラス製の分金ボトルに硝酸 1 号液 15 ml を入れ、160 ℃ に設定したホットプレート上で加熱し、渦巻き状に成形した試料を 20 分間浸漬する。次に、白色の容器にデカンテーションをして 1 号液をあける。このとき白色の容器を使用するのは、分金時に金が粉碎してしまった場合破片がこぼれ落ちてしまったのを容易に確認できるためである。そして、あらかじめ加温しておいた 2 号液を静かに注ぎ入れ再度 20 分間加熱後、2 号液をデカンテーションで除き、熱水で 4 回洗浄して磁性垢

表 1 試料採取量例

金属組成 (%)	Au 999.9	Au 750 Ag 125 Cu 125	Au 585 Ag 215 Cu 200
	試料採取量	500 mg	400 mg
試料添銀量	1100 mg	610 mg	367 mg
照校試料金量	500 mg	300 mg	200 mg
照校試料銀量	1100 mg	660 mg	440 mg
照校試料銅量	0 mg	50 mg	67 mg
鉛 球	1 球	1 球	2 球



写真 1 ガラス製ボトルでの分金

表 2 金 750 位の分析後品位算出例

試料採取量 (mg)	400.02	400.03	399.97	400.08
照校試料金量 (mg)	300.05	300.02	300.06	300.08
照校試料金の粒重量 (mg)	300.27	300.26	300.29	300.31
「照校試料金量」と分金後における「照校試料金の粒重量」との差 (mg)	- 0.22	- 0.24	- 0.23	- 0.23
「照校試料金量」と分金後における「照校試料金の粒重量」との差平均 (mg)	- 0.23			
試料の金の粒重量 (mg)	300.27	300.28	300.22	300.31
試料の金の粒補正後重量 (mg)	300.04	300.05	299.99	300.08
品位 (%)	750.06	750.06	750.03	750.04



写真 2 試料秤量

つぼ
 埵に金の粒を移し変え水分を完全に除去した後、パーナ
 ーで灼熱し金の粒を焼結させる。冷却後重量を秤り、金
 の粒の分金後重量とする。

下見試験の品位算出

Au (‰) 金の粒 / 試料量 × 1000

Ag (‰) 1000 - (金の品位 + 金銀以外の品位)

金銀以外 (‰)

$$\frac{(\text{試料量} + \text{添加純銀量}) - \text{灰吹後の金銀合金重量} - \text{灰吹の銀ロス}}{\text{試料量}} \times 1000$$

灰吹の銀ロス (mg) 純銀のみの添加重量 - 純銀の
 みの灰吹後の粒の重量

4.2 試料調製 (板状鉛への包み込み)

秤量した試料は、四つ折りにして袋状にした板状鉛に
 入れ、骨灰皿に収まる大きさになるように、丸めながら
 包み込む。

金属は角があるため板状鉛を突き破ってしまうことが
 あることと、包み込んだ試料が大きすぎると骨灰皿で溶
 融せずに金属状のまま残ってしまうことがあるので、

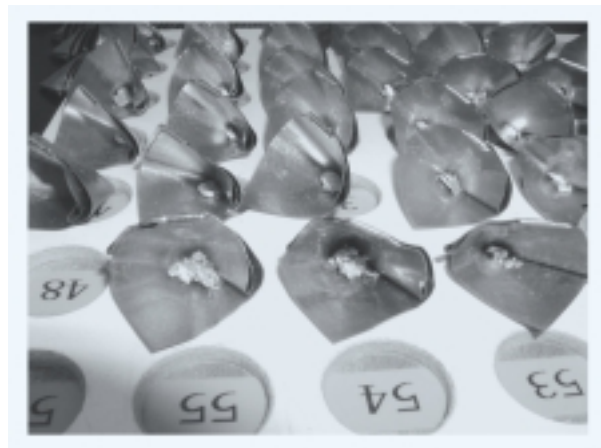


写真3 袋状に折った板状鉛に添加した試料



写真4 板状鉛の試料包み込み

金属はあまり大きくならないような形状で秤量し、包み
 込みは注意深く行う。

4.3 灰吹

灰吹は、板状に包み込んだ試料を十分に加熱保持され
 たマッフル電気炉内の骨灰皿上にトングスで挟み持ち入
 れるという、ごく単純な操作である。しかし、最も誤差
 要因の大きい操作の一つで、灰吹がうまくいかないと金
 と銀の合金がひび割れたり(いわゆる花吹きという)溶
 岩ドームのような角が出た形になったりして分析値に大
 きく影響する。したがって、形の良い半円球状の金と銀
 の合金を作るための工夫が必要である。

灰吹は、マッフル電気炉内ですべてが完結してしまう
 ので、使用するマッフル電気炉の特性を把握しておくこ
 とが何より大切である。現在使用しているマッフル電気
 炉は補修を加えているものの20年以上が経過し、その
 間失敗のたびに原因を考察して改善してきた。

したがって、新規に使用する際にすべてを最適化する
 のは難しいが、マッフル電気炉の特性把握の重要な要因
 として挙げるとすれば、

- ・炉内の温度と温度分布、
- ・空気流入時間と流入量及び排出量、

である。

灰吹温度は900℃で行っているが、試料を入れる際
 に温度が下がるので開始時に温度を上げておく必要があ
 る。季節の変化があるので夏季は920℃、冬季は940
 ℃に設定しておく。試料の挿入は炉内の温度ができる
 だけ低下しないよう短時間に行うため、補助者が試料を
 マッフル電気炉の開口部に摘み置く。そして、実際の炉
 内温度と表示温度とは多少の違いがあるので、炉内の色
 (赤色の色合い)により経験的に温度を把握していくこ
 とも大切である。

また、マッフル電気炉内は上下に設置した棒状の炭化
 ケイ素発熱体で加熱するが、発熱体の個々の劣化の度合

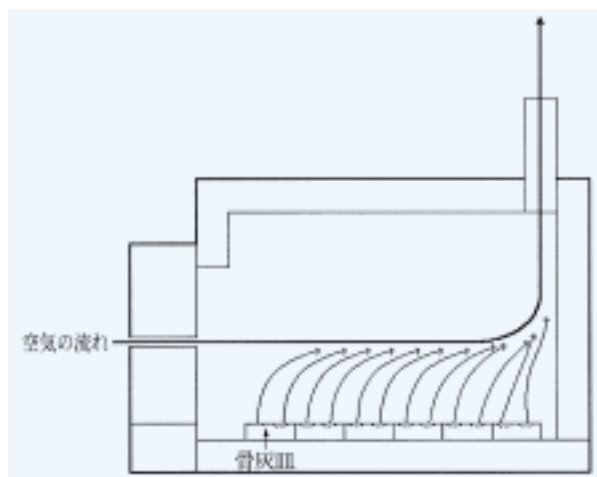


図1 マッフル電気炉内における灰吹イメージ



図 2 灰吹の試料と照校試料の配置

いや、灰吹中に空気の流入を行うため、炉内の温度分布は一律とは言いがたい。したがって、同じ試料でも位置によって、金と銀の合金の重量に違いが生じ結果的に精度に影響する。そこで、灰吹時の試料と照校試料の配置を図2のようにして、灰吹時の温度分布による差異を極力抑えることが大切である。

灰吹は、炉内へ空気を流入させて酸化が進行するわけであるが、十分に熔融したことを確認した上で空気を流入させる。空気の流入は灰吹が終了するまで行うのが原則だが、灰吹の終了を確認するたびに炉の扉を開閉すると悪影響になるため、当局では時間を設定している。具体的には試料の数や量目によるが、15～20分間としている。そして、空気流入量は開口部扉を5mmほどの高さの開け、排出量は背面にある排出口を半開にしている。現在は、この灰吹条件で行い好結果が得られている。

ちなみに、今回購入したマッフル電気炉については、試料挿入後前扉と排出口を閉じたときに好結果が得られるなど、条件を検討しているところである。灰吹終了後は、マッフル電気炉の電源を切り、完全に密閉し一週間放置後、次の作業に移るようにしている。

4.4 成形・圧延

金と銀の合金を分金するために、試料を成形・圧延する必要がある。まず、表面をよく研磨した鉄製金属台の上に金と銀の合金を置きハンマーで上から叩き、それをピンセットで持ち立てて再度叩く。そうすることで金と銀の合金の底面についた付着骨灰粉がはがれるので、ブラシで十分に掻き落とす。次に数回叩き偏平にしていき、最後に圧延しやすいように四方を叩いてつぶしておく。

次に、800℃に熱した小型電気炉に入れて焼鈍後、小型圧延機で0.25mmの厚さまで圧延する。そのとき、圧延した試料の外周にバリが生じてしまうと、金の粒として秤量したときに低い値を示すことが多い。だから、バリがでないようにするため、0.25mmの厚さに圧延するまでに、小型電気炉での焼鈍を3回～5回行うのが良い。

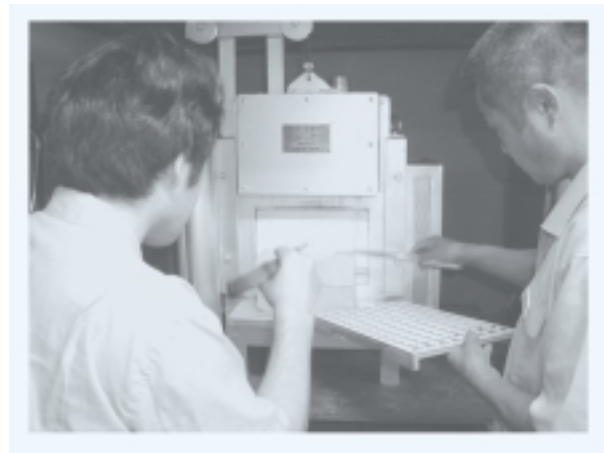


写真 5 灰吹、摘み入れ

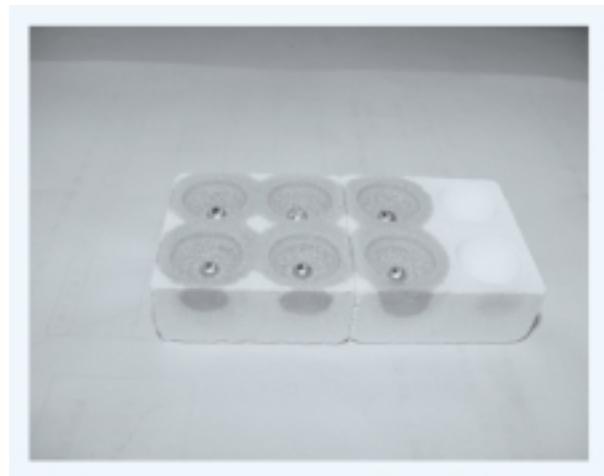


写真 6 灰吹後、骨灰皿上の金と銀の合金

なお、金と銀の合金を焼鈍するとき、直接小型電気炉に置かず、金属製の底を網状にしたトレイを用いて、その上に金と銀の合金を置いて焼鈍している。また、小型電気炉の温度が高すぎたり、焼鈍時間が長すぎたりすると金と銀の合金表面に気泡状のふくれができ、精度低下の原因となるので注意が必要である。

次に、渦巻き状に形を整え、白金製のトレイに灰吹の配列と同様に並べ入れる。

4.5 分金

ガラス製の分金鍋に入れた1号硝酸液(比重1.19)を煮沸しないように注意深く加熱し、ゆっくりと浸漬し、次に同様に加熱しておいた2号硝酸液(比重1.29)に浸漬して銀を溶解させ、金の粒として形成させる。

硝酸液の温度は、煮沸の手前が良い。つまり、温度が高くて煮沸してしまうと、トレイを入れたときに金と銀の合金がトレイから飛び出してしまったり、突沸して思わぬけがをしてしまったりすることがある。また、温度が低過ぎても反応が遅くなって結果的に金の粒に多くの銀が残留してしまう。なお、分金鍋の底にガラス製三



写真7 金と銀の合金の叩き

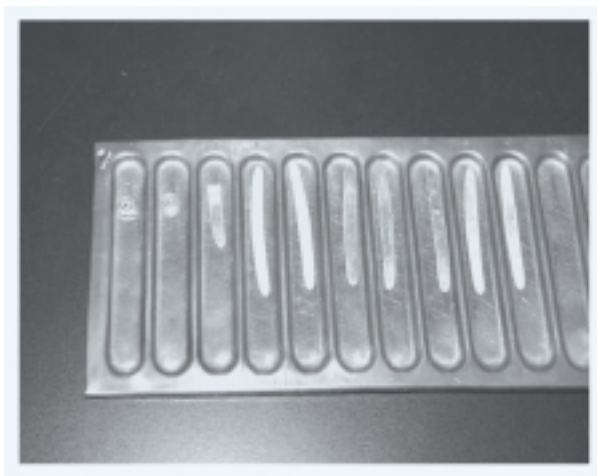


写真8 銅製トレイ上の圧延し渦巻き状にした金と銀の合金

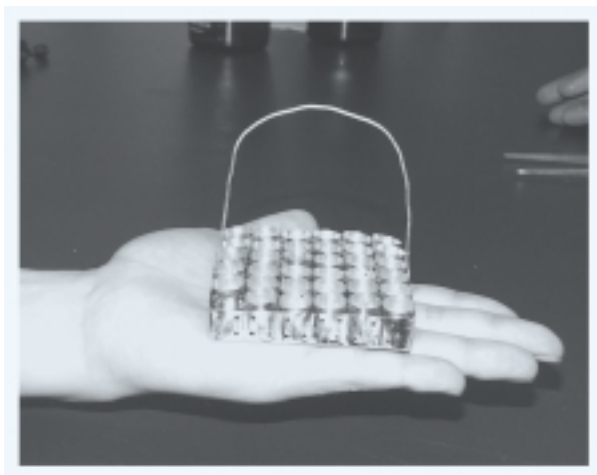


写真9 白金トレイ

角架を置くことで突沸しにくくなる。

硝酸液の温度は何℃というような設定ではなく、それぞれの分析者の経験によって異なる。つまり、分析者は経験から硝酸液の温度を把握している。例えば、分金という操作全体の中で、銀の酸分解のピークを前半にす

表3 試料20個の場合の分金条件

金量 (mg)	硝酸	硝酸液量 (ml)	分金時間 (分)	標準的な補正量 (mg)
500	1号液	600	30	- 0.20
	2号液	600	30	
300	1号液	600	15	- 0.20
	2号液	600	15	
200	1号液	600	10	- 0.20
	2号液	600	10	



写真10 分金

るか中盤にするかという意識、分金鍋のふたに付着する蒸気の状態や、液中から発生する気泡の強弱などが判断材料となっている。また、分金中の反応によって分金時間を調整することも一つのテクニックである。

4.6 金の粒秤量

分金後の金の粒は、トレイごと熱水にて数回洗浄する。この際、容器に熱水をためトレイを浸す。洗浄後、水分を充分に取り除いてから、小型電気炉に入れて金の粒を焼結する。室温まで冷却後、金の粒の重量を試料秤量した天秤で秤量し、品位を算出する。

5 特殊な金合金への対応

金合金に配合される代表的な金属は銀と銅で、その配合割合によって色調が変化する。銀が多ければ白味がかかった色に、銅が多ければ赤味がかかった色になる。いずれにしても、合金の色は俗にいう「金色」であるが、ある特定の金属を配合することによって「金色」とならない合金がある。代表的なものは、ホワイト・ゴールドというパラジウムやニッケルを配合した白金色の合金である。これは歴史的にも古く、かつて金より白金のほうがはるかに高価であった時代に、白金の代替として登場したが、現在においても需要が高い。そのほかに、代表的

なものとして赤紫色のオーラマイトや青色（ブルー・ゴールド）、灰色（グレイ・ゴールド）などの金合金がある。これらは、宝飾品の多様なバリエーションとして開発されたものであり、ルビーやサファイアなどの宝石の持つ色彩に、金という価値を付加したことが意味付けとして大きい。また、最近では白金、イリジウム、ほかの金属等を混入させた製品も開発されているようである。

しかし、ホワイト・ゴールド以外は、あまり需要が多くないのが現状である。ここでは、ホワイト・ゴールドとオーラマイトについての分析方法を紹介しておく。

5.1 ホワイト・ゴールド

ホワイト・ゴールドを乾式試金法で分析する場合、通常の方法では行えない。これは灰吹温度が900℃では十分に灰吹が完了する前に固まって、金と銀の合金にニッケル等が残ってしまい、非常にもろくなってしまうからである。したがって、秤量と灰吹の条件を、灰吹温度は980～1000℃に上げ、添加する銀量は金量の3倍にすると灰吹がうまくいく。また、場合によっては鉛を多めにすることも必要である。

パラジウム割りのホワイト・ゴールドについては、灰吹後も金と銀の合金にパラジウムが残留してしまう。分金では相当量のパラジウムを除去できるが、完全ではない。したがって、試料と照校試料の組成が同一であれば補正が可能だが、そうでない場合は、試料と照校試料の金の粒に再度純銀を添加して灰吹を行い、再度以後の操作を行うことが望ましい。

5.2 オーラマイト

オーラマイトは、1983年頃に新材料として発表された、金とアルミニウムの二元合金である。「オーラマイト」とはラテン語の「金」を意味している「aurum」から命名されたと聞いている。オーラマイトについても、通常の乾式試金法では結果が充分でない。照校試料は良好な結果が得られるが、試料は不均一になってしまう。したがって、この合金が、塩酸を加えることによってアルミニウムのみが溶解するという化学的性質に着目して、試料を精秤後、塩酸にてアルミニウムを溶解し、残渣をa過して坩堝に移し約800℃で燃焼したものを乾式試金法にて分析することで、良好な結果が得られた。

6 新しい金合金

最近の傾向としてホワイト・ゴールドの配合金属として、パラジウムを用いるより合金としての光沢が優れている白金を使用していることがある。問題は、白金が金と同様の挙動を示すため、最終的に金の粒として秤量できないことである。したがって、白金割りの金合金については、乾式試金分析法を含め対応を検討しているところである。

7 特殊な試薬等の入手先

板状鉛	東洋薬品工業(株)
鉛球	東洋薬品工業(株)
骨灰皿	(株)持田試金薬品研究所
白金トレイ	(株)徳力本店

8 その他

現在当局が行っている乾式試金法は、高品位（999.9%）の金地金にも用いている。本来高品位の場合には不純物を分析する差数法を用いるが、乾式試金法の場合は直接主成分を定量するため照校試料が重要となるので、分析に必要な金、銀標準試料金地金（999.9%以上）を製造している。

この金、銀地金を使用するにあたり、品位検証に発光分光分析装置を用いて不純物の分析を行い、品位を検証している。また、使用する板状鉛、鉛球は当然無金銀の鉛でなければならない。これらも発光分光分析にて金、銀等の含有がないことを確認している。しかし、この分析法に使用する骨灰皿は、当局で成形加工を行っていた時代もあったが、最近では購入による対応となっている。この骨灰皿の製造業者も国内では1社のみである。牛骨の焼成・粉碎・成形等、手作り技術の伝承も苦労しているようであり、今後時代の経過と共に先行きが心配なところである。

また、分析標準試料の作成、人材の確保、機器の老朽化等の問題を抱えており、このような状況を克服するため、これに代わる分析法の開発が急務となってきている。

機器分析での不純物差数法を採用することを念頭に、1999年3月にICP-MS分析装置を導入し高品位貴金属地金（999.9%以上）の分析法の早期実用化を目指して、現在、鋭意調査研究を行っているところである。

当局においても、機器分析の比重が大となってきたが、分析の基本となる乾式試金分析法等の手分析を後世に継承することに努めていきたい。

参考文献

- JIS M8115：粗金銀中の金及び銀の定量方法（1999）。
- 木村健二郎：“無機定量分析”，（1961），（共立出版）。
- 原田宗治郎：“詳解 鉱物分析法”，（1941），（共立社）。
- 永野英輔：“最近乾式試金術”，（1918），（内田老鶴圃）。



小林和敏（Kazutoshi KOBAYASHI）
財務省造幣局東京支局試験課（〒170-0013 東京都豊島区東池袋4-42-1）。