



团 体 标 准

T/SDTCMA XXXX—2025

中药石膏中二水硫酸钙含量的测定：拉曼光谱法

Determination of calcium sulfate dihydrate content in traditional Chinese medicine gypsum by Raman spectroscopy

(征求意见稿)

2025 - XX - XX 发布

2025 - XX - XX 实施

山东省中藥協會 布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂与材料	2
6 仪器设备	2
6.1 便携式拉曼光谱仪	2
6.2 粉碎机	2
7 数据处理	2
8 测定方法	2
8.1 参考值测定	2
8.2 拉曼光谱采集	2
8.3 模型建立	2
8.4 模型评价	2
9 结果判定	2
9.1 含量计算	2
9.2 结果报告	3
9.3 判定标准	3
10 操作规范	3
10.1 仪器操作	3
10.2 样品操作	3
10.3 数据管理	3
11 注意事项	3
11.1 环境条件	3
11.2 样品准备	3
11.3 参考值	3
11.4 仪器设备	3
11.5 机器学习算法	3
附录 A (资料性)	4
附录 B (资料性)	5
参考文献	6

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本标准由山东省食品药品检验研究院提出。

本标准由山东省中药协会归口。

本标准起草单位：山东省食品药品检验研究院、中国食品药品检定研究院、山东一方制药有限公司、山东明仁福瑞达制药股份有限公司。

本标准主要起草人：林林、林永强、刘广楨、汪冰、杨纯国、许敏、潘瑞雪、王莹、程显隆、谭乐俊、于凤蕊、梅桂雪、任小英、李佳薇、崔伟亮、张利。

山东省中药协会团体标准征求意见稿

中药石膏中二水硫酸钙含量的测定：拉曼光谱法

1 范围

本文件描述了拉曼光谱法快速测定中药石膏中二水硫酸钙含量的方法。
本文件适用于中药石膏中二水硫酸钙含量的分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

《中华人民共和国药典》
JJF 1544-2015 拉曼光谱仪校准规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石膏 gypsum fibrosum

石膏为硫酸盐类矿物石膏族石膏，主要成分为二水硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

3.2

校正集 calibration set

用于建立模型的样品集，具有代表性、基本覆盖待测组分含量范围的样品集。

3.3

验证集 validation set

对定量模型进行验证的样品集。

3.4

参考值 reference value

用参考方法测定的校正样品或验证样品成分的含量。

3.5

预测值 prediction value

用定量模型来计算待测样品光谱，得到待测样品主要化学成分含量或指标值的过程。

4 方法原理

石膏的主要成分是二水硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），它属于多晶体，晶体结构具有特定规则且重复的三维排列。当拉曼光照射到二水硫酸钙晶体上时，会发生拉曼散射现象。不同晶体结构的物质产生的拉曼光谱具有独特的特征，通过测量和分析石膏样品的拉曼光谱，并与已知标准二水硫酸钙的拉曼光谱进行对比，利用光谱峰的强度、位置等信息，采用特定算法就能计算出样品中二水硫酸钙的含量。

在获取所有样品的拉曼光谱后，需对光谱数据进行处理。首先识别并剔除异常值样本，接着将数据集划分为校正集和验证集。同时，结合预处理方法消除噪声、基线漂移等干扰因素的影响。之后，运用特征变量选择算法挑选出对结果贡献较大的变量，进而建立定量预测模型。这里可以采用机器学习算法，如偏最小二乘法（PLS）、长短期记忆网络（LSTM）、支持向量回归（SVR）和随机森林（RF）等。SVR通过寻找最优超平面来拟合数据，能有效处理拉曼光谱的非线性关系预测二水硫酸钙含量。RF基于多棵决策树投票或平均结果，可自动捕捉变量交互作用，准确预测含量。PLS通过建立自变量和因变量之间

的线性关系模型，从拉曼光谱数据中提取关键信息来预测二水硫酸钙含量。LSTM 则利用其对序列数据的处理能力，学习拉曼光谱中的复杂特征，实现对石膏中二水硫酸钙含量的准确预测。

对于建立的模型，采用决定系数 (R^2)、均方根误差 (RMSE)、相对分析误差 (RPD) 作为评价指标来筛选最优模型。通过综合考量这些指标，能够有效评估模型的好坏，从而得到最适合石膏中二水硫酸钙含量预测的模型。

5 试剂与材料

稀盐酸、甲基红指示液、氢氧化钾试液、钙黄绿素指示剂、0.05mol/L乙二胺四醋酸二钠滴定液、150 μm 样品筛 (100目)。

6 仪器设备

6.1 便携式拉曼光谱仪

BWS415型便携式拉曼光谱仪：785nm激光光源、探测器、光纤探头、探头支架、BWSpec软件。

6.2 粉碎机

FW100高速粉碎机，用于粉碎样品，使得样品能够通过150 μm 样品筛 (100目)。

7 数据处理

拉曼光谱仪采集到的光谱数据导入MATLAB和Python分析软件进行异常值剔除、样本集划分、预处理、特征选择和模型建立。

8 测定方法

8.1 参考值测定

依据《中国药典》(一部)石膏项下含量测定方法对所有样本中的二水硫酸钙含量进行测定。每批样本平行测定两次，取其平均值作为参考值，具体参考值范围见附录A。

8.2 拉曼光谱采集

开启拉曼光谱仪，按照仪器操作规程进行预热、初始化等操作，确保仪器处于正常工作状态。采集参数设置为：积分时间4000ms，时间乘数5，激光功率100%。每批样本扫描三次，取其平均光谱用于后续分析。

8.3 模型建立

将采集的光谱与对应的参考值进行关联，对采集的光谱数据用SNV、SG预处理和CARS特征选择，最后使用PLS、SVR、RF和LSTM建模，建立模型的具体结果见附录B。

8.4 模型评价

建立PLS、SVR、RF和LSTM模型对石膏中的二水硫酸钙含量进行预测，计算其决定系数 (R^2)、均方根误差 (RMSE)、相对分析误差 (RPD)，要求 R^2 大于0.8，越趋近于1越好；RMSE趋近于0越小越好； $1.5 \leq \text{RPD} < 2.5$ 表示模型可以被接受， $\text{RPD} \geq 2.5$ 为模型性能好。

9 结果判定

9.1 含量计算

根据建立的拉曼光谱定量模型，对待测石膏样品的光谱数据进行分析，计算出石膏中二水硫酸钙的含量数据。

9.2 结果报告

报告需包含石膏样品的编号及含量、试样的制备方法、仪器型号、定量模型的名称和定量模型的适用范围。

9.3 判定标准

当测定结果符合《中国药典》中规定石膏中二水硫酸钙含量的标准时，判定该样品合格；否则判定为不合格。

10 操作规范

10.1 仪器操作

在使用拉曼光谱仪前，应检查仪器的工作状态，开机预热20分钟后开始运行，确保仪器正常运行。按照仪器规范操作规程进行光谱采集和数据处理，避免误操作导致数据不准确或仪器损坏。定期对仪器进行校准和维护，确保仪器的性能稳定可靠。

10.2 样品操作

样品的采集、制备和保存应严格按照规定的方法进行，确保样品的质量。在样品测定过程中，应避免样品受到污染或发生物理学变化，影响测定结果的准确性。

10.3 数据管理

建立完善的数据管理制度，对参考值结果、光谱数据、模型数据、测定结果报告等进行妥善保存。数据的记录和报告应规范、准确、完整，便于追溯和查询。

11 注意事项

11.1 环境条件

测定过程应在温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度30%~60%的环境下进行，避免环境温度和湿度的剧烈变化影响仪器性能和测定结果。

11.2 样品准备

样品在粉碎和过筛过程中应避免交叉污染，保证样品的代表性。

11.3 参考值

所收样品的参考值应在本标准的参考值范围内，若超出本标准的参考值范围，模型的预测性能无法保证，可能会导致测定结果偏差较大。具体参考值范围见附录A。

11.4 仪器设备

拉曼光谱的采集应使用本标准所使用的BWS415型拉曼光谱仪，不同的仪器因自身的噪声等因素影响对所采集的图谱也会产生相应的影响，从而影响后续建模效果。仪器操作应严格按照操作规程进行，确保仪器的正常运行和数据的准确性。

11.5 机器学习算法

机器学习算法的参数设置应根据实际情况进行优化，以获得最佳的预测效果。

附录 A
(资料性)

表 A.1 石膏品质指标数据统计

统计量/品质指标	二水硫酸钙含量 (%)
最小值	89.37
最大值	100.23
平均值	94.02
注：样本容量为110份	

山东省中药协会团体标准征求意见稿

附录 B
(资料性)

表 B.1 石膏质量评价指标拉曼光谱法校正集模型数据

模型	预处理	特征选择	R_c^2	$RMSE_c$
PLS	SNV	CARS	0.9941	0.3267
SVR	SG	CARS	0.9989	0.0982
RF	SG	CARS	0.9557	0.6324
LSTM	SG	CARS	0.9950	0.2115

表 B.2 石膏质量评价指标拉曼光谱法验证集模型数据

模型	预处理	特征选择	R_v^2	$RMSE_c$	RPD
PLS	SNV	CARS	0.9920	0.3728	7.9946
SVR	SG	CARS	0.9233	0.7931	3.7883
RF	SG	CARS	0.8282	1.1872	2.5306
LSTM	SG	CARS	0.9330	0.7413	4.0530

参 考 文 献

- [1] GB/T1.1-2020 标准化工作总则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则
- [2] T/XJZJXH 0004—2024 牛奶中糠氨酸的快速测定方法 拉曼光谱法
- [3] T/CAQI 108—2020 便携拉曼光谱仪验证与评价规范
- [4] T/OTOP 1065—2024 小杂粮品质快速无损检测 近红外光谱法
- [5] 彭艳,张丽颖,金阳,等.拉曼光谱法快速测定矿物药石膏中二水硫酸钙的含量[J].药物分析杂志,2021,41(07):1266-1271.
- [6] 袁明洋,孙晓静,陈龙,等.基于拉曼光谱技术快速测定石膏中二水硫酸钙含量[J].中国药师,2015,18(01):73-76.
- [7] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[S].一部.北京:中国医药科技出版社,2020.
-

山东省中药协会团体标准征求意见稿