

Широков А.Е.
ведущий эксперт
ФБУ Приволжский РЦСЭ Минюста России,
кандидат химических наук

ПРИМЕНЕНИЕ ТАБЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОРОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОРОШКОВ

(НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОШКА ПОЛИМЕРА)

Рассмотрено исследование порошка полимера для установления размеров его частиц. Описан пошаговый способ обработки эмпирических данных для построения кривых распределения частиц по размерам и показано, что использование при этом табличных процессоров существенно позволяет упростить выполнение необходимых вычислений.

Ключевые слова: табличный процессор, кривая распределения, порошковый материал, размеры частиц.

A. Shirokov

Lead forensic examiner, Privolzhsky Regional Center of Forensic Science of the Russian Ministry of Justice
PhD (Chemistry)

USING SPREADSHEET SOFTWARE TO PLOT DISTRIBUTION CURVES IN FORENSIC ANALYSIS OF POWDERS (A CASE STUDY OF POLYMER POWDER)

Polymer powder research for establishment of the sizes of its particles is considered. The step-by-step way of processing of empirical data for plotting of distribution of particles by the sizes is described and is shown that use thus of tabular processors significantly allows to simplify performance of necessary calculations.

Keywords: tabular processor, distribution curve, powder material, sizes of particles.

В экспертной практике часто в качестве объекта исследования встречаются материалы в виде порошков. В отдельных случаях важной характеристикой таких материалов оказывается размер частиц порошка (степень диспергирования). В производственных процессах контроль качества продукции или исходного сырья по указанному параметру для порошкообразных материалов обычно осуществляется при помощи специального оборудования – измерителей размеров частиц. В мате-

риально-технической базе СЭУ приборы такого типа отсутствуют. В связи с этим при возникновении потребности проведения исследований, в которых необходимо определение размеров частиц порошков, решение такой задачи является весьма трудоёмким. Последнее связано, во-первых, с потребностью в наборе достаточно надёжной статистики по размерам частиц исследуемого материала при их измерении с привлечением метода оптической микроскопии, а, во-вторых, с собственно обра-

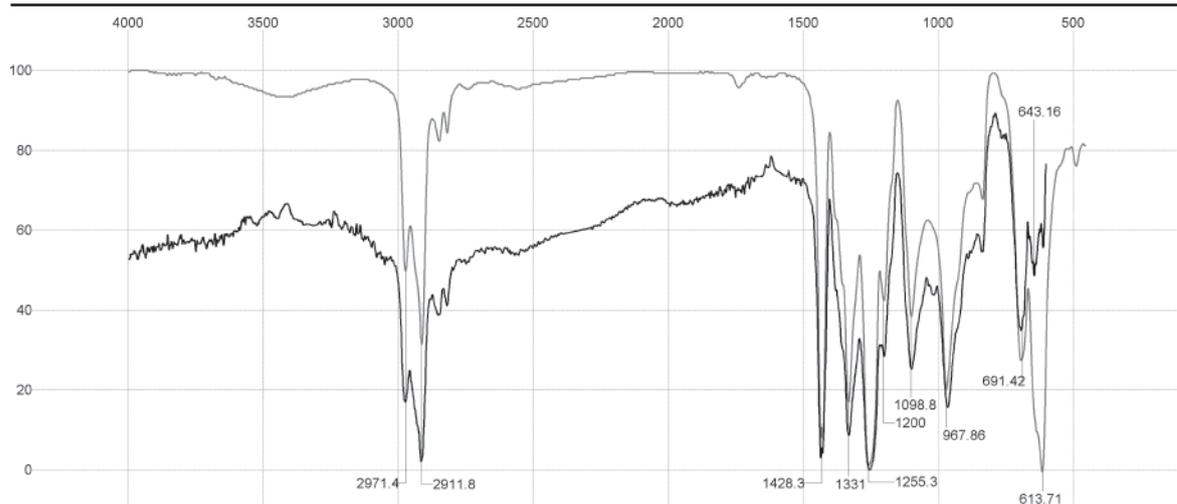


Рис. 1. Спектр материала исследуемого порошка (чёрная линия снизу) и библиотечный спектр ПВХ.

боткой полученных данных. Тем не менее, даже при отсутствии в распоряжении эксперта упомянутого выше измерителя размеров частиц, процедуру получения кривой распределения частиц по размерам можно сильно упростить, если для обработки данных непосредственных измерений воспользоваться табличным процессором.

Так, на экспертное исследование был представлен порошок поливинилхлорида (ПВХ), и требовалось установить, способны ли частицы порошка под воздействием ручного встряхивания с водой к распаду (разъединению) на более мелкие частицы размером порядка 1-3 мкм.

Сначала для подтверждения химической природы материала порошка был использован метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. Спектр регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре "Infracum FT-801", который работает под управлением компьютерной программы "ZalR 3.5", входящей в комплект поставки прибора (условия регистрации спектра: диапазон длин волн – 600 – 4000 см⁻¹; разрешение – 4 см⁻¹; количество сканов – 25; пробоподготовка – прессование в таблетку предварительной растёртой с бромидом калия пробы исследуемого порошка). Полученный спектр (рис. 1) по основным полосам поглощения соответствует библиотечному спектру ПВХ – так, например, в нём присутствуют полосы 1331 см⁻¹ (колебания связи С–Н в СНCl-группе) и 691 см⁻¹ с дублетом в области 645 см⁻¹ – 610 см⁻¹ (валентные колебания связи С–Cl) [1, 2].

Частицы порошка (рис. 2) имеют неправильную округлую форму, некоторые – несколько продолговатую, единичные

частицы (~1% от общего количества) представляют собой сцепленные между собой объединения (ассоциаты) из более мелких 2-5 частиц величиной > 5 мкм (условия наблюдения: оптический микроскоп LEICA FS CV, освещение искусственное, свет отражённый, увеличение – 100^x).

Для установления способности частиц порошка ПВХ к разъединению под действием встряхивания с водой взяли две навески исследуемого вещества массой 1,0 г, которые заливали 5 мл дистиллированной воды. Одну из полученных смесей непрерывно интенсивно встряхивали вручную в течение 10 минут. Вторую смесь 10 минут обрабатывали в ультразвуковой бане.

После указанных процедур с помощью программы "Image Scope Color", входящей в комплект поставки микроскопа, были определены размеры частиц посредством имеющегося в пользовательском интерфейсе приложения инструмента (за раз-

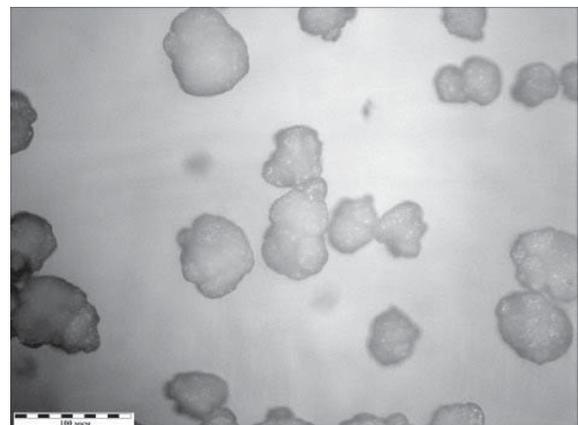


Рис. 2. Внешний вид частиц исследуемого порошка в поле зрения микроскопа.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	43,2	31,6	39,6			Интервал							
2	49,1	39,4	41,8		Подписи	min	max	Образец 1	Образец 2	Образец 3	w1, %	w2, %	w3, %
3	52,5	40,4	42,7		<40	20	40	0	2	1	0	0,089485	0,045977
4	52,6	42,4	43,2		40-60	40	60	10	17	37	0,400641	0,760626	1,701149
5	53,6	46,4	43,3		60-80	60	80	110	90	111	4,407051	4,026846	5,103448
6	57,3	47,1	44,4		80-100	80	100	242	317	303	9,695513	14,18345	13,93103
7	58,2	48,1	44,4		100-120	100	120	505	521	571	20,23237	23,31096	26,25287
8	58,7	48,2	45,6		120-140	120	140	661	558	479	26,48237	24,96644	22,02299
9	59,2	51,4	46,2		140-160	140	160	408	410	316	16,34615	18,34452	14,52874
10	59,6	52,3	47,1		160-180	160	180	298	192	201	11,9391	8,590604	9,241379
11	61,1	53,8	49,4		180-200	180	200	144	79	83	5,769231	3,534676	3,816092
12	61,4	53,8	49,9		200-220	200	220	78	21	51	3,125	0,939597	2,344828
13	61,7	54,3	50,1		220-240	220	240	26	14	10	1,041667	0,626398	0,45977
14	62,2	55	50,1		240-260	240	260	12	8	9	0,480769	0,357942	0,413793
15	62,7	55,3	50,2		260-280	260	280	2	5	1	0,080128	0,223714	0,045977
16	62,9	56,1	50,2		>280	280	300	0	1	2	0	0,044743	0,091954
17	63,2	57,4	50,3										
18	63,2	58	50,4										
19	63,5	59,3	50,7					Сумма:	2496	2235	2175		

Рис. 3. Внешний вид исходных данных по размерам частиц и результаты расчётов на листе электронной таблицы.

мер частиц принималось значение их максимального диаметра):

- исходного порошка (обозначен далее как образец № 1);
- порошка, который встряхивался с водой вручную (образец № 2);
- порошка, обработанного в воде ультразвуком (образец № 3).

Поскольку частицы заметно различаются по величине, в каждом из трёх образцов было проведено измерение не менее чем двух тысяч частиц. Следует отметить, что приложение "Image Scope Color" позволяет при проведении измерений формировать список полученных численных значений, которые затем легко экспортируются через буфер обмена в файл электронных таблиц.

После выполнения измерений для дальнейшей обработки был использован табличный процессор Calc из пакета LibreOffice. Учитывая то, что большую распространённость у пользователей имеют аналогичные программы Excel из пакета Microsoft Office различных версий, описание дальнейших действий для обработки данных будет приведено для второго из названных приложений. Применительно к рассмотренному ниже способу выполнения расчётов разница между двумя упомянутыми программами заключается в различном обозначении имён функций, используемых при вводе формул [3, 4, 5].

Полученные значения по частицам образцов № 1, № 2, № 3 были помещены соответственно в столбцы "А", "В", "С" листа электронной таблицы и отсортированы по возрастанию (рис. 3). Благодаря сортировке стала более очевидной величина диа-

пазона значений размеров частиц в образцах. Этот диапазон (20-300 мкм) был разбит на интервалы по 20 мкм – значения границ интервалов указаны в столбцах "F" и "G". Далее предстояло определить, сколько частиц в каждом из образцов имеют размеры, соответствующие каждому интервалу.

Для автоматизации подсчёта в ячейки столбцов "H", "I" и "J" (строки с 3-ей по 16-ю) были введены расчётные формулы. Рассмотрим формулу в ячейке "H3":

=СЧЁТЕСЛИ(A\$1:A\$2500;"<="&\$G3)-СЧЁТЕСЛИ(A\$1:A\$2500;"<="&\$F3)

Использованная в ней функция СЧЁТЕСЛИ имеет два аргумента и подсчитывает, сколько в указанном ей диапазоне ячеек (первый аргумент – диапазон «A1:A2500») удовлетворяют условию, фигурирующему в качестве второго аргумента. Отдельно следует обратить внимание на синтаксис второго аргумента функции (условия) – запись «<=» эквивалентна математическому символу «меньше или равно» ≤, при этом она через амперсанд «&», обозначающий операцию конкатенации, соединяется с адресом ячейки, содержащим численное значение границы интервала разбиения (в рассматриваемом случае это ячейки «G3» и «F3»).

В целом формула в ячейке «H3» работает следующим образом: программой сначала подсчитывается количество ячеек в диапазоне "A1:A2500", числа в которых не превышают 40 (значение ячейки "G3"), и из него вычитается количество ячеек, числа в которых не превышают 20 (значение ячейки "F3"). Таким образом определяется, сколько ячеек из диапазона "A1:A2500" содержат

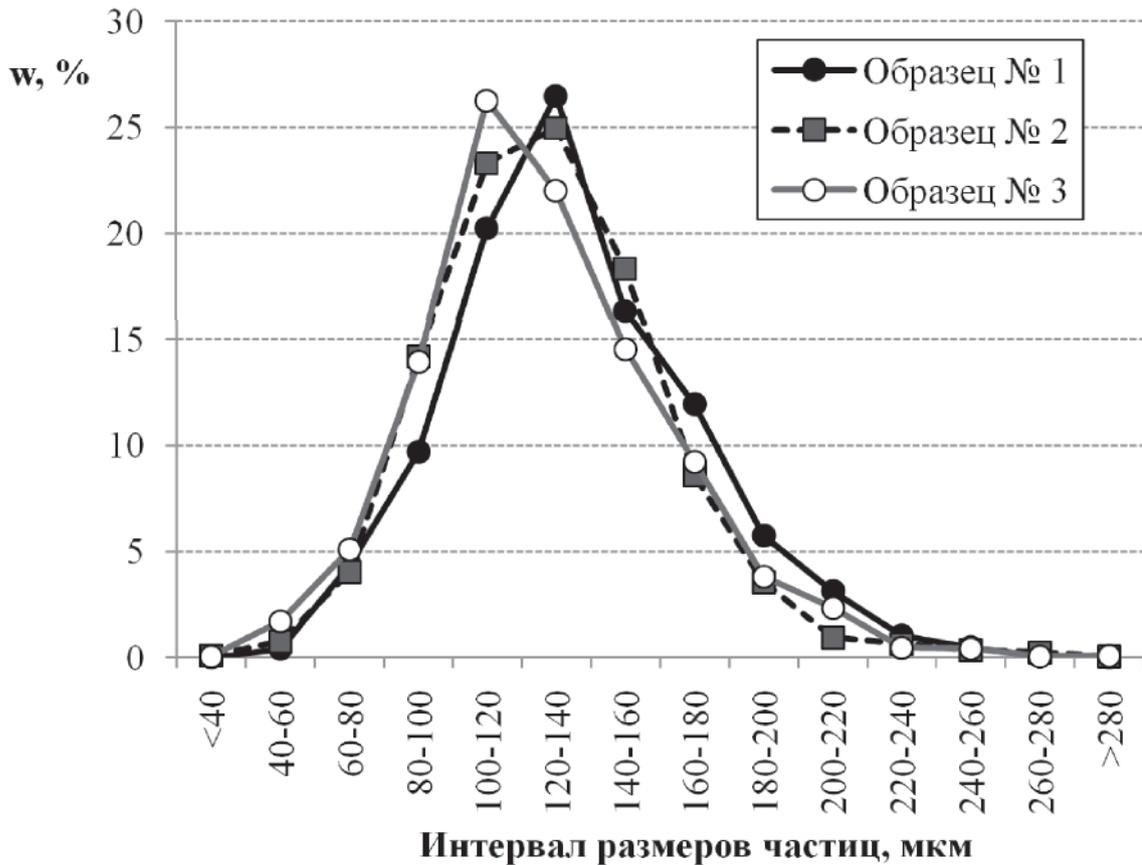


Рис. 4. Кривые распределения частиц по размерам в образцах.

числа, значения которых лежат в пределах от 20 до 40 (мкм).

В приведённой формуле в ссылках используется абсолютная адресация для столбцов и строк (символ "\$" перед буквенной или числовой частью адресов ячеек). Именно благодаря этому рассмотренную формулу в ячейке "H3" маркером заполнения (чёрный квадратик в нижней правой части рамки, окаймляющий выделенную в данный момент на листе электронной таблицы ячейку) можно копировать как вниз до строки 16, так и вправо до столбца "J". При этом формула, копируясь, в каждом случае автоматически подстраивается под конкретную ситуацию, производя необходимые подсчёты – например, в ячейке "J9" подсчитывается число частиц размером 140-160 мкм в образце № 3.

На следующем этапе обработки данных проводилась нормировка полученных значений количеств частиц. В общем случае, для совокупности n количественных значений однотипных свойств нормировка выполняется по формуле:

$$w_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i},$$

где S_i – количественное значение i-го свойства (в рассматриваемом примере это число частиц, имеющих размеры в определённом интервале), а w_i – его нормированное значение (доля). В соответствии с этой формулой для дальнейших расчётов сначала в ячейках "H19", "I19" и "J19" были вычислены суммы количеств подсчитанных частиц для образцов № 1, № 2 и № 3 – очевидно, что данные суммы равны общему количеству замеров, проведённых в отношении каждого из образцов. Ниже для примера приводится формула в ячейке "H19":

$$=СУММ(H3:H16)$$

После этого в ячейку «K3» была введена такая формула:

$$=H3/H\$19*100$$

Данную формулу также можно маркером заполнения откопировать вниз до 16-й строки и вправо до столбца «М». Именно таким образом были получены нормированные значения количеств частиц, имеющих определённые размерные характеристики для каждого из образцов. Затем на основании выполненных расчётов (данные столбцов «К», «L», «М») и содержимого столбца «Е» при помощи стандартных средств табличного процессора были построены кривые распределения частиц по размерам в каждом из образцов № 1, № 2 и № 3 (рис. 4).

Из анализа кривых распределения можно заключить следующее. Если бы частицы исследуемого порошка ПВХ при ручном встряхивании с водой или при ультразвуковой обработке были способны в заметном количестве распадаться (разъединяться) на более мелкие, то кривые распределения до и после обработки существенно различались бы: положение максимума кривой из области 100-160 мкм заметно сместилось бы в сторону меньших значений. Так, если бы частицы порошка ПВХ были способны к распаду (разъединению) на частицы размером порядка 1-3 мкм, то в этом случае в соответствии с рис. 4 следовало бы ожидать смещения максимума кривой распределения в самое начало горизонтальной координатной оси (в область «< 40»). Однако на деле ничего подобного не наблюдалось: как в исходном, так и в обрабатывавшемся (ручным встряхиванием или ультразвуком) порошке большая часть ($\approx 2/3$) частиц имеет раз-

меры в интервале 100-160 мкм и кривые распределения не имеют существенного отличия друг от друга как по форме, так и по положению максимума. Из этого следует, что частицы исследуемого порошка ПВХ не способны к распаду (разъединению) на более мелкие частицы, в том числе и на частицы размером 1-3 мкм.

Подытоживая изложенное выше, можно в заключение отметить, что использование табличного процессора способом, описанным в настоящей статье, позволило заметно ускорить процедуру обработки эмпирических данных, поскольку вся она заняла около 15-20 минут, в то время как ручной обсчёт массива значений размеров частиц представлял бы собой весьма сложную и трудозатратную процедуру.

Библиографический список:

- 1) Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеивания и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: Физматлит. 2001. 656 с.
- 2) Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир. 1982. 328 с.
- 3) Кузьмин В. Microsoft Office Excel 2003. Учебный курс. СПб.: Питер. 2004. 493 с.
- 4) Уокенбах Дж. Microsoft Office Excel 2007. Библия пользователя. М.: Вильямс. 2008. 816 с.
- 5) Технология работы в LibreOffice: текстовый процессор Writer, табличный процессор Calc: практикум / авт.-сост. В.А. Павлушина; Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина. Рязань: 2012. 80 с.