

Цветометрическое определение минеральных примесей в цементах с использованием мобильных устройств

***О.Б. Рудаков, О.В. Черноусова, Р.Г. Черепахина, Я.О. Рудаков**

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: robi57@mail.ru*

Поступила в редакцию 21 апреля 2020 г., после доработки – 6 мая 2020 г.

Изучены цветометрические характеристики портландцемента, извести, мела, золы уноса и шлака, а также двойных и тройных систем портландцемента с минеральными добавками, доля которых в системах варьировалась от 5 до 30 % в цветовой системе RGB. Цветность оценивали с помощью смартфонов двух моделей Huawei, для обработки цифровых изображений опробовано несколько пакетов программного обеспечения для мобильных устройств. В качестве образца сравнения (эталоны белизны) применяли порошок $BaSO_4$. Подтверждено, что контроль с помощью цифровой цветометрии с применением смартфонов можно использовать для оперативного обнаружения в цементе минеральных добавок, отличающихся от портландцемента по параметрам цветности. Для количественной оценки состава бинарных смесей цемента с мелом и золой уноса пригодны линейные градуировочные функции $F'_i = a + bW$ по всем трем компонентам цветности F'_R , F'_G и F'_B с высокой величиной достоверности аппроксимации ($R^2 \geq 0.95$). Для смесей цемента с известью тангенс угла наклона прямых и коэффициент детерминации ($R^2 \geq 0.92$) также достаточны для количественных оценок содержания добавки в смеси. Уверенно определять добавки шлака по параметрам цветности в цементе нельзя из-за слишком незначительной разности в показателях цветности цемента и шлака. Для цементов, содержащих две минеральные добавки, их наличие можно выявить цветометрически, используя биномиальные градуировочные функции, если известен состав добавок, и качественно с оценкой «много-мало», если известен коридор значений цветности цемента соответствующей марки. Значения выше или ниже этого коридора будут указывать на наличие минеральных добавок. Представленный способ контроля цветности цементной продукции характеризуется простотой получения отклика, невысокой стоимостью и быстротой анализа.

Ключевые слова: цифровая цветометрия, цветовая система RGB, цемент, минеральные добавки

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 2, pp. 114-123

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.003

Colorimetric determination of admixtures in cements using mobile devices

***O.B. Rudakov, O.V. Chernousova, R.G. Cherepakhina, Ya.O. Rudakov**

*Voronezh State Technical University,
ul. 20-letiya Oktiabria, 84, Voronezh, 394006, Russian Federation,*

**Address for correspondence: Rudakov Oleg Borisovich, E-mail: robi57@mail.ru*

Submitted 21 April 2020, received in revised form 06 May 2020

In the current work, the authors have studied the colorimetric characteristics (in the RGB color system) of Portland cement, lime, chalk, fly ash and slag as well as binary and triple Portland cement systems with mineral additives (5-30%). The color was evaluated with smartphones (Huawei); several digital software packages for mobile devices were tested for the digital image processing. $BaSO_4$ powder was used as a reference sample (white standard). It has been confirmed that the digital colorimetry control using the smartphones could be used for the rapid detection of mineral additives in cement that differ from Portland cement in color parameters. To quantify the composition of binary mixtures of cement with chalk and fly

ash, the linear calibration functions $F'_i = a + bW$ were suitable for all three color components F'_R , F'_G and F'_B with a high approximation reliability value ($R^2 \geq 0.95$). For the mixtures of cement with lime, the slope of the straight lines and the determination coefficient ($R^2 \geq 0.92$) were also sufficient for the quantitative estimates of the content of the additive in the mixture. It was impossible to confidently determine slag additives by the color parameters in cement due to the insignificant difference in the color indicators of cement and slag. For the cements containing two mineral additives, their presence could be detected colorimetrically using the binomial calibration functions if the composition of the additives was known. It was also possible to evaluate quantitatively with a rating of "a lot" or "a little" if the range of color values of cement of the corresponding brand was known. The values above or below this range would indicate the presence of mineral additives. The presented method for controlling the color of cement products was characterized by the ease of response, low cost and the speed of analysis.

Keywords: digital colorimetry, RGB color system, cement, mineral additives.

ВВЕДЕНИЕ

Цветометрическое определение минеральных примесей в цементах мобильными устройствами по всем признакам можно отнести к тест-методам химического анализа, которые предназначены, как известно, для быстрого обнаружения или определения аналитов в пробе с использованием простых приспособлений и соответствующих простых методик, применимых во внелабораторных условиях [1]. Для выполнения тест-анализа не требуются высококвалифицированные химики-аналитики. К дополнительным преимуществам тест-методов относят экономию времени и средств, необходимых для проведения анализа, оперативность получения, обработки и передачи информации, отсутствие проблем, связанных с хранением и транспортировкой проб. Научные исследования в этой области инициированы в нашей стране академиком РАН Золотовым Ю.А. [1].

За период с 2000 г. по настоящее время наблюдается 20-кратный рост публикаций в научных изданиях, индексируемых в международных базах цитирования (Web of Science, Scopus), посвященных использованию цифровой цветометрии (ЦЦМ) в качестве одного из тест-методов в аналитической химии, фармацевтическом анализе, контроле качества и безопасности продукции [2-9]. Это связано с тем, что аналитическим сигналом в тест-методах нередко служит окраска, интенсивность которой можно оценивать визуально-колориметрически с помощью цветовых шкал, а можно инструментально с применением портативных фотометров, денситометров и других приборов [1-9]. В последнее время в тест-методах стали активно использовать смартфоны с цифровыми фотокамерами, на которых можно установить программное обеспечение (ПО) по обработке электронных изображений. При этом статистико-математическую обработку результатов можно выполнять с применением облачных технологий, либо передавать первичные результаты по мобильному интернету на лабораторный компьютер [3, 6, 10-12].

Согласно информации из СМИ в отечественной строительной индустрии сейчас остро стоит проблема массовой фальсификации и контрафактной реализации цемента и сухих строительных смесей,

в связи с этим чрезвычайно актуальной является задача экспрессного контроля качества цемента и выявления грубой фальсификации. Контрафактный цемент, разбавленный балластным минеральным материалом, не обладающим свойствами связующего, приводит к тому, что полученный из него бетон не достигает проектной прочности и долговечности. Конструкции из-за этого могут разрушаться под природными или техническими нагрузками. Как показано в [10,11], ЦЦМ с использованием мобильных цветорегистрирующих устройств, в частности смартфонов, стала одним из перспективных тест-методов оперативного контроля качества строительной продукции, в том числе для выявления грубой фальсификации цемента. В отличие от визуальной колориметрии, рекомендуемой действующим ГОСТ 15825-80 «Портландцемент цветной. Технические условия», согласно которому цвета цемента на соответствие образцу сравнения проверяют визуально сравнением интенсивности цвета цементной покраски или цементного порошка и образца сравнения, ЦЦМ исключает субъективность этой оценки оператором, позволяет проводить не только качественный тест-анализ, но и, по всей видимости, полноценный количественный анализ.

По вещественному составу согласно ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия» и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия» существует следующая классификация цементов: ЦЕМ I – портландцемент; ЦЕМ II – портландцемент с минеральными добавками; ЦЕМ III – шлакопортландцемент; ЦЕМ IV – пуццолановый цемент; ЦЕМ V – композиционный цемент. В ГОСТ 31108-2016 указано, что в качестве минеральных добавок возможно использование гранулированного шлака (ГОСТ 3476), пуццоланов (природных или искусственных), топливных зол (в т.ч. кислых или основных зол уноса), микрокремнезема, глиежа и обожженных сланцев, а также известняка. Допускается применение цементов не с одной, а несколькими минеральными добавками, например: композиционный портландцемент типа ЦЕМ II, подтипа А, содержит доменный гранулированный шпак, золу уноса и известняк от 12 до 20 %; пуццолановый цемент типа ЦЕМ IV, подтипа А, содержит пуццоланы, золу уноса и микрокремнезем от 11 % до 35 %; композиционный цемент типа ЦЕМ

V, подтипа А, содержит доменный гранулированный шлак от 18 % до 30 % и золу уноса от 18 до 30 %. Цвет этих марок цемента не регламентируется.

Количество минеральные добавки в цементе определяют согласно ГОСТ Р 51795-2001 «Цементы. Методы определения содержания минеральных добавок». При этом требуется в зависимости от наличия той или иной добавки осуществление сложных и продолжительных процедур гравиметрического, титриметрического, рентгенодифрактометрического, фотометрического анализов, наличие сложного оборудования, дорогостоящих реактивов и посуды (например, платиновых тиглей).

Для идентификации цементов до проведения такого подробного анализа полезна процедура быстрого и простого тестирования методом ЦЦМ с мобильными устройствами. В настоящее время смартфоны, оснащенные цифровыми камерами, имеют схожие технические характеристики с бытовыми цифровыми фотоаппаратами, но в отличие от последних, они представляют собой миникомпьютеры, на которых можно выполнять не только регистрацию, но и обработку цифрового изображения. Дополнительно смартфоны обладают такими удобными возможностями для оперативного анализа как совмещение в себе передающего устройства, фотокамеры и микропроцессора с достаточным объемом памяти. Для смартфонов специально разработана широкая линейка ПО по обработке электронных изображений [9].

Для определения параметров цветности цифровые изображения проб образцов строительных материалов в [10, 11, 13, 14] получали с помощью различных видов цифровых устройств: цифровых фотоаппаратов, планшетных и ручных сканеров, а также смартфонов. Для цифровых фотографий – файлов в формате JPG, регистрировали параметры цветности в цветовой системе RGB: в случае применения фотоаппарата или сканера – с помощью программы Adobe Photoshop CS, а в случае применения смартфонов – Pixel Picker 1.3.0.23. Известно и другое общедоступное ПО, устанавливаемое на смартфонах: RGB. Android (версия 1.0.47), Color Grab (версия 3.6.1), Color Picker (версия 4.8), Pixel Picker, Pipette (версия 1.9.2) и др.

Мобильность ЦЦМ с применением смартфонов является, несомненно, важнейшим достоинством этого тест-метода – оперативно и непосредственно на месте хранения, продажи или использования материала выполнять анализ в так называемых внелабораторных «полевых» условиях. В работах [12, 14] рассмотрены вопросы прецизионности цветометрических измерений с применением планшетных сканеров и цифровых фотокамер. Что касается применения смартфонов для цветометрического контроля цемента и его смесей с минеральными добавками [10, 11, 13], остается нерешенным до конца вопрос прецизионности таких цветометрических измерений. Основные проблемы, с кото-

рыми столкнулись в [10, 11, 13] при регистрации цифрового видеосигнала смартфоном – высокая случайная и (или) систематическая погрешность измерения, связанная с вариацией расстояния до регистрируемого объекта анализа, условий его освещения и техническими характеристиками смартфона. Сопоставления результатов измерения параметров цветности строительных материалов разными регистрирующими устройствами (сканерами, цифровыми аппаратами, смартфонами) с применением дополнительного оснащения и без него [9-11, 13, 14] с отличающимися условиями регистрации изображения выявили заметные отличия в параметрах цветности одних и тех же материалов. Однако часто они носили характер систематических погрешностей. Для нивелирования такого рода проблем в настоящей статье в отличие от работ [10-14] предлагается применять относительные параметры цветности. В качестве стандартного образца взяли сульфат бария, который известен как эталон белизны сыпучих материалов [12, 15]. Остается открытым вопрос о возможности методом ЦЦМ контролировать цементные смеси, содержащие более одной минеральной добавки.

Таким образом, целью работы являлось совершенствование цветометрического тест-метода с применением смартфонов для контроля параметров цветности цементов, содержащих минеральные добавки, в том числе смешанные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали портландцемент без минеральных добавок марки ЦЕМ I 42,5Н, ГОСТ 31108-2003 (производитель Воронежский филиал АО «Евроцемент групп»). Для приготовления смесей использовали мел марки МТД-2, ТУ 5743-020-05346453-2008 (завод изготовитель ОАО «Шебекинский меловой завод»), известь пушонку (строительную), ГОСТ 9179-77 (ООО «Придонхимстрой» Россия, Воронежская область, г. Россошь), золу уноса Воронежской ТЭЦ-1 (ГОСТ 25818-91 «Золы уноса тепловых электростанций для бетонов»), шлак Воронежской ТЭЦ-1 (ГОСТ 25592 – 91 «Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов. Технические условия»).

Содержание добавок в цементе варьировали с шагом 5 % в пределах от 0 до 30 %. Определяли также цветовые характеристики самой добавки. При планировании эксперимента с целью минимизации опытов для определения цветности тройных систем «цемент-зола-мел» и «цемент-зола-известь» использовали соотношения, приведенные в табл. 1 и 2. Общее содержание добавок составляло в тройных системах от 10 до 30 %. Перед оценкой цветности систем с минеральными добавками их тщательно растирали в фарфоровой ступке до однородного состояния. Цветность образцов регистрировали в лунках микропланшета UniCell. Смартфон крепили на штативе над микропланшетом на расстоянии 15 см. Фотографирование выполняли в помещении

Таблица 1

Значения относительной интенсивности компонент цветности тройных смесей «цемент – зола – известь», Huawei P Smart, ПО RGB. Android, $n = 5$, $P = 0.95$

Table 1

Relative intensity of color components of the ternary mixtures "cement - ash - lime", Huawei P Smart, software RGB. Android, $n = 5$, $P = 0.95$

Сумма добавок, %	W зола, %	W извести, %	F'_R	F'_G	F'_B
30	30	0	0.427 ± 0.017	0.444 ± 0.029	0.413 ± 0.029
	25	5	0.556 ± 0.013*	0.573 ± 0.012	0.566 ± 0.012
	20	10	0.560 ± 0.017	0.581 ± 0.017	0.574 ± 0.017
	15	15	0.625 ± 0.017	0.643 ± 0.017	0.636 ± 0.017
	10	20	0.659 ± 0.013	0.676 ± 0.012	0.669 ± 0.012
	5	25	0.685 ± 0.004	0.697 ± 0.004	0.690 ± 0.004
	0	30	0.716 ± 0.013	0.714 ± 0.012	0.702 ± 0.012
20	20	0	0.448 ± 0.017	0.469 ± 0.017	0.434 ± 0.021
	15	5	0.560 ± 0.017	0.581 ± 0.017	0.566 ± 0.017
	10	10	0.625 ± 0.017	0.643 ± 0.017	0.595 ± 0.012
	5	15	0.621 ± 0.013	0.639 ± 0.012	0.632 ± 0.012
	0	20	0.664 ± 0.009	0.660 ± 0.008	0.640 ± 0.008
10	10	0	0.485 ± 0.009	0.506 ± 0.004	0.471 ± 0.008
	5	5	0.537 ± 0.013	0.560 ± 0.012	0.545 ± 0.012
	0	10	0.623 ± 0.022	0.614 ± 0.017	0.595 ± 0.012

*Примечание: жирным курсивом выделены параметры цветности, близкие к параметрам портландцемента без минеральных добавок.

Таблица 2

Значения относительной интенсивности цветности тройных смесей «цемент – зола – мел», Huawei P Smart. ПО RGB. Android, $n = 5$, $P = 0.95$

Table 2

Relative intensity of color components of the ternary mixtures "cement - ash - chalk", Huawei P Smart, software RGB. Android, $n = 5$, $P = 0.95$

Сумма добавок, %	W зола, %	W мела, %	F'_R	F'_G	F'_B
30	30	0	0.427 ± 0.017	0.444 ± 0.029	0.413 ± 0.029
	25	5	0.634 ± 0.013	0.627 ± 0.012	0.599 ± 0.012
	20	10	0.672 ± 0.022	0.672 ± 0.021	0.661 ± 0.025
	15	15	0.746 ± 0.009	0.747 ± 0.008	0.736 ± 0.012
	10	20	0.759 ± 0.009	0.763 ± 0.008	0.752 ± 0.008
	5	25	0.737 ± 0.017	0.739 ± 0.025	0.731 ± 0.025
	0	30	0.716 ± 0.013	0.714 ± 0.012	0.694 ± 0.012
20	20	0	0.448 ± 0.017	0.469 ± 0.017	0.434 ± 0.021
	15	5	0.586 ± 0.013*	0.581 ± 0.017	0.554 ± 0.017
	10	10	0.703 ± 0.009	0.705 ± 0.012	0.694 ± 0.008
	5	15	0.759 ± 0.013	0.747 ± 0.025	0.736 ± 0.025
	0	20	0.655 ± 0.013	0.639 ± 0.012	0.616 ± 0.012
10	10	0	0.483 ± 0.009	0.506 ± 0.004	0.471 ± 0.008
	5	5	0.599 ± 0.013	0.602 ± 0.017	0.570 ± 0.017
	0	10	0.582 ± 0.022	0.573 ± 0.021	0.529 ± 0.021

Примечание: жирным курсивом выделены параметры цветности, близкие к параметрам портландцемента без минеральных добавок.

с искусственным освещением (140 ± 5 люкс). В качестве образца сравнения («эталоны белизны») использовали порошок $BaSO_4$ «ч.д.а.», ГОСТ 3158-75 «Реактивы. Барий сернокислый. Технические условия (с изменениями № 1, 2)». Для пригото-

вления градуировочных смесей (масса одной пробы 5 г) использовали технические весы с точностью ± 0.001 г. Цифровые изображения регистрировали на смартфонах Huawei P Smart и Huawei Honor 5C. Условия съемки: постоянная автофокусировка, ав-

томатический режим баланса белого, без вспышки. Файлы изображений обрабатывали в программах RGB. Android (версия 1.0.47) и ColorGrab (версия 3.6.1). Значения цветности регистрировали в цветовой системе RGB. Курсором выделяли 5 точек изображения материала в лунке по углам выделенного квадрата и в его центре ($n = 5$), проводили расчет средних значений яркости компонент цветности в системе RGB. Статистико-математические расчеты проводили в оболочке ПО MS Excel 2007.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор ПО для обработки цифровых изображений (RGB. Android, версия 1.0.47 и ColorGrab, версия 3.6.1) связан с тем, что эти программы имеют удобный интерфейс, при необходимости указанное ПО позволяет получать значения цветности сразу в нескольких цветовых шкалах (RGB, Lab, HSB и CMYK). При обработке изображение можно увеличивать, а также устанавливать баланс белого, сохранять результаты нескольких последних измерений. Недостатком ColorGrab является отсутствие русифицированной версии.

Усредненные результаты измерений относительной интенсивности цветовых компонент образцов цемента, мела, извести, шлака и золы уноса, зарегистрированные с применением разного ПО представлены в табл. 3. Для нивелирования возможных погрешностей определения параметров цветности F_R , F_G и F_B анализируемого образца, связанных с освещением и техническими характеристиками цветорегистрирующего устройства, использовали величины:

$$F'_i = F_i / F_{i,e'}$$

где $F_{i,e'}$ – интенсивности компонент цветности образца сравнения (BaSO_4), зарегистрированные параллельно с F_i анализируемого образца. Например, относительная интенсивность красной компоненты для образца золы уноса $F'_R = F_R(\text{зола}) / F_R(\text{BaSO}_4) = 56/232 = 0.241$. Аналогичный подход применен в работе [5], в которой также использовали величины координат цвета в системе RGB анализируемого

образца, отнесенные к координатам цвета стандартного образца в контрольном опыте.

Из сравнения величин F'_i , вычисленных в двух ПО и зарегистрированных на разных смартфонах – Huawei P Smart, ПО RGB. Android и на Huawei Honor 5C, ПО ColorGrab (табл. 3) был сделан вывод, что применение образца сравнения, действительно, позволяет значительно нивелировать различия условий тест-анализа, особенно при низких значениях параметров цветности образцов, т.е. данные в темной области хорошо совпадают (зола уноса), но хуже воспроизводятся в светлой области (мел). Среди цветовых компонент лучше воспроизводятся данные для синей и зеленой компонент (В и G), хуже – для красной компоненты (R). Прийти к выводу об удовлетворительной воспроизводимости результатов на разных смартфонах позволяет дисперсионный анализ (см. алгоритм в [16]), который показал, что рассчитанные значения коэффициентов Фишера (F) для выполненных измерений F'_i , были ниже табличных, т.е. выбранные модели смартфона и ПО для обработки цифровых изображений, действительно, дают сопоставимые результаты цветометрических измерений. В качестве примера приведем только один расчет. Примем за основную гипотезу то, что результаты, полученные описанными выше способами, относятся к одной выборке. При проведении дисперсионного анализа используем следующие формулы для расчета:

$$\bar{X}_j = \sum_{i=1}^N X_{ji} / N \text{ – групповые средние;}$$

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum (X_j - \bar{X})^2}{m-1}} \text{ и } S_2 = S_{06} / \sqrt{m} = \sqrt{\frac{m \sum (X_{ji} - \bar{X})^2}{N-1}}, \text{ – стандартные отклонения;}$$

$$\bar{X} = \sum X_j / m = \sum X_{ji} / mN, \text{ – общее среднее;}$$

$S_{06} = \sqrt{\sum (X_{ji} - \bar{X})^2 / (mN - 1)}$ – общее стандартное отклонение единичных измерений, числа степеней свободы $f_1 = m - 1$ и $f_2 = mN - 1$, где N – число параллельных измерений, m – количество выборок (приборов, оборудования).

Найденные значения F меньше табличных ($F_{\text{табл}}$) для рассматриваемого случая, следовательно гипотеза верна, а значит, данные для относительных

Таблица 3

Значения относительной интенсивности компонент цветности образцов ($n = 5, P = 0.95$): I – смартфон Huawei P Smart, ПО RGB. Android; II – смартфон Huawei Honor 5C, ПО ColorGrab

Table 3

Relative intensity of color components of the samples ($n = 5, P = 0.95$): I – Huawei P Smart, software RGB. Android; II – Huawei Honor 5C, software ColorGrab

Наименование образца	I			II		
	F'_R	F'_G	F'_B	F'_R	F'_G	F'_B
Цемент	0.552 ± 0.009	0.544 ± 0.021	0.508 ± 0.025	0.621 ± 0.022	0.577 ± 0.017	0.492 ± 0.012
Мел	0.914 ± 0.009	0.917 ± 0.008	0.901 ± 0.012	0.987 ± 0.017	0.967 ± 0.017	0.959 ± 0.017
Известь	0.920 ± 0.009	0.923 ± 0.004	0.926 ± 0.008	1.017 ± 0.009	1.002 ± 0.012	0.991 ± 0.012
Шлак	0.530 ± 0.009	0.548 ± 0.008	0.504 ± 0.017	0.612 ± 0.013	0.573 ± 0.008	0.500 ± 0.008
Зола уноса	0.241 ± 0.022	0.253 ± 0.021	0.231 ± 0.021	0.267 ± 0.030	0.253 ± 0.029	0.236 ± 0.025

Таблица 4

Данные однофакторного дисперсионного анализа (образец – известь), $F_{табл} = 3.13$ при $P = 0.95, f_1 = 4, f_2 = 19$

Table 4

Data of one-factor dispersion analysis (sample – lime), $F_{table} = 3.13$ by $P = 0.95, f_1 = 4, f_2 = 19$

Смартфон / ПО	R_i					\bar{R}	S
	1	2	3	4	5		
Huawei P Smart / RGB. Android	0.914	0.931	0.909	0.927	0.918	0.920	0.009
Huawei Honor 5C / ColorGrab	1.017	1.026	1.013	1.022	1.009	1.017	0.007
Huawei P Smart / ColorGrab	0.946	0.942	0.930	0.950	0.938	0.941	0.008
Huawei Honor 5C / RGB. Android	0.884	0.909	0.897	0.888	0.884	0.893	0.011
Коэффициент Фишера	$S_1 = 0.0535, S_2 = 0.2102, F = S_1^2/S_2^2 = 0.06 < F_{табл}$						
Смартфон / ПО	G_i					\bar{G}	S
	1	2	3	4	5		
Huawei P Smart / RGB. Android	0.921	0.929	0.917	0.925	0.925	0.923	0.005
Huawei Honor 5C / ColorGrab	1.000	1.012	1.000	1.004	0.992	1.002	0.008
Huawei P Smart / ColorGrab	0.967	0.963	0.950	0.971	0.959	0.960	0.008
Huawei Honor 5C / RGB. Android	0.929	0.954	0.934	0.934	0.929	0.936	0.010
Коэффициент Фишера	$S_1 = 0.0347, S_2 = 0.1372, F = S_1^2/S_2^2 = 0.06 < F_{табл}$						
Смартфон / ПО	B_i					\bar{B}	S
	1	2	3	4	5		
Huawei P Smart / RGB	0.926	0.934	0.917	0.930	0.930	0.926	0.008
Huawei Honor 5C / ColorGrab	1.000	1.008	0.959	1.000	0.988	0.991	0.019
Huawei P Smart / ColorGrab	1.004	1.004	0.987	1.013	0.996	1.001	0.010
Huawei Honor 5C / RGB	0.974	0.996	0.978	0.978	0.974	0.980	0.009
Коэффициент Фишера	$S_1 = 0.0336, S_2 = 0.1361, F = S_1^2/S_2^2 = 0.06 < F_{табл}$						

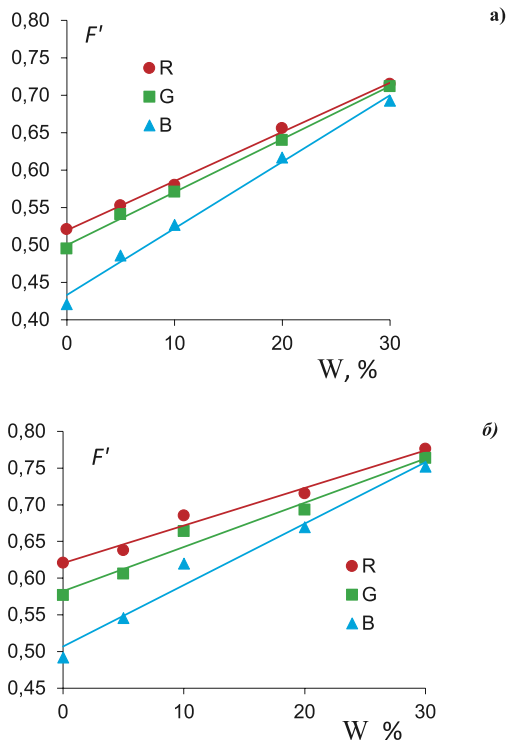


Рис. 1. Зависимость параметров F'_i от содержания мела (%) в смеси «портландцемент – мел»: а) Huawei P Smart, ПО RGB. Android; б) Huawei Honor 5C, ПО ColorGrab

Fig. 1. Dependence of the F'_i parameters on the chalk content (%) in the “Portland cement-chalk” mixture: а) Huawei P Smart, software RGB Android; б) Huawei Honor 5C, ColorGrab software

интенсивностей цветовой компонент, полученные разными приборами и обработанные в разных программах, значимо не различаются (табл. 4). Таким образом, модель смартфона и ПО для обработки цифровых изображений не существенно влияли на результаты относительной интенсивности цветности материалов. В связи с этим в статье приведены данные, полученные с применением только Huawei P Smart и ПО RGB. Android.

На рис. 1 – рис. 4 показаны примеры влияния на величины F'_R, F'_G и F'_B содержания в цементе индивидуальных добавок. Для количественной

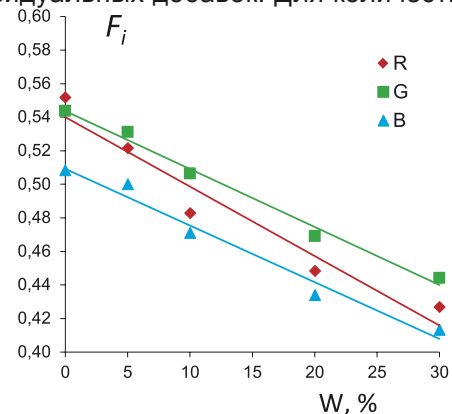


Рис. 2. Зависимость величины F'_i от содержания золы уноса (%) в смеси «портландцемент – зола уноса», Huawei P Smart, ПО RGB. Android

Fig. 2. Dependence of the F'_i value on the fly ash content (%) in the “Portland cement - fly ash” mixture, Huawei P Smart, software RGB. Android

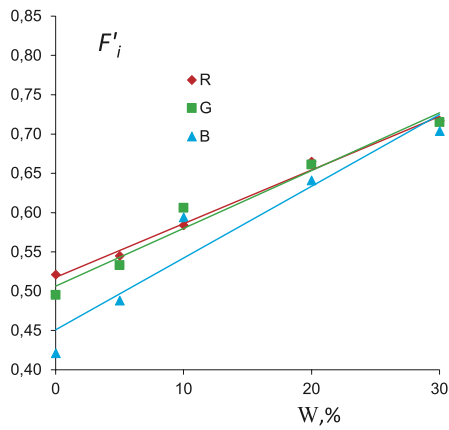


Рис. 3. Зависимость величины F'_i от содержания извести (%) в смеси «портландцемент – известь», смартфон Huawei P Smart, ПО RGB. Android

Fig. 3. Dependence of the F'_i value on the lime content (%) in the “Portland cement – lime” mixture, smartphone Huawei P Smart, software RGB. Android

оценки состава бинарных смесей цемента с мелом и золой уноса пригодны линейные градуировочные функции $F'_i = a + bW$ по всем трем компонентам цветности F'_R , F'_G и F'_B (табл. 5), величина достоверности аппроксимации составляет $R^2 \geq 0.95$. Для смесей цемента с известью тангенс угла наклона прямых и коэффициент детерминации ($R^2 \geq 0.92$) также достаточны для количественных оценок содержания добавки в смеси. В тоже время уверенно определять добавки шлака по параметрам цветности в цементе практически невозможно из-за незначительной разности в показателях цветности цемента и шлака (рис. 4).

Рассмотрим, как изменяются параметры цветности цемента, содержащего не одну, а две минеральных добавки. На рис. 5 представлены псевдодвухмерные зависимости параметров цветно-

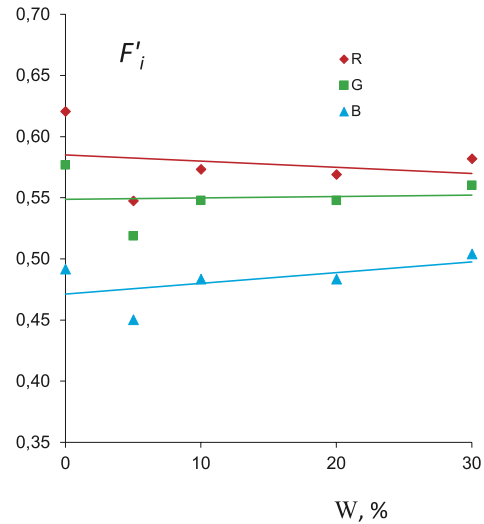


Рис. 4. Зависимость величины F'_i от содержания шлака (%) в смеси «портландцемент – шлак», смартфон Huawei P Smart, ПО RGB. Android

Fig. 4. Dependence of the F'_i value on the slag content (%) in the “Portland cement - slag” mixture, smartphone Huawei P Smart, software RGB. Android

сти систем «цемент – мел – зола уноса» и «цемент – известь – зола уноса» от W (%) более светлого компонента (массовая доля мела или извести), при увеличении доли мела (извести) и асимбатном уменьшении доли золы уноса. Эти зависимости носили S-образный или параболический вид. S-образный вид графика имел место для смесей в диапазоне 0÷30 %, а параболический – для смесей, в которых доля примесей была меньше (10 или 20 %). Если выделить коридоры значений $F'_R = 0.543 \div 0.560$, $F'_G = 0.543 \div 0.586$, $F'_B = 0.504 \div 0.556$, характерных для чистого цемента, можно обнаружить, что из-за компенсационных цветовых эффектов в некоторых сочетаниях добавок «зола – мел» и «зола – известь»,

Таблица 5

Уравнения градуировочных функций для определения содержания цемента (%) в смеси с добавками с помощью смартфона Huawei P Smart, ПО RGB. Android

Table 5

Equations of calibration functions for determining the cement content (%) in mixture with additives with the help of Huawei P Smart, software RGB. Android

Добавка	Градуировочное уравнение $F'_i = a + bW$	Коэффициент детерминации, R^2
Мел (0÷30 %)	$F'_R = 0.007 \cdot W + 0.520$ (1)	0.99
	$F'_G = 0.007 \cdot W + 0.500$ (2)	
	$F'_B = 0.009 \cdot W + 0.433$ (3)	
Известь (0÷30 %)	$F'_R = 0.007 \cdot W + 0.518$ (4)	0.99
	$F'_G = 0.007 \cdot W + 0.506$ (5)	
	$F'_B = 0.009 \cdot W + 0.451$ (6)	
Зола уноса (0÷30 %)	$F'_R = 0.544 - 0.004 \cdot W$ (7)	0.99
	$F'_G = 0.540 - 0.004 \cdot W$ (8)	
	$F'_B = 0.509 - 0.003 \cdot W$ (9)	

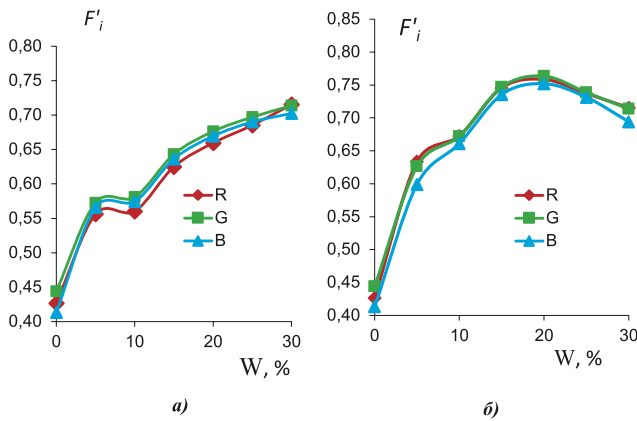


Рис. 5. Относительная интенсивность компонент цветности тройных смесей «цемент – зола уноса – добавка»: а) мел; б) известь; Huawei P Smart, ПО RGB. Android

Fig. 5. Relative intensity of the color components of “cement - fly ash – additive” ternary mixtures: а) chalk; б) lime; Huawei P Smart, software RGB. Android

смесь цемента с этими добавками практически соответствует цвету цемента без добавок (табл. 1 и 2). Наглядно это можно увидеть на 3D-диаграмме «разброса» (3D-scatter), построенной по данным табл. 1 (рис. 6). Для системы «цемент – известь – зола уноса» 4 точки лежат в плоскости значений, близких по интенсивности компоненте F'_R цемента без добавок. И так для каждой компоненты. Увеличение доли светлой добавки в цементе, особенно мела, приведет к ее обнаружению по увеличению интенсивности компонент цветности образца, а увеличение доли золы уноса, напротив, заметно снизит величину F'_i . Таким образом, качественное обнаружение наличия смеси минеральных добавок в цементе только по данным ЦЦМ имеет высокую вероятность, если

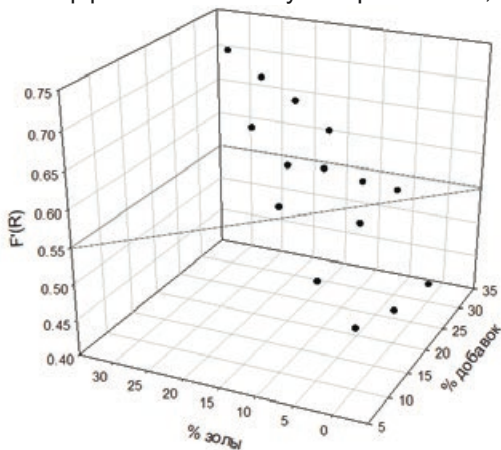


Рис. 6. 3D-диаграмма зависимости относительной интенсивности компоненты F'_R от содержания золы и общей доли минеральных добавок (зола + известь) в портландцементе

Figure 6. 3D-scatter diagram of the dependence of the relative intensity of the F'_R component on the ash content and the total proportion of mineral additives (ash + lime) in Portland cement

известен коридор значений цветности цемента соответствующей марки. Все значения выше или ниже этого коридора будут указывать на наличие минеральных добавок, с преобладанием темных, если цветность низкая, и светлых, если добавки светлые. Определить, какие количественные соотношения светлых и темных добавок в смесях только по параметрам цветности, не установив химическим способом природу добавки затруднительно. Если известна общая сумма и вид добавок, можно воспользоваться нелинейными градуировочными функциями, построенными, например, из данных табл. 1 и 2. Для примера, построим биномиальную градуировочную функцию для системы «цемент – зола уноса – известь», взяв за X содержание мела, а за Y значение F'_R . Получаем уравнение $Y = 0.4465 + 0.0151X - 0.0002X^2$ ($n = 7, P = 0.95, R^2 = 0.96$). В области 5-10 % добавок находится «серая зона», не отличимая от чистого цемента, ниже и выше положительный корень уравнения дает количественный ответ на содержание примесей с известным соотношением.

Наибольший разброс значений интенсивности компонент цветности, полученных разными способами, наблюдался в области с максимальной яркостью ($F'_i > 0.650$). Отражательная способность поверхности зависит от ее шероховатости, возможно, что этот фактор сильнее проявляется для светлых поверхностей. Для выявления эффективности этого фактора требуются дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цифровая цветометрия полезна в качестве тест-метода контроля портландцементов, в первую очередь для выявления их грубой фальсификации минеральными добавками, более светлыми или более темными, чем портландцемент без добавок. Ключевыми преимуществами цифровой цветометрии с применением мобильных цветорегистрирующих устройств (смартфонов) являются невысокая стоимость, экспрессность, отсутствие требования высокой квалификации оператора, возможность электронной документации (хранения и передачи) первичных данных и их обработки с помощью программного обеспечения, устанавливаемого не только на лабораторных компьютерах, но и непосредственно на мобильном устройстве. Для проверки аутентичности марки портландцемента по нормированным цветовым характеристикам и для контроля содержания в нем минеральных добавок, заметно отличающихся от него по параметрам цветности (мел, известь, зола уноса и др.) может быть использована цифровая цветометрия, реализованная с помощью смартфонов и программного обеспечения по обработке электронных изображений в цветовой системе RGB. Если известна природа добавок в двойных смесях «цемент – добавка», последнюю цветометрически можно определять количественно по линейным градуировочным функциям. Для контроля тройных смесей возможно применение биномиальных функ-

ций. Если природа индивидуальной или смешенной добавки не известна, особенно в случае тройных систем, наличие балластных добавок можно выявить только качественно.

ЛИТЕРАТУРА

1. ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Т.13: ВНЕЛАБОРАТОРНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ / ПОД РЕД. ЗОЛотова Ю.А. М.: URSS, 2010. 564 с.
2. Иванов В.М., Моногарова О.В., Осолок К.В. Возможности и перспективы развития цветометрического метода в аналитической химии // Ж. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 10. С. 1011-1025.
3. Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в количественном химическом анализе / В.В. Апари [и др.] // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 11. С. 963-977.
4. Шульц Э.В., Моногарова О.В., Осолок К.В. Цифровая цветометрия: аналитические возможности и перспективы использования // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2019. Т. 60, № 2. С. 79-87.
5. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review / L.F. Capitán-Vallvey [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 899, № 29. P. 23-56.
6. Use of a Digital Image in Flow Analysis: Determination of Nitrite and Nitrate in Natural Waters / J.L.O. Santos [et al.] // *J. Braz. Chem. Soc.* 2015. V. 27, № 1. P. 70-76.
7. Hong J. I., Chang B.Y. Development of the smartphone-based colorimetry for multi-analyte sensing arrays // *Lab on a Chip*. 2014. V. 14, № 10. P. 1725-1732.
8. Digital image analysis for the colorimetric determination of aluminum, total iron, nitrite and soluble phosphorus in waters / J. A. Barros [et al.] // *Analytical Letters*. 2017. V. 50, № 2. P. 414-430.
9. Черноусова О.В., Рудаков О.Б. Цифровые изображения в аналитической химии для количественного и качественного анализа // Химия, физика и механика материалов. 2019. № 2. С. 55-125.
10. Цифровая цветометрия цементов с применением мобильных устройств / К.А. Бахметьев [и др.] // Химия, физика и механика материалов. 2018. № 2 (17). С. 109-119.
11. Цветометрический контроль цементов мобильными устройствами / О.Б. Рудаков [и др.] // Химия, физика и механика материалов. 2019. №3 (22). С. 35-48.
12. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. С.-Петербург: Лань. 2015. 468 с.
13. Цифровой цветометрический контроль минеральных добавок в цемент / О.Б. Рудаков [и др.] // Химия, физика и механика материалов. 2017. № 2. С. 3-13.
14. Цифровой цветометрический контроль качества строительных материалов / О.Б. Рудаков [и др.] // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2013. № 7. С. 104-120.
15. Лютов В.П., Четверкин П.А., Головастиков Г.Ю. Цветоведение и основы колориметрии. М.: Юрайт. 2018. 168 с.
16. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия. 2001. 263 с.

REFERENCES

1. *Problemy analiticheskoi khimii. T.13: Vnelaboratornyi khimicheskii analiz* [Problems of analytical chemistry. Vol.13: Extra-laboratory chemical analysis] / ed. Zolotov Yu.A., Moscow. URSS., 2010. 556 p. (in Russian).
2. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromatography method in analytical chemistry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, no. 10, pp. 1165-1178. DOI: 10.1134/S1061934815100111.
3. Apyari V.V., Gorbunova M.V., Isachenko A.I., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Use of household color-recording devices in quantitative chemical analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, Vol. 72, no. 11, pp. 1127-1137. DOI: 10.1134/S106193481711003X.
4. Schults E. V., Monogarova O.V., Oskolok, K. V. Digital Colorimetry: Analytical Possibilities and Prospects of Use. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2019, vol. 74, no. 2, pp. 55-62. DOI: 10.3103/S002713141902007X.
5. Capitán-Vallvey L.F., López-Ruiz N., Martínez-Olmos A., Erenas M.M., Palma A.J. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. *Anal. Chim. Acta*, 2015, vol. 899, no. 29, pp. 23-56. DOI: 10.1016/j.aca.2015.10.009
6. Santos J.L.O., Leite O.D., Viera A.D.M., Jesus D.S. Use of a Digital Image in Flow Analysis: Determination of Nitrite and Nitrate in Natural Waters. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015, vol. 27, no. 1, pp. 70-76. DOI: 10.5935/0103-5053.20150245
7. Hong J. I., Chang B.Y. Development of the smartphone-based colorimetry for multi-analyte sensing arrays. *Lab on a Chip*, 2014, vol. 14, no. 10, pp. 1725-1732. DOI: 10.1039/C3LC51451J
8. Barros J. A., Oliveira F.M.D., Santos G.D.O., Wisniewski C., Luccas P.O. Digital image analysis for the colorimetric determination of aluminum, total iron, nitrite and soluble phosphorus in waters. *Analytical Letters*, 2017, vol. 50, no. 2, pp. 414-430. DOI:10.1080/00032719.2016.1182542
9. Chernousova O.V., Rudakov O.B. [Digital images in analytical chemistry for quantitative and qualitative analysis]. *Khimiia, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2019, no. 2, pp. 55-125. (in Russian).
10. Bahmetyev K.A., Gridyaev V.E., Stepanov D.E., Khorokhordina E.A., Rudakov O.B. [Digital colorimetric control of cements with application mobile device]. *Khimiia, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2018, no. 2 (17), pp. 110-120. (in Russian).
11. Rudakov O.B., Chernousova O.V., Vostrikova T.O., Usachev S.M. [Colorimetric control of cements by mobile devices]. *Khimiia, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2019, no. 3 (22), pp. 35-48. (in Russian).
12. Rudakova L.V., Rudakov O.B. *Informatsionnye tekhnologii v analiticheskoi kontrole biologicheskii aktivnykh veshchestv* [Information technologies in analytical control of biologically active substances]. S.-Peterburg: Lan'. 2015. 468 p. (in Russian).
13. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Usachev S.M., Khorokhordin A.M. [Digital colorimetric control of mineral additives in cement]. *Khimiia, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2017, no. 2, pp. 3-13. (in Russian).
14. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Groshev E.N., Chan Hay Dang, Selivanova E.V. [Colorimetric digital quality control construction materials]. *Nauchnyi vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arkhitekturo-stroitel'nogo universiteta. Seria: Fiziko-khimicheskie problemy i vysokie tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniia* [Scientific Bulletin of the Voronezh

State University of Architecture and Civil Engineering. Series: physico-chemical problems and high technologies of building materials science], 2013, no. 7, pp. 104-120. (in Russian).

15. Ljutov V.P., Chetverkin P.A., Golovastikov G.Ju. *Tsvetovedenie i osnovy kolorimetrii* [Color science and the

basics of colorimetry]. Moscow, Jurajt Publ., 2018. 168 p. (in Russian).

16. Dvorkin V.I. *Metrologiia i obespechenie kachestva kolichestvennogo khimicheskogo analiza* [Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis]. Moscow, Khimija Publ, 2001. 263 p. (in Russian).