

用X射线荧光分析法对珍贵邮票进行 快速鉴定的技术

何文权 · 承焕生 · 丁艳芳 · 杨福家

摘要 · 在有关邮票鉴定实验结果的基础上,编写了X射线荧光分析技术对珍贵邮票快速鉴定的在线分析程序,该程序将测量、数据获取、判别分析、邮票数据库调整等工作集中在一起,在测量的同时可完成数据获取和判别分析等工作,使得分析判别工作在测量过程中完成,并将判别结果及时反馈,以便测量者决定测量工作的进行与否,使鉴定结果在尽可能短的时间内给出,从而使得鉴定技术趋于实用化.

关键词 · · 邮票,PIXE,鉴定,在线分析程序

A quick appraisal technique of precious stamps based on X ray fluorescence analysis

HE Wenquan · CHENG Huansheng · DING Yanfang · YANG Fujia
(Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract

· · An on-line analysis program for quick appraisal of precious stamps by X ray fluorescence technique was designed. The program contains many functions such as measuring control, data acquisition, analysis and differentiation, stamp database adjustment etc., and the data acquisition and analysis can be completed while the measurement is going on. Based on the program and some previous experiments, a terse and effective criterion can be established which makes quick appraisal possible.

Key words · Stamp, PIXE, Appraisal, On-line analysis program

· · 真伪邮票的价格可能相差百倍、千倍,而某些邮票往往为了集邮的需要在一定时间后重新印刷发行,从而有初版和再版之分,它们的价差也是显著的. 由于初、再版邮票采用同一版模印制而成,在票面上很难辨认,而假票的仿制技术又在不断提高,用一般的称重(或测厚)法已很难判断邮票的真伪. X射线荧光分析技术具有无损、快速、准确、多元素同时分析等特点,非常适合作分析鉴定工作. 在文献[1]中我们报道过X射线荧光法对邮票的无损分析鉴定工作. 为了让X射线荧光分析技术更好地在鉴定工作中发挥作用,我们仔细地考虑了系统参数的设置,通过对初、再版以及真假邮票谱数据的分析处理,建立了相应的分析鉴定用数据库,确定了合适的判别鉴定标准,同时用自身软件驱动

系统进行测量等有关操作,编制了特定的分析鉴定软件. 在此软件环境下,测量、获取数据、分析处理数据、判别鉴定等工作有机地结合起来,在保证准确的前提下以最快的速度给出鉴定结果,从而大大节省了测量时间,使分析鉴定技术接近实用化.

1 · 实验方法

· · 我们根据初再版或真假邮票票面所含元素的不同,利用X射线荧光分析技术^[2]进行分析鉴定. X射线荧光分析技术常用的激发源有:放射性X射线激发源、高能质子、X光管. X射线探测器有Si(Li)探测器、正比计数器. 探测器收集的信号经放大器送至多道脉冲分析器形成数据谱. 在前期工作中,分别使用了放射性X射线源²³⁸Pu和2.0—2.5MeV质子束作为激发源进行了分析,并根据有关实验结果确定了相应的系统参数. 所设计程序中的实验控制模块可进行实验数据采集、控制测量、存储能谱、清除数据等操作.

1.1 · 数据库的建立

· · 通常的谱分析要先存储谱,然后对谱进行定标、去本底、拟合等一系列处理,有时还要作进一步计算,这样就影响了鉴定的速度,同时会影响测量的速度. 实际上,在实验条件确定不变的情况下,谱形是样品差异的最好判别,对谱进行全谱比较,可能包含样品多元素的差异信息.

· · 实验中对同一种邮票所测得的谱,常会因测量时间的不尽相同、邮票表面厚度的稍有差异而不同. 即便是在束流很稳定的情况下,也难以保证每次测量的谱计数相同;何况束流不能保证完全稳定. 为了对测量中的谱进行快速分析处理,对谱进行合适的归一化处理是必要的,而将每道计数除以该谱的总计数就可得到很好的归一化谱.

· · 我们对中国“纪5”、“纪8”、“纪9”、“特1”、“T46庚申猴票”等共二百多枚邮票进行过分析. 在分析过的邮票中,其初再版、真假票之间都有明显差异,而同种样品之间的个体差异很小. 初再版邮票的差异以“纪5-1”(面值400元)为例,图1给出了初版票(实线)和再版票(点线)谱的比较,不难看出它们的差异.图2给出了“T46猴年”真假票的能谱图,它们的差别也很大.

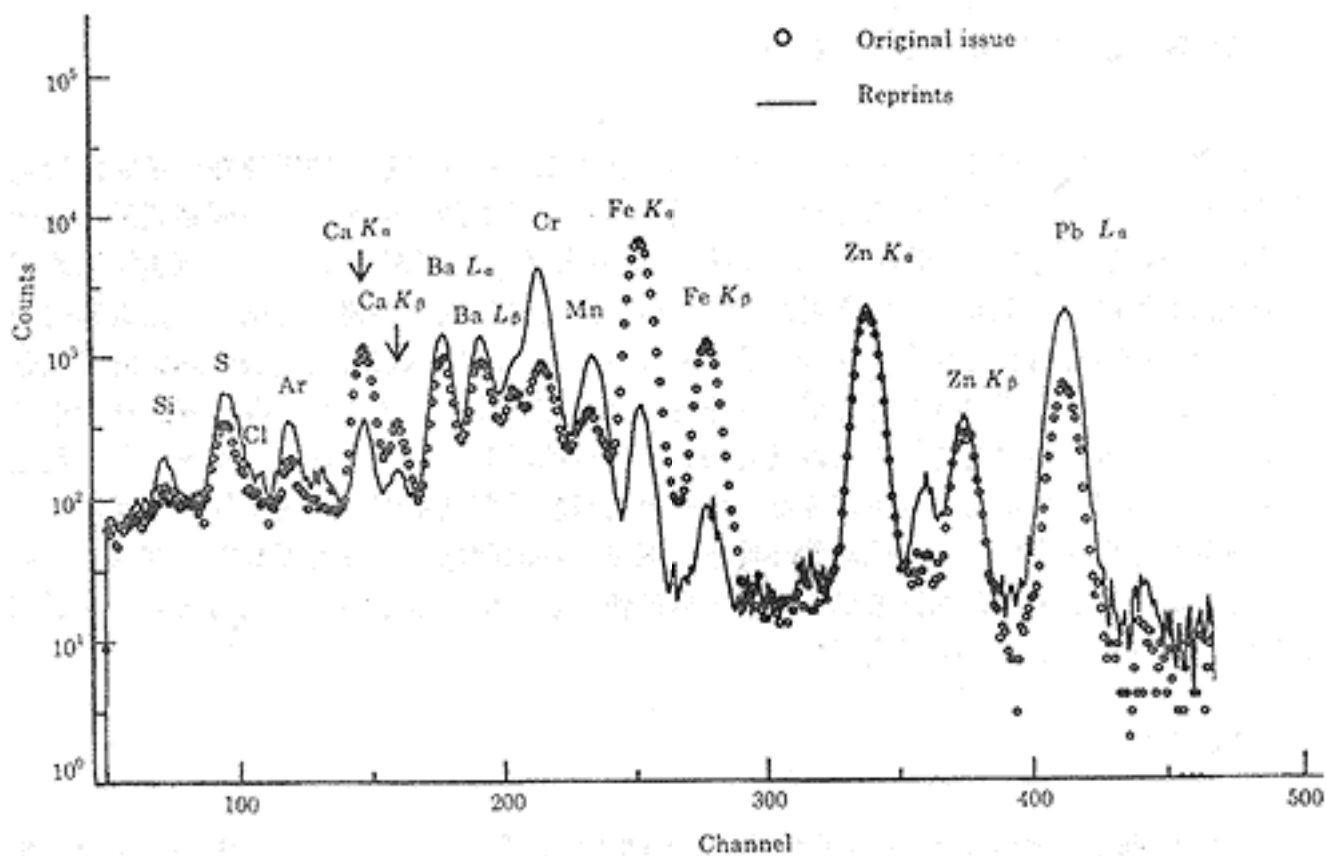


图1 · 纪5-1初再版邮票谱的比较面值400元

Fig.1 Comparison of spectra between the original issue and the reprint for C5-1 stamp
Face value 400 Yuan

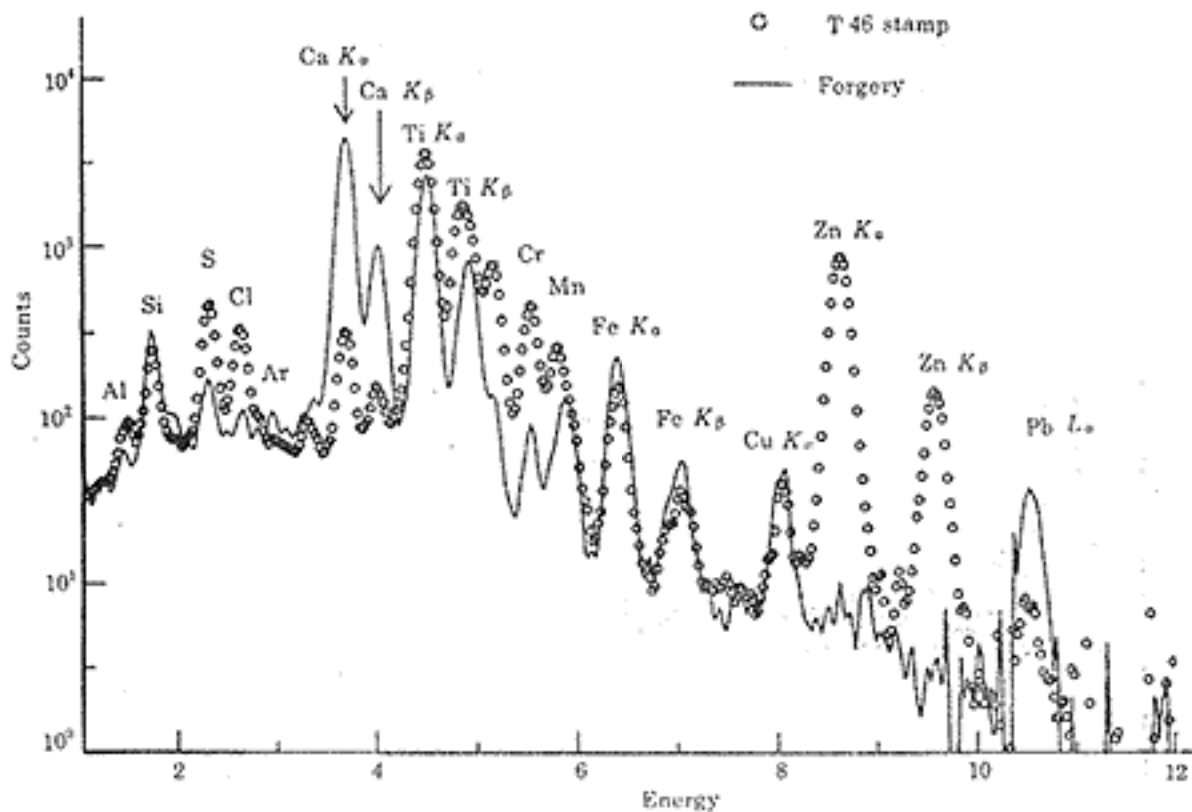


图2 · T46猴年真假票谱的比较

Fig.2 Comparison of spectra between genuine and forged T46 stamps

基于上述结果,我们将同种邮票的归一化谱进行平均,得到该种邮票的标准谱用以分析鉴定.

1.2 · 判别标准的确定

· · 全谱比较的一个重要参数是每道谱差值的平方和SUMCHI,另外由每道谱差值平方与该道的权重因子乘积之和可得到残差CHISQ. 表1列出了“纪5”、“纪9”各邮票典型的SUMCHI和CHISQ.

表1 · · “纪5”、“纪9”邮票的典型SUMCHI和CHISQ值

Table 1 The typical SUMCHI and CHISQ values for “C5” and “C9” stamps

样品 Samples	初版 · Qriginal issue			再版 Reprints		
	SUMCHI	CHISQ ₁	CHISQ ₂	SUMCHI	CHISQ ₁	CHISQ ₂
纪5-1(400元)	1910	44	45	1250000	51300	12600
C5-2(500元)	517	17	16	325000	7300	4100
C5-3(800元)	1460	32	34	130000	4300	1300
纪9-1(400元)	7000	37	37	1290000	9500	373000
C9-2(500元)	3500	90	90	330000	33000	4500
C9-3(800元)	8000	140	150	90000	880	700

从表1可以看出,对一般的初再版邮票,它们的SUMCHI和CHISQ有明显差别,所以我们在快速判别处理程序中使用SUMCHI和CHISQ作快速判别. 表1中所列CHISQ有两种算法,主要是为了防止在谱上的某段峰位附近的数据因差别明显,但该峰计数不是特别大而引起的误判. 当通过SUMCHI和CHISQ不易立刻判别时,可选用详细判别处理,即寻找出导致SUMCHI和CHISQ较大的谱段,若因为是强峰的差别引起,扣去相应部分,再看其余部分是否符合很好;若符合不好,则支持非符合结论. 在这些情况下都会从相应的附加数据库中取有关数据进行峰位确定,以此来判别所获取数据是否有明确意义. 图3是“纪9-1”(面值400元)初再版邮票的归一化谱与该邮票标准谱的差值图,其中再版(符号)和初版(线)各三枚. 从图3可以看到初再版的明显差异,同时也看到初再版邮票自身谱的稳定性.

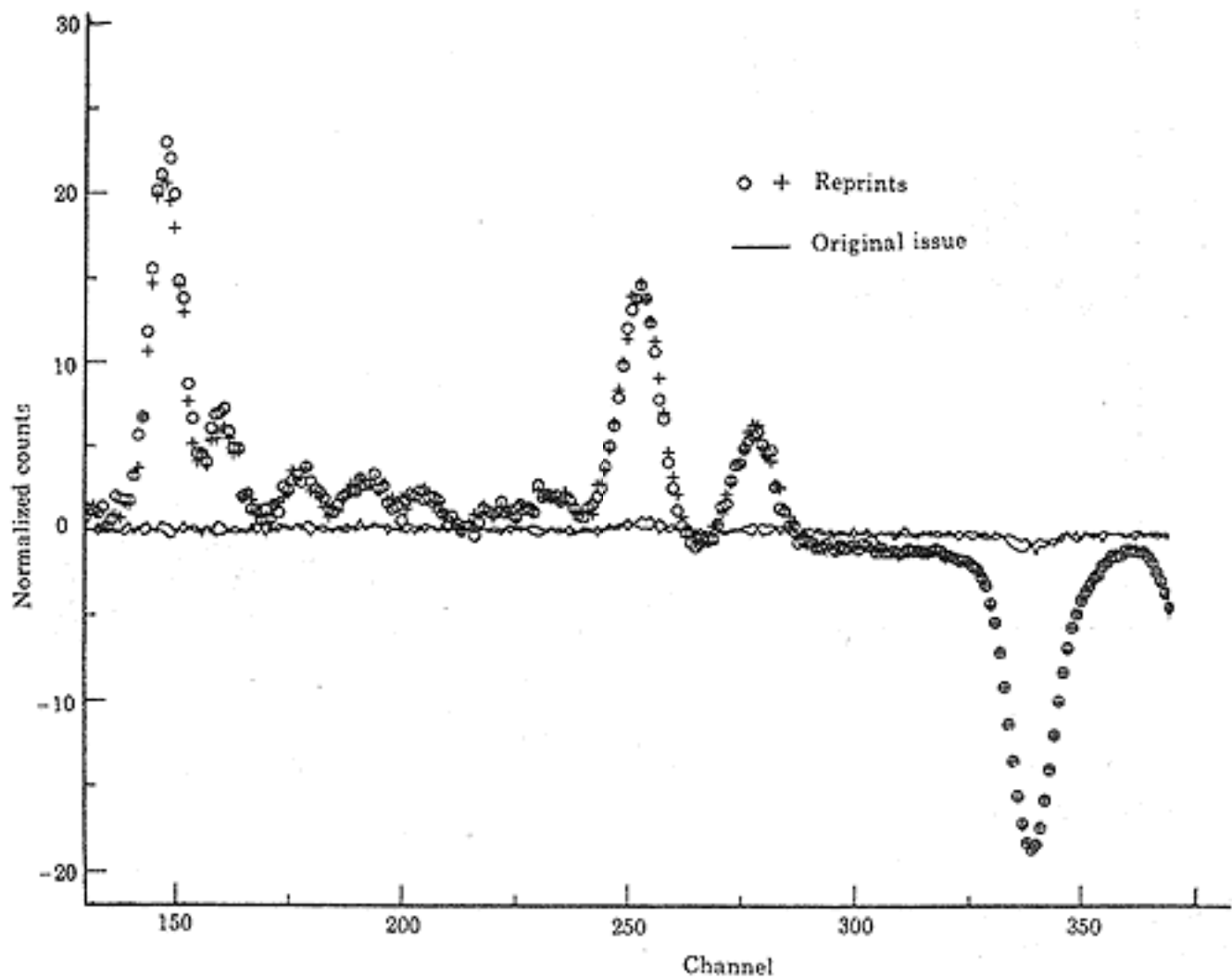


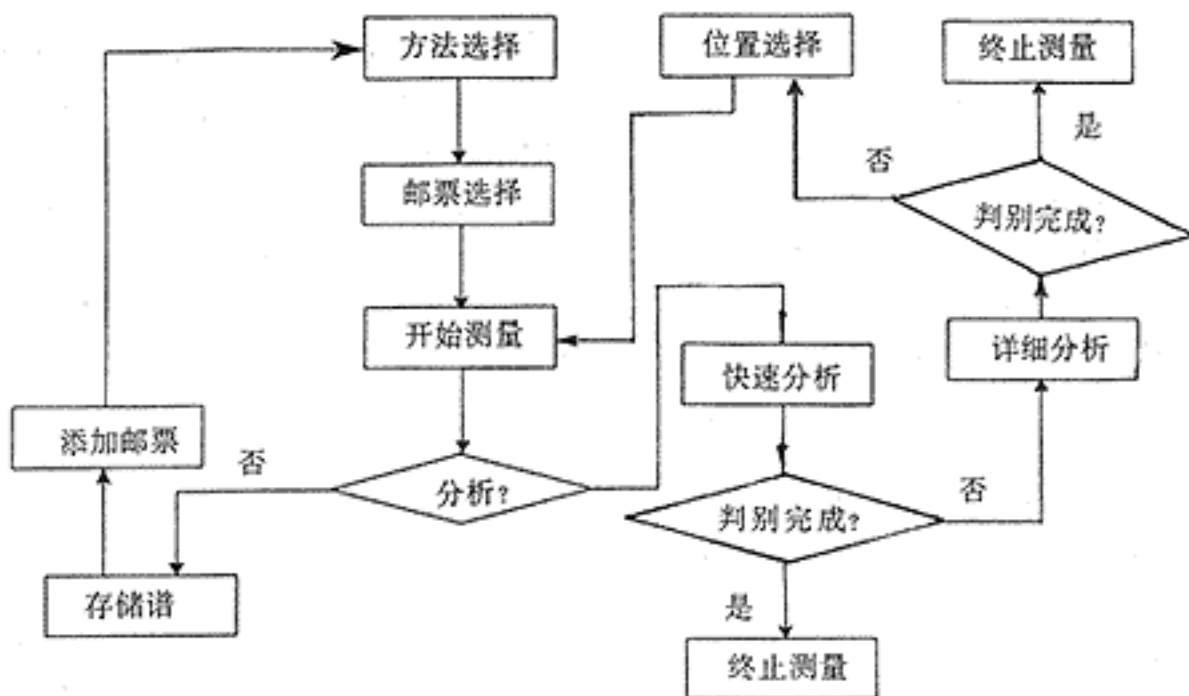
图3 · “纪9-1”(面值400元)初再版邮票归一化谱与标准谱的差值
Fig.3 The difference of normalized spectra and standard spectra for C9-1 stamp and the reprint

2 · 分析鉴定

· · 我们用Turbo Pascal编写了分析鉴定程序[3],由于采用了Turbo Vision功能,操作十分方便,并且易于在程序中添加进一步的操作. 邮票快速分析鉴定程序的界面如下所示:

Method方法	Mca多道系统	Stamp邮票	Analyze分析	Spectrum谱操作
Pixe质子激发 Xixe源激发 Exit退出	Start开始测量 Stop停止测量 Clear清除数据	Choose选择邮票 Add增加邮票 Position位置选择	Get获取数据 Read读谱数据 Quick快速分析 Detail详细分析	Save存储谱
Alt-X退出 邮票快速分析鉴定程序—版本1.0			制作: 加速器实验室考古组	

- · (1) “Method方法”菜单中主要选择实验中所采用的激发源。有两种激发源(质子、放射性X射线源)可供选择,退出程序选项也在本菜单中。
- · (2) “Mca多道系统”菜单中主要是对多道分析器的控制选项。“Start开始测量”是让多道开始接收放大器送来的信号;“Stop停止测量”是让多道停止接收放大器送来的信号;“Clear清除数据”是将多道中的数据全部置为0,以便进行新的测量工作
- · (3) “Stamp邮票”菜单中主要含有对邮票样品的选择、向数据库添加邮票种类等操作。“Choose选择邮票”是对数据库中现有的各邮票进行选择,实验时选择被分析样品所属的邮票,从而选定实验标准谱以便进行比较;“Add增加邮票”是当所测邮票样品在数据库中有时,则以所测得能谱经处理后作为该种新添加邮票的标准谱加入到数据库中,注意这一选项需在“Save存储谱”操作后方有效;“Position位置选择”是用来选择所分析邮票样品的位置。
- · (4) “Analyze分析”菜单是对所测能谱进行分析处理,这些操作不影响测量的继续进行,只是当判别有了确切结果后,才提示终止测量。“Get获取数据”是读多道分析器中的实验数据· · Read读谱数据· 是读硬盘中存有的数据谱;“Quick快速分析”是对所测得的能谱进行快速处理分析,也就是进行与标准谱相比的SUMCHI和CHISQ计算,当数据有明确判别结果时,提示终止测量,鉴定工作即告完成,而当数据不能给出明确判别结果时,提示进行详细分析;“Detail详细分析”是在快速分析不能给出判别结果时,对所测能谱进行新的详细计算,最终给出判别结果,并输出各项判别数值,以便操作者进行检查和可能的干预。
- · (5) “Spectrum谱操作”是将获取的实验能谱存盘,此项操作是在向数据库中添加邮票新种类前必须进行的,另外也可对所测谱进行简单的存储。
- · 常规分析鉴定工作的程序如下:



“快速分析”操作在开始测量后就可进行,只是最初几秒内,数据的统计涨落较大,但各项分析操作不影响测量工作的进行. 在判别完成后,要进行新的测量前需对MCA进行清除数据. 由于束斑大小为 $\phi 1.5\text{mm}$,故可对邮票的不同部位进行多位置测量,以提高鉴定的准确性,但位置选择一项在大多数测量中不需执行,因为一般来说只凭一个位置的分析就足以得出肯定的结果.

· · 为了检验这一技术,我们对“特1”的初版与再版邮票各一套进行了模拟鉴定,所需时间如表2所示.

表2 · 对“特1”初再版邮票进行模拟鉴定所需时间
Table 2 A summary of time taken for appraising “S1” stamps

样品 Samples	版式 Issue	鉴定时间 t/s
深蓝色票面(100元)	初版 Original	50
Dark-blue (100 yuan)	再版 Reprint	55
棕色票面(200元)	初版 Original	150
Brown (200 yuan)	再版 Reprint	140
黄色票面(400元)	初版 Original	70
Yellow (400 yuan)	再版 Reprint	75
绿色票面(500元)	初版 Original	60
Green (500 yuan)	再版 Reprint	55
红色票面(800元)	初版 Original	160
Red (800 yuan)	再版 Reprint	165

从表2可以看出,不同种类邮票的鉴定时间是不一样的,这主要取决于样品自身在元素含量上的差异. 如其中深蓝色和绿色票面的初版与再版邮票存在元素种类有无的差别,因此所需时间较短;而棕色和红色两种票面的初版再版邮票的差异在于元素含量的多少,故鉴定所需时间相对要长些. 在我们已进行的鉴定实验中,所需鉴定时间一般约为1—3min

3 · 结论

· · 利用X射线荧光分析技术对样品的多元素同时分析的特点,我们对数据谱进行全谱比较,即对样品中多个元素含量的分布情况进行分析,这样使判别结果更可靠. 我们还在前期实验的基础上,稳定了系统设置,建立了相应的数据库,确定了合适的判别鉴定标准,将系统控制、样品选择、往数据库增加新内容、数据获取、判别鉴定等多种操作在同一软件环境下完成,这样既可方便操作,又因判别在测量中完成,并可指导测量操作,从而大大节省了时间. 这样的鉴定系统更可方便地推广应用到对其它物品的鉴定上;另外,如果将探测器用正比计数器代替,或用X光管作为激发源,必将有更好的发展前途.

作者单位：(复旦大学·上海·200433)

参考文献

- 1 承焕生,丁艳芳,何文权,等. 文物保护与考古科学,1996, 8(33):36
- 2 赵国庆,任炽刚编写,杨福家审校. 核分析技术. 北京·原子能出版社,1989. 212
- 3 刘京,宋明华,史峰,等编译. Turbo Pascal程序设计技术及库函数集锦. 北京·中国科学院希望高级电脑·技术公司,1990

收稿日期·1997-09-24,修回日期·1998-01-09