

減衰曲線解析のためのアルゴリズムについて*

小 林 登 四 郎**

Abstract

An algorithm for analyzing the multicomponent decay curve, applying the theory of linear difference equations, is presented.

This method seems to be more direct for the problem than ever been proposed.

The algorithm consists of two phases.

In first phase, the number of independent components n is determined using so-called Hankel's determinants.

In next phase, decay constants of n species are also determined as the roots of algebraic equation of order n .

Some numerical results are also presented.

1. まえがき

放射性同位元素の半減期の解析には、普通、減衰曲線の方法が用いられている。減衰曲線は計数率*** の対数を時間に対してプロットしたものであるから、もし、試料が単色なら直線となってその傾斜から容易に半減期が求まる。しかし、試料が複数個の核種の混合物である場合は、一般に、その解析は容易でなく、たとえば、各半減期の間にかなり差があるとき、Fig. 1のような方法が可能なぐらいのものである¹⁾。その上、これらの解析手段は、時間的にも、労力的にも、大きな負担を必要とし、かつ、グラフを用いる関係上、精度の点でも制限をうける難点をもつ。

ところで、この問題はきわめてコンピュータむきであり、適当なアルゴリズムさえ見い出せば、当然、これに解析をゆだねるべき性質のものと思われる。いままでもその試みは、いくつかなされていて、たとえば、指数関数の線型近似を用いた反復法²⁾とか、フーリエ変換を応用した解析法³⁾などが発表されている。本文では、それらに比べて、より直接的であると思われる手法に従って、アルゴリズムを誘導した。なお、具体的なデータについて行なった解析の結果も、二、三の場合について示してある。

* An Algorithm for Analyzing the Decay Curve, by Toshiro Kobayashi (Faculty of Science and Technology, Kinki University)

** 近畿大学・理工学部

*** 一定時間内の計数値

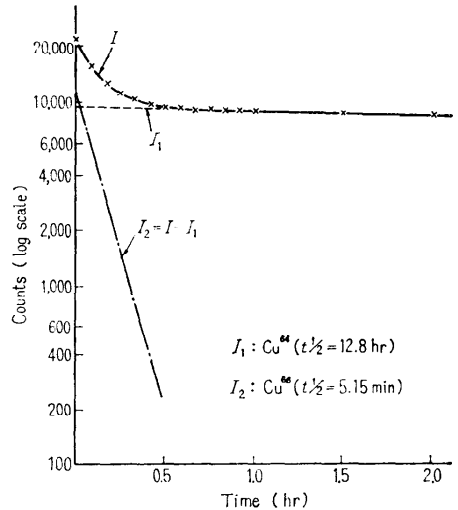


Fig. 1 Analysis of composite decay curve

2. 核種の数 n の決定

最初に試料中に含まれる核種の数を決める必要がある。いま、試料が n 種の核種を含むとすると、実測される計数率 I は個々の計数率の和になるから

$$I = I_1 e^{-\lambda_1 t} + I_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + I_n e^{-\lambda_n t} \quad (1)$$

で表わされる。ただし、 $I_i, \lambda_i (i=1, 2, \dots, n)$ は個々の核種の初期計数率および減衰定数であり、 t は測定を始めてからの経過時間である。これらの変数のうち、データとして実測されるのは、 I, t で、 I_i (もちろん

λ_i も) は不明である。

次に測定は等時間間隔 c で行なうとする。そうすると、時刻 $t = mc (m=0, 1, 2, \dots)$ における I の値 $I_{(m)}$ は式(1)により

$$I_{(m)} = I_1 e^{-\lambda_1 m\tau} + I_2 e^{-\lambda_2 m\tau} + \dots + I_n e^{-\lambda_n m\tau} \quad (2)$$

で与えられ、ここで変換 $X_i = e^{-\lambda_i \tau} (i=1, 2, \dots, n)$ を行なうと

$$I_{(m)} = I_1 X_1^m + I_2 X_2^m + \dots + I_n X_n^m \quad (3)$$

になる。したがって、各時刻における測定値 I の系列 $I_{(0)}, I_{(1)}, I_{(2)}, \dots$ は、線型差分方程式の理論でよく知られているように、係数 $a_i (i=0, 1, \dots, n-1)$ を適当に選んだとき

$$a_0 I_{(j)} + a_1 I_{(j+1)} + \dots + a_{n-1} I_{(j+n-1)} + I_{(j+n)} = 0 \quad (j=0, 1, 2, \dots) \quad (4)$$

を満足する⁴⁾。このことから、まず、次の〈性質 1〉がいえる。

〈性質 1〉

$${}^*D_j \equiv \begin{vmatrix} I_{(j)} & I_{(j+1)} & \dots & I_{(j+n)} \\ I_{(j+1)} & I_{(j+2)} & \dots & I_{(j+n+1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ I_{(j+n)} & \dots & \dots & I_{(j+2n)} \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

($j=0, 1, 2, \dots$)

(証明) 式(4)の中から、連続する $n+1$ 個のものをとってきて、それを a_i に対する同次連立方程式とみなせば、式(5)が成り立つことは明白である。

さて、個数 n の決定に、この〈性質 1〉を利用することが考えられるが、その点の妥当性を検討するため、さらに、 $k < n$ の場合の *D_j の性質について考察してみる。

〈性質 2〉 $k < n$ のとき、 $k+1$ 次の行列式 *D_j について

$${}^*D_j = \begin{vmatrix} I_{(j)} & I_{(j+1)} & \dots & I_{(j+k)} \\ I_{(j+1)} & I_{(j+2)} & \dots & I_{(j+k+1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ I_{(j+k)} & \dots & \dots & I_{(j+2k)} \end{vmatrix} > 0 \quad (6)$$

($j=0, 1, 2, \dots$)

(証明) $j=0$ の場合について証明すれば充分である。式(3)より

$${}^*D_0 = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^n I_i & \sum_{i=1}^n I_i X_i & \dots & \sum_{i=1}^n I_i X_i^k \\ \sum_{i=1}^n I_i X_i & \sum_{i=1}^n I_i X_i^2 & \dots & \sum_{i=1}^n I_i X_i^{k+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n I_i X_i^k & \dots & \dots & \sum_{i=1}^n I_i X_i^{2k} \end{vmatrix} \quad (7)$$

となるが、右辺の行列式を構成する行列は

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ X_1 & X_2 & \dots & X_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1^k & \dots & \dots & X_n^k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 & I_1 X_1 & \dots & I_1 X_1^k \\ I_2 & I_2 X_2 & \dots & I_2 X_2^k \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ I_n & \dots & \dots & I_n X_n^k \end{pmatrix} \quad (8)$$

と分解されるから、行列の積の行列式の性質⁵⁾により、結局

$${}^*D_0 = \sum_{l_0 < l_1 < \dots < l_k} I_{l_0} I_{l_1} \dots I_{l_k} \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ X_{l_0} & X_{l_1} & \dots & X_{l_k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{l_0}^k & \dots & \dots & X_{l_k}^k \end{vmatrix}^2 \quad (9)$$

の形になる。ところで、いまの場合、 $I_{l_0}, I_{l_1}, \dots, I_{l_k}$ はすべて正で、また仮定により、 $X_{l_0} \neq X_{l_1} \neq \dots \neq X_{l_k}$ であるから、式(9)の各小行式(ヴァンデルモンドの行列式)が0になることはなく、したがって、〈性質 2〉が証明された。

〈性質 3〉 特に $k=n-1$ のとき、二つの行列式の比 ${}^*D_{j+1}/{}^*D_j$ は j にかかわらず一定である。

(証明) 式(9)から

$${}^{n-1}D_j = I_1 I_2 \dots I_n \cdot X_1^j X_2^j \dots X_n^j \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ X_1 & X_2 & \dots & X_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1^{n-1} & \dots & \dots & X_n^{n-1} \end{vmatrix}^2$$

($j=0, 1, 2, \dots$) (10)

となることは容易にわかる。したがって、比 ${}^{n-1}D_{j+1}/{}^{n-1}D_j$ は $X_1 X_2 \dots X_n$ に等しく、 j には無関係である。

以上の結果からみると、〈性質 3〉を用いて n を判定してもよいはずで、前述の〈性質 1〉による判定法よりは、計算量が少ないだけ、この方がまさっている。実際、データの精度が充分高く、誤差の影響が、 ${}^{n-1}D_{j+1}/{}^{n-1}D_j$ の上位桁まで及ばなければ、それが一定であることの判定は容易であり、この方法を用いることができる。

しかし、現実にはデータの精度はせいぜい 4~5 桁程度しかなく、 n によっては ${}^{n-1}D_j$ のかなり上位桁まで誤差におかされると考えられるし、さらに、 X_i が 0 と 1 の間でごく接近した値をとるため、 $n-1$ より小さい k の値で、すでにこの比が一定値に近づくことも予想されるから、正確な n の判定はきわめて困難である。

その点、〈性質 1〉によって判定すれば、理論的に ${}^*D_j=0$ のはずのとき、実際に *D_j の値として得られるのはノイズのものであるから、なかには負値をとるものが出てくるはずで、これを検出すれば、数値の大きさそのものを問題にせずすみ、判定は容易であ

る。なお、 n より小さい k について、 1D_j が負になることがあると、この判定法は無意味になるが、〈性質 2〉によって、 ${}^1D_j > 0 (k < n)$ が保証されている。上記の結果を〈方法 1〉としてまとめておく。

〈方法 1〉 データの系列 $I_{(0)}, I_{(1)}, I_{(2)}, \dots$ から、順に次のような行列式：

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} I_{(j)} & I_{(j+1)} \\ I_{(j+1)} & I_{(j+2)} \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} I_{(j)} & I_{(j+1)} & I_{(j+2)} \\ I_{(j+1)} & I_{(j+2)} & I_{(j+3)} \end{vmatrix}, \dots, \\ & \begin{vmatrix} I_{(j)} & I_{(j+1)} \cdots I_{(j+k)} \\ I_{(j+1)} & I_{(j+2)} \cdots I_{(j+k+1)} \\ \vdots & \vdots \\ I_{(j+k)} & \cdots \cdots \cdots I_{(j+2k)} \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (11)$$

($j=0, 1, 2, \dots, r$) r は適当な正の整数

をつくってゆき、 $k=p$ で比 ${}^1D_{j+1}/{}^1D_j$ が j に関係なく一定とみなせれば、 $p+1$ が求める核種の個数 n である。また、上記の方法で n が確定しない場合、さらに、高次の行列式をつくり、 $k=q$ で 1D_j のなかに負値をとるものが出てくれば、 q が求める数 n である。

3. 減衰定数 λ_i の決定

〈方法 1〉により、核種の数 n が決定されたとして、次に個々の減衰定数を求めることを考える。それには、まず、測定値の系列 $I_{(0)}, I_{(1)}, I_{(2)}, \dots$ から、差分方程式 (4) の n 個の係数 $a_i (i=0, 1, 2, \dots, n-1)$ を定める必要がある。ところで、式 (4) は a_i に対して線型であり、そのまま最小二乗法が適用できるから、次の正規方程式：

$$\begin{aligned} & \left. \begin{aligned} & \left(\sum_j I_{(j)}^2 \right) a_0 + \left(\sum_j I_{(j)} I_{(j+1)} \right) a_1 + \dots \\ & \quad + \left(\sum_j I_{(j)} I_{(j+n-1)} \right) a_{n-1} \\ & = - \sum_j I_{(j)} I_{(j+n)} \\ & \left(\sum_j I_{(j+1)} I_{(j)} \right) a_0 + \left(\sum_j I_{(j+1)}^2 \right) a_1 + \dots \\ & \quad + \left(\sum_j I_{(j+1)} I_{(j+n-1)} \right) a_{n-1} \\ & = - \sum_j I_{(j+1)} I_{(j+n)} \\ & \quad \vdots \\ & \left(\sum_j I_{(j+n-1)} I_{(j)} \right) a_0 + \dots \\ & \quad + \left(\sum_j I_{(j+n-1)} \right) a_{n-1} \\ & = - \sum_j I_{(j+n-1)} I_{(j+n)} \end{aligned} \right\} (12) \end{aligned}$$

の解として、 a_i を定めることができる。なお、この結果は重みを考慮していないが、各 $I_{(j)}$ の分散がわかっている場合は、それに応じて、重みをつける必要がある。このようにして、 a_i が定まれば、式 (4) の特性方程式：

$$x^n + a_{n-1}x^{n-1} + \dots + a_0 = 0 \quad (13)$$

をつくることができ、この方程式の n 個の根として、 X_1, X_2, \dots, X_n が求まる⁴⁾。以上の結果をまとめて、〈方法 2〉とする。

〈方法 2〉 まず、測定値の系列 $I_{(0)}, I_{(1)}, I_{(2)}, \dots$ から、 n 元連立一次方程式 (12) を導き、これを解いて、 a_0, a_1, \dots, a_{n-1} を定める。次に、この結果を利用して、 n 次代数方程式 (13) をつくれば、その n 個の根が求められる X_1, X_2, \dots, X_n である。

結局、 $\lambda_i = -\ln X_i / \tau$ によって、すべての減衰定数が決定されることになる。

4. 例題および結果の検討

上記のアルゴリズムに基づいて計算した結果を二、三示す。データとしては、実測によるものと、 X_i, I_i の値をあらかじめ設定し、人為的に合成したものと、二つの場合を採用した。なお、実測のデータについては、バックグラウンドなど、必要な補正をすでに行なったものを使用した。

〈例題 1〉 Cu^{64} (半減期: 12.8 時間) と Cu^{66} (半減期: 5.15 分) の混合物。測定は $\tau=5$ 分として行なったので、各半減期を X_i の形に直すと、それぞれ $X_1=0.9954$ 、および $X_2=0.510$ である。Table 1 に個数 n の判定を行なった結果を示す。 $k=1$ のとき、 ${}^1D_{j+1}/{}^1D_j$ は必ずしも一定とみなせず、これだけで判定するに至らない。しかし、 $k=2$ では、予想どおり、 2D_j に負値をとるものが現われ、 $n=2$ の判定が可能である。また、〈方法 2〉による X_i の計算値として

Table 1 Discrimination of the number n in example 1

j	1D_j	${}^1D_j/{}^1D_{j-1}$	j	1D_j	${}^1D_j/{}^1D_{j-1}$
0	2.683×10^7		4	1.769×10^6	4.886×10^{-1}
1	1.385×10^7	5.163×10^{-1}	5	8.878×10^5	5.018×10^{-1}
2	6.903×10^6	4.984×10^{-1}	6	5.401×10^5	6.084×10^{-1}
3	3.621×10^6	5.244×10^{-1}			
j	2D_j	${}^2D_j/{}^2D_{j-1}$	j	2D_j	${}^2D_j/{}^2D_{j-1}$
0	-5.296×10^6		4	1.757×10^7	2.040×10^0
1	2.262×10^6	-4.273×10^{-1}	5	-1.765×10^7	-1.005×10^0
2	-8.776×10^7	-3.879×10^{-1}	6	1.101×10^7	-6.238×10^{-1}
3	8.609×10^6	-9.810×10^{-2}			

は, $X_1=0.9955$, および $X_2=0.5113$ が得られた.

〈例題 2〉 $\text{Cu}^{64}, \text{Dy}^{165}$ (半減期: 139.2 分), および In^{116} (半減期: 54.0 分) の混合物. $\tau=20$ 分としたので, $X_1=0.982$, $X_2=0.906$, $X_3=0.773$ である. **Table 2** に個数の判定結果を示す. 〈例題 1〉と同様, ${}^2D_{j+1}/{}^2D_j$ の比からは充分な判別が得られない. 3D_j に至って, 初めてそれが可能である.

Table 2 Discrimination of the number n in example 2

j	1D_j	${}^1D_j/{}^1D_{j-1}$	j	1D_j	${}^1D_j/{}^1D_{j-1}$
0	2.245×10^{10}		4	6.742×10^9	7.437×10^{-1}
1	1.654×10^{10}	7.369×10^{-1}	5	5.031×10^9	7.462×10^{-1}
2	1.223×10^{10}	7.390×10^{-1}	6	3.770×10^9	7.493×10^{-1}
3	9.064×10^9	7.414×10^{-1}	7	2.836×10^9	7.523×10^{-1}

j	2D_j	${}^2D_j/{}^2D_{j-1}$	j	2D_j	${}^2D_j/{}^2D_{j-1}$
0	6.201×10^{11}		4	1.439×10^{11}	7.544×10^{-1}
1	4.514×10^{11}	7.280×10^{-1}	5	9.189×10^{10}	6.384×10^{-1}
2	2.785×10^{11}	6.169×10^{-1}	6	6.119×10^{10}	6.659×10^{-1}
3	1.908×10^{11}	6.852×10^{-1}	7	4.533×10^{10}	7.407×10^{-1}

j	3D_j	${}^3D_j/{}^3D_{j-1}$	j	3D_j	${}^3D_j/{}^3D_{j-1}$
0	-2.545×10^{12}		4	9.663×10^{10}	1.526×10^{-1}
1	9.478×10^{11}	-3.724×10^{-1}	5	1.483×10^{11}	1.535×10^0
2	5.453×10^{11}	5.754×10^{-1}	6	-1.434×10^{11}	-9.667×10^{-1}
3	-6.332×10^{11}	-1.161×10^0	7	1.509×10^{11}	-1.053×10^0

なお, X_i の計算値は $X_1=0.9816$, $X_2=0.9052$, $X_3=0.7699$ であった.

〈例題 3〉 $X_1=0.95$, $X_2=0.8$, $X_3=0.6$ および $I_1=12,000$, $I_2=18,000$, $I_3=35,000$ と設定して作成した模擬的なデータによるもの. 実測のデータよりやや精度の高い場合を参考までに調べた. データは 2 種用意され, それぞれ 5 桁 (10^{-1} 位丸め) および 7 桁の精度をもつものである.

Table 3.1 および **Table 3.2** に各データについて個数の判定結果を示す. **Table 3.1** では, 〈例題 2〉同様, まだ比 ${}^2D_{j+1}/{}^2D_j$ から明確な n の判定は下せないが, **Table 3.2** では, それが可能になっている. なお, X_i の計算値は前者の場合で, $X_1=0.94997$, $X_2=0.79993$, $X_3=0.59999$ であった.

以上の例題についていえば, 結果は, 実用上, かなり満足できるものである. 特に, X_i の値は, データの精度から予想されるよりよい. ただ, これらの例題は特に条件の悪い場合を扱っていないので, たとえば, X_i の値に, 非常に接近したものがあるとか, I_i の order が相互に甚だしく異なるといった悪条件があれば, 実用的なデータの精度の範囲で, 分離しにくくなる場合も生じてくると考えられる.

Table 3.1 Discrimination of the number n in example 3(1)

j	1D_j	${}^1D_j/{}^1D_{j-1}$	j	1D_j	${}^1D_j/{}^1D_{j-1}$
0	8.151×10^7		4	8.392×10^6	5.809×10^{-1}
1	4.512×10^7	5.535×10^{-1}	5	4.969×10^6	5.921×10^{-1}
2	2.533×10^7	5.614×10^{-1}	6	3.010×10^6	6.057×10^{-1}
3	1.445×10^7	5.704×10^{-1}	7	1.865×10^6	6.198×10^{-1}

j	2D_j	${}^2D_j/{}^2D_{j-1}$	j	2D_j	${}^2D_j/{}^2D_{j-1}$
0	8.355×10^8		4	3.752×10^7	4.950×10^{-1}
1	3.761×10^8	4.502×10^{-1}	5	1.603×10^7	4.271×10^{-1}
2	1.776×10^8	4.721×10^{-1}	6	7.691×10^6	4.799×10^{-1}
3	7.580×10^7	4.269×10^{-1}	7	3.349×10^6	4.355×10^{-1}

j	3D_j	${}^3D_j/{}^3D_{j-1}$	j	3D_j	${}^3D_j/{}^3D_{j-1}$
0	2.721×10^8		4	1.055×10^7	-2.716×10^{-1}
1	-2.088×10^8	-7.676×10^{-1}	5	-2.934×10^6	-2.782×10^{-1}
2	1.091×10^8	-5.226×10^{-1}	6	3.404×10^6	-1.160×10^{-1}
3	-3.883×10^7	-3.558×10^{-1}	7	2.056×10^6	6.041×10^{-1}

Table 3.2 Discrimination of the number n in example 3(2)

j	1D_j	${}^1D_j/{}^1D_{j-1}$	j	1D_j	${}^1D_j/{}^1D_{j-1}$
0	8.151×10^7		4	8.390×10^6	5.807×10^{-1}
1	4.512×10^7	5.535×10^{-1}	5	4.970×10^6	5.924×10^{-1}
2	2.533×10^7	5.614×10^{-1}	6	3.009×10^6	6.055×10^{-1}
3	1.455×10^7	5.704×10^{-1}	7	1.865×10^6	6.199×10^{-1}

j	2D_j	${}^2D_j/{}^2D_{j-1}$	j	2D_j	${}^2D_j/{}^2D_{j-1}$
0	8.335×10^8		4	3.606×10^7	4.564×10^{-1}
1	3.801×10^8	4.560×10^{-1}	5	1.642×10^7	4.554×10^{-1}
2	1.733×10^8	4.561×10^{-1}	6	7.502×10^6	4.569×10^{-1}
3	7.900×10^7	4.558×10^{-1}	7	3.413×10^6	4.550×10^{-1}

j	3D_j	${}^3D_j/{}^3D_{j-1}$	j	3D_j	${}^3D_j/{}^3D_{j-1}$
0	1.240×10^8		4	2.997×10^6	-4.927×10^{-1}
1	-1.485×10^8	-1.198×10^0	5	-1.254×10^6	-4.182×10^{-1}
2	1.088×10^8	-7.324×10^{-1}	6	4.217×10^6	-3.364×10^{-1}
3	-6.084×10^7	-5.594×10^{-1}	7	-1.250×10^6	-2.966×10^{-1}

ところで, 本法は測定を等時間間隔に行ない, すべての核種を同時に解析する行き方をとっているため, 試料が半減期の order の甚だしく異なる核種を含む場合には, 本質的に不向きである. 測定間隔 τ は, この間に, ほとんど消滅してしまうものがあったり, あるいは逆に, 減衰が顕著でないものがあったりすると, 解析結果に悪影響を及ぼすから, その選び方が, 本法では重要であるが, この場合は適切な τ の選びようがない. したがって, Fig. 1 に示されたと同じ思想で, 一種ずつ順に解析してゆくような手法の方が, このような場合には, より現実的で有用であろう.

5. あとがき

試料中の核種の数が多いときは, 当然, データも高

精度のものが必要であるが、前節の結果等からみると、実用的なデータの精度の範囲では、本法の場合、3~4種までが限度のようである。ただ、これは一度に解析を行なう場合の話で、たとえば、エネルギー・スペクトルなどを利用して、あらかじめ全体の核種をグループ別に分離しておけば、相対的にデータの精度を高めると同じことになり、解析可能な核種の数は、さらに増すことになる。

本法は直接的な方法だけに、アルゴリズムも比較的整然として簡単ではあるが、前節の後半に述べたような欠陥をもっているのです、そうした場合のアルゴリズムについても、目下、試作・検討中である。

終わりに、本研究にあたり、いろいろご援助いただいた近畿大学原子力研究所、田中浩史氏に謝意を申し

上げる。

参考文献

- 1) 小川岩雄：“放射線”，コロナ社，p. 163 (1967).
- 2) J. B. Cumming: “CLSQ, The Brookhaven Decay-Curve Analysis Program” NAS-NRC, p. 25 (1963).
- 3) D. G. Gardner: “Method for the Analysis of Multicomponent Exponential Decay Curves”, J. Chem. Phys. 31, p. 978-86 (oct. 1956).
- 4) P. Henrici: “Elements of Numerical Analysis”, John Wiley & Sons. p. 119 (1964).
- 5) 秋月康夫：“代数学と幾何学”，p. 163, 裳華房 (1951).

(昭和43年4月4日受付，昭和44年4月21日再受付)