



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iran National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۳۱۱۳

چاپ اول

۱۴۰۰

INSO
1st Edition
23113
2022

Identical with
ISO 17867:
2020

آنالیز اندازه ذرات —
پراکندگی پرتو ایکس زاویه کوچک (SAXS)

Particle size analysis — Small angle
X-ray scattering (SAXS)

ICS: 19.120

استاندارد ملی ایران شماره ۲۳۱۱۳ (چاپ اول): سال ۱۴۰۰

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۶۱۳۹ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۳۱۵۸۵-۱۶۳ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iran National Standardization Organization (INSO)

No. 2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، وظیفه تعیین، تدوین، به روزرسانی و نشر استانداردهای ملی را برعهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که موسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که براساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به‌عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را براساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«آنالیز اندازه ذرات - پراکندگی پرتو ایکس زاویه کوچک (SAXS)»

رئیس:

علی، فریبا
(کارشناسی ارشد فیزیک)

کارشناس مسئول - اداره آزمایشگاه‌های تخصصی و خدمات
فناوری دانشگاه صنعتی امیرکبیر

دبیر:

سهرابی جهرمی، ابوذر
(دکتری نانوفناوری)

رئیس هیئت مدیره - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسلامی‌پور، الهه
(کارشناسی ارشد زیست شناسی)

کارشناس - گروه استاندارد و ارزیابیم حصولات ستاد ویژه توسعه
فناوری نانو

بازیار، الهام
(کارشناسی ارشد فیزیک)

کارشناس - آزمایشگاه پرتو ایکس دانشگاه صنعتی شریف

تکاسی، ثمین
(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

کارشناس فنی - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

ستوده تبار، حامد
(کارشناسی مهندسی مکانیک)

کارشناس فنی - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

سیفی، مهوش
(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

نایب رئیس - کمیته فنی متناظر فناوری نانو ISIRI/TC 229

سینائیان، کیمیا
(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

کارشناس فنی - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

شاهسواری، علی
(دکتری مهندسی مکانیک)

کارشناس فنی - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

شعیب، ابوالفضل
(کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک)

کارشناس ارشد فنی - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

فعال نظری، ندا سادات
(کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

کارشناس - آزمایشگاه اشعه ایکس دانشگاه صنعتی شریف

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

غضنفری، سید محمد حسین

(کارشناسی ارشد فناوری نانو)

سمت و/یا محل اشتغال:

کارشناس - گروه استاندارد و ارزیابی محصولات ستاد ویژه توسعه

فناوری نانو

ویراستار:

سیفی، مهوش

(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

نایب رئیس - کمیته فنی متناظر فناوری نانو ISIRI/TC 229

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ح	پیش‌گفتار
ط	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۳	۴ نمادها
۴	۵ اصول روش
۶	۶ دستگاه و روش اجرایی
۹	۷ روش‌های اجرایی مقدماتی و تنظیم دستگاه
۱۰	۸ آماده‌سازی نمونه
۱۱	۹ روش اجرایی اندازه‌گیری
۱۲	۱۰ روش‌های اجرایی اصلاح داده
۱۳	۱۱ محاسبه قطر متوسط ذره
۱۳	۱-۱۱ کلیات
۱۳	۲-۱۱ تقریب گوینیر
۱۴	۳-۱۱ برازش مدل
۱۵	۱۲ تعیین توزیع اندازه
۱۵	۱-۱۲ محدودیت‌های تعیین توزیع اندازه از داده‌های SAXS
۱۶	۲-۱۲ مروری کوتاه بر روش‌ها
۱۶	۳-۱۲ حُسن برازش: ارزیابی برازش‌ها
۱۷	۴-۱۲ برازش داده مبتنی بر مدل
۱۸	۵-۱۲ برازش منحنی براساس روش مونت‌کارلو
۱۸	۶-۱۲ روش تبدیل فوریه غیرمستقیم IFT
۱۹	۷-۱۲ روش بیشینه‌کردن امید ریاضی
۲۰	۱۳ تکرارپذیری
۲۰	۱۴ مستندسازی و گزارش آزمون
۲۰	۱-۱۴ گزارش آزمون
۲۱	۲-۱۴ سوابق فنی
۲۳	پیوست الف (آگاهی‌دهنده) اصول کلی

صفحه

عنوان

۳۴

پیوست ب (آگاهی دهنده) کیفیت سنجی سیستم

۳۵

کتابنامه

پیش‌گفتار

استاندارد «آنالیز اندازه ذرات - پراکندگی پرتو ایکس زاویه کوچک (SAXS)» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/منطقه‌ای به‌عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ تهیه و تدوین شده، در یکصد و دوازدهمین اجلاس هیئت کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۱۴۰۰/۱۲/۱۸ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ‌شده در دی ماه ۱۳۹۶، به‌عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران براساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران - ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط، مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

ISO 17867: 2020 Particle size analysis – Small angle X-ray scattering (SAXS)

مقدمه

این استاندارد به موضوع پراکندگی پرتو ایکس زاویه کوچک (SAXS)^۱ می‌پردازد که در آن آنالیز برای ذرات با اندازه‌ای در محدوده ۱ nm تا ۱۰۰ nm انجام می‌شود. تحت شرایط خاص (توزیع اندازه باریک، پیکربندی مناسب دستگاهی و شکل ایده‌آل شده)، گستره اندازه ۱۰۰ nm می‌تواند به میزان قابل توجهی افزایش یابد. در شرایط ایده‌آل، SAXS می‌تواند میانگین قطر ذرات و توزیع اندازه ذرات، مساحت سطح و در برخی مواقع شکل ذرات را در یک زمان کوتاه معقول اندازه‌گیری کند. تجهیزات تجاری با کاربری آسان از سوی تعدادی از تولیدکنندگان برای آنالیز متداول و بررسی‌های پیچیده‌تر در سراسر جهان در دسترس قرار گرفته‌است و از سوی دیگر تجهیزات تحقیقاتی پیشرفته نیز در مراکز تابش سینکروترون، قابل دسترسی هستند.

در همه روش‌های اندازه‌گیری اندازه ذرات، دقت در مورد تمام جنبه‌های به‌کارگیری دستگاه، جمع‌آوری داده‌ها و تفسیرهای بعد از آن، الزامی است. بنابراین به یک استاندارد ملی نیاز است که موجب شود کاربران به توافق بین آزمایشگاهی قابل قبولی در مورد درستی و تجدیدپذیری روش، دست یابند.

در هر سیستم ناهمسان فازی که در آن دو یا چند فاز، چگالی الکترونی متفاوتی دارند، می‌توان SAXS را اعمال کرد. در بیشتر موارد چگالی الکترونی با چگالی جرمی تناظر منطقی دارد. روش SAXS نسبت به مجذور اختلاف چگالی الکترونی حساس است. برای کسرهای حجمی ثابت این موضوع تفاوتی ندارد که ذرات، فاز چگال را ایجاد کنند و حلال (یا زمینه) فاز، کم‌چگال باشد و یا بالعکس. بنابراین، توزیع اندازه حفرات می‌تواند به روش SAXS به همان طریقی که توزیع اندازه قطرات روغن در امولسیون‌ها یا ذرات جامد در تعلیق‌ها است، اندازه‌گیری شود. نانوذرات هسته-پوسته نیز قابل بررسی هستند، اما در پوسته‌هایی با چگالی پایین (مثلاً آلی) اگر چگالی هسته به میزان قابل توجهی بالاتر باشد، شناسایی نمی‌شوند. توصیه می‌شود برای به‌دست آوردن قطر بیرونی ذره شامل پوسته، از روش‌های دیگری استفاده شود.

اگرچه SAXS اندازه ذرات، توزیع اندازه، مساحت سطح و در مواردی شکل ذرات را در محلول‌های غلیظ، پودرها و در مواد توده تعیین می‌کند؛ اما این استاندارد محدود به توصیف اندازه ذرات در سیستم‌های رقیق است. سیستم رقیق از منظر SAXS به معنی این است که برهم‌کنش ذرات وجود ندارد. در مورد برهم‌کنش بلندپُرد (نیروهای کولنی بین ذرات) دقت ویژه‌ای نیاز است و ممکن است اقداماتی همچون کاهش غلظت یا افزودن نمک، لازم باشد.

از آنجایی که تمامی ذرات حاضر در معرض پرتو ایکس به‌صورت هم‌زمان اندازه‌گیری می‌شوند، نتایج آنالیز SAXS، برآیند و میانگین زمانی در راستای تمام جهت‌گیری‌های ذره‌ای موجود در نمونه است.

شکل ذرات را می‌توان با توجه به هندسه پایه، مشخص کرد که این شکل‌ها عبارتند از: کروی، صفحه‌ای یا استوانه‌ای. این تعریف باعث حذف اطلاعات تفصیلی در مورد شکل ذرات به‌دست‌آمده نمی‌شود. اگرچه روش محاسبه دقیق‌تر شکل آن‌ها برای انجام آنالیزها بسیار پیچیده‌تر از آن است که در این استاندارد ملی لحاظ

1- Small Angle X-ray Sattering

شود. اندازه نانوذرات با شکل‌های نامنظم را می‌توان با کمک شعاع چرخش (R_g) ارزیابی کرد که این ارزیابی از تحلیل کلاسیک گوینیر^۱ به دست می‌آید.

اندازه و توزیع اندازه ذرات با شکل‌های پایه (کره، صفحه، استوانه، هسته-پوسته) را از طریق برازش منحنی یا توزیع اندازه نسبتاً باریک می‌توان تعیین کرد. ضریب اطمینان این روش محاسبه برای توزیع‌های گسترده‌تر، به دانش پیشین درباره توزیع بستگی دارد.

این استاندارد، در یک روش اجرایی آزمون، نانوذرات جهت‌یافته را به صورت همسانگرد با هر شکلی فرض می‌کند. هیچ بعدی از نانوذره نباید بزرگتر از آنچه به وسیله پراکندگی قابل‌دسترس برای دستگاه خاص SAXS تعریف شده است، باشد. این امر به طور کلی در دستگاه‌هایی که بزرگترین اندازه ذرات قابل‌اندازه‌گیری آن‌ها تا ۱۰۰ nm است، محدود می‌شود؛ درحالی‌که در دستگاه‌های دیگر این حد می‌تواند به میزان قابل‌توجهی در نمونه‌هایی با توزیع اندازه بسیار باریک، گسترش یابد.

پراکندگی نوترونی زاویه کوچک در این استاندارد شرح داده نشده است ولی بدون محدودیت می‌توان از آن استفاده کرد، زیرا نظریه و کاربرد مشابهی دارد.

فهرستی از منابع مناسب برای مطالعه بیشتر در کتاب‌نامه ارائه شده است.

آنالیز اندازه ذرات- پراکندگی پرتو ایکس زاویه کوچک (SAXS)

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روشی برای کاربرد پراکندگی پرتو ایکس زاویه کوچک (SAXS) به منظور تخمین میانگین اندازه ذرات در گستره اندازه ۱ nm تا ۱۰۰ nm است. این روش در پراکنه‌های رقیق که اثرات برهم‌کنش و پراکندگی بین ذرات قابل‌اغماض است، کاربرد دارد. این استاندارد چندین روش ارزشیابی داده‌ها را بیان می‌کند: تقریب گوینیر، برازش داده مبتنی بر مدل، برازش داده مبتنی بر مونت کارلو، تبدیل فوریه غیرمستقیم و روش بیشینه کردن امید ریاضی^۱. مناسب‌ترین روش ارزشیابی موردنظر، توسط آنالیزگر انتخاب شده و به‌وضوح در گزارش، ارائه می‌شود. درحالی‌که روش تقریب گوینیر فقط برآوردی از میانگین قطر ذره را ارائه می‌دهد، سایر روش‌های دیگر نیز بینشی را در مورد توزیع اندازه ذره ارائه می‌دهند.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۲-۸۰۰۰۴، فناوری نانو - واژه نامه - قسمت ۲: نانوآشپاء

2-2 ISO 26824, Particle characterization of particulate systems – Vocabulary

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد علاوه بر اصطلاحات و تعاریف ارائه‌شده در استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۲-۸۰۰۰۴ و استاندارد ISO 26824، اصطلاحات و تعاریف زیر نیز به کار می‌روند^۲.

۱-۳

ذره

1- Expectation maximization method

۲- اصطلاحات و تعاریف به کاررفته در ISO و IEC در وبگاه‌های <https://www.iso.org/obp> و <http://www.electropedia.org> قابل‌دسترس است.

particle

بخش کوچکی از ماده با مرزهای فیزیکی تعریف شده است.

یادآوری ۱- مرز فیزیکی را می‌توان به‌عنوان یک فصل مشترک نیز بیان کرد.

یادآوری ۲- ذره می‌تواند به‌عنوان یک واحد حرکت کند.

یادآوری ۳- این تعریف کلی از ذرات در مورد نانوآشیاء اعمال می‌شود.

[منبع: زیر بند ۱-۱، استاندارد ISO 26824:2013]

۲-۳

اندازه ذره

particle size

x

d

بعد خطی یک ذره که با یک روش اندازه‌گیری مشخص تحت شرایط اندازه‌گیری مشخص، تعیین می‌شود.

یادآوری ۱- روش‌های مختلف مشخصه‌یابی براساس اندازه‌گیری خصوصیات متفاوت فیزیکی است. مستقل از خاصیت ذره اندازه‌گیری‌شده، اندازه ذره به‌صورت بعد خطی گزارش شده است، به‌عنوان مثال قطر معادل کروی.

یادآوری ۲- نمونه‌هایی از توصیف‌گرها، آن‌هایی هستند که براساس اندازه در دهانه غربال یا قطر آماری، به‌عنوان مثال قطر فریت^۱، با آنالیز تصویری اندازه‌گیری شده‌اند.

یادآوری ۳- در استاندارد ملی ایران شماره ۱-۸۲۰۱: سال ۱۳۸۴، نماد x برای نشان دادن اندازه ذرات استفاده می‌شود؛ اگرچه نماد d نیز به‌طور گسترده‌ای برای نشان دادن این مقادیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین ممکن است نماد x با d جایگزین شده باشد.

۳-۳

شعاع چرخش

radius of gyration

R_g

ریشه دوم نسبت گشتاور اینرسی (لختی)^۲ به جرم ذره است.

یادآوری - شعاع گوینیر (شعاع چرخش) به‌صورت نانومتر بیان می‌شود. متوسط شعاع‌های معمول در گستره ۱ nm تا ۵۰ nm قرار دارند.

[منبع: زیربند ۱۰-۲، استاندارد ISO 26824: 2013]

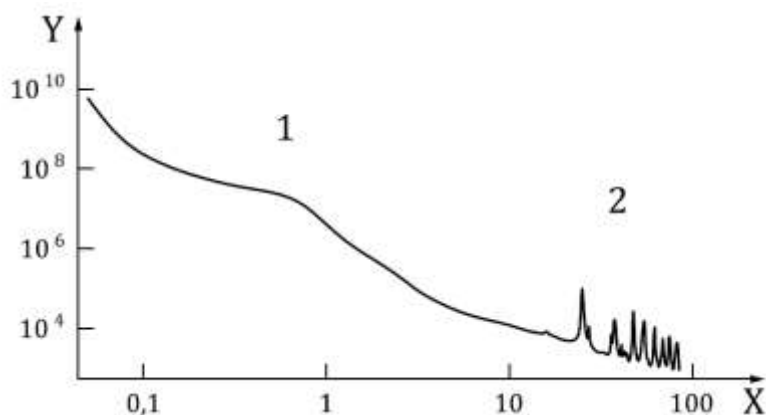
1- Feret
2- Inertia

۴ نمادها

نماد	یکا	توضیح
$\overline{d_{vs}}$	nm	قطر میانگین ذره وزن‌دهی شده براساس مجذور حجم
$\overline{d_{num}}$	nm	قطر میانگین ذره وزن‌دهی شده براساس تعداد
$g_{int}(r)$		توزیع اندازه ذره وزن‌دهی شده براساس شدت
$g_{num}(r)$		توزیع اندازه ذره وزن‌دهی شده براساس تعداد
$g_{vol}(r)$		توزیع اندازه ذره وزن‌دهی شده براساس حجم
I_{out}		شدت باریکه اولیه با حضور نمونه
I_{in}		شدت باریکه اولیه بدون حضور نمونه
$I(q)$		شدت پراکنده شده
M		تعداد درجات آزادی در برازش
$N(r)$		تعداد ذرات
$P(q,r)$		عامل شکل ذرات به‌عنوان توابع مقدار q و شعاع ذرات
q	nm^{-1}	انتقال تکانه ^۱ یا مقدار q ، بزرگی بردار پراکندگی داده شده با استفاده از $q = 4\pi / \lambda \sin(\theta)$
q_{min}	nm^{-1}	تفکیک‌پذیری زاویه کوچک، کمینه مقدار قابل‌دسترسی q
q_{max}	nm^{-1}	بیشینه مقدار قابل‌دسترسی q
r	nm	شعاع ذره
R_g	nm	شعاع چرخش (شعاع گوینیر، به زیربند، الف-۴ مراجعه شود)
t_o	mm	ضخامت بهینه نمونه
T		عبور
V	nm^3	حجم ذره
2θ	درجه یا رادیان	زاویه پراکندگی
λ	nm	طول موج پرتوهای ایکس فرودی در خلأ
μ	mm^{-1}	ضریب خطی جذب
$\rho(r)$	nm^3	توزیع چگالی الکترونی
σ	nm	انحراف معیار توزیع اندازه
1- Momentum		

۵ اصول روش

زمانی که تابش الکترومغناطیسی از ماده عبور می‌کند، ممکن است بخش کوچکی از تابش بر اثر تفاوت چگالی الکترون در ماده پراکنده شود. پروفایل شدت تابش پراکندگی (به‌عنوان تابعی از زاویه پراکندگی یا انتقال تکانه q) حاوی اطلاعاتی است که برای استنباط مشخصه‌های ریخت‌شناسی ماده استفاده می‌شود. زمانی که از پرتوهای ایکس برای کاوش گروه هندسی منظم‌شده از ذرات یا مولکول‌ها «بلورها» استفاده شود، الگوی شناخته‌شده پراش پرتو ایکس در زاویای پراکندگی بزرگ به‌دست خواهد آمد که از آن می‌توان برای مشخصه‌یابی سلول واحد و ثابت‌های شبکه‌ای چنین مواد بلوری استفاده کرد. در رژیم زاویای کوچک (به‌طور معمول $2\theta > 5^\circ$ - وابسته به طول موج) اطلاعات در مورد ابعاد ذره یا حفرات در ماده، از پراکندگی کاشان ناشی از اختلاف در چگالی الکترونی بین ذرات و محیطی که در آن قرار دارند، قابل‌دستیابی است. این امر مشابه با پراکندگی نور استاتیک و پراکندگی نوترون با زاویه کوچک است. نمودار وابستگی زاویه‌ای شدت پراکندگی پرتو ایکس مخلوط دی‌اکسید تیتانیوم (روتایل و آناتاز) در شکل ۱ نشان داده شده‌است.



راهنما:

X زاویه پراکندگی 2θ (به درجه)

Y شدت

1 گستره SAXS

2 بازه گستره XRD

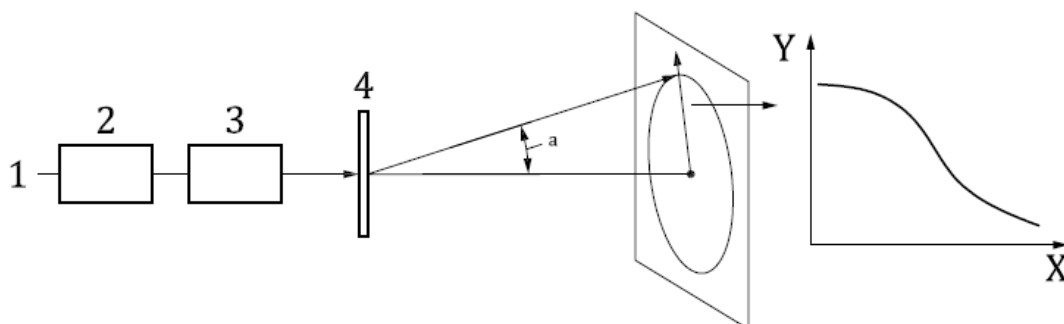
شکل ۱- نمودار پراکندگی پرتو ایکس نشان‌دهنده منطقه SAXS با زاویه کوچک (سمت چپ) و منطقه XRD (پراش پرتو ایکس) با زاویه بزرگ (سمت راست) از پودر دی‌اکسید تیتانیوم

در غلظت‌های پایین، ناحیه پراکندگی زاویه کوچک شامل اطلاعاتی در مورد ریخت‌شناسی ذره است که ممکن است برای به‌دست آوردن اندازه ذره (توزیع) یا شکل ذره ارزشیابی شوند. تنها در موارد بسیار محدودی می‌توان درباره، هم اندازه و هم شکل، اطلاعات به‌دست آورد. نواحی مختلف q تحت سیگنال‌های مشخص محدوده طولی خاصی قرار دارند و بنابراین می‌توانند دارای جنبه‌های اطلاعاتی متمایزی (قابل استخراج) باشند. در محدوده پایین q ، تقریباً گویینر به‌عنوان روشی شاخص برای به‌دست آوردن اندازه میانگین وزن‌دهی شده براساس شدت، می‌تواند اعمال شود، به شرط آنکه ذرات، کوچک‌تر از $2\pi/q_{min}$ باشند.

برازش مدل می‌تواند در محدوده کاملی از q ، برای محاسبه اندازه ذرات قابل‌ردیابی و توزیع اندازه با عدم قطعیت‌های مرتبط، اعمال شود. هر دو روش بسته به کیفیت داده‌ها و خواص ذره، می‌توانند شکست بخورند. در غلظت‌های بالاتر، یعنی بیشتر از یک درصد حجمی، برهم‌کنش‌های ذره-ذره و تداخل درون ذره‌ای، می‌توانند مرتبط باشند. چنین برهم‌کنش‌هایی به مدل‌سازی پیشرفته داده‌ها و دانش تخصصی برای تفسیر داده‌ها نیاز دارد که فراتر از محدوده استاندارد کنونی است. پلکان غلظتی در عمل ممکن است برای تعیین میزان وابستگی اندازه گزارش شده به غلظت، مورد بررسی قرار گیرد. در صورت امکان هر نمونه را باید دو بار اندازه‌گیری کرد: در غلظت اصلی خود و در رقت ۱:۱ تا امکان شناسایی آلاینده^۱ غلظتی فراهم شود. نتیجه هر دو اندازه‌گیری باید به صورت میانگین حسابی درآید و عدم قطعیت با تغییرات افزایش یابد. اگر به دلایل فنی، رقیق کردن امکان‌پذیر نباشد، باید در گزارش قید شود. تقریب گوینیر به‌طور ویژه، نسبت به اثرات پراکندگی ناشی از غلظت، بسیار حساس است.

۶ دستگاه و روش اجرایی

یک قالب نموداری از دستگاه SAXS در شکل ۲ نشان داده شده است.



راهنما:

- X یا 2θ یا q
- شدت پراکندگی Y
- 1 منبع پرتو ایکس
- 2 اپتیک دستگاه
- 3 سیستم موازی‌ساز
- 4 نمونه
- 2θ یا q

شکل ۲- قالب نموداری دستگاه SAXS متشکل از منبع پرتو ایکس، اپتیک‌ها، سیستم موازی‌ساز، نگه‌دارنده نمونه، متوقف‌کننده باریکه و آشکارساز پرتو ایکس

تنظیمات SAXS شامل منبع پرتو ایکس، اپتیک‌ها، سیستم موازی‌ساز، نگه‌دارنده نمونه، متوقف‌کننده باریکه و آشکارساز است. به منظور استخراج اطلاعات معنادار در اندازه‌گیری، توانایی سیستم را پارامترهای کلیدی زیر تعریف می‌کنند:

- محدوده q : q_{\min} و q_{\max} ؛ تعداد نقاط نمونه‌برداری شده در ناحیه گوینیر برای تقریب گوینیر؛
- حساسیت آشکارساز و نوفه پس‌زمینه سیستم.

اکثر منابع پرتو ایکس موجود باریکه‌های واگرا تولید می‌کنند که باید برای اندازه‌گیری‌های SAXS هم‌راستا و موازی شوند. همراه با استفاده از منابع پرتو ایکس آزمایشگاهی، معمولاً از اپتیک‌های چندلایه پوشش داده‌شده استفاده می‌شود، اما اندازه‌گیری‌های پایه‌ای SAXS را می‌توان با موازی‌سازی شکاف نیز به دست آورد. هنگام استفاده از اپتیک‌ها، شار پرتو ایکس به‌طور کلی روی نمونه بیشتر است. علاوه بر این می‌توان از یک افزاره اپتیکی با پوشش چندلایه برای تولید یک باریکه پرتو ایکس تک‌فام^۱ استفاده کرد.

1- Monochromatic

بزرگترین چالش در SAXS، جدا کردن پرتوی پراکنده نشده عبوری («باریکه مستقیم») از تابش پراکنده در زوایای کوچک (در حدود 0.1°) است. باریکه مستقیم به طور معمول به وسیله یک متوقف کننده باریکه مسدود می شود و پراکندگی مزاحم^۱ آن باید از بین برود. نیاز به جداسازی باریکه اولیه و پراکنده، هم راستاسازی و موازی سازی باریکه اولیه را، اجباری می کند.

برای موازی سازی با باریکه یک پرتو ایکس دو گزینه اصلی وجود دارد (به شکل ۳ مراجعه شود).

- سیستم های موازی سازی نقطه ای، دارای سوراخ های متعدد یا شکاف های ضربدری هستند که شکل باریکه پرتو ایکس را تا میزان کمی از واگرایی^۲ و ابعاد کوچک، محدود می کند (به طور معمول محل برخورد باریکه بر روی نمونه دارای قطری کمتر از 0.8 mm است). پراکندگی معمولاً به صورت متقارن در اطراف باریکه اولیه پرتو ایکس توزیع می شود. برای نمونه های همسانگرد، الگوی پراکندگی در صفحه تشخیص عمود بر باریکه پرتو ایکس به صورت خطوط کانتور شکل در اطراف نقطه فرود، باریکه اولیه را نشان می دهد. حجم نمونه ای که روشن شده کم تر از حجم در حالت موازی سازی خطی است. موازی شدن نقطه ای، امکان مطالعه سیستم های همسانگرد و ناهمسانگرد را فراهم می آورد.

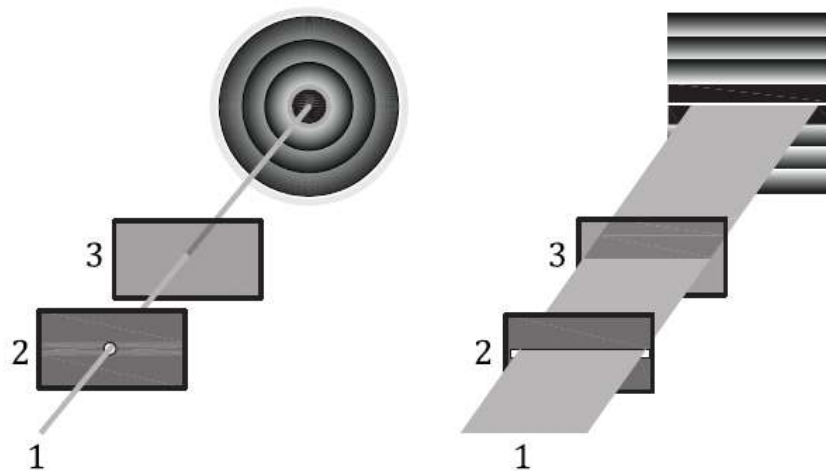
- دستگاه های موازی سازی خطی، پرتو را در یک بعد محدود می سازد تا پروفایل باریکه به صورت خطی باریک و طولانی شود. ابعاد باریکه می تواند متناسب با هندسه نمونه تطبیق داده شود. ابعاد معمول آن، $0.3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ است. حجم نمونه روشن شده در مقایسه با حجم در حالت موازی سازی نقطه ای، بزرگتر است و شدت پراکندگی در همان چگالی شار نسبتاً بزرگتر است. اگر سیستم همسانگرد باشد، چین های^۳ حاصله با روش های اجرایی دکانولوشن^۴ قابل برطرف شدن هستند؛ حتی اگر به ازای بزرگ کردن عدم قطعیت شدت های مشاهده شده باشد. بررسی نانوساختارهای همسانگرد با استفاده از چنین دستگاه های موازی سازی خطی به آسانی آن در موازی سازی نقطه ای نیست.

علاوه بر این، در هر دو سیستم موازی سازی نقطه ای و خطی، می توان از باریکه موازی یا متمرکز استفاده کرد (به شکل ۴ مراجعه شود).

تابش پراکنده شده (شامل اطلاعات ریخت شناسی، همان گونه که در بند ۵ توضیح داده شده) الگویی را شامل اطلاعات مربوط به اندازه و ساختار نمونه ایجاد می کند. این الگو به طور معمول توسط یک آشکارساز پرتو ایکس تخت یک بعدی یا دوبعدی واقع در پشت نمونه و عمود بر جهت باریکه اولیه آشکارسازی می شود. برخی از پراش سنج های چند منظوره که ترکیبی از SAXS و پراش هستند، از آشکارساز نقطه روبشی (صفر بُعدی) استفاده می کنند. رده های مرسوم آشکارساز شامل انواع آشکارسازهای شمارش فوتون و یکپارچه ساز

1- Parasitic scattering
2- Divergence
3- Smearing
4- Deconvolution

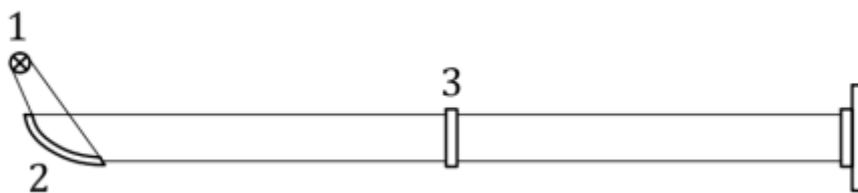
است، اگرچه تجربه نشان داده‌است که نوع آشکارسازهای شمارش فوتون با گستره دینامیکی بالا و ردیابی مستقیم کمترین مشکل و انحراف را در اندازه‌گیری‌ها دارند.



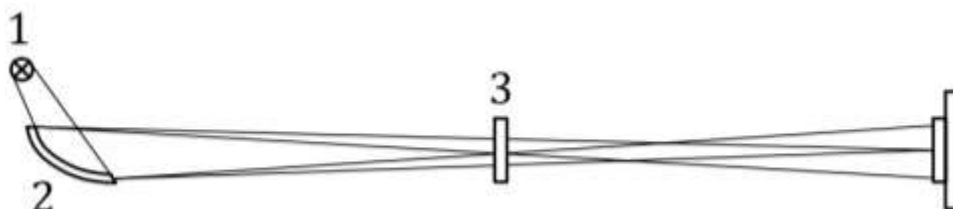
راهنما:

- 1 منبع پرتو ایکس
- 2 سیستم موازی‌ساز
- 3 نمونه

شکل ۳ - انواع موازی‌سازی نقطه‌ای و خطی مورد استفاده در SAXS



الف- پرتو موازی



ب- نقطه (1D) یا خط (2D) پرتو متمرکز

راهنما:

1 منبع پرتو ایکس

2 آئینه

3 نمونه

شکل ۴- تنظیم دستگاه باریکه موازی و متمرکز

۷ روش‌های اجرایی مقدماتی و تنظیم دستگاه

کالیبراسیون طول موج (به پیوست ب مراجعه شود) را می‌توان قبل از انجام آزمایش اجرا کرد. بنابراین به‌عنوان یک مرحله اجرایی مقدماتی طبقه‌بندی می‌شود، اما این کار تنها برای منابع چندفام^۱ موردنیاز است. اگر مشخصه خطوط نشر پرتو ایکس (مانند خطوط K_{α} مس و یا K_{α} مولیبدن) استفاده شود، یک جاذب مناسب می‌تواند برای واریسی خط نشر صحیحی که به‌درستی انتخاب شده‌است، استفاده شود (نیکل برای K_{α} مس و زیرکونیوم برای K_{α} مولیبدن). توصیه می‌شود از ماده کالیبراسیون مانند بهنات نقره^۲ استفاده شود که بخشی از کیفیت‌سنجی کامل یک سیستم را تشکیل دهد و برای مشخصات هدف ذکرشده در پیوست ب، مناسب است.

اگر فقط علاوه بر قطر متوسط ذره و توزیع اندازه ذره، غلظت یا کسر حجمی (مطلق) پراکنده‌ساز مشخص شود؛ شدت باید در واحدهای مطلق مقیاس‌بندی شود. برای این منظور، انواع مواد کمکی کالیبراسیون‌های شامل آب و کربن شیشه‌ای در دسترس هستند. به‌صورت جایگزین، بعضی دستگاه‌ها می‌توانند این مشخصه را مستقیماً به‌وسیله ابزارهای آشکارساز کالیبره‌شده یا اندازه‌گیری شدت باریکه تضعیف‌شده اولیه بر روی

1- Polychromatic
2- Silver behenate

آشکارساز SAXS، تعیین کنند. این استفاده از متوقف‌کننده‌های^۱ نیمه‌شفاف باریکه برای اندازه‌گیری شدت باریکه پیشنهاد نمی‌شود؛ زیرا اثرات سخت‌سازی تابشی این‌چنینی منجر به مقادیر نادرست می‌شود. توصیه می‌شود تمامی کالیبراسیون‌ها در گزارش تحلیلی ذکر شود.

۸ آماده‌سازی نمونه

آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری‌های SAXS راحت و سریع است. اگر از تابش مس استفاده شود، حجم نمونه موردنیاز کم است، عموماً در گستره $5 \mu\text{l}$ تا $50 \mu\text{l}$ برای مایعات و خمیرها، نمونه‌های جامد، سطح $1 \times 1 \text{ mm}^2$ تا $20 \times 1 \text{ mm}^2$ نیاز دارند. معمولاً ضخامت نمونه‌ها کمتر از 1 mm است و می‌تواند بسته به ترکیب نمونه، برای بهینه‌سازی پراکندگی و محدود کردن جذب پرتو ایکس تنظیم شود.

هنگامی که مایع اولیه حاوی آب و هیدروکربن‌ها باشد، نمونه‌های مایع معمولاً داخل یک دیواره نازک موئین اندازه‌گیری می‌شوند، که قطر آن عموماً بین 0.5 mm تا 2 mm است. توصیه می‌شود حلال‌های حاوی اتم‌های سنگین، مثل کلر در کلروفرم، در لوله‌های موئین با قطر کوچکتر اندازه‌گیری شوند، زیرا این اتم‌ها جذب قوی‌تری در تابش فرودی دارند و یا توصیه می‌شود از انرژی تابشی بالاتری استفاده شود. نمونه‌های گران‌رو در سلول خمیری بهتر اندازه‌گیری می‌شوند. به‌شدت پیشنهاد می‌شود نمونه‌های مایع در مخزن با قابلیت شارژ مجدد یا قابلیت عبور جریان اندازه‌گیری شوند، چون این کار ریسک خطاهای مواجهه‌شده در روند اجرایی تفریق پس‌زمینه را کاهش می‌دهد (اگر دو محفظه نمونه متفاوت برای دو اندازه‌گیری استفاده شوند، ممکن است اثرات غیرقابل اصلاح، به تفریق نادرستی منجر شود).

خمیرها، پودرها و مواد حساس به خلأ می‌توانند داخل محل نگهداری نمونه‌ها با پنجره سوار شوند که باید در برابر پرتو ایکس شفاف باشند و پراکندگی کمی از خود نشان دهند. غالباً مواد پنجره‌های استفاده‌شده شامل فیلم‌های پلی‌ایمیدی، میکا یا نیتريد سیلیکون هستند [18]. بهتر است توجه شود پراش ناشی از ماده پنجره نتیجه اندازه‌گیری را تحت‌تاثیر قرار ندهد و بتواند به‌طور مناسبی کم شود. به‌عنوان مثال، فیلم‌های پلی‌ایمیدی یک پیک پراش زاویه‌کوچک را در مجاورت q تقریباً 0.7 nm^{-1} نشان می‌دهد که باید در روش اجرایی تفریق پس‌زمینه به‌درستی کم شود.

جامدات می‌توانند روی قاب‌هایی بدون پنجره و یا با پنجره‌های فویلی بیشتری برای محافظت در برابر خلأ قرار گیرند. ضخامت نمونه باید هم‌خط با جذب مربوط به ماده انتخاب شود [17]. بهترین ضخامت، (t_0) از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$t_0 = \frac{1}{\mu} \quad (1)$$

که در آن μ ضریب جذب خطی ماده است. ضخامت مطلوب نمونه متناسب است با نسبت شدت پرتو اولیه با نمونه و بدون نمونه یعنی I_{in} و I_{out} از:

1- Beams stops

$$\frac{I_{out}}{I_{in}} = e^{-\mu t} = e^{-1} \sim 37\% \quad (۲)$$

بنابراین نمونه ایده‌آل حدود ۳۷ درصد تابش فرودی را عبور می‌دهد و ضخامت نمونه می‌تواند برای بهینه کردن عبور تنظیم شود. هرگونه پیش‌آماده‌سازی نمونه (مانند رقیق‌سازی، استفاده از فراصوت، بازپخت^۱ و یا سانتریفیوژ کردن) ممکن است پراکندگی اندازه ذره را تحت‌تاثیر قرار دهد و توصیه می‌شود در گزارش تحلیلی توصیف شوند.

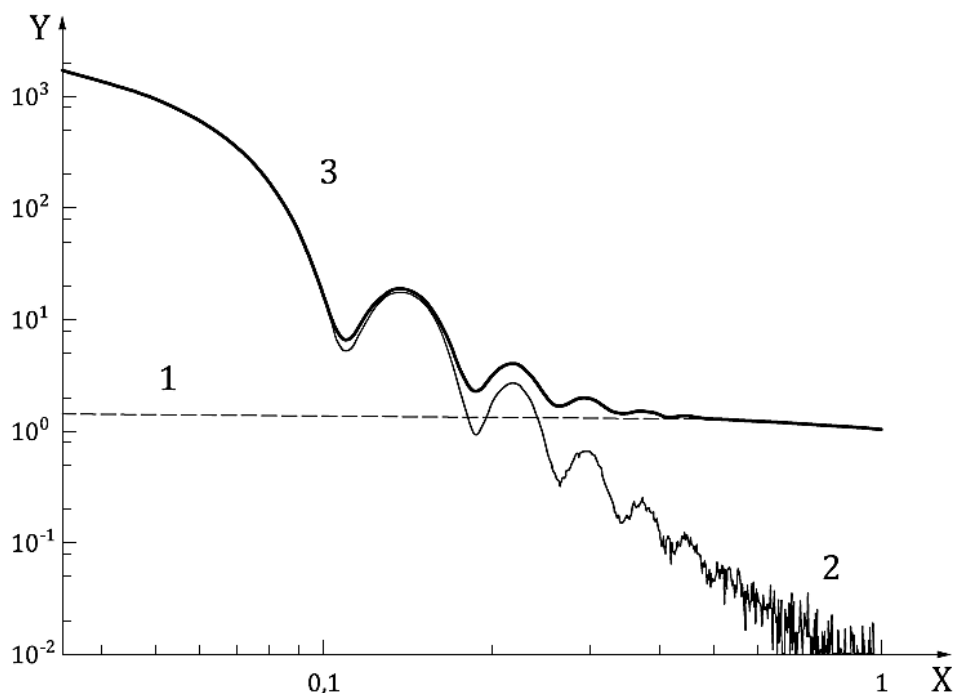
۹ روش اجرایی اندازه‌گیری

هر آزمایش اندازه‌ذره SAXS حداقل شامل دو اندازه‌گیری با استفاده از نگه‌دارنده نمونه مشابه و ترجیحاً زمان اکتساب مشابه است؛

الف- اندازه‌گیری یک نمونه (شامل سیگنال‌هایی از ذرات، حلال یا زمینه، پنجره‌های محفظه نمونه، دستگاه‌های مولد پرازیت، تابش پس‌زمینه و نوفه آشکارساز است)؛

ب- اندازه‌گیری پس‌زمینه (شامل سیگنال‌هایی از ذرات، حلال و زمینه، پنجره‌های محفظه نمونه (مشابه)، تابش دستگاه‌های مزاحم، تابش پس‌زمینه و نوفه آشکارساز است).

این موارد کمینه الزاماتی است که برای تعیین پراکندگی ذرات الزامی هستند و تفاوت بین دو اندازه‌گیری پراش به‌شمار می‌روند. یک مثال معمولی برای این روش اجرایی در شکل ۵ نشان داده شده‌است. باید توجه شود که پراش ماده پنجره در محفظه نمونه و پراکندگی مزاحم دستگاه SAXS و نرخ‌شمار (منطقه) تاریک آشکارساز حذف می‌شوند. عبور از نمونه و ماده پس‌زمینه/ زمینه و تغییر کارایی آشکارساز باید در نظر گرفته شود.



راهنما:

- X q (با واحد nm^{-1})
 Y شدت پراش (با واحد a.u.)
 1 حلال
 2 پراکندگی ذره
 3 پراکنه ذره‌ای

شکل ۵- پروفایل معمولی SAXS از پراکنه ذره، حلال و اختلاف آن‌ها (سیگنال تصحیح شده فقط براساس پراکندگی ذره)

کیفیت آماری الگوی پراکندگی با افزایش شدت بهبود می‌یابد و مطابق با استانداردهای آماری سیگنال‌های حاصل از تفریق دو اندازه‌گیری، مستقل هستند.

۱۰ روش‌های اجرایی اصلاح داده

چون روش‌های تحلیل داده به کیفیت داده‌ها حساس هستند، سیگنال پراکندگی نمونه باید به‌دقت از سیگنال کلی اندازه‌گیری شده استخراج شود. این مراحل تصحیح با نرم‌افزار ارائه شده همراه با دستگاه‌های تجاری یا به کمک نرم‌افزارهای سفارشی انجام می‌شوند. در بهترین حالت، این مراحل عدم قطعیت داده‌ها را از طریق مراحل تصحیح گسترش می‌دهند، در نتیجه داده نهایی با عدم قطعیت تخمین‌های روی نقاط داده، تکمیل می‌شود.

کمینه میزان اصلاح داده‌ها که با این نرم‌افزار در نظر گرفته یا روی داده‌ها «قبل از تفریق پس‌زمینه» یا اعمال شده‌است، اصلاحاتی هستند برای: پیکسل (سلول تصویر)‌های نامعتبر، زمان‌شمار (منطقه) تاریک،

زمان، شار پرتو ایکس و عبور پرتو ایکس که به دنبال تفریق پس‌زمینه (مطابق با استانداردهای آماری برای سیگنال‌های به‌دست‌آمده از تفریق دو اندازه‌گیری مستقل) است. پس از تفریق پس‌زمینه می‌توان نرمال-سازی ضخامت نمونه و همچنین مقیاس‌بندی اختیاری را برای واحدهای مطلق شدت، انجام داد. این اصلاحات ممکن است حین پیاده‌سازی با هم ترکیب شوند، اما بحث پیاده‌سازی جداگانه در مرجع [24] شرح داده شده‌است. حجم بالای نقاط داده ممکن است با استفاده از روش خانک‌بندی^۱ کاهش یابد. برای نمونه‌هایی براساس پراکندگی اندازه، معمولاً ۱۰۰ خانک^۲ به ازای هر ده q کافی است. این خانک‌ها ممکن است به صورت خطی یا لگاریتمی با هم فاصله داشته‌باشند.

ذکر اصلاحات انجام‌شده، نام نرم‌افزار و نسخه استفاده‌شده برای گزارش تحلیلی کافی است.

۱۱ محاسبه قطر متوسط ذره

۱-۱۱ کلیات

بعد از تفریق پس‌زمینه و چین‌زدایی^۳ (در صورت لزوم به پیوست الف مراجعه شود)، قطر متوسط ذره براساس دو رویکرد مختلف، قابل تخمین است:

۲-۱۱ تقریب گوینیر

در تخمین گوینیر (با جزئیات در پیوست الف، زیربند الف-۲ توضیح داده شده‌است)، $\ln(I)$ به صورت تابعی از q^2 رسم می‌شود (نمودار گوینیر).

شدت پراکنده‌شده در زاویه‌های بسیار کوچک تقریباً با تابع گاوسی بیان می‌شود:

$$I(q) = I_0 \exp\left[-\frac{1}{3}R_g^2 q^2\right] \quad (3)$$

که می‌تواند به صورت زیر تغییر کند:

$$\ln[I(q)] = \ln[I_0] - \frac{1}{3}R_g^2 q^2 \quad (4)$$

یک خط صاف در ناحیه گوینیر می‌تواند بر داده‌ها منطبق شود که معمولاً تا qR_g حدود ۱ است. سپس شیب برابر با $-\frac{1}{3}R_g^2$ است.

برای ذرات کروی همگن تک‌پراکنده، قطر میانگین ذره وزن‌دهی شده براساس مجذور حجم از R_g از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\overline{d_{vs}} = 2\sqrt{\frac{5}{3}}R_g \quad (5)$$

1- Binning
2- Bin
3- Desmearing

طبق استاندارد ISO 9276-2 و مرجع [3]، \bar{d}_{vs} ، $\bar{X}_{2,6}$ ، $\bar{D}_{8,6}$ متناظر است.

هشدارهای متعددی در خصوص اعتبار این تقریب وجود دارد. اولاً، اگر خط صافی در ناحیه گوینیر یافت نشود، تقریبی اعمال نمی‌شود و هیچ مقداری با استفاده از تقریب گوینیر قابل تخمین نیست. ثانیاً، هنگامی که ممکن است خطی‌سازی برای مرور در جای داده مناسب باشد، توصیه می‌شود مقادیر ذکر شده در یک گزارش تحلیلی، نتیجه یک تقریب گوینیر [فرمول ۳] بر داده‌های غیرخطی باشد که در بهترین حالت، وزن‌دهی شده به وسیله عدم قطعیت نقطه داده است. ثالثاً، رابطه خطی در ناحیه گوینیر قابلیت اجرا را تضمین نمی‌کند، تحلیل داده با توجه به زیربند ۱۱-۳ با استفاده از مقادیر تقریبی گوینیر به‌عنوان یک راهنمای اختیاری، به فراتر از این نقطه نیاز دارد که با استفاده از مقادیر تقریبی گوینیر به‌عنوان یک راهنمای اختیاری در دسترس است.

۳-۱۱ برازش مدل

برای برازش مدل، طیف گسترده‌ای از q را می‌توان به وسیله یک تابع مدل برای یک گروه بس‌پراکنده^۱ از ذرات طبق رابطه زیر تعیین کرد:

$$I(q) = N\Delta\rho^2 \int_0^\infty P(q,r) g_{num}(r) dr + c \quad (6)$$

برای گروه‌های همگن، فاکتور شکل مطابق زیر است:

$$P(q,r) = \left(\frac{4\pi}{q^3} (\sin qr - qr \cos qr) \right)^2 \quad (7)$$

رایج‌ترین توزیع‌ها، لگاریتم‌نرمال و گاوسی هستند. توزیع اندازه گاوسی از طریق رابطه زیر توصیف شده است:

$$g_{num}(r) = \exp\left(\frac{(r - \bar{d}_{num}/2)^2}{2\sigma^2}\right) / \int_0^\infty \exp\left(\frac{(\rho - \bar{d}_{num}/2)^2}{2\sigma^2}\right) d\rho \quad (8)$$

و توزیع لگاریتمی طبیعی را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$g_{num}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}\sigma_{ln}} \exp\left(-\frac{\left(\ln r - \ln\left(\frac{1}{2}\bar{d}_{ln}\right)\right)^2}{2\sigma_{ln}^2}\right) \quad (9)$$

که قطر متوسط \bar{d}_{ln} می‌تواند به قطر میانگین ذره وزن‌دهی شده براساس تعداد، از یک توزیع گاوسی \bar{d}_{num} تغییر شکل دهد که مطابق است با:

1- Polydisperse

$$\bar{d}_{num} = \bar{d}_{ln} \exp(\sigma_{ln}^2/2) \quad (10)$$

C, N ، انحراف استاندارد توزیع اندازه $(\sigma$ یا $\sigma_{ln})$ و قطر میانگین ذره $(\bar{d}_{ln}$ یا $\bar{d}_{num})$ متغیرهای برازش هستند. همچنین از توزیع اندازه مشخص شده، حجم وزن دهی شده و شدت وزن دهی شده قطر متوسط ذرات را می توان محاسبه کرد.

براساس استاندارد ISO 9276-2، \bar{d}_{num} متناظر با $\bar{D}_{1,0}, \bar{X}_{1,0}$ است. اطلاعات مربوط به اندازه ذره را می توان از سایر روش های ارزیابی در فضای حقیقی یا فضای فوریه به دست آورد که در پیوست الف، زیربند الف-۵ توضیح داده شده است.

۱۲ تعیین توزیع اندازه

۱-۱۲ محدودیت های تعیین توزیع اندازه از داده SAXS

هنگام در نظر گرفتن الگوهای پراکندگی با هدف استخراج توزیع اندازه، چندین محدودیت وجود دارد که باید لحاظ شود. محدودیت های اصلی شامل:

- الف- کران های بالا و پایین اندازه، همان طور که از طریق محدودیت های داده تعریف شد؛
- ب- ضرورت عملی برای تخمین های عدم قطعیت روی داده؛
- پ- فرضیات مورد نیاز در خصوص شکل پراکنده ساز و (در بعضی موارد) مدل ریاضی توزیع اندازه؛
- ت- اطلاعات وزن دهی شده براساس اندازه ذاتی در داده SAXS. این محدودیت ها به طور خلاصه بیان خواهد شد.

گستره ابعادی که با SAXS قابل کاوش هستند، عموماً با گستره اندازه گیری محدود می شود (محدودیت دوم و حد بالایی اندازه که کمتر رایج است، از طریق انسجام عرضی طول تابش به دست می آید). بیشینه و کمینه ابعاد کاوش شده در رابطه الف-۳ تعریف شده است. اطلاعات به دست آمده فراتر از این محدودیت ها، ممکن است در حیطه داده های واقعی قرار نگیرند، اما با توجه به فرضیاتی که ایجاد شده، حضور خواهند داشت. در شیوه های اجرایی برازش داده توصیف شده در اینجا، سازگاری بین مدل و داده اندازه گیری شده به وسیله برآورد عدم قطعیت از مقادیر اندازه گیری شده داده ها نرمال می شوند. در حالی که از نظر فنی ممکن است نرمال سازی نادیده گرفته شود، این گونه بی توجهی به شدت منع^۱ می شود، زیرا می تواند به راحتی به بیش برآزش^۲ و تفسیر نادرست اطلاعات (وزن چولگی/میزان عدم تقارن تابع^۳) منجر شود. نرمال سازی به وسیله عدم قطعیت، موجب حصول اطمینان می شود که داده ها براساس درستی هر یک از نقطه داده های مجزا وزن شده می شده اند و علاوه بر آن به دلیل ارائه یک معیار قطع مشخص، از انجام بیش برآزش جلوگیری می کند.

1- Discouraged
2- Overfitting
3- Skewed Weighting

باتوجه به اتلاف ذاتی اطلاعات در فرآیند پراش زاویه کوچک، اطلاعات خارجی تکمیلی باید برای رسیدن به راه‌حلی منحصر به فرد فراهم شوند. اطلاعات مورد نیاز برای به دست آوردن توزیع اندازه شامل فرض شکل (به صورت پیش فرض کروی)، فرض برهم کنش درون پراکنشی^۱ (به طور پیش فرض رقیق یعنی بدون برهم کنش) و برای یکی از روش‌ها، فرض مدل ریاضی توزیع اندازه (عموماً لگاریتم طبیعی، گاوسی یا شولتز-زیم^۲) است. این اطلاعات می‌توانند (بر اساس انتظارات منطقی) فرض شوند یا به کمک روش‌های بیرونی (مثل روش‌های میکروسکوپی) فراهم شوند. برای مخلوط‌هایی که در شکل پراکنده ساز تفاوت دارند، فرضیات بسیار سخت (یا ترجیحاً ضوابط اطلاعات بیرونی) ممکن است باعث رسیدن به راه‌حل درست شود.

مشارکت دقیق به شکل هر پراکنده ساز، محدوده اندازه گیری و بازه جمع آوری، به زاویه دستگاه بستگی دارد. اما اثر کلی این است که آشکارسازی محدودیت‌های پراکنده سازهای کوچک تر با افزایش حضور پراکنده سازهای بزرگ تر اعوجاج پیدا می‌کند. برای ذرات کروی با چگالی الکترونی همگن و توزیع اندازه باریک، می‌توان حجم وزن دهی شده و توزیع اندازه ذره وزن دهی شده را بر اساس تعداد، به دست آورد. برای بقیه ذرات، توزیع اندازه وزن دهی شده بر اساس تعداد، بدون فرضیات تکمیلی به راحتی قابل دسترس نیست [25].

۱۲-۲ مروری کوتاه بر روش‌ها

روش‌ها به دودسته مبتنی بر مدل و بدون مدل تفکیک می‌شوند. برازش اطلاعات مبتنی بر مدل، ساده ترین روش اجرایی است، اما فرضیاتی از شکل پراکنده ساز و همچنین از شکل ریاضی توزیع نیاز دارد. در روش‌های بدون مدل، به دست آوردن توزیع بدون فرم، فقط مستلزم فرض شکل کلی پراکنده ساز است.

۱۲-۳ حُسن برازش: ارزشیابی برازش‌ها

در تمام روش‌های برازش، توافق بین داده $[I_{meas}(q)]$ و مدل $[I_{model}(q)]$ می‌تواند با استفاده از مقدار مجذور خی کاهش یافته (χ_r^2) ارزشیابی شود. این مقدار برای اختلاف زیاد بین دو عدد بزرگ است، اما وقتی مدل به صورت میانگین در محدوده عدم قطعیت داده $[\sigma(q_i)]$ برازش می‌کند، به واحد نزدیک می‌شود. برای بیشتر روش‌های برازش، مقدار مجذور خی کاهش یافته مستقیماً در روش اجرایی بهینه سازی استفاده می‌شود. محاسبه χ_r^2 به صورت زیر است:

$$\chi_r^2 = \frac{1}{N_d - M} \sum_{i=1}^{N_d} \left[\frac{I_{meas}(q_i) - I_{model}(q_i)}{\sigma(q_i)} \right]^2 \quad (11)$$

که N_d تعداد نقاط داده را نشان می‌دهد، M تعداد درجات آزادی در روش اجرایی برازش است و i شاخص یک نقطه داده معین را نشان می‌دهد.

1 - Interscatterer Interaction

2 - Schultz-Zimm

۴-۱۲ برازش داده مبتنی بر مدل

در شیوه اجرایی برازش داده مبتنی بر مدل، مقدار حُسن برازش با تنظیم تعداد محدودی از متغیرهای تابع مدل به حداقل می‌رسد (و در نتیجه سازگاری بین مدل و داده بیشینه است). یک تابع مدل معمول که در فرمول ۶ ارائه شده است، پراکندگی یک نمونه حاوی پراکنده‌سازهایی را که براساس اندازه پراکنده شده‌اند، توصیف می‌کند. این تابع، مدل ضریب شکل یک پراکنده‌ساز را که به‌طور خاص شکل داده‌شده، با توزیع اندازه تک‌حالت^۱ و تک‌متغیره ترکیب می‌کند. این معادله برای مقایسه عملکرد پراکندگی مدل به‌صورت عددی، ارزشیابی می‌شود.

چندین روش کمینه کردن برای یافتن پارامترهای مدل وجود دارد که مزیت برازش را کمینه می‌کند. معمول‌ترین آن‌ها حل‌کننده رابطه حداقل مربعات غیرخطی لونبرگ-مارکوارت^۲ است، این موارد در متون علمی به‌راحتی در دسترس هستند. علاوه بر آن، این روش کمینه‌کردن، عدم قطعیت روی مقادیر نهایی (به حداقل رسانده شده) از پارامترهای برازش را فراهم می‌کند. اما این روش ممکن است وقتی که مدل‌های برازش‌شده پیچیده با متغیرهای زیاد وجود دارد، ناپایدار شود. به‌همین علت، جدیداً، توصیه می‌شود در صورت امکان، سازگاری‌های پایدارتری از روش‌های لونبرگ-مارکوارت اجرا شود.

روش اجرایی برازش داده مبتنی بر مدل، معمول‌ترین روش تجزیه و تحلیل داده‌های پیاده‌سازی شده در SAXS است و می‌تواند در تنوع گسترده‌ای از برنامه‌های نرم‌افزاری برازش داده متن‌باز و رایگان یافت شود. این برنامه‌ها به‌طور کلی از نظر انواع داده‌هایی که می‌توانند بخوانند و مدل‌هایی که در آن‌ها اجرا می‌شوند، تفاوت دارند. با این حال، هریک از این برنامه‌ها به انتخاب چندین فرض نیاز دارند.

اولاً، مدل شکل پراکنده‌ساز باید انتخاب شود. انتخاب مدل به‌طور ایده‌آل، از طریق اطلاعات حاصل از روش‌های مکمل به‌دست می‌آید. ثانیاً، بُعد متغیر باید به شکل خاصی از توزیع اختصاص یابد (اغلب، می‌توان شکل را براساس فرایند ایجاد پراکنده‌سازها فرض کرد). محدوده برازش و محدودیت‌های متغیر می‌تواند به‌صورت اختیاری اضافه شوند.

متغیرهای آغازگر می‌توانند روش کمینه‌سازی را به‌جای کمینه‌های مطلق به سمت کمینه‌های محلی سوق دهند و نیاز است متغیرهای آغازگر متنوعی انتخاب شوند تا از دست‌یابی به کمینه مطلق اطمینان حاصل شود. در یک مورد منحصر به فرد، هر تعداد از ترکیب‌های شکل و توزیع ممکن است با یک اندازه‌گیری الگوی پراکندگی برازش شود و تصور اینکه ترکیب منتهی به بهترین برازش درست باشد، مطلوب است. بنابراین مهم است تشخیص داده‌شود از نظر تئوری بازیابی اطلاعات روی هر دو شکل و همچنین فرم ریاضی توزیع، غیرممکن است. بنابراین یکی از این دو متغیر باید داده شده باشند و نیز اطلاعات پشتیبانی باید فراهم باشند که چرا این انتخاب انجام شده است.

1- Monomodal

2- Levenberg-Marquardt nonlinear least-squares solver

۵-۱۲ برازش منحنی براساس روش مونت کارلو

استفاده از روش اجرایی مونت کارلو برای برازش داده‌ها می‌تواند نیاز به یک رابطه ریاضی را برای توزیع اندازه ذرات برطرف کند. منحصراً استفاده از اطلاعات روی شکل پراکنده‌ساز اولیه، می‌تواند هر توزیع اندازه‌ای را که در محدوده‌های اندازه اعمال شده به‌وسیله روش اندازه‌گیری است، بازیابی کند. این نوع روش‌های اجرایی کمتر متکی به فرضیات هستند و بیشتر داده‌محور هستند.

این روش اجرایی به‌شدت به حُسن برازش داده‌ها وابسته بوده، بنابراین متکی به تخمین‌های نمایش عدم قطعیت است. علاوه بر این، از آنجایی که هیچ تخمینی برای رفتار حدی توزیع اندازه ذرات وجود ندارد، عدم قطعیت بیشتری در کرانگینه^۱ توزیع اندازه ذرات نسبت به مقادیر یا اجزای میانی (مرکزی) وجود دارد. در نهایت، از آنجایی که نمایش پراکنده‌سازها در داده‌های پراکندگی متناسب با مقدار آنها نیست، بلکه متناسب با اندازه آنها وزن‌دهی شده‌است، روش‌های مونت کارلو، اغلب با وجود پراکنده‌سازهای بزرگتر در تایید حضور تعداد کمی از پراکنده‌سازهای کوچکتر ناتوان هستند. روش‌های مونت کارلو به‌دلیل اینکه به محتوای اطلاعات داده‌های اندازه‌گیری شده میل می‌کنند، بیشتر برای تعیین توزیع وزن‌دهی شده براساس حجم مناسب هستند.

در چنین روش اجرایی، قدرت مدل به‌صورت مجموع تعداد زیادی از هم‌بخشی‌های^۲ مجزا تعریف می‌شود (با هر هم‌بخشی که معمولاً عامل شکل یک تک‌پراکنده‌ساز است). در هر بار تکرار مونت کارلو، یک تک‌هم‌بخشی از مجموعه، با یک (مقدار) محاسبه‌شده جدید جایگزین می‌شود. به یک پارامتر (معمولاً اندازه ذرات) از هم‌بخشی که جدیداً محاسبه شده، اجازه داده می‌شود که به‌صورت تصادفی تغییر کند. اگر چنین جایگزینی منجر به کاهش مقدار توزیع نرمال (مربع خی) شود، جایگزینی حفظ شده‌است، در غیر این‌صورت کنار گذاشته می‌شود. در طی این جایگزینی‌های سعی و خطایی، می‌توان به ترکیبی از هم‌بخشی‌ها رسید که شدت پراکندگی را در محدوده عدم قطعیت روش اجرایی توصیف می‌کند (یعنی زمانی که شرایط $X_r^2 \leq 1$ رسیده‌باشد). از طریق تحلیل گسترش مقادیر مشخصه‌های متغیر، یک توزیع تقریب زده می‌شود.

چندین بار تکرار روش اجرایی می‌تواند عدم قطعیت نتایج توزیع اندازه ذرات را بهینه‌سازی کند. یک بهینه‌سازی موفق در هر بار تکرار منجر به نتایج مشابهی می‌شود. اگر نتایج متفاوت باشند، می‌توان گفت که داده‌ها از استخراج اطلاعات جدید برای مشخصه معین، پشتیبانی نمی‌کنند.

۶-۱۲ روش تبدیل فوریه غیرمستقیم IFT

در روشی که بر مبنای تبدیل فوریه غیرمستقیم است، فرض می‌شود که شدت پراکنده‌شده نتیجه گروهی از ذرات با شکل مشابه است [12]. ارتباط بین توزیع اندازه، به‌طور دقیق‌تر توزیع ذرات وزن‌دهی شده براساس تعداد $(g_{\text{num}}(r))$ و شدت پراکندگی تجربی $I(q)$ ، در فرمول ۶ بیان شده‌است.

1- Extrema
2- Contribution

روش IFT توزیع اندازه ذرات را با یک رویکرد کلی تخمین می‌زند به نحوی که فرض می‌شود شکل ذرات در اولویت قرار دارد. به طور پیش فرض، ذرات کروی برای تعیین توزیع اندازه ذرات استفاده می‌شوند، هر چند که عوامل شکل دیگری نیز می‌توانند برای ارزشیابی ذرات دوکی شکل و تخت مورد استفاده قرار گیرند. برای محاسبه توزیع اندازه ذرات، توابع پایه‌ای (درجه سه B-spline) در تابع پراکندگی $I(q)$ جایگزین می‌شوند تا به شرایط پایدار کمینه‌سازی و تقریب کمترین مربعات وزن‌دهی شده برای داده‌های تجربی برسند. جدای از توزیع وزن‌دهی شده براساس تعداد $g_{\text{num}}(r)$ ، تعیین شدت و توزیع وزن‌دهی شده براساس شدت و تعداد $g_{\text{int}}(r)$ و $g_{\text{vol}}(r)$ ذرات پراکنده شده نیز، رایج است. این سه نوع از توزیع‌ها از طریق $g_{\text{int}}(r) \propto g_{\text{vol}}(r)r^3 \propto g_{\text{num}}(r)r^6$ به یکدیگر مرتبط هستند.

در یک آزمایش پراکندگی، شدت‌ها ضبط می‌شوند، بنابراین محاسبه توزیع وزن‌دهی شده براساس شدت، نشان می‌دهد که چه مقدار شدت به وسیله ذرات تکی (پراکنده‌سازها) ایجاد شده است. اگر نمونه آنالیز شده دارای تعداد زیادی ذرات کوچک و تعداد کمی ذرات بزرگ باشد، بیشترین شدت پراکندگی به وسیله ذرات بزرگتر به وجود می‌آیند (به علت نسبت r^6). شدت پراکندگی‌های کوچک که ناشی از ذرات کوچکتر هستند، مقدار واقعی خود را به درستی در توزیع وزن‌دهی شده براساس شدت نشان نمی‌دهند. در نهایت توزیع وزن‌دهی شده براساس حجم نشان می‌دهد که در اصل چه حجمی (غلظتی) از ذرات درون حجم نمونه تابش داده شده را اشغال می‌کند.

۱۲-۷ روش بیشینه کردن امید ریاضی (EM)

روش بیشینه کردن امید ریاضی (EM) یک الگوریتم [5] برای تعیین توزیع اندازه ذرات است که با استفاده از داده‌های تجربی پراکندگی، بیشینه تابع درست‌نمایی (شبه لگاریتمی) را برای این پارامترها جستجو می‌کند. از دیدگاه آماری، روش EM، توزیع اندازه ذرات با بیشترین سطح تطابق با داده‌های تجربی را زمانی ارائه می‌دهد که برای پراکندگی زاویه کوچک نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد [4]. مشابه روش برازش داده مونت کارلو، روش EM هیچ‌گونه فرضی در مورد شکل ریاضی توزیع ندارد و تنها به ورودی کاربر برای شکل پراکنده‌ساز اولیه، نیاز دارد.

توزیع ذرات بر روی یک شبکه مطابق با قیود^۱ نایکویبیست-شانون [32] توصیف می‌شود که این قیود همگی به وسیله داده‌برداری و بیشینه مقادیر q اعمال می‌شوند.

یکی از مهمترین شاخصه‌های مهم روش EM در مقایسه با سایر روش‌های اجرایی جایگزین، مستقل از مدل برازش، این واقعیت است که از آمار پواسون^۲ مربوط به داده‌های پراکندگی استفاده می‌کند که با به‌کارگیری یک آشکارساز شمارشگر فوتون، به درستی قابل‌نمایش هستند. برای توزیع شدت نرمال، آمار پواسون کارایی خود را برای نرمال‌سازی و متوسط‌گیری سمتی از دست می‌دهد و بنابراین ابتدا و پیش از اعمال الگوریتم، بر مبنای عدم قطعیت و شدت نرمال شده تجربی، بازگردانده می‌شوند.

1- Constraints
2- Poisson

جستجو برای یافتن توزیع اندازه ذرات در یک فرآیند تکراری انجام می‌شود که همگرایی را تضمین می‌کند [4]. توزیع اندازه ذرات ابتدا به وسیله یک تابع ثابت تخمین زده می‌شود و سپس در هر روند تکرار براساس یک قاعده استنباط شده از معیار بهینگی (به مرجع [4] مراجعه شود) به روزرسانی می‌شود. مشابه روش‌هایی که بر مبنای روش مونت کارلو هستند، شدت به صورت جمع هم‌بخشی‌های متعلق به هر پراکنده ساز توصیف می‌شود که به وسیله توزیع اندازه ذرات، توزین شده است. زمانی که اختلاف بین داده‌ها و شدت مدل براساس سطح نوفه مورد انتظار روش اصل تمایز مورزوف^۱ قرار بگیرد، فرایند تکراری متوقف می‌شود [12].

خروجی‌های تجزیه و تحلیل براساس EM، توزیع‌های اندازه و همچنین محدودیت رویت پذیری متناظر هستند (یا براساس تعداد یا براساس حجم، وزن دهی شده‌اند)، یعنی با فرض عدم قطعیت پواسون، جمعیت کمینه در یک اندازه معین که ممکن است به صورت غیرمبهمی از داده استخراج شده باشد.

از آنجایی که روش EM به صورت تضمینی همگراست، نتایج برای یک مجموعه مشخص از داده‌های ورودی تجدیدپذیر هستند. این موضوع مانع از احتمال تخمین عدم قطعیت‌ها در روش‌هایی که بر مبنای روش مونت کارلو هستند، می‌شود. هرچند که تخمین عدم قطعیت می‌تواند با استفاده از یک سری محاسبات مستقل روش EM که ورودی آن‌ها، قدرت مدل در حل دقیق با نوفه پواسونی اضافه شده به صورت تصادفی است، قابل تولید است.

۱۳ تکرارپذیری

اندازه‌گیری‌های تکراری از نمونه مشابه می‌تواند نشان دهد که ماده حین بازه زمانی آزمایش تغییر می‌کند و بنابراین می‌تواند شاخص تغییر ماهیت زیر باریکه پرتو ایکس باشد. علاوه بر این، اندازه‌گیری‌ها از یک نمونه به نمونه دیگر همگنی و ناهمگنی ماده را نشان خواهد داد. ناهمگنی از یک نمونه تا نمونه دیگر و ناپایداری ماده/نمونه به شرطی در طول زمان قابل شناسایی هستند که بتوان آن‌ها را به عنوان تاثیرات تکرارپذیری و بی‌ثباتی اندازه‌گیری‌ها فراتر از روش تکرارپذیری تشخیص داد. کالیبراسیون محور q می‌تواند برای هر دستگاه مجزا با استفاده از یک روش استاندارد کالیبراسیون مناسب صحت‌گذاری شود. یکی از مواد یا نمونه‌هایی که همواره مورد استفاده قرار می‌گیرد، بهنات نقره است.

۱۴ مستندسازی و گزارش آزمون

۱-۱۴ گزارش آزمون

توصیه می‌شود گزارش‌های آزمون طبق استانداردهای ISO 9276-1 [37] و ISO 9276-2 [38] انجام شوند و حداقل شامل اطلاعات ارائه شده در ادامه باشند:

الف - ارجاع به این استاندارد؛

1 - Morozov

ب- قطر میانگین ذرات \bar{d} و مقدار عدم قطعیت آن، شامل توضیحاتی واضح که آیا این، یک عدد، حجم و یا میانگین براساس شدت وزنی دهی شده را نشان می‌دهد. در صورت نبود ارزشیابی عدم قطعیت، انحراف معیار برای اندازه‌گیری‌های تکرار شده باید به‌عنوان تخمینی از تکرارپذیری ارائه شوند. راهنمای ISO/IEC Guide 98.3 [39] می‌تواند در این مورد کمک کند، اما احتمالاً از نظر یک متخصص در این مورد استفاده شود.

خطای استاندارد یک شیب (u-slope) می‌تواند به‌صورت یک خروجی تحلیل رگرسیون خطی (تنازل خطی) از بسیاری از نرم‌افزارهای آماری و محاسبه‌گرهای منحنی به‌دست آید.

عدم قطعیت برای R_g به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$u_{Rg} = -\frac{3(u_{\text{slope}})}{2R_g} \quad (12)$$

خود شیب، عدم قطعیت آن u_{slope} و متناظر u_{Rg} می‌توانند با بخشی از ناحیه گوینیر که برای تجزیه و تحلیل انتخاب شده، تغییر کنند.

پ- اگر توزیع اندازه یک ذره گنجانده شده است، فرضیاتی که برای استخراج توزیع استفاده می‌شوند باید در یک توصیف کوتاه توضیح داده شوند. یک منحنی گرافیکی باید طبق استاندارد ISO 9276-2 باشد [38].

ت- شناسایی کامل نمونه، شامل اطلاعات قابل دسترس از شکل ذره و همگنی. تصاویر میکروسکوپ الکترونی، در جایی که مرتبط و حاوی اطلاعات باشد، می‌تواند برای انتقال اطلاعات در مورد شکل ذره، درجه پراکندگی، بلورینگی و سایر شاخص‌های گرافیکی که به‌راحتی در داده‌های تصویری یا جدولی قابل انتقال نیستند، در نظر گرفته شوند.

ث- روش ارزشیابی داده‌ها که به‌کار برده شده است [تقریب گوینیر برازش منحنی براساس مدل‌های مختلف، روش مونت کارلو، تبدیل فوریه غیرمستقیم (IFT) یا روش بیشینه کردن امید ریاضی (EM)].

ج- عامل شکل و توزیع اندازه اگر از یک مدل برازش منحنی استفاده شده است.

چ- نتایج شامل قطر میانگین و عدم قطعیت برای دو نمونه با غلطت‌های مختلف (اگر در دسترس هستند).

ح- محدوده q مورد استفاده برای ارزشیابی.

۲-۱۴ سوابق فنی

علاوه بر اطلاعاتی که در گزارش آزمون ارائه می‌شوند، توصیه می‌شود اطلاعاتی که در ادامه در مورد اندازه‌گیری‌ها مطابق با قوانین سوابق فنی همان‌طور که در استاندارد ملی ایران - ایزو- آی ای سی شماره ۱۷۰۲۵: سال ۱۳۹۹ طرح شده است، مستند شوند. این سوابق باید به‌راحتی قابل‌بازیابی بوده و در صورت درخواست مشتری، در اختیار وی گذاشته شوند:

الف - نوع دستگاه مورد استفاده و شماره سریال آن؛

ب- روش اجرایی پراکندگی و رقیق سازی شامل ماهیت، غلظت، کمیت مایعات مورد استفاده و روش اجرایی تمیز کردن آن‌ها در صورت در دسترس بودن؛

پ- غلظت مواد ذره‌ای معلق در پراکنه در صورت در دسترس بودن؛

ت- شرایط اندازه‌گیری‌ها؛

ث- دمای نمونه؛

ج- مشخصات آنالیزگر (نام یا امضا)؛

پیوست الف

(آگاهی‌دهنده)

اصول کلی

الف-۱ تفسیر داده‌ها

شدت پراکنده‌شده، اصلاح‌شده و مشاهده‌شده برای یک آنالیت پراکنده‌شده بدون برهم‌کنش، با پراکندگی ذره از طریق فرمول زیر در ارتباط هستند:

$$I_{\text{particle}}(q) = N|F(q)|^2 \quad (\text{الف-۱})$$

که دامنه پراکندگی $F(q)$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$F(q) = \int_V \Delta\rho(r)e^{iqr}dV \quad (\text{الف-۲})$$

دامنه پراکندگی به شکل ذره وابسته است. تباین چگالی الکترونی $\Delta\rho(r)$ ، تفاوت بین چگالی‌های الکترونی طول پراکندگی و زمینه است و V نیز حجم ذره است. عامل شکل $P(q) = |F(q)|^2$ شامل اطلاعاتی در مورد توزیع چگالی الکترونی و شکل ذره است.

به طور ایده‌آل، تفکیک‌پذیری از طریق یک ماده مرجع مناسب یا ترکیبات شناخته‌شده و مواد کاملاً مستند، آزموده می‌شود. محدودیت‌ها از طریق طول موج تابش مورد استفاده و گستره زاویه پراکندگی که در آن گستره الگوی پراکندگی به طور قابل‌اعتمادی نمونه‌برداری شده و همچنین تناوب نمونه برداری، کنترل می‌شوند. در حالی که گستره بیشترین اندازه ذره به وسیله کمترین تفکیک‌پذیری (Δq) نمونه‌برداری که در آن سیگنال‌های غیرهم‌بسته استخراج شده، تعیین می‌شود. در عمل (یعنی زمانی که اندازه متوقف‌کننده‌های باریکه به سختی با ابعاد باریکه اولیه هماهنگ است) تقریب‌هایی که در ادامه ارائه شده‌است، مناسب هستند.

یک پروفایل پراکندگی اندازه‌گیری شده بین q_{\min} و q_{\max} می‌تواند برای پیدا کردن مشخصات ذره با طول مشخصه بین d_{\min} و d_{\max} مورد استفاده قرار گیرد زمانی که:

$$d_{\max} = 2\pi/q_{\min} \text{ و } d_{\min} = 2\pi/q_{\max} \quad (\text{الف-۳})$$

که در آن $q = 4\pi/\lambda\sin(\theta)$ انتقال تکانه‌ای است که به وسیله طول موج پرتوهای ایکس و 2θ زاویه پراکندگی که با باریکه فرودی و جهت رویت آشکارساز وجود دارد، تعریف شده‌است.

چالش اصلی، رسیدن به یک مقدار کوچک برای q_{\min} بدون اندازه‌گیری شدت باریکه مستقیم است. اندازه باریکه، کیفیت سیستم موازی‌ساز و هم‌محوری متوقف‌کننده باریکه، عوامل اصلی در تعیین احتمال دستیابی به q_{\min} هستند.

به طور کلی سه نوع تاثیر قابل توجه از داده‌های به دست آمده از دستگاه SAXS امکان پذیر است: ابعاد باریکه (طول و پهنای باریکه)، هم‌شنوی^۱ یا نشت سیگنال آشکارساز (توابع نقطه گستر) و توزیع طول موج.

با توجه به ابعاد باریکه، برای دستگاه‌های موازی‌ساز نقطه‌ای، چین‌زدایی از داده‌ها معمولاً مورد نیاز نیست (با فرض یک نقطه ایده‌آل گرد) بنابراین داده‌های تجربی می‌توانند مستقیماً برای مدل کردن داده‌ها یا تجزیه و تحلیل گوینیر مورد استفاده قرار گیرند.

هنگام استفاده از دستگاه‌های موازی‌ساز خطی، باید به وجود گستردگی دستگاهی، یعنی باریکه خطی موازی شده توجه شود. برای ارزشیابی داده‌های تجربی اندازه‌گیری شده از روش موازی‌سازی خطی، پیشنهاد می‌شود تا از نرم‌افزارهای ارزیابی با قابلیت کارکرد با شرایط مشخص دستگاهی استفاده شود. دو راه برای پیاده‌سازی این نیازمندی‌ها وجود دارد که عبارتند از:

الف - چین‌زدایی داده‌های تجربی؛

ب - چین‌گذاری تابع‌های برازش تئوری.

هر دو روش امکان پذیر هستند، هرچند که در این استاندارد روش دوم به دلیل قابلیت اطمینان بالاتر توصیه می‌شود.

پراکندگی نوترونی زاویه کوچک در این استاندارد ارائه نشده است اما می‌توان از آن بدون هیچ‌گونه محدودیتی استفاده کرد.

الف - اگر تشخیص «دو فاز» بر اساس چگالی طول-پراکندگی نور هسته اتم انجام شود و نه چگالی الکترونی؛

ب - اگر پهنای توزیع طول موج معمول به صورت λ/λ به صورت Δ ، تقریباً ۰٫۱ باشد، در روش اجرایی ارزشیابی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

الف-۲ محاسبه شعاع چرخش برای منحنی گوینیر

شعاع چرخش به صورت نسبت جذر میانگین مربع فواصل بین الکترون‌های درون ذره به مرکز جرم توزیع الکترونی تعریف می‌شود.

$$R_g^2 = \frac{\int_V r^2 \rho(r) dV}{\int_V \rho(r) dV} \quad (\text{الف-۴})$$

که در آن، $\rho(r)$ چگالی الکترونی است. تابع توزیع فاصله جفت (PDDF) $p(r)$ برای یک ذره:

$$p(r) = \left\langle \int_V \Delta\rho(\vec{s}) \Delta\rho(\vec{s} - \vec{r}) d\vec{s} \right\rangle \quad (\text{الف-۵})$$

1- Cross-talk

2- Pair-Distance Distribution Function

و این رابطه $\Delta\rho(\vec{s}) = \rho_{particle}(\vec{s}) - \rho_{solvent}$ چگالی نسبی الکترون درون ذره با موقعیت \vec{s} را نشان می‌دهد. انتگرال بر روی کل حجم ذره V انجام می‌شود. قلاب‌ها^۱ نشان‌دهنده میانگین بر روی کل جهت‌های ذره نسبت به جهت باریکه اولیه هستند.

شکل ذراتی که از حالت کروی منحرف می‌شوند را می‌توان با هم‌سازهای^۲ کروی با قابلیت به‌کارگیری در الگوریتم‌های مختلف مدل‌سازی کرد. همان‌گونه که مشخص است، ذرات با شکل‌های مختلف می‌توانند شعاع چرخش‌های مشابهی داشته باشند و مقدار R_g آنها تمایزی با یکدیگر ندارند. برای ذرات کروی:

$$R_g = (3/5)^{1/2}r \quad \text{(الف-۶)}$$

که در آن r شعاع ذرات کروی همگن است. بنابراین شعاع چرخش باید در عدد ۱٫۲۹ ضرب شود تا شعاع معادل کره‌ها به‌دست آید.

به‌طور مشابه می‌توان دید که شعاع چرخش معادل برای استوانه همگن مدور/صفحه به شعاع R و طول L به‌صورت زیر است:

$$R_g = \sqrt{R^2/2 + L^2/12} \quad \text{(الف-۷)}$$

شکل شدت میرایی پراکنده‌شده برای زوایای کوچک با استفاده از تابع گاوسی تقریب می‌شود:

$$I(q) = I_0 \exp\left[-\frac{1}{3}R_g^2 q^2\right] \quad \text{(الف-۸)}$$

شیب تنزل به وسیله شعاع چرخش تعیین می‌شود. این قانون گوینیر و R_g به‌عنوان شعاع چرخش گوینیر (شعاع گوینیر) نامیده می‌شوند.

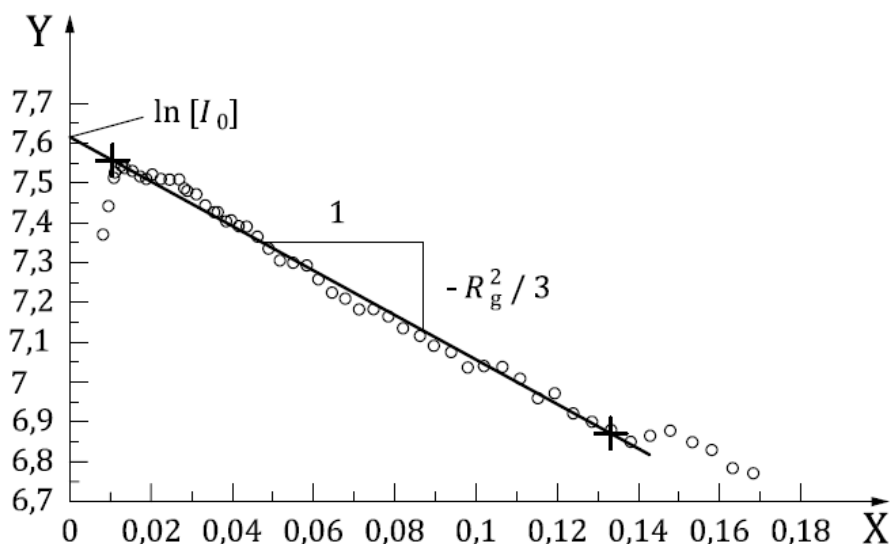
برای تحلیل بیشتر، رابطه (الف-۸) در شکل لگاریتمی مورد بررسی قرار می‌گیرد که منجر به رابطه خطی (الف-۹) می‌شود.

$$\ln[I(q)] = \ln[I_0] - \frac{1}{3}R_g^2 q^2 \quad \text{(الف-۹)}$$

برای تعیین R_g و شدت در $q = 0$ از روی منحنی‌های تجربی.

در این حالت $\ln(I(q))$ به‌صورت تابعی از q^2 رسم می‌شود. اگر یک خط مستقیم بتواند به داده‌ها برازش داده شود، شیب آن خط $-\frac{1}{3}R_g^2$ عرض از مبدا آن $\ln(I_0)$ است. یادآوری می‌شود که تقریب گوینیر فقط برای مقادیر کوچک qR_g معتبر است.

1- Brackets
2- Harmonics



راهنما:

$$\begin{aligned} X & q^2 \text{ (با واحد } nm^{-2} \text{)} \\ Y & \ln(I(q)) \end{aligned}$$

شکل الف-۱- نمودار گوینیر برای محاسبه شعاع چرخش ذرات R_g و شدت زاویه صفر I_0

در مثال بالا، شیب به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{1}{3} R_g^2 = (7.52 - 6.88) / (0.132 - 0.012) \text{ nm}^2$$

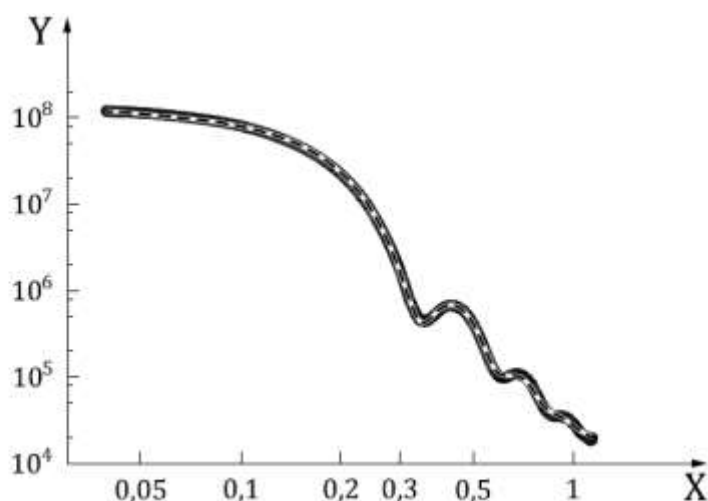
بنابراین R_g تقریباً برابر ۴ nm است.

اگر داده‌های نقطه‌ای در امتداد یک خط مستقیم قرار نگیرند، در این حالت ذرات غیرمنظم و یا نمونه بس‌پراکنده است، بنابراین تقریب گوینیر قابل‌استفاده نیست و محاسبه اندازه ذرات و توزیع آن‌ها باید با استفاده از سایر روش‌هایی که در این استاندارد اشاره شده، انجام شود.

در زوایای بسیار کم، داده‌های نقطه‌ای در شکل الف-۱ به‌طور ناگهانی در زیر خط مستقیم قرار می‌گیرند. این حالت به دلیل متوقف‌ساز باریکه است که نشان‌دهنده محدودیت برای حداقل مقدار q در اندازه‌گیری‌ها است.

الف-۳ محاسبه قطر میانگین از برازش مدل

کل محدوده q می‌تواند برای برازش داده‌ها مورد استفاده قرارگیرد. شعاع میانگین ذرات از برازش داده‌ها محاسبه می‌شود. برای ذرات همگن کروی، تنها شعاع تناوب است که نوسانات را تعیین می‌کند. این نوسانات برای ذراتی که به اندازه کافی تک‌پراکنده هستند، مشاهده می‌شود. دامنه نوسانات با افزایش پهنای توزیع اندازه ذرات کاهش پیدا می‌کند. برای نانوذرات طلا، که به صورت یک مثال در شکل الف-۲ نشان داده شده است، یک شعاع میانگین وزن‌دهی شده براساس تعداد در حدود 25.3 ± 0.5 nm به دست آمده است. برای گره‌های همگن، عدم قطعیت قطر، با استفاده از روش اجرایی برازش به دست می‌آید.



راهنما:

X q (با واحد nm^{-1})
 Y $I(q)$ شدت پراکندگی

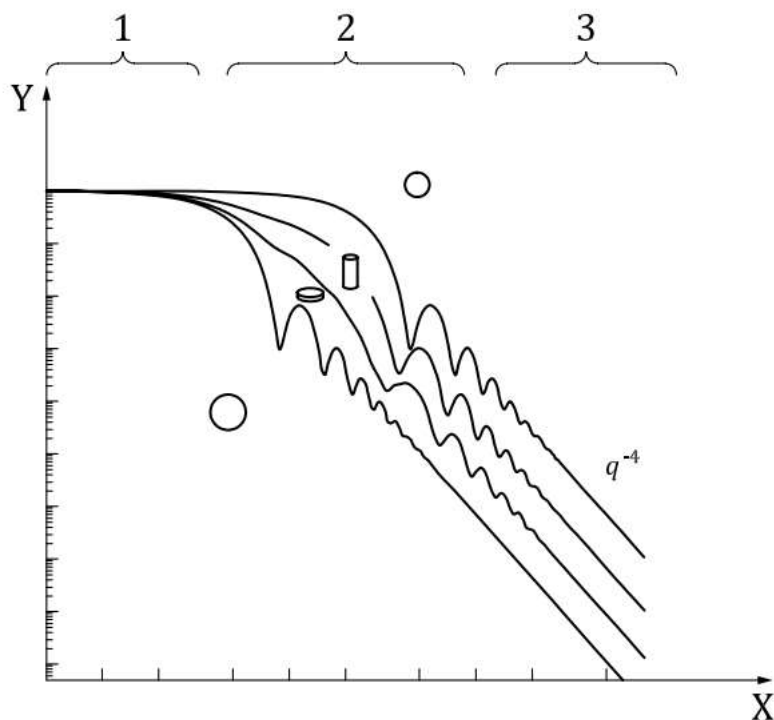
اندازه‌گیری شده
 برازش شده

شکل الف-۲- شدت پراکنده شده اندازه‌گیری شده و برازش شده با استفاده از عامل شکل گره‌های همسان با توزیع اندازه گاوسی (از مرجع [19])

الف-۴ شکل ذره

هر ذره می‌تواند به وسیله یک عامل شکل که در واقع مشخصه ساختاری ذره است، توصیف شود. تعیین دقیق شکل از روی داده‌های SAXS برای هر توزیع باریکی از اندازه ذرات امکان‌پذیر است. در درجه اول شیب عامل در زوایای کوچک ($qR_g < 1$) با استفاده از اندازه کلی (ناحیه گوینیر) تعیین می‌شود و شیب نهایی در زوایای بزرگ شاخص سطح (ناحیه پرود^۱) است. قسمت نوسانی در بخش میانی عامل شکل (ناحیه مرکزی یا فوریه) حاوی اطلاعات بیشتری در مورد شکل و توزیع میانی چگالی الکترونی دارد.

1- Porod



راهنما:

- X q (با واحد nm^{-1})
 Y شدت پراکندگی $I(q)$
 1 ناحیه گوینیر
 2 ناحیه مرکزی یا فوریه
 3 ناحیه پرود

شکل الف-۳- حوزه‌های اطلاعاتی عامل شکل شامل یک ذره، نواحی گوینیر، فوریه و پرود (نمودار با محورهای لگاریتمی)

با بررسی قانون توان عامل شکل در زوایای کوچک می‌توان به سرعت یک طبقه‌بندی غیردقیق را به شکل‌های گروی، استوانه‌ای و دیسکی (با نسبت محوری بزرگتر از ۵) انجام داد. (به شکل الف-۳ مراجعه شود) در نمودار با محورهای لگاریتمی، شیب اولیه ۱- یا ۲- به ترتیب شکل استوانه‌ای یا دیسکی را نشان می‌دهد. اگر شیب در این ناحیه تندتر باشد (۳- یا ۴-)، ذرات خیلی بزرگ بوده و قابل حل نیستند. این بدان معنی است که قسمت اعظمی از عامل شکل به پرتوی اولیه بسیار نزدیک است و ناحیه پرود تنها بخشی از عامل شکل است که از لحاظ تجربی در دسترس است.

بخش نوسانی عامل شکل را می‌توان با استفاده از برازش منحنی یا تبدیل الگوی پراکندگی به فضای حقیقی با استفاده از روش‌های تبدیل فوریه مورد بررسی قرار داد. «منحنی‌های حاصل تابع توزیع جفت‌فاصله» (PDDF)^۱ نامیده می‌شوند. PDDF یک نمودار هیستوگرام فواصل درون یک ذره است. منطقه فوریه را نیز می‌توان مناطق مرکزی، متقاطع و یا منطقه شکل نیز نامید (به مراجع [11] و [13] مراجعه شود).

1- Pair Distance Distribution Function

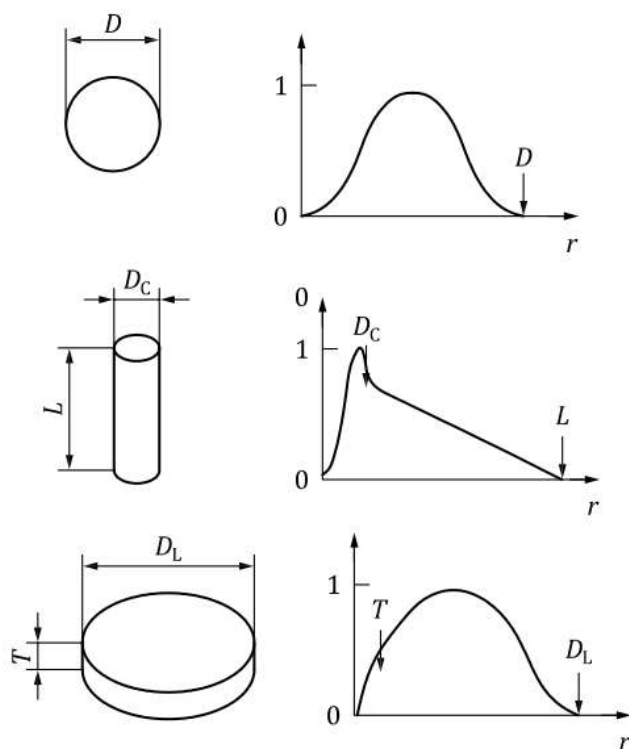
با شناسایی ویژگی‌های کلیدی در PDDF، می‌توان شکل یک ذره را به سرعت طبقه‌بندی کرد:

الف - کروی یا گوی‌مانند؛

ب - دوکی‌شکل یا استوانه‌ای

پ - گره پهن‌شده در قطبین یا متقارن لایه‌لایه‌ای^۱:

سه مورد معمول ذکرشده در بالا در شکل الف-۴ نشان داده شده‌است.

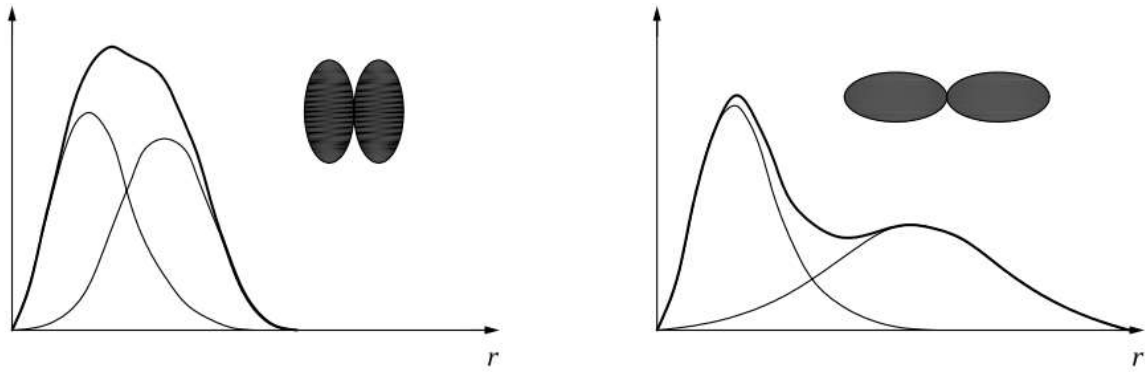


راهنما:

- D بیشینه طول اشیاء، قطر اشیاء کروی
- D_c قطر سطح مقطع شی کشیده شده
- L طول شی کشیده شده
- D_L قطر شی کروی
- T ضخامت شی کروی
- r فاصله از مرکز شی

شکل الف-۴- شاخصه‌های اصلی PDDF نشان‌دهنده شکل ذرات کروی، استوانه ای یا لایه لایه ای

به صورت مقایسه‌ای تشخیص PDDF چیدمان دو زیرمجموعه آسان است، چرا که پیک‌های ثانویه مانند شکل الف-۵ را در نمودار نشان می‌دهند.



راهنما:

r فاصله از مرکز شیء

شکل الف-۵- PDDF ایجاد شده با انبوهه دو زیرمجموعه و شناسایی شده با پیک دوم

ذرات یک شکل دلخواه یا نامنظم، یک PDDF را تولید می‌کند که بدون اطلاعات بیشتر قابل تجزیه و تحلیل نیست. هرگونه PDDF یا تابع پراکندگی در حضور چندریختی^۱ و یا بس پراکندگی قابل توجه، مبهم است.

جدای از روش تبدیل فوریه غیرمستقیم به فضای حقیقی، متداول‌ترین روش برای تجزیه و تحلیل شکل ذره، برازش مستقیم داده‌های تجربی در فضای دوسویه/وارونه با استفاده از یک مدل مناسب و از پیش انتخاب شده است. برای یک سیستم با تک پراکندگی رقیق حاوی N ذرات یکنواخت در واحد حجم، می‌توان از برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای صرف‌نظر کرد و $I(q)$ اساساً به شکل و اندازه ذرات بستگی دارد.

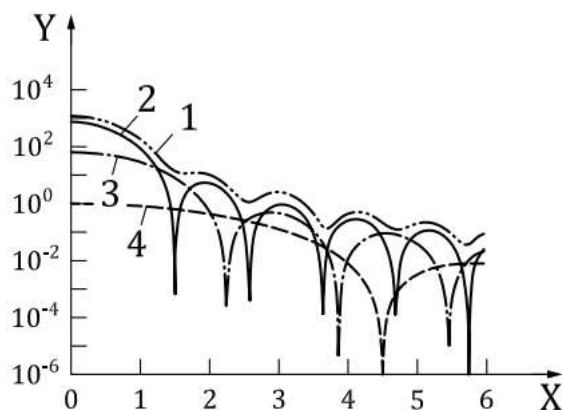
بنابراین، عوامل شکل را می‌توان به‌طور تجربی در چنین سیستم‌هایی اندازه‌گیری کرد. شکل و اندازه ذرات تک پراکنده را می‌توان با برازش داده‌های تجربی با استفاده از توابع عامل‌های شکل به‌دست آورد. عوامل شکل برای بسیاری از شکل‌های ابتدایی مانند گره‌ها، استوانه‌ها، دیسک‌ها، میله‌ها، میسل‌ها، لایه‌لایه‌ها یا پلیمرهای گاوسی شناخته شده‌اند. برای نمونه‌هایی با شکل‌های نامنظم، ممکن است از یک گسترش هم-سازهای کروی برای شناسایی شکل استفاده شود [33]. در سیستم‌های بس پراکنده رقیق، برای برازش داده‌ها باید تابع توزیع اندازه با عوامل شکل ترکیب شود. اندازه متوسط و توزیع اندازه را نیز می‌توان به روش مشابه به‌وسیله گسترش روی مجموعه مبنایی، به‌دست آورد. برای سیستم‌های متمرکز که در آن برهم‌کنش‌های بین ذرات قابل صرف‌نظر نیست، عامل ساختار باید برای برازش داده‌ها در نظر گرفته شود.

الف - ۵ بس پراکندگی

تعداد کمی نمونه تک پراکنده واقعی وجود دارد. محلول‌های پروتئینی یکی از نمونه‌هایی است که در آن همه «ذرات» می‌توانند اندازه و شکل یکسانی داشته باشند. روش‌های مختلفی برای تعیین توزیع اندازه ذرات، در

1- Polymorphism

دسترس است. منحنی‌های پراکندگی نمونه‌های بس‌پراکنده یا چندریختی را می‌توان به‌عنوان مجموع تمام عوامل شکل وزن‌دار شده با غلظت مربوطه، مجذور تباین و حجم ذره دانست (به شکل الف-۶ مراجعه شود). نتیجه این جمع‌بندی یک عامل شکل میانگین است که دیگر حاوی حداقل‌های دقیق نیست. بنابراین، یک پروفایل پراکندگی که دارای کمینه‌های دقیق است باید از یک ماده موثر با پراکندگی یکنواخت عبور کند.



راهنما:

X	q (در بُعد nm^{-1})
Y	شدت پراکندگی $I(q)$
1	مجموع
2	$r = 3 \text{ nm}$
3	$r = 2 \text{ nm}$
4	$r = 1 \text{ nm}$

شکل الف-۶- اثر بس‌پراکندگی روی پروفیل پراکندگی، محور x خطی، محور y لگاریتمی

برای یک سیستم بس‌پراکنده، تابع پراکندگی به‌وسیله شکل ذرات و توزیع اندازه، تعیین می‌شود. بس‌پراکندگی را می‌توان با یک تابع توزیع اندازه، $g_{num}(D)$ ، با محدوده پایین در $D = 0$ توصیف کرد. $I(q)$ حاصل به‌صورت تابع زیر است:

$$I(q) = N\Delta\rho^2 \int_0^\infty g_{num}(D) V^2(D) P(q, D) dD \quad (\text{الف-۱۰})$$

که در آن (q, D) عامل شکل نرمال‌شده، اندازه ذره D است. این واژگان خاص، فقط برای این استاندارد در نظر گرفته می‌شود.

دو روش برای محاسبه توزیع اندازه از داده‌های اندازه‌گیری پراکندگی زاویه کوچک $I(q)$ وجود دارد:

الف- با فرض شکل تحلیلی $g_{num}(D)$ و عامل شکل ذره و سپس برازش دادن آن بر داده‌های تجربی با حداقل مربعات بهینه‌سازی برازش پارامترهای مدل؛

ب- با یک تبدیل معکوس، نوع تبدیل متاثر از در نظر گرفتن شکل ذره و بدون در نظر گرفتن فرم تحلیلی $g_{num}(D)$ است.

تعدادی از روش‌های تعیین توزیع اندازه براساس این دو روش کلی توسعه یافته‌است. این روش‌ها مورد بررسی قرار گرفتند و در مرجع [8] خلاصه شده‌اند. توابع توزیع اندازه را می‌توان به‌عنوان مثال تابع توزیع گاوسی (نرمال)، لگاریتم-نرمال و یا گاما در نظر گرفت. تابع گاما هم می‌تواند توزیعی محدود مانند توزیع گاوسی و هم توزیع گسترده‌ای مثل لگاریتم-نرمال را بیان کند. بنابراین، فقط با انتخاب یک تابع می‌توان برازش داده‌ها را ساده کرد. روش‌های دیگر شامل بیشینه‌آنتروپی (MaxEnt)، روش بیشینه‌کردن امیدریاض (EM) و حداقل مربعات غیرمنفی (NNLS)^۱ است.

الف- ۶ اهمیت قطر میانگین SAXS

اگر ذرات پراکنده به‌صورت تک‌پراکنده نباشند، شیب نمودار گوینیر شعاع متوسطی را ایجاد می‌کند که به تابع توزیع بستگی دارد. برای توزیع تعداد $g_{num}(r)$ ، شدت پراکندگی عبارت است از:

$$I(q) \sim \int_0^{\infty} r^6 g_{num}(r) e^{-r^2 q^2 / 3} dr \quad (\text{الف-۱۱})$$

بنابراین شعاع ظاهری، که به‌عنوان مجذور $-3d \ln I / d(q^2)$ ارزیابی می‌شود:

$$r_{\text{apparent}} = \left(\int_0^{\infty} r^8 g_{num}(r) dr / \int_0^{\infty} r^6 g_{num}(r) dr \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{الف-۱۲})$$

در معادله بالا ریشه شعاع میانگین به‌دست می‌آید که به توان ۶ شعاع (یا مربع حجم) وزن دار شده‌است.

نکته‌ای در مورد پراکندگی نور پویا^۲ وجود دارد، این روش میانگین‌گیری ذرات بزرگتر را در توزیع مورد توجه قرار می‌دهد که این میانگین به‌طور قابل توجهی بزرگتر از شعاع متوسط به‌دست آمده از روش میکروسکوپی الکترونی خواهد بود. تفاوت بین شعاع متوسط محاسبه‌شده که به پراکندگی پرتو ایکس محاسبه می‌شود و آنچه با روش‌های مبتنی بر تعداد، مانند میکروسکوپی الکترونی تعیین می‌شود، به عرض توزیع بستگی دارد. در موارد معمول، با بس‌پراکندگی‌هایی در ناحیه $> 1:10$ ، پراکندگی پرتو ایکس به‌طور متوسط ۱/۵ برابر یا حتی دو برابر بیشتر از عدد متوسط است.

1- Non-Negative Least Squares
2- DLS

پیوست ب
(آگاهی‌دهنده)
کیفیت سنجی سیستم

عملکرد صحیح سیستم با استفاده از مواد مرجع قابل بررسی است.

حداقل سه نوع ماده مرجع مختلف را می‌توان براساس (طول موج، اندازه، شدت مطلق) تشخیص داد:

- مواد مرجع با طول موج، به‌عنوان مثال، به‌نات نقره. این ماده حلقه‌های پراش دبای^۱ را با دنباله‌ای از بردارهای پراکنده شناخته‌شده تولید می‌کند. از موقعیت زاویه‌ای و شکل (انحرافات از مدار) این حلقه‌ها، طول موج و هندسه آشکارساز دو بعدی را می‌توان کالیبره کرد.

- اندازه ذرات مواد مرجع با ماهیت مناسب. این مواد یک شکل مشخص از منحنی پراکندگی برای اندازه ذرات شناخته‌شده تولید می‌کنند. براساس این اطلاعات، می‌توان اندازه‌های ناشناخته ذرات را مقایسه کرد و عملکرد دستگاه را به‌عنوان تابعی از q تعیین کرد.

- مواد مرجع با شدت مطلق، به‌عنوان مثال، کربن شیشه‌ای، آب و برخی از پلیمرها. چنین استانداردهایی برای اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات لازم نیست.

مواد مرجعی که تمام شرایط ذکرشده را برآورده کند هنوز وجود ندارد، با این حال سیستم‌های مختلفی پیشنهاد شده‌است.

1- Deby

کتابنامه

- [1] ALLEN A.J., Characterization of Ceramics by X-ray and Neutron Small-Angle Scattering. J. Am.Ceram. Soc. 2005, 88 pp. 1367-1381
- [2] BALE H.D., SCHMIDT P.W., Small-angle x-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties. Phys. Rev. Lett. 1984, 53 pp. 596-599
- [3] BEAUCAGE G., KAMMLER H.K., PRATSINIS S.E., Particle size distributions from small-angle scattering using global scattering functions. J. Appl. Cryst. 2004, 37 pp. 523-535
- [4] BENVENUTO F., HADDAR H., LANTZ B., A Robust Inversion Method According to a New Notion of Regularization for Poisson Data with an Application to Nanoparticle Volume Determination. SIAM J. Appl. Math. 2016, 76 pp. 276-292
- [5] BERTERO M., BOCCACCI P., Introduction to inverse problems in imaging. Institute of Physics, Bristol, UK, 1998
- [6] BRUMBERGER H., ed. (1967) Small-Angle X-Ray Scattering Proceedings of a conference held at Syracuse University, June 1965 Gordon and Breach, New York (LOC 67-26573) [See Small Angle X-Ray study of metallized Catalysts Somorjai G.A. et al pp 449 - 466]
- [7] Chinese Standard GB/T 13221-2004 Nanometer powder - Determination of particle size distribution — Small angle X-ray scattering method (ISO/TS 13762, Particle size analysis —Small angle x-ray scattering method, MOD)
- [8] FAN L. et al. , Small Angle X-ray Scattering Applied to Nanoparticulate Systems, Proceeding of Particulate Systems Analysis 2008, Stratford upon Avon. CD-ROM, UK, 2008
- [9] FAN L., ILAVSKY J. et al. , The absolute calibration of a small-angle scattering instrument with a laboratory X-ray source. J. Phys. Conf. Ser. 2010, 247 p. 012005
- [10] FEIGIN L.A., SVERGUN D.I., 1987) Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering Plenum Press
- [11] FRELTOFT T., KJEMS J.K., SINHA S.K., Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering. Phys. Rev. B. 1986, 33 pp. 269-275
- [12] GLATTER O., Determination of particle-size distribution functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method. J. Appl. Cryst. 1980, 13 pp. 7-11
- [13] GLATTER O., KRATKY O. Small Angle X-ray Scattering Academic Press, London, eds. (1982)
- [14] GUINIER A., FOURNET G., Small-Angle Scattering of X-rays. John Wiley, New York, 1955

- [15] ILAVSKY J., JEMIAN P.R., ALLEN A.J., ZHANG F., LEVINE L.E., LONG G.G., Ultra-small-angle X-ray scattering at the Advanced Photon Source," with supplementary material. *J. Appl. Cryst.* 2009, 42 pp. 469-479
- [16] ITO Y., OMOTE K., HARADA J.A., New Small Angle X-Ray Scattering Technique for Determining Nano scale Pore/ Particle Size Distributions in Thin Film, *Adv. X-ray Anal.* 2003, 46 pp. 56-60
- [17] KLUG H.P., ALEXANDER L.E., 1967) X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials John Wiley & Sons New York 5th Printing pp 647 - 664 (LOC: 54-8019)
- [18] MASUNAGA H., SAKURAI K., AKIBA I., ITO K., TAKATA M., Accurate measurements of intrinsic scattering from window materials by use of a vacuum camera. *J. Appl. Cryst.* 2013, 46 pp. 577-579
- [19] KRUMREY M., GLEBER G., SCHOLZE F., WERNECKE J., Synchrotron radiation-based X-ray reflection and scattering techniques for dimensional nanometrology. *Meas. Sci. Technol.* 2011, 22 p. 094032
- [20] MELI F., KLEIN Y., BUHR E., FRASE C.G., GLEBER G., KRUMREY M. et al. , Traceable size determination of nanoparticles, a comparison among European metrology institutes. *Meas. Sci. Technol.* 2012, 23 p. 125005
- [21] MOROZOV V.A., *Methods for Solving Incorrectly Posed Problems.* Springer, Berlin, 1984
- [22] NAGAO O. et al. , Small-Angle X-Ray Scattering Method to Determine the Size Distribution of Gold Nanoparticles Chemisorbed by Thiol Ligands. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004, 43 pp. 7742-7746
- [23] OMOTE K., ITO Y., KAWAMURA S., Small Angle X-ray Scattering for Measuring Pore-size Distributions in Porous Low-k films. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82 pp. 544-546
- [24] PAUW B.R., Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction. *J. Phys. Condens. Matter.* 2013, 25 p. 383201
- [25] PAUW B.R., KASTNER C., THUNEMANN A.F., Nanoparticle size distribution quantification: results of a small-angle X-ray scattering inter-laboratory comparison. *J. Appl. Cryst.* 2017, 50 pp. 1280-1288
- [26] PEDERSEN J.S., Analysis of Small-Angle Scattering Data from Micelles and Microemulsions: Free-form Approaches and Model Fitting. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1997, 70 pp. 171-210
- [27] PEDERSEN J.S.J.S., In: *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter.* (LINDNER P., ZEMB T., eds.). Elsevier, Amsterdam, 2002, pp. 391
- [28] POROD G., In: *Small-Angle X-ray Scattering.* (GLATTER O., KRATKY O., eds.). Academic Press, London, 1982, pp. 17-51

- [29] SASAKI A., Size Distribution Analysis of Nanoparticles Using Small Angle X-ray Scattering Technique. The Rigaku Journal. 2005, 22 (1) pp. 31-38
- [30] SCHMIDT P.W., In: Modern Aspects of Small-Angle Scattering. (BRUMBERGER H., ed.). Kluwer Academic, Dordrecht, 1995, pp. 1
- [31] SCHNABLEGGER H., SINGH Y., A Practical Guide to SAXS: Getting acquainted with the principles Anton Paar GmbH & PANalytical (2011 version with same authors and modified name: 'The SAXSGuide: Getting acquainted with the principles' O. Anton Paar, Austria. 2006, ISBN-13p. 9783900323882
- [32] SHANNON C.E., Communication in the presence of noise. Proc. Inst. Radio Eng. 1949, 37 pp. 10-21 Reprint. Proc. IEEE. 1998, 86 p. 2
- [33] SVERGUN D.I., STUHRMANN H.B., New developments in direct shape determination from small-angle scattering 1. Theory and model calculations. Acta Crystallogr. A. 1991, 47 pp. 736-744
- [34] ZHANG F., ILAVSKY J., LONG G.G., QUINTANA J., ALLEN A.J., JEMIAN P.R., Glassy carbon as an absolute intensity calibration standard for small-angle scattering. Metall. Mater. Trans., A Phys. Metall. Mater. Sci. 2010, 41 pp. 1151-1158
- [35] ZHANG J.Y., LIU C.L., Small angle X-ray scattering analysis of particle size distribution of ultrafine powders (I). Modern Developments in Powder Metallurgy. 1981, 12 p. 47
- [36] ZHANG J.Y., LIU C.L., CHEN Y., Stability of the dividing distribution function method for particle size distribution analysis in SAXS. J. Iron Steel Res. Int. 1996, 3 p. 51
- [37] ISO 9276 -1 , Representation of results of particle size analysis — Part 1 : Graphical representation

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱-۸۲۰۱: سال ۱۳۸۴، ارائه نتایج دانه بندی - قسمت اول: نمایش ترسیمی، با استفاده از استاندارد ISO 9276-1: 1998 تدوین شده است

- [38] ISO 9276 -2 , Representation of results of particle size analysis — Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters and moments from particle size distributions

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۲-۸۲۰۱: سال ۱۳۹۴، ارائه نتایج دانه بندی - قسمت دوم: محاسبه میانگین اندازه قطر و گشتاور دانه‌ها از توزیع‌های اندازه دانه، با استفاده از استاندارد ISO 9276-2: 2014 تدوین شده است.

- [39] ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)

[۴۰] استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۰۲۵: سال ۱۳۹۹، ارائه نتایج دانه بندی - الزامات عمومی برای احراز صلاحیت آزمایشگاه‌های آزمون و کالیبراسیون.