

山东省工程建设标准

DB

DB37/T 5XXX—202X

JXXXXX—202X

红外光谱法道路石油沥青相似度检测技术规程

Similarity determination of road petroleum asphalt by Fourier transform
infrared spectroscopy

(报批稿)

202X-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

山东省住房和城乡建设厅
山东省市场监督管理局

联合发布

前 言

根据山东省住房和城乡建设厅、山东省市场监督管理局《关于发布〈关于印发 2021 年山东省工程建设标准制修订计划的通知〉的通知》（鲁建标字〔2021〕19 号）要求，标准编制组经广泛调查研究，认真总结实践经验，参考国内外有关标准，在广泛征求意见的基础上，编制本规程。

本规程共分6章，主要技术内容有：总则、术语、基本规定、仪具及材料要求、相似度检测步骤、检测结果判定及相关附录。

本规程由山东省住房和城乡建设厅负责管理，由山东高速建设管理集团有限公司、山东高速工程检测有限公司负责具体技术内容的解释。执行过程中如有意见或建议，请寄送至山东高速建设管理集团有限公司《红外光谱法道路石油沥青相似度检测规程》编制管理组（地址：济南市历下区龙鼎大道0号全运村中央广场A1写字楼5—9层，邮编：250000，电话：0531-89255929，电子邮箱：zgb45678@126.com）。

主编单位： 山东高速建设管理集团有限公司

山东高速工程检测有限公司

参编单位： 山东建筑大学

山东泉建工程检测有限公司

济南黄河路桥建设集团有限公司

济南市市政工程设计研究院（集团）有限责任公司

主要起草人员：吕新建 辛公锋 王 鹏 李 岩 汤洪涛 汲 平 任瑞波 赵 然

蒋 庆 赵品晖 王鑫洋 周 昆 李 涛 顾瑞海 徐 强 高 宾

陈允泉 魏 冕 刘 锋 庞吉莲 李军华 陈前钟 李宗才 鲁 凯

张 艳 聂 涛 纪春明

主要审查人员：姚占勇 张爱勤 樊 亮 袁 凯 卓秋林 连 峰 孙连勇 王海朋

魏建明

目 次

1 总则.....	1
2 术语和符号	2
2.1 术语.....	2
2.2 符号.....	3
3 基本规定	4
4 仪器及材料要求	5
4.1 仪器及要求.....	5
4.2 材料及要求.....	5
5 相似度检测步骤	6
5.1 沥青取样.....	6
5.2 红外光谱图采集步骤.....	6
5.3 基准样品谱图采集.....	6
5.4 对比样品相似度计算.....	6
6 检测结果判定	8
附 录 A 检测报告样式	9
附 录 B 对比样品相似度计算示例	10
本规程用词说明	12
引用标准名录	13
条文说明	14

Content

1 General	1
2 Terms and symbols	2
2.1 Terms	2
2.2 Symbols	3
3 Basic provisions	4
4 Instrument and material requirements	5
4.1 Instrument and requirements	5
4.2 Material and requirements	5
5 Similarity detection steps	6
5.1 Asphalt sampling	6
5.2 Infrared spectrum determination procedure.....	6
5.3 Spectrogram acquisition of reference samples	6
5.4 Comparison sample similarity calculation.....	7
6 Determination of test results.....	8
Appendix A Testreport style	9
Appendix B Comparison sample similarity calculation example.....	10
Description of words used in this procedure	12
List of referenced standards	13
Description of clause	14

1 总 则

1.0.1 为快速、有效地检测道路石油沥青的质量，制定本规程。

1.0.2 本规程适用于道路石油沥青的相似度检测。

1.0.3 对道路石油沥青的相似度进行判定时，除应执行本规程外，尚应符合国家、行业等现行有关标准的规定。

2 术语和符号

2.1 术语

2.1.1 道路石油沥青 Petroleum asphalts for road pavement

以原油为主要原料经加工得到的适用于各等级道路、机场道面的沥青。

2.1.2 红外光谱全谱分析法 Full spectrum analysis of infrared spectrum

以红外光谱图吸收峰的波长、强度和形状判断化学键或基团存在的特征峰，以波数在 4000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} 范围内全特征峰的谱带积分面积进行定量分析。

2.1.3 基准样品 Reference sample

已知技术性质的道路石油沥青。

2.1.4 对比样品 Comparison sample

待检道路石油沥青。

2.1.5 相似度 Similarity

基于相似系统理论，利用红外光谱全谱分析法，计算对比样品与基准样品红外光谱图相似程度百分率。

2.1.6 基准样品谱图库 Standard sample spectrum library

由基准样品红外光谱图组成的数据库。

2.2 符号

ATR ——衰减全反射测样附件

C ——相似度，%

3 基本规定

3.0.1 本规程的使用可能涉及到某些有危险的材料、操作及设备，用户在检测操作前应符合安全防护要求。

3.0.2 实验环境要求温度 15℃～30℃、相对湿度不大于 70%。

3.0.3 红外光谱法检测道路石油沥青前，应根据不同道路石油沥青标号和来源分别建立基准样品谱图。

4 仪器及材料要求

4.1 仪器及要求

4.1.1 傅里叶变换红外光谱仪应符合下列要求：

- 1 配备 ATR 附件；
- 2 分辨率不低于 0.5 cm^{-1} ；
- 3 波数范围 $400\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ；
- 4 信噪比不小于 30000:1。

4.1.2 恒温烘箱：

工作最高温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，控温精度为 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.3 盛样容器：

广口金属容器，可加热、带盖，容量 100 mL、1000 mL，不少于 5 个。

4.1.4 天平：

最大量程 200 g，精度 0.0001 g ；最大量程 1000 g，精度 0.1 g 。

4.1.5 水银温度计：

测温范围 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，分度值 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.6 不锈钢刮刀：

厚度 $0.15\text{ mm}\sim 0.3\text{ mm}$ ，宽度应与晶片宽度一致。

4.1.7 其他：

棉签、电吹风。

4.2 材料及要求

4.2.1 对基准样品进行技术指标检测，应符合设计及相关标准要求。

4.2.2 基准样品至少采集 2 次。

4.2.3 用于 ATR 附件晶体清洗的溶剂宜为四氯化碳，分析纯。

5 相似度检测步骤

5.1 沥青取样

5.1.1 现场道路石油沥青取样应按照现行行业标准《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》JTGE20的规定执行。

5.1.2 现场取样量不少于 4.0 kg。

5.2 红外光谱图采集步骤

5.2.1 准备工作应符合下列要求：

- 1 检查工作环境，应满足仪器正常工作要求；
- 2 检查 ATR 晶体板精度，确定满足出厂要求方可使用；
- 3 选择测试附件，仪器自动识别后，进行光学台校准，设置采集背景，扫描方式按现行国家标准《傅立叶变换红外光谱仪》GB/T 21186 规定执行；
- 4 实验室道路石油沥青加热与取样采用恒温烘箱加热，道路石油沥青加热温度为 130℃～150℃，保温时间为 20 min～30 min，沥青不允许反复加热。

5.2.2 测定步骤应符合下列要求：

- 1 用棉签沾取四氯化碳清洗 ATR 附件试样槽，清洗干净并用吹风机吹干后，点击采集背景，测试空气背景并保存；
- 2 搅拌沥青，确保无未熔化的块状物后进行取样；
- 3 将刮刀插入道路石油沥青中约 1 cm～2 cm，取适量样品，涂到 ATR 附件的试样槽内，点击采集样品，进行样品测试；
- 4 在同一测试条件下按上述步骤采集 2 次道路石油沥青的红外光谱图，保存谱图待分析。

5.3 基准样品谱图采集

5.3.1 基准样品信息采集内容包括沥青生产厂家、生产车间、沥青标号与相关指标、生产时间、项目名称及路段、红外光谱图。

5.3.2 按照 5.1 进行道路石油沥青的取样，按本规程第 5.2 节的规定采集基准样品的红外光谱图，建立基准样品谱图，每个基准样品至少取样、采集 10 次。

5.3.3 基准样品红外光谱图库建立步骤：

- 1 打开红外谱图分析软件，点击谱图分析，通过谱图管理，建立谱图库；
- 2 输入采集的基准样品红外光谱图，保存，图库建立完成。

5.4 对比样品相似度计算

5.4.1 按照 5.1 进行道路石油沥青的取样，按照本规程第 5.2 的规定采集对比样品红外光谱图。

5.4.2 按下列公式计算对比样品红外光谱图与基准样品谱图相似度 C 。

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i Y_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n X_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n Y_i^2}} \quad (5.4.2)$$

式中： C —谱图相似度，无量纲（精确到 0.000001）；

X_i —对比样品谱图中第 i 个数据点的波数值，无量纲；

Y_i —对比样品谱图中第 i 个数据点的吸光度值，无量纲；

X_j —基准样品谱图中第 j 个数据点的波数值，无量纲；

Y_j —基准样品谱图中第 j 个数据点的吸光度值，无量纲。

注：在数值上， $i=j$ 。

5.4.3 相似度 C 计算也可采用专用程序计算。

5.4.4 对比样品进行 2 次有效试验，取最终相似度均值作为待测样品与基准样品的相似度。

6 检测结果判定

6.0.1 重复性及再现性应符合下列要求：

- 1 重复性测试结果之差不应大于 0.2%，若重复性误差达不到要求则须进行补测。
- 2 再现性：再现性测试结果之差不应大于 0.5%，再现性误差达不到要求则须第三方试验室进行比对试验。

6.0.2 当相似度 $C \geq 99.5\%$ ，可判定检测样品与基准样品库中的样品一致。

附录 A 检测报告样式

道路石油沥青相似度检测报告

检测单位名称:

报告编号:

施工/委托单位				工程名称			
工程部位/用途							
样品信息		来样时间： 样品编号：		；样品名称： ；样品状态：		；样品数量： 。	
检测依据				判定依据			
主要仪器设备 名称及编号							
委托编号				试验日期			
厂家（产地）				生产批号			
品牌名称及标号				代表数量			
序号	试验项目	单位	实测结果	均值	技术指标	判定结果	
1							
2							
检测结论：							
附图：							
附加声明：							

检测: 审核: 批准: 日期: 年 月 日 (专用章)

附录 B 对比样品相似度计算示例

B.0.1 基准样品谱图采集应符合下列要求：

- 1 按照 5.1 进行基准样品取样。
- 2 按照 5.2.1 检测环境及设备，并对基准样品进行化样。
- 3 按照 5.2.2 测定基准样品红外光谱图，并保存谱图，标记为基准样品谱图。
- 4 按照 5.3 进行基准样品谱图采集，记录基准样品相关信息，建立数据库。基准样品取样 10 次、采集谱图 10。

5 以布鲁克 Tensor II 型全反射衰减红外光谱仪为例，打开红外谱图分析软件，点击谱图，通过谱图管理，建立谱图库。将基准样品进行 10 次取样进行谱图采集。对获得每张谱图进行基线处理。以基线处理后的谱图为计算样本，将谱图导出为表格数据。将表格数据进行加和平均处理，获得基准样品谱图数据点，最后转化成基准样品红外光谱图，记为基准样品图。

B.0.2 对比样品谱图采集应符合下列要求：

- 1 按照 5.1 进行对比样品取样。
- 2 按照 5.2.1 检测环境及设备，并进行对比样品化样。
- 3 按照 5.2.2 测定对比样品红外光谱图，并保存谱图，标记为对比样品谱图。采集 2 次对比样品谱图，将谱图保存为表格数据并进行加和平均处理，获得对比样品谱图数据点，最后再转化成对比样品红外光谱图，记为对比样品图。

B.0.3 相似度计算应符合下列要求：

- 1 将基准样品图及对比样品对转化为表格数据，其结果见表 1。

表 1 基准样品及对比样品红外光谱数据记录

基准样品		对比样品	
波数	波峰	波数	波峰
400.927	0.005	400.927	0.005
402.354	0.005	402.354	0.006
.....			
4007.712	0.001	4007.712	0.000

则基准样品与对比样品的数据集分布记为 $P_{\text{基准样品}}$ 及 $P_{\text{对比样品}}$ 。

$$P_{\text{对比样品}} = \{(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_i, Y_i)\} = \{(400.927, 0.005), (402.354, 0.006), \dots, (4007.712, 0.000)\}$$

$$P_{\text{基准样品}} = \{(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_j, Y_j)\}$$

$$\begin{aligned}
&= \{(400.927, 0.005), (402.354, 0.005), \dots, (4007.712, 0.001)\} \\
C &= \frac{(400.927 \times 0.005) + (402.354 \times 0.006) + \dots + (4007.712 \times 0.001)}{\sqrt{400.927^2 + 402.354^2 + \dots + 4007.712^2} \times \sqrt{0.005^2 + 0.005^2 + \dots + 0.001^2}} = 99.89\%
\end{aligned}$$

本规程用词说明

1 为方便在执行本规程条文时区别对待，对要求严格程度不同的用词说明如下：

1) 表示很严格，非这样做不可的：

正面词采用“必须”，反面词采用“严禁”；

2) 表示严格，在正常情况下均应这样做的：

正面词采用“应”，反面词采用“不应”或“不得”；

3) 表示允许稍有选择，在条件许可时首先应这样做的：

正面词采用“宜”，反面词采用“不宜”；

4) 表示有选择，在一定条件下可以这样做的用词：

正面词采用“可”；反面词采用“不可”。

2 条文中指明应按有关标准执行的写法为“应符合……的规定”或“应按……执行”。

引用标准名录

- 1 《红外光谱分析方法通则》 GB/T 6040
- 2 《傅里叶变化红外光谱仪》 GB/T 21186
- 3 《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》 JTG E20
- 4 《公路沥青路面施工技术规范》 JTG F40
- 5 《城镇道路工程施工与质量验收规范》 CJJ 1

山东省工程建设标准

红外光谱法道路石油沥青相似度检测技术规程

Similarity determination of road petroleum asphalt by Fourier transform infrared
spectroscopy

条文说明

目 次

1	总则	16
2	术语和符号	17
2.1	术语.....	17
4	仪器及材料要求.....	18
4.2	材料及要求.....	18
5	相似度检测步骤.....	19
5.2	红外光谱图采集步骤.....	19
5.3	基准样品谱图采集.....	19
5.4	对比样品相似度计算.....	20
6	检测结果判定.....	21

1 总 则

1.0.1 目前沥青质量控制方法主要通过宏观性能，指标众多，影响因素繁杂，一些沥青可满足《公路沥青路面施工技术规范》JTG F40-2004 沥青胶结料技术性能指标，但无法及时对其进行实时监控，尤其是难以满足连续供应过程中对沥青进行实时、快速检测的需求，也无法监控连续供应过程中存在的质量波动。这不仅给购买单位带来利益损失，也导致沥青原材料质量难以有效控制，沥青路面早期病害频发，增加了后期养护费用，严重影响路面使用寿命。

物质的宏观性质取决于微观结构的差异，不同原油来源、不同加工工艺的沥青具有独特的微观化学结构组成，其微观化学结构组成具有独特的特征，该特征与人类基因片段相似，具有唯一性。红外光谱是一种吸收光谱，其最大特点是具有特征性，谱图上每个吸收峰代表了分子中某个基团的特定振动形式，因此可进行化合物定性分析和定量分析，其广泛应用于石油化工、生物医药、环境监测等方面。

红外光谱技术由于具有无标签，快速，非破坏性，成本低，几乎不需要样品制备等突出优点，在沥青材料研究当中应用最为广泛。与针入度分级指标测试相比，工地试验室做沥青的常规三大指标试验，试验从样品加热-浇模-冷却-养生-试验，通常最少需要 8h，委托检测常做沥青的全套技术指标，通常需要 24h-48h。传统试验依赖试验人员的专业水平和仪器设备的准确性，耗时较长，稳定性较差。采用沥青红外光谱法测试沥青，从仪器开机-预热-打开设备-采集背景-进行样品测试，一共只需要不到十分钟的时间，方法快速、准确、有效，人为因素忽略不计，较传统试验方法更稳定、准确。

全衰减反射（ATR）通常是沥青红外光谱测试的首选模式，它提供更快的样品制备和优异的样品重现性。鉴于此，本规程采用红外光谱技术，从沥青化学组成角度，通过检测样品与标准样品的指纹图谱比对，以相似度作为评价指标，可快速、沥青连续供应过程中的质量偏差，保障工程质量。

2 术语和符号

2.1 术语

2.1.1 本规程适用于由石油加工得到的沥青，具体加工工艺包括：蒸馏法、氧化法、调和法和溶剂脱 沥青法。该石油沥青主要应用于高速公路、城市主干道、各等级道路、机场道面等道路工程。

2.1.2 红外光谱测试方法主要有：涂膜法、液体池法、ATR 法等。经过大量试验测试发现：涂膜法测试结果准确度高，但样品制备过程耗时、费力，且涂膜方法对操作者的技术水平要求较高；液体池法测试结果准确度符合要求，但样品制备及模具清晰耗时长，且不易清理干净，模具损耗快；ATR 法测试结果准确度符合要求，且样品准备简单，操作过程简单。因此，本规程采用了 ATR 法进行红外光谱测试。

衰减全反射（Attenuated Total Reflection, ATR）：是指光波入射时，入射面内偏振的单色平面光波在密—疏媒质的界上全反射时，光疏媒质中所形成的迅衰场(见衰减波)量可以被耦合到金属或半导体的表面上而使表面等离激元或表面极化激元共振激发。全反射的光强因而发生剧遽衰减的现象。 衰减全反射附件是指利用衰减全反射光谱原理制作的专用附件，可用于不同材料的红外光谱检测， 英文缩写为 ATR。

4 仪器及材料要求

4.2 材料及要求

4.2.3 采用 ATR 法进行红外光谱谱图采集时，需要将沥青样品涂覆在 ATR 附件的晶体上。测试完后，需要采用能够溶解石油沥青且易挥发、对红外干扰小的有机溶剂对 ATR 晶体进行清洗，以去除残留的沥青，保持晶体的清洁。分析纯四氯化碳对沥青具有非常好的溶解性，容易挥发，由于自身分子结构特点，在红外光谱上无吸收，对测试结果干扰小，是本规程优选溶剂。

5 相似度检测步骤

5.2 红外光谱图采集步骤

5.2.1 准备工作应符合下列要求：

2 ATR 晶体板精度直接影响测试结果，随着 ATR 附件使用时间的延长，晶体板存在磨损等问题，导致测试精度降低，因此需确保晶体板精度在厂家规定范围内；

4 由于石油沥青在加工、储存、运输、使用过程中容易发生老化，沥青老化后会在红外光谱中产生新的吸收峰，从而对红外谱图的相似性产生影响。为避免中间过程对相似度结果的影响，规定道路石油沥青标准样品应为原厂样品，且不能重复加热。

5.2.2 测定步骤应符合下列要求：

1 使用前，用棉签沾取四氯化碳清洗 ATR 附件试样槽，试样槽要吹干，以防止溶剂残留导致其谱图测试不准确，同时主要测试空气背景并保存；

2 在进行样品的红外光谱测试前，首先对沥青进行加热。采用恒温烘箱加热，道路石油沥青根据针入度等级选择不同的加热温度，一般来说加热温度在 130℃～150℃，为防止沥青的老化，保温时间为 20 min～30 min；

3 根据 GB/T 6040 中薄膜法制备样品，将沥青加热到流动状态后，利用刮刀，在 ATR 附件棱镜表面涂覆液体样品；将加热的刮刀插入沥青中约 1 cm～2 cm，然后将加热的刮刀插入沥青中约 1 cm～2 cm，沾取沥青后以薄膜状涂到 ATR 附件的 ZnSe 水平槽上，点击采集样品，进行样品测试。定量分析红外光谱图中特征峰分布相对比例时，沥青膜的涂膜厚度与特征峰相对比例的相关性不大，因此本规程未对沥青样品的取样进行精确控制；

4 红外光谱图测试条件相同情况下，仍需不少于 2 测的重复性测试。

5.3 基准样品谱图采集

5.3.1 由于沥青的红外光谱特征峰与沥青品牌、生产工艺密切相关，为方便后续对项目的跟踪，还需了解沥青样品的针入度分级与相关指标、生产时间、供应项目及路段。因此，基准样品入库信息包括沥青生产厂家、生产车间、沥青针入度分级与相关指标、生产时间、供应项目及路段、红外光谱图。

5.3.3 可构建基准样品谱图库。本标准收集了 20 种道路石油沥青，包括：京博、弘润、宁波 SK70[#]、双龙、

镇海 70[#]、克拉玛依 70[#]、金陵石化 70[#]、埃索 70[#]、辽河 90[#]、泰普克、茂名 70[#]、茂名 90[#]、西太 70[#]、MB 泰、SL、齐鲁 70[#]、新越 SK、中海、克拉玛依 90[#]、秦 90[#] 共 20 种。通过

红外仪器自带软件对 20 个道路石油沥青进行处理，建立谱图库。建立谱图库的流程见图 1。

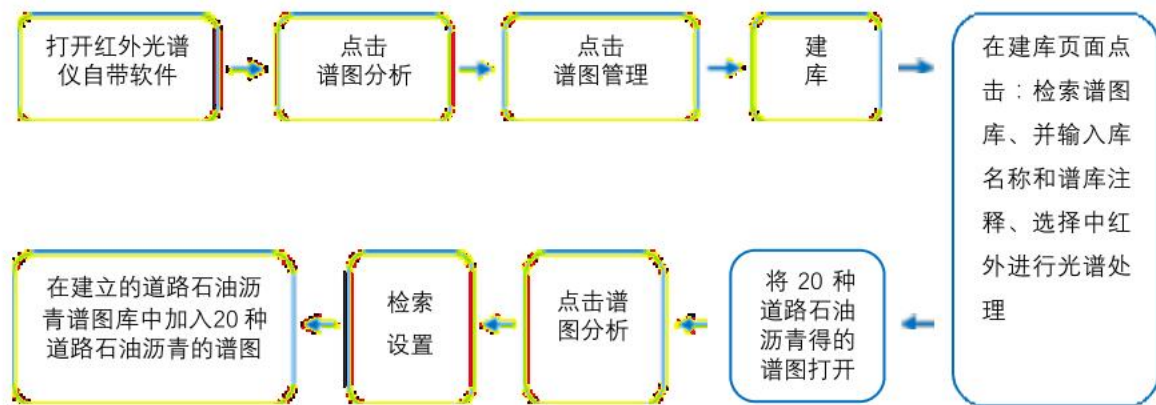


图1 建立谱图库流程

5.4 对比样品相似度计算

5.4.2 样品相似度检测方法是基于相似系统原理，通过对比样品与基准样品匹配程度，判定两样品间差异的方法。其相似度确定方法比率定性相似度、总量统计矩相似度、加权马氏距离相似度以及用相对熵的歧异值来衡量色谱指纹图谱的相似度等方法，可通过最小二乘法、向量夹角法、小波多尺度分解法，通过机器学习算法进行设计程序。本规程以最小二乘法进行相似度计算。

对比样品红外光谱与基准样品进行相似度计算，在相同条件下获得 2 次独立测试相似度的相对误差不超过 5%。当数据库足够大的情况下，可利用相似度进行沥青材料的品牌鉴定，鉴定流程如图2。

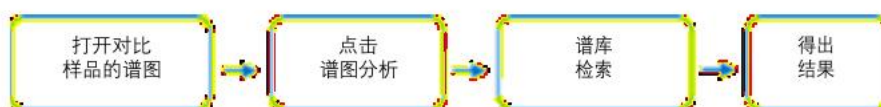


图2 道路石油沥青相似度测试流程

6 检测结果判定

6.0.1 重复性及再现性应符合下列要求：

1 重复性：使用本方法在正常和正确操作情况下，由同一操作人员，在同一实验室内，使用同一仪器，并在短期内，对相同试样所做多个单次测试结果，在 95%概率水平 2 个独立测试结果的最大差值。本规程规定了同一操作者重复测定的 2 个相似度结果之差不应大于 0.2%。

2 再现性：由不同操作者、采用相同的方法、仪器，在相同的环境条件下，检测同一被测物的重复检测结果之间的一致性，即检测条件的改变只限于操作者的改变。本规程规定了采用相同的方法、仪器，在相同的环境条件下，检测同一被测物的相似度结果之差不应大于 0.5%。

6.0.2 20 个道路石油沥青在连续供货过程中相似度不小于 99.5%，可判定对比样品与基准样品一致。若不满足相似度要求，则说明连续供应的沥青可能存在较大变化，需要补充测定其针入度分级相关指标，则按照 JTG F40 技术要求进行补充检测。