

ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ЦЕМЕНТ

О.Б. Рудаков*, Е.А. Хорохордина, С.М. Усачев, А.М. Хорохордин

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*

Изучены цветометрические характеристики в цветовой модели *RGB* портландцемента (марка ЦЕМ I 42,5Н), мела, извести, отхода гальванического производства, применяемых в качестве минеральных добавок в цементы, а так же смесей портландцемента с этими минеральными добавками. Содержание добавок в смесях варьировали в диапазоне 5-30%. Для анализа параметров цветности применяли планшетный сканер, пластиковые микропланшеты с прозрачным дном, пакет программ для обработки электронных изображений *Adobe Photoshop CS*. Показано, что цифровая цветометрия пригодна для контроля содержания в цементе добавок, заметно отличающихся по параметрам цветности, таких как мел, известь и активная минеральная добавка из отхода гальванических производств. Цветометрическая методика контроля цветности цементной продукции отличается простотой приемов подготовки пробы, низкой стоимостью единичного анализа, экспрессностью. Она может быть рекомендована для включения в комплект методик контроля в системе защиты строительных материалов от фальсификаций и контрафакта.

Ключевые слова: цифровая цветометрия, цветовая модель *RGB*, цемент, минеральные добавки, контроль качества, идентификация

DIGITAL COLORIMETRIC CONTROL OF MINERAL ADDITIVES IN CEMENT

O.B. Rudakov*, E.A. Khorokhordina, S.M. Usachev, A.M. Khorokhordin

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

**Corresponding author: Oleg B. Rudakov, E-mail: robi57@mail.ru*

The characteristics of digital colorimetry in the *RGB* color model were studied for Portland cement (grade CEM I 42,5 N), chalk, lime and waste galvanic production, which were used as mineral additives in cements and the blends of Portland cement with these mineral additives. The

content of additives in the mixtures was varied in the range of 5-30%. The flatbed scanner, plastic microplates with transparent bottom and software (Adobe Photoshop CS) for processing electronic images were used to evaluate the color settings. It is shown that digital colorimetry suitable for monitoring additives in cement, which clearly different in color settings, such as chalk, lime and active mineral additive from waste galvanic production. This colorimetric method for assessment of color of cement products is simple, expressive and cheap. It can be recommended for inclusion in the Toolkit for quality control of building materials.

Keywords: digital colorimetry, the RGB color model, cement, mineral additives, quality control, identification

Введение

Цифровая цветометрия (ЦЦМ) уже нашла свое применение в контроле качества строительных материалов. Так, для целей эстетического восприятия зданий и помещений не только в России, но и за рубежом активно используют цементирующие смеси с пигментами. Одной из задач в исследованиях таких смесей – установить, какова стабильность цвета поверхностей конструкций. Например, в работах А. Лопез с соавторами был изучен уровень стабильности цвета строительных материалов, полученных смешиванием белого и серого цемента с различными пигментами[1-3]. Для этого использовали цветовую модель *CIELAB*. В этой же модели Г. Тайхман предлагает с помощью цветометрии контролировать цветность камней для мощения и черепиц[4]. В контроле цветности твердых матриц с применением ЦЦМ успешно применяют также цветовую модель *RGB* [5-9].

Другой актуальной задачей является оперативный входной контроль цемента, поступающего на строительное производство. Проблема идентификации фирменной продукции, контрафакта и фальсификации в строительной отрасли весьма остра [10,11]. По данным экспертов и СМИ как минимум 7 % мирового производства строительных материалов – производство и реализация контрафакта с зачастую пониженными технико-эксплуатационными характеристиками. Не так давно Е. Сизэрра, замглавы Минстроя РФ, сообщила, что до 50 % и более цемента, поступающего на стройки РФ, является фальсификатом (<http://ancb.ru/news/read/2294>). К качественному цементу при упаковке подмешивают 20-30 % инертных неорганических наполнителей (шлак, зола, известь или мел). При этом фальсифицируются известные и популярные торговые марки. Оперативно распознать подделку трудно даже в хорошо оснащенной аналитической лаборатории. Фальсификации подвергаются не только материалы, но и вся сопроводительная документация (сертификаты качества, безопасности, товарный знак и т. д.). Российское экспертное сообщество разрабатывает различные средства и методы противодействия фальсификациям и контра-

факту. На стадии завершения обсуждения экспертами находится проект национального стандарта ГОСТ Р «Система защиты от фальсификаций и контрафакта. Продукция высокотехнологичных отраслей промышленности. Промышленные данные. Уникальная идентификация и прослеживаемость продукции». Документ разрабатывается федеральным государственным унитарным предприятием «НИИ стандартизации и унификации» [11]. В этом плане, по-нашему мнению, полезным является включение в нормативную документацию цветометрических характеристик продукции.

Для проверки рабочей гипотезы, что при наличии данных о цветовых характеристиках фирменной продукции с помощью ЦЦМ можно выявлять, по крайней мере, грубые подделки цемента и была выполнена данная работа. Ее целью явилось изучение возможности количественно контролировать изменения цветовых характеристик цементов, включающих различные добавки, с применением ЦЦМ в цветовой модели *RGB*.

В модели *RGB* математическое описание цвета базируется на представлении о том, что любой цвет можно представить в виде суммы определенных количеств 3 линейно независимых цветов: красного (*R*), зеленого (*G*) и синего (*B*), т.е. 3 монохроматических излучений с длинами волн 700, 546.1 и 435.8 нм соответственно [9]. Эта модель является самой распространенной, она хорошо соотносится с человеческим зрением (сетчатка глаза имеет красно-, зелено- и синечувствительные волокна). Каждая цветовая составляющая имеет 256 градаций яркости. При смешивании 3 базовых цветов в различных пропорциях, можно получить более 16 млн. цветовых оттенков. Система *RGB* является аддитивной, цвета представляются сложением основных 3 цветов с чёрным цветом (0,0,0). Интенсивность базисного белого цвета оценивается как $F_W=(255,255,255)$, для красного цвета $F_R=(255,0,0)$, зелёного – $F_G=(0,255,0)$, синего – $F_B=(0,0,255)$ и жёлтого – $F_Y=(255,255,0)$.

Цветовой охват *CIELAB* более широк, чем в других известных цветовых шкалах, однако он включает в себя все цвета, передаваемые через *RGB*, и при конвертации из *RGB* в *CIELAB* все цвета сохраняются. Координаты цвета в системе *CIELAB* являются производными от координат другой системы – *XYZ*, которая в свою очередь получена расчетным путем из системы *RGB*. Поэтому для апробации выбрана цветовая модель *RGB*, доступная практически на любом программном обеспечении, используемом при компьютерной обработке электронных изображений.

Экспериментальная часть

В работе использовали портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н, ГОСТ 31108-2003 (производитель Воронежский филиал АО «Евроцемент групп»), в котором отсутствуют

минеральные добавки, 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), отход гальванического производства (добавка активная минеральная для цементов) ОАО «ЭПРОМ», ГОСТ Р 56196-2014.

Содержание добавок в цементе варьировали с шагом 5% от 0 до 30%, определяли также цветность 100 %-й добавки. Смеси помещали в 24 лунки микропланшета UniCell с прозрачным дном. При их подготовке смесей взвешенные аликвоты гомогенизировали в фарфоровой ступке. Для определения цветности порошкообразных смесей «портландцемент – добавка» регистрировали электронное изображение на планшетном сканере марки HP LaserJet M1132 MFP. Полученные электронные изображения – файлы в формате JPG обрабатывали с помощью программы *Adobe Photoshop CS*. Условия сканирования: цветовой режим True Color (16.5 млн. цветовых оттенков), оптическое разрешение 300 dpi. Курсором выделяли квадратные участки изображения материала в лунке, программа автоматически проводила расчет средних значений яркости компонент цветности в системе *RGB*. Каждый параметр цветности регистрировали в 6 образцах в 3 повторностях ($n=18$).





Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены усредненные данные для образцов цемента, мела, извести, шлака и отхода гальванического производства (ОГП). На рис. 1-4 приведены результаты измерений изменения интенсивности компонент цветности F_R , F_G и F_B в зависимости от содержания цемента в смеси от 70 до 100%.

Как видно из графиков (рис.1-3) и данных табл.2, для количественной оценки состава смесей цемента с мелом, или известью для линейной градуировки $F_i = a + bC$ пригодны интенсивности практически всех трех компонент цветности – F_R , F_G и F_B . (см. уравнения в табл. 2, для которых степень аппроксимации $R^2 > 0.95$), однако наиболее высокую степень аппроксимации наблюдали для интенсивности красной компоненты F_R [уравнения (1) и (4)]. Для контроля добавки ОГП в цемент более всего подходит интенсивность зеленой компоненты F_G [уравнения (8) и (11)].

Отбор пробы, сканирование, компьютерная обработка результатов анализа и подготовка отчета занимает не более 15 мин. В табл. 3 приведены результаты проверки правильности цветометрического определения содержания цемента в смеси с добавками методом «введено-найдено».

Усредненная интенсивность $F_{\text{ср}}$ компонент цветности образцов в цветовой модели RGB

Образец	R	G	B	Цвет
Цемент	140±2	137±2	125±2	
Мел	235±5	232±5	227±5	
Известь	211±5	196±5	171±5	
ОГП	123±2	91±3	71±3	

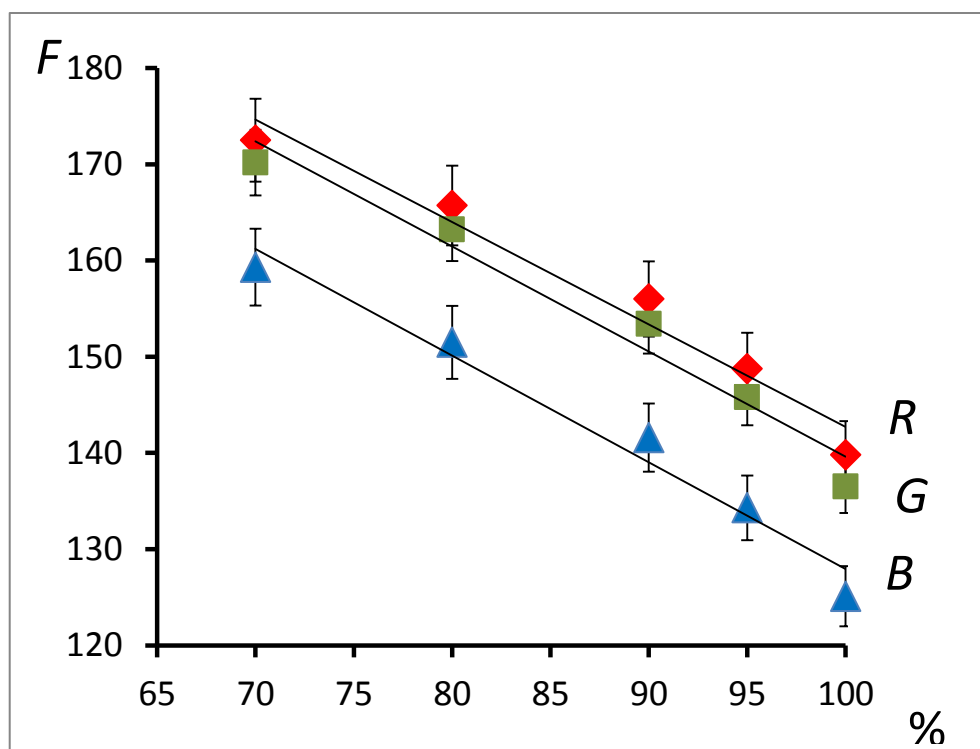


Рис. 1. Зависимость интенсивности компонент цветности в цветовой модели RGB от содержания портландцемента (%) в смеси «портландцемент – мел»

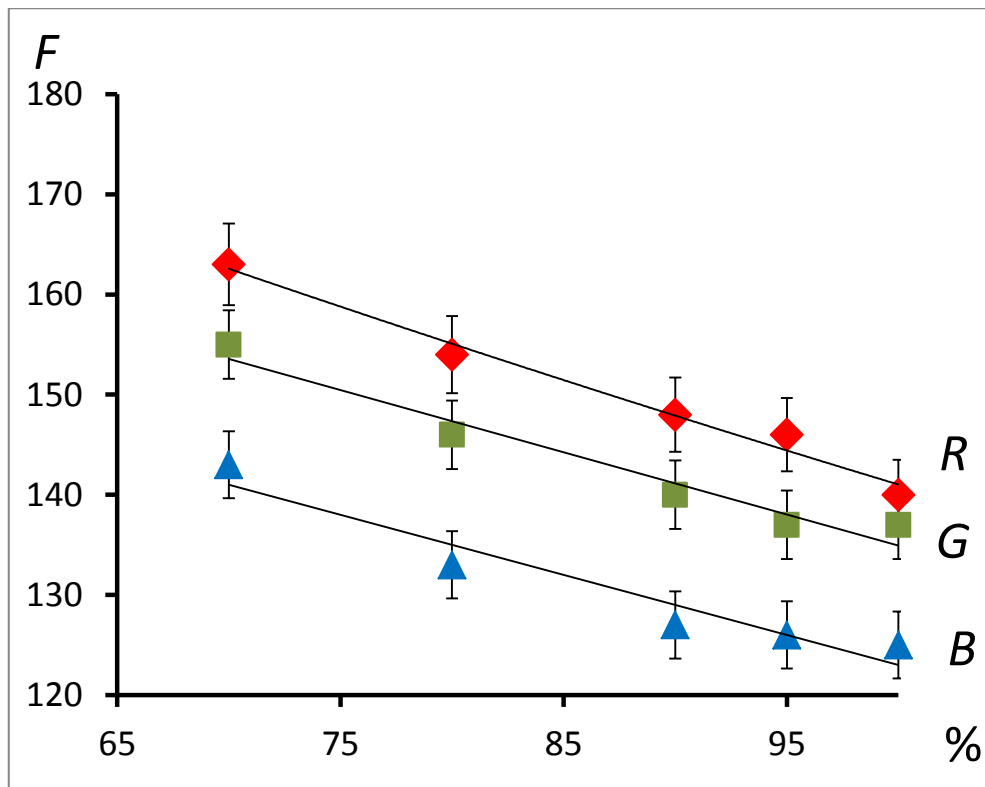


Рис. 2. Зависимость интенсивности компонент цветности в цветовой модели *RGB* от содержания портландцемента (%) в смеси «портландцемент – известь»

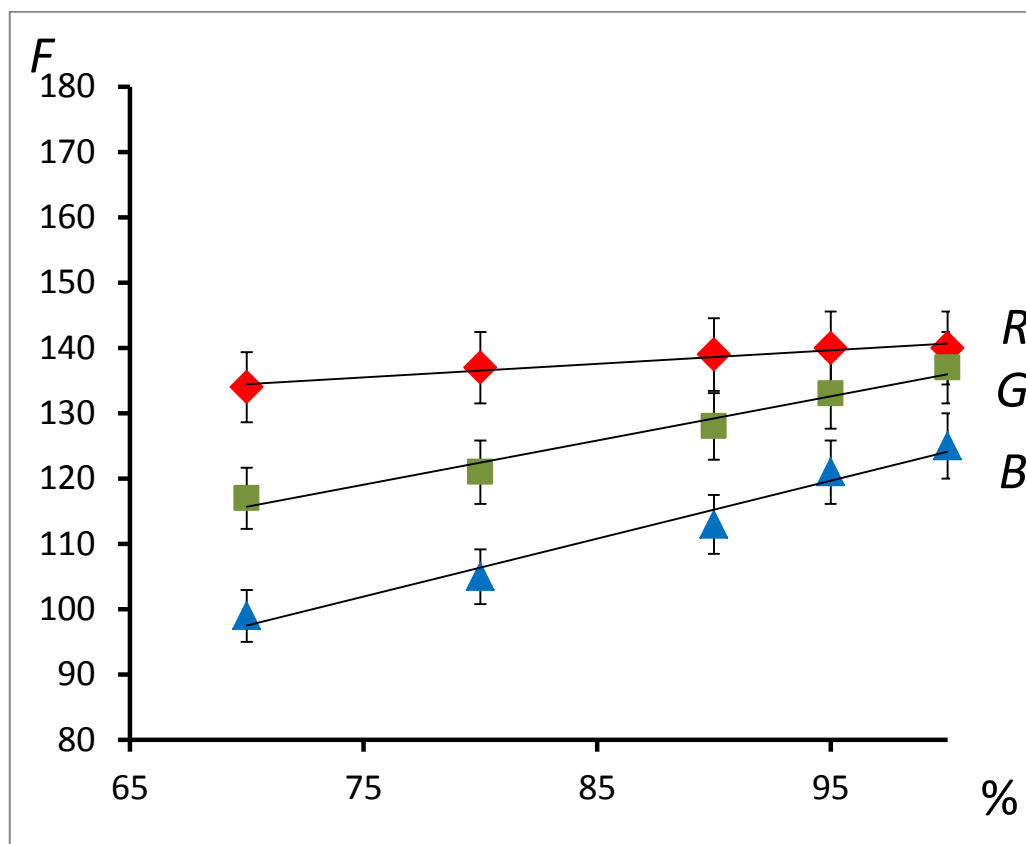


Рис. 3. Зависимость интенсивности компонент цветности в цветовой модели *RGB* от содержания портландцемента (%) в смеси «портландцемент – ОГП»

Таблица 2

Градуировочные уравнения для определения содержания цемента (%) в смеси с добавками

Добавка	Градуировочное уравнение $F_i = a + bC$	Степень аппроксимации, R^2
Мел	$F_R = (249 \pm 10) - (1.06 \pm 0.12) \times C$ (1)	0.965
	$F_G = (249 \pm 11) - (1.09 \pm 0.12) \times C$ (2)	0.963
	$F_B = (239 \pm 11) - (1.11 \pm 0.11) \times C$ (3)	0.962
Известь	$F_R = (213 \pm 5) - (0.72 \pm 0.05) \times C$ (4)	0.984
	$F_G = (197 \pm 7) - (0.62 \pm 0.08) \times C$ (5)	0.955
	$F_B = (183 \pm 8) - (0.60 \pm 0.10) \times C$ (6)	0.929
ОГП	$F_R = (120 \pm 2) + (0.21 \pm 0.03) \times C$ (7)	0.955
	$F_G = (68 \pm 5) + (0.68 \pm 0.06) \times C$ (8)	0.976
	$F_B = (36 \pm 7) + (0.89 \pm 0.08) \times C$ (9)	0.975

Таблица 3

Результаты проверки правильности определения содержания цемента в смеси с добавками методом «введено-найдено» (n=5, P=0.95)

Добавка	Содержание цемента, %	Найдено, %	W, %
Мел	92.5	95.0±2.8	6.0
Известь	85.5	86.3±1.7	3.9
ОГП	77.5	76.2±1.5	3.9

Заключение

Таким образом, для идентификации фирменного цемента по цветовым характеристикам и для контроля содержания в цементе добавок, заметно отличающихся от него по параметрам цветности, в комплексе с другими методами контроля, в системе защиты от фальсификаций и контрафакта может полезной цифровая цветометрия, для реализации которой пригодны типовые планшетные сканеры, пластиковые микропланшеты с плоским дном, типовое программное обеспечение по обработке электронных изображений в наиболее распространенной цветовой модели *RGB*. Методика контроля цветности цементной продукции отличается простотой приемов подготовки пробы, низкой стоимостью единичного анализа, экспрессностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-43-360174 p_a.

ЛИТЕРАТУРА

1. López A., Guzman G.A., Di Sarli A.R. *Color stability in mortars and concretes. Part 1: Study on architectural mortars* // Construction and building materials. 2016. V. 120. P. 617-622.
2. López A., Guzman G.A., Di Sarli A.R. *Color stability in mortars and concretes. Part 2: Study on architectural mortars* // Construction and building materials. 2016. V. 123. P. 248-253.
3. Composites Advantages of mortar-based design for coloured self-compacting concrete / A. López [et al.] // Cement & Concrete. 2009. V. 31. P. 754–761.
4. Цветометрия в бетонной промышленности? [Электронный ресурс] / Г. Тайхманн: <http://budewell.com.ua/materials/pdf/cvetometriya-beton.pdf> (дата обращения 21.04.2017).
5. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. Определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2011. Т. 52, № 1. С. 36-42.
6. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: КРАСАНД, 2010. 264 с.
7. Цифровой цветометрический контроль качества строительных материалов / О.Б. Рудаков [и др.] // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии. 2013. №7. С.104-120.
8. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе. Saarbrücken: LAP Lambert, 2014. 220 с.
9. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. СПб.: Лань, 2015. 361 с.
10. Хроматография в контроле качества и безопасности строительных материалов / О.Б. Рудаков [и др.] // Аналитика и контроль. 2016. №4. С. 254-265.
11. Будзуляк Б.В., Апостолов А.А., Селезнев Н.Ф. Методы снижения рисков фальсификации и контрафакции в строительстве // Вестник МГСУ. 2016. №10. С. 5-13.

REFERENCES

1. Lopez A., Guzman G.A., Di Sarli A.R. *Color stability in mortars and concretes. Part 1: Study on architectural mortars* // Construction and building materials, 2016, vol. 120, pp. 617-622. doi: 10.1016/j.conbuildmat. 2016.05.133.
2. Lopez A., Guzman G.A., Di Sarli A.R. *Color stability in mortars and concretes. Part 2: Study on architectural mortars* // Construction and building materials, 2016, vol. 123, no.10, pp. 248-253. doi: 10.1016/ j.conbuildmat. 2016.06.147.

3. Lópeza A., Tobes J.M., Giaccioc G., Zerbino R. Composites Advantages of mortar-based design for coloured self-compacting concrete // *Cement & Concrete*, 2009, vol. 31, pp. 754–761. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.07.005.
4. Teichmann G. Colorimetry in the concrete industry? [electronic resource]: <http://budewell.com.ua/materials/pdf/cvetometriya-beton.pdf> (in Russian).
5. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. [Analytical possibilities of digital colorimetric technologies. Determination of nitrite ions using polyurethane foam]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Himiya* [Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry], 2011, vol. 52, no. 1, pp. 36-42 (in Russian).
6. Dmitrienko S.G., Apyari V.V. *Penopoliuretany. Sorbcionnye svoystva i primeneniye v himicheskoy analize* [The polyurethane foam. Sorption properties and application in chemical analysis]. Moscow, KRASAND, 2010. 264 p. (in Russian).
7. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Groshev E.N., Tran Hai Dang, Selivanova E. B. [Digital colorimetric control quality of construction materials]. *Nauchnyy vestnik VGASU. Seriya: Fiziko-himicheskie problemy i vysokie tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniya* [Scientific Bulletin VGASU. Series: Physical and chemical problems of building materials and high technology], 2013, no. 7, pp. 104-120 (in Russian).
8. Himchenko, S.V., Experience L.P. *Cvetometriya v instrumental'nom i vizual'nom test-analize* [Colorimetry in tool and visual test analysis]. Saarbrücken: LAP Lambert, 2014. 220 p.
9. Rudakova L.B., Rudakov O.B. *Informacionnyye tekhnologii v analiticheskom kontrole biologicheskii aktivnykh veshchestv* [Information technology in the analytical control of biologically active substances]. SPb., Lan', 2015. 361 p. (in Russian).
10. Rudakov O.B, Khorokhordina E.A, Groshev E.N., Khorokhordin A.M. [Chromatography in the control of the quality and safety of building materials]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2016, no. 4, pp. 254-265. doi: 10.15826/analitika.2016.20.4.008 (in Russian).
11. Budzulyak, B.V., Apostolov A.A., Seleznev, N.F. [Methods to reduce risks of falsification and counterfeiting in the construction]. *Vestnik MGSU* [Bulletin MGSU], 2016, no. 10, pp. 5-13. doi: 10.22227/1997-0935.2016.10 (in Russian).

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Усачев Сергей Михайлович – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Хорохордина Елена Алексеевна – к.х.н., доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Хорохордин Алексей Митрофанович - аспирант кафедры химии химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета