

Application News

No. X268

X 射线衍射

Rietveld 法定量分析钙化合物

- 通过 Match!3 进行物相鉴定以及通过 FullProf 进行 Rietveld 分析 -

Rietveld 方法是一种晶体结构分析法, 根据粉末 X 射线的衍射图谱, 不仅能够分析单组分样品, 还能对多组分样品的晶体结构进行分析。此外, 因为无需使用标准曲线便可进行定量分析, 应用 Rietveld 方法的各种类型的分析软件被用于研究和开发以及制造过程。

Match!3 软件 (Crystal Impact GbR) 通过比较样品的 X 射线衍射图谱与数据库的图谱, 来进行结构成分的确定 (物相鉴定)。并且, 能够通过与 Rietveld 分析软件的 FullProf (Juan Rodriguez- Carajal, Laboratoire. Léon Brillouin) 协同使用来进行晶体的结构分析和定量分析。

本文将为大家介绍混合组份样品使用 Match!3 进行物相鉴定以及使用 FullProf 进行晶体结构分析和定量分析的实例, 样品是羟基磷灰石添加碳酸钙制备的钙化合物, 羟基磷灰石是牙齿和骨骼的主要成分。

S. Ueno, Y. Okamoto

样品

- (1) 羟基磷灰石 95 wt%
和光纯药制 磷灰石 HAP、单斜相
- (2) 碳酸钙 5 wt%
和光纯药制 碳酸钙

羟基磷灰石是一种磷酸钙, 众所周知, 它是牙齿和骨骼的主要成分。除羟基磷灰石外, 磷酸钙还有其他各种具有不同磷酸和钙比例的物相。另一方面, 碳酸钙也具有不同晶体结构, 即存在同质异晶现象。

X 射线衍射图

测定使用 XRD-6100, 检测器使用宽范围高速检测器 OneSight™。测定样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。

物相鉴定

Match!3 的物相鉴定结果如表 1 所示。该表显示了与图 1 中的 X 射线衍射峰相对应组分的化学式。数据库使用 Match!3 附带的 COD (Crystallography Open Database)。

根据物相鉴定结果, 能够确认羟基磷灰石与方解石两种组分。虽然样品两种组分衍射峰有重叠, 根据强度可推知主要物相被鉴定为羟基磷灰石, 低浓度的碳酸钙被鉴定为方解石。

表 1 物相鉴定结果

化学式	组分
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: HAp 羟基磷灰石
CaCO_3	: Ca 方解石

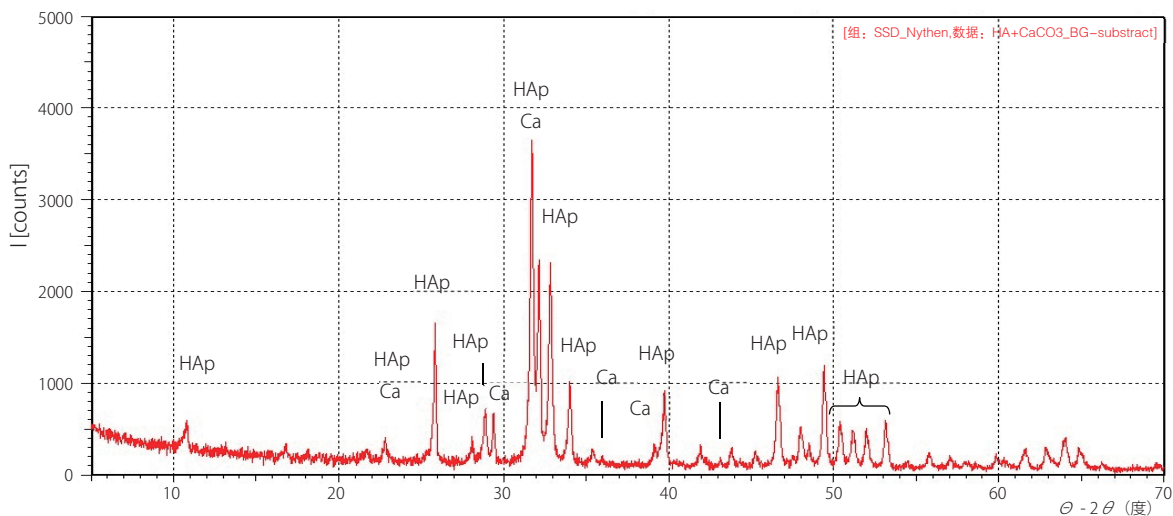


图 1 钙化合物的 X 射线衍射图案

Rietveld 分析结果

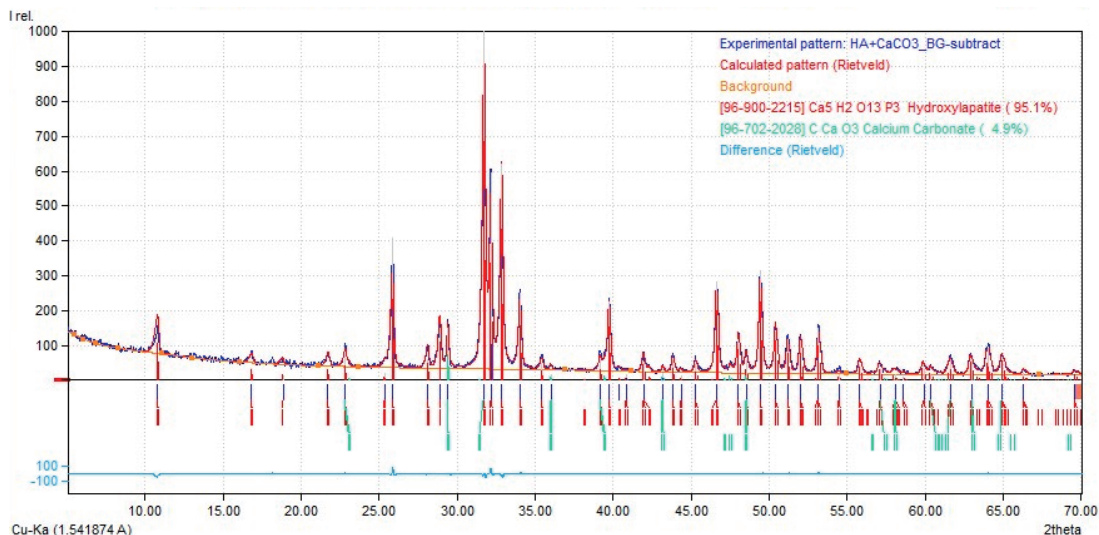


图2 钙化合物的 Rietveld 分析结果画面

接下来介绍使用 FullProf 进行的 Rietveld 分析的结果。FullProf 能够基于 Match!3 获得的物相鉴定结果，将峰形和晶格常数等作为参数进行计算，并由此进行晶体结构分析和定量分析。FullProf 的分析结果如图 2 所示。蓝色表示实测谱、红色表示计算谱、底部的浅蓝色误差线显示实测谱和计算谱的差异。误差线较平直，显示拟合情况良好。

通过精修获得的羟基磷灰石的晶体结构模型图如图 3 所示，晶体结构分析结果以及定量分析结果分别如表 2、表 3 所示。Chi² 和 R_{wp} 因子值比较小，也显示实测谱与计算谱高度一致，并且相对于碳酸钙的制备值的 5 wt%，定量值为 4.9 wt%，定量分析值也获得了良好的结果。

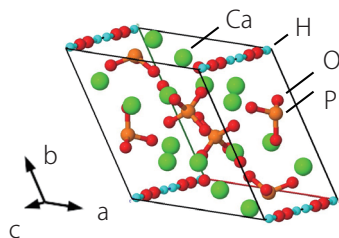


图3 羟基磷灰石的晶体结构模型图

表 2 羟基磷灰石的晶体结构分析结果

R _{wp}	15.3
Chi ²	1.8
晶系	Hexagonal
空间群	P63/m (176)
a、b	9.4382
c	6.88803

表 3 定量分析结果

	单位: wt%
羟基磷灰石	95.1
方解石	4.9

Match!3 软件

Match!3 是使用粉末样品的 X 射线衍射图谱和峰值数据，通过与数据库的参考图谱相比较来确定组分的软件。即使是对于包含具有重叠衍射峰的多个物相的混合样品，也能够进行物相鉴定。

适用的参考数据库不限于 COD 和水泥化合物数据库，也可以使用国际衍射数据中心 (ICDD) 的 PDF-2 和 PDF-4 数据库。

此外，通过 Match!3 与 Rietveld 分析软件 FullProf 协同使用，不仅能够进行诸如晶格常数精修的晶体结构分析，还能够进行定量分析。

测定条件

表 4 测定条件

Instrument	: XRD-6100
Detector	: OneSight
X-ray tube	: Cu target
X-ray condition	: 40 kV - 30 mA
Monochromatization	: Ni filter
Divergence slits	: 0.5 deg.
Scan mode	: Step scan - Standard
Scan range	: 5 - 70 degree
Step	: 0.0155 degree
Scan speed	: 10 deg./min
Integration time	: 23.228 s

OneSight 是岛津制作所株式会社的商标。
 本书中记载的公司名称、产品名称、服务标志和 Logo
 是本公司以及下属公司或其他各公司的商标和注册商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
 岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
 400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
 * 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
 如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日: 2018 年 7 月