



团 体 标 准

T/SDTCMA XXXX—2025

中药牡蛎中碳酸钙含量测定：X 射线衍射法

Determination of Calcium Carbonate Content in Oyster (Traditional Chinese Medicine) - X-ray Diffraction Method

(征求意见稿)

2025 - XX - XX 发布

2025 - XX - XX 实施

山东省中药协会 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 1

6 仪器设备 1

 6.1 便携式 X 射线衍射仪 1

 6.2 粉碎机 2

7 数据处理 2

8 测定方法 2

 8.1 X 射线衍射图谱采集 2

 8.2 方法评价 2

9 结果判断 2

 9.1 含量计算 2

 9.2 结果报告 2

 9.3 判定标准 2

10 操作规范 2

 10.1 仪器操作 2

 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 仪器设备 3

 11.4 样品混合 3

附录 A（资料性） 参考方法 4

附录 B（资料性） 含量计算方法 5

 B.1 标准曲线的绘制 5

 B.2 含量计算 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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

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、山东红日康仁堂药业有限公司。

本标准主要起草人：焦阳、尹雪、牛艳、石丽、周倩倩、徐兴燕、谢凌云、薛菲、崔伟亮、汪冰、林永强、杨纯国、孙竹峰、黄厂、李桂军、高志远。

山东省中药协会团体标准征求意见稿

中药牡蛎中碳酸钙含量测定：X 射线衍射法

1 范围

本文件描述了x射线衍射法快速测定牡蛎中CaCO₃含量的方法。
本文件适用于中药牡蛎中CaCO₃含量分析。

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 1305 X射线衍射仪校准规范
JY/T 0587 多晶体X射线衍射方法通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

牡蛎 *Ostreae concha*

牡蛎为牡蛎科动物长牡蛎 *Ostrea gigas* Thunberg、大连湾牡蛎 *Ostrea talienwhanensis* Crosse 或近江牡蛎 *Ostrea rivularis* Gould 的贝壳，其主要成分为碳酸钙(CaCO₃)。

3.2

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，参考方法详见附录A。

4 方法原理

牡蛎的主要成分是碳酸钙(CaCO₃)，它的晶体结构为三方晶系，其特点为碳酸根离子是平面三角形，钙离子位于由六个氧原子构成的八面体间隙中，形成层状堆积的菱面体结构。氧化锌(ZnO)晶体结构为六方晶系，当X射线照射到CaCO₃及ZnO晶体上时，会发生衍射现象。由于不同晶体结构的物质产生的衍射图谱具有独特的特征，通过测量和分析含有ZnO的牡蛎样品的X射线衍射图谱，并与已知标准牡蛎及ZnO的衍射图案进行对比，利用衍射峰的面积、位置等信息，采用内标法就能计算出样品中CaCO₃的含量。

在获取所有样品的X射线衍射图谱后，需对图谱数据进行处理。首先采用Jade自带背景扣除算法消除非晶散射背景，自动标记CaCO₃及ZnO特征峰衍射峰，定位方解石型CaCO₃(104)峰($2\theta \approx 29.5^\circ$)及ZnO(002)内标峰($2\theta \approx 34.5^\circ$)，计算二者峰面积比 $A(\text{CaCO}_3)/A(\text{ZnO})$ ，配置系列CaCO₃/ZnO质量比的标准样品，绘制特征峰面积比值与CaCO₃质量分数比值的校准曲线，在样品中加入相同含量的ZnO粉末并混合均匀，并利用标准曲线进行含量测定，测定结果与参考值相比较，进行方法评估。

5 试剂与材料

包5号样品筛(100目)、外形尺寸为50mmx35mm，厚度2mm的方形XRD玻璃样品槽。

6 仪器设备

6.1 便携式 X 射线衍射仪

EVASTAR E2型便携式X射线衍射仪：带电脑、X射线管选用铜靶、测角仪、探测器。

6.2 粉碎机

FW100高速粉碎机，用于粉碎样品。

7 数据处理

X射线衍射仪采集到的图谱数据导入Jade分析软件中扣除曲线背景后，通过软件内置算法，对特征峰面积进行积分。

8 测定方法

8.1 X射线衍射图谱采集

8.1.1 标曲的制备

准确称取标准品0.99g、0.98g、0.95g、0.90g、0.85g，分别置于干净的研钵中，向其中分别精密加入氧化锌粉末0.01g、0.02g、0.05g、0.10g、0.15g，将粉末混合后，研磨5min，使其混合均匀。

8.1.2 样品的制备

将牡蛎样品粉碎，过六号筛，精密称定牡蛎样品0.95g于干净的研钵中，准确加入相同质量的氧化锌内标物0.05g，将粉末混合后，研磨5min，使其混合均匀。

8.1.3 压片的制备

取牡蛎样品粉末适量（约0.15g），置于载样板中间的凹槽内，使用载玻片轻压，确保样品在凹槽内均匀紧密分布。清除凹槽外残留的样品粉末，并使凹槽中样本表面光滑平整。

8.1.4 样品测量

X射线衍射仪的采集参数设置为扫描速度5°/min，扫描角度为10°~60°，电压为40KV，电流为1mA，采用Cu-K α 辐射源，步长为0.02°，静态扫描时间为0.07s。

8.2 方法评价

对方法进行重复性、精密度、稳定性及回收考察，进行重复性、精密度考察的样品RSD应小于2%，样品在室温24小时内进行稳定性检测，RSD应小于2%。

9 结果判断

9.1 含量计算

将采集的图谱运用Jade进行分析处理，根据牡蛎中碳酸钙与ZnO的质量分数之比与峰面积之比所建立的标准曲线进行含量测定，计算方法见附录B。

9.2 结果报告

报告需包含牡蛎样品编号及含量。

9.3 判定标准

当测定结果符合《中国药典》中规定牡蛎中碳酸钙含量的标准时，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X射线衍射仪前，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图谱采集和数据处理，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、图谱数据、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 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、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 仪器设备

X射线衍射图谱的采集应使用本标准所使用的EVASTAR E2型便携式X射线衍射仪，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，从而影响后续测定结果。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。

11.4 样品混合

样品混合应尽量混合均匀。

附 录 A

(资料性)

参考方法

取牡蛎细粉约0.15g，精密称定，置锥形瓶中，加稀盐酸10ml，加热使溶解，加水20ml与甲基红指示液1滴，滴加10%氢氧化钾溶液至溶液显黄色，继续多加10ml，再加钙黄绿素指示剂少量，用乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）滴定至溶液黄绿色荧光消失而显橙色。每1ml乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）相当于5.004mg的碳酸钙（ CaCO_3 ）。

山东省中药协会团体标准征求意见稿

附录 B (资料性) 含量计算方法

B.1 标准曲线的绘制

以 $w_{t_{ML}}/w_{t_{ZnO}}$ 为纵坐标，以 A_{ML}/A_{ZnO} 为横坐标，绘制标准曲线，计算回归方程为 $y=0.5979x+1.5691$ ，相关系数 $r=0.9999$ ，线性关系良好。

表 B.1 牡蛎中 $CaCO_3/ZnO$ 线性关系考察结果

ML (g)	ZnO (g)	$w_{t_{ML}}/w_{t_{ZnO}}$	A_{ML}/A_{ZnO}
0.9899	0.0105	89.97	147.77
0.9797	0.0209	44.73	72.56
0.9500	0.0500	18.13	27.18
0.8992	0.1008	8.51	10.60
0.8493	0.1497	5.41	7.67

B.2 含量计算

按照以下公式计算含量：

$$\text{牡蛎碳酸钙含量}\% = \frac{(A \times 0.5979 + 1.5691) \times W_{ZnO}}{W_{ML}} \times 100 \quad \text{..... (B.1)}$$

式中：

A —— 牡蛎与氧化锌峰面积比；

W_{ZnO} ——（需乘以含量百分比），单位为克（g）；

W_{ML} —— 牡蛎称样量，单位为克（g）。

；

参 考 文 献

- [1] GB/T 1.1-2020 标准化工作准则 第一部分：标准化文件的结构和起草结构规则
- [2] 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.
- [3] 胡建华, 陈俊, 刘鹏杰, 等. X 射线衍射法定量分析人造石英石中的碳酸钙[J]. 石材, 2019, (04):34-36.
- [4] 罗宇宏, 萧丽芳, 郑国华, 等. X-射线衍射内标法定量滑石粉中的温石棉[J]. 广州化学, 2019, 44(04):45-50.
- [5] 张建平, 孙倩男, 周雪梅, 等. 粉末 X 射线衍射法测定消咳宁片中碳酸钙含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2022, 28(04):463-468.)
-