

# 植入物羟基磷灰石的杂质相含量测定

XRD-052

**摘要：**等离子喷涂制作羟基磷灰石（HAP）的涂层中，沉积的涂层并非单一的 HAP 结晶相，往往会形成晶态 HAP、非晶 HAP、磷酸三钙（ $\alpha$ -TCP、 $\beta$ -TCP）、磷酸四钙（TTCP）、氧化钙（CaO）。在植入体内后，不同的钙磷化合物有不同的溶解速度，从而导致相组成不同的涂层具有不同的力学性能和溶解行为。本文参照 ISO13779-2018 和 GB23101-2010，使用纯相 HAP、 $\alpha$ -TCP、 $\beta$ -TCP、TTCP 和 CaO 配置了不同含量的标准品，在岛津 X 射线衍射仪上制作了 HAP 中不同杂质相的定量曲线，可供医疗植入物生产企业和研发机构参考。

**关键词：**羟基磷灰石 物相定量 岛津 X 射线衍射仪

羟基磷灰石（HAP）由于具有良好的生物相容性和生物活性，在人体植入物领域获得了广泛的应用。但是由于羟基磷灰石陶瓷本身的力学性能欠佳，断裂韧性和抗弯强度指标均低于人体致密骨，很少作为独立的骨组织替代材料，而往往喷涂在金属骨植入物表面作为生物活性涂层。

目前主流的 HAP 涂层制作技术是等离子喷涂。羟基磷灰石在高温等离子体的轰击下，沉积在金属骨植入物的表面，在此过程中，部分羟基磷灰石会分解、熔化、脱氢，沉积的涂层并非单一的 HAP 结晶相，往往会形成晶态 HAP、非晶 HAP、磷酸三钙（ $\alpha$ -TCP、 $\beta$ -TCP）、磷酸四钙（TTCP）和氧化钙（CaO）。在植入体内后，不同的钙磷化合物有不同的溶解速度，从而导致相组成不同的涂层具有不同的力学性能和溶解行为。作为种植体使用的涂层应具有高结晶度和相稳定性。业内通常使用功能梯度涂层、增加生物玻璃中间层、采用 F 离子替代 OH<sup>-</sup> 根等方式来提高 HAP 的稳定性，并通过热处理减少涂层中非晶相

的含量，以改善植入物的使用效果，《ISO13779-2018 Implants for surgery Hydroxyapatite》和《GB23101 外科植入物 羟基磷灰石》都对喷涂后的羟基磷灰石涂层的相组成提出了要求，GB23101.2-2008 要求杂质相最大含量不得超过 5%，其子标准 ISO13779.3-2018 和 GB23101.3-2010 给出了如何定量测试 HAP 中  $\alpha$ -TCP、 $\beta$ -TCP、TTCP 和 CaO 含量的方法。

XRD 作为广泛使用的材料表征手段，不同的物相具有不同的衍射图谱，这种指纹特征可以用来定性 HAP 涂层含有哪些杂质相，并进而利用强度与含量的关系来完成杂质相的定量。这些信息对于控制涂层喷涂工艺参数、提高羟基磷灰石涂层的生物活性具有重要意义。

本文参照 ISO13779.3-2018 和 GB23101.3-2010，使用纯相 HAP、 $\alpha$ -TCP、 $\beta$ -TCP、TTCP 和 CaO 配置了不同含量的标准品，在岛津 X 射线衍射仪上制作了 HAP 中不同杂质相的定量曲线。该方法可供医疗植入物生产企业和研发机构参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

### 1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

仪器：XRD-7000	激发源：CuK $\alpha$ , $\lambda=0.15406$ nm
单色化：石墨单色器	扫描模式：步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)
管压 / 管流：40 kV / 30 mA	发散狭缝：1°
角度范围：100-70°	防散射狭缝：1°
步长 / 时间：0.02° / 物相 1s, 定量 10s	接收狭缝：0.3 mm

### 1.3 样品前处理

样品 105°C 烘干。CaO 粉末 1000°C 焙烧 8 小时以去除杂质相。

研磨至无颗粒感，使用天平称重配制不同含量  $\alpha$ -TCP、 $\beta$ -TCP、TTCP 和 CaO 的 HAP 样品，置于干燥器中备用。

取适量放于玻璃样品池，轻轻压平，直接放入 XRD 仪器中测试

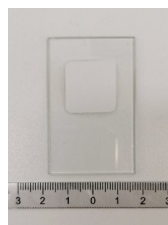


图 1 制备好的样品

## ■ 实验部分

### 2.1 XRD 谱图

首先测试各纯相粉末全谱，叠加后可以了解各物相之间衍射峰互相重叠干扰的情况（图 2）。定量峰的选取需要避开重叠的谱峰，杂质相尽可能选取谱图上的最强峰以获得较低的检出限，如果最强峰受到了干扰，则选择次强峰。HAP 的含量较高，不一定要选择最强峰，视测试和谱图处理方便选取即可。

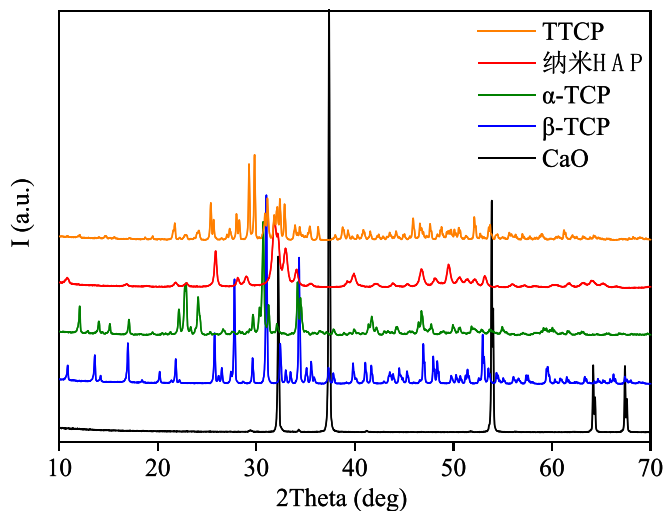


图 2 全谱谱图叠加

本次测试中基体选择了纳米级 HAP。纳米级 HAP 生物活性相对微米级 HAP 更高，人体骨和牙的主要无机成分是纳米尺寸的羟基磷灰石，人骨中 HAP 的含量约为 65wt%，牙釉质中 HAP 的含量约为 95wt%。但由于纳米材料峰形宽化，导致谱峰重叠较为严重，这实际上增加了实验的难度，需要更小心的选择合适的衍射峰，并通过拟合处理谱图重叠，以获取衍射峰强度。微米级 HAP 基体的处理思路是类似的，难度更低一些。

依据上述原则，结合 ISO13779.3-2018 的推荐，选择各物相定量谱峰和对应的角度（表 2）。

表 2 定量峰的选取

物相	$\alpha$ -TCP	$\beta$ -TCP	TTCP	CaO
卡片号	PDF#09-0348	PDF#09-0169	PDF#70-1379	PDF#82-1690
衍射峰 HKL 和角度	(1 7 0) -30.75°	(0 2 10) -31.03°	(0 4 0) -29.81°	(2 0 0) -37.4°
HAP 峰和角度	(0 0 2) -25.88°	(2 1 1) -31.77°	(1 0 0) -10.83°	(0 0 2) -25.88°

### 2.2 重叠峰的处理

这里以  $\beta$ -TCP 为例展示如何通过拟合处理峰位重叠。由于纳米级 HAP 峰形宽化， $\beta$ -TCP 最强峰 (0 2 10) 正好落在 HAP 最强峰 (211) 峰脚上，需要通过谱图分峰拟合（图 3），才能获得准确的  $\beta$ -TCP (0 2 10) 衍射峰强度。如果是微米级 HAP，则没有严重的峰形宽化，不会存在这个问题。

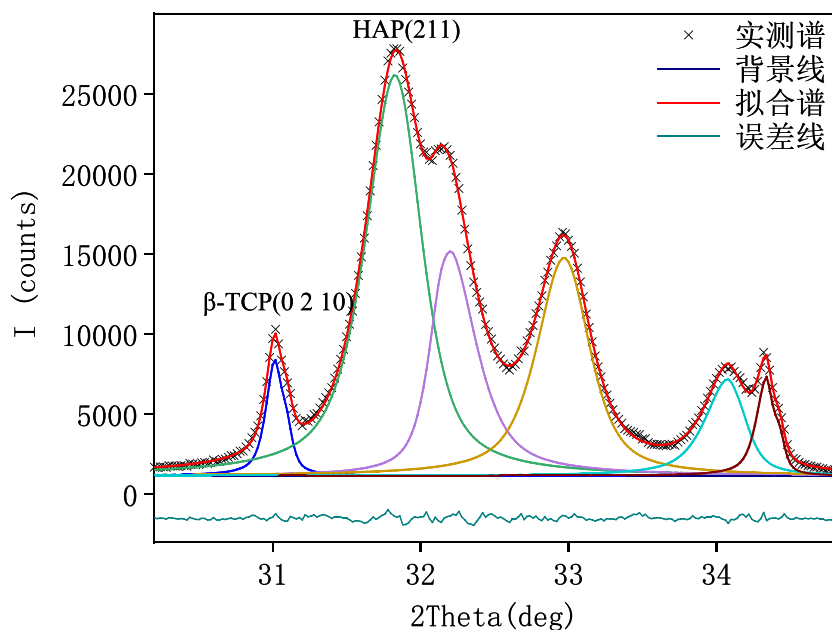


图3 利用分峰拟合求重叠峰强度

### 2.3 定量曲线

称取不同质量的粉末混合均匀，每种杂质相配制4个不同含量的混合样品，按照表2测试相应的衍射峰区域，把获得的谱图叠加（图4、图6、图8、图10），拟合处理后得到各行射峰的积分强度，计算出强度比（表3-表6），制作出定量曲线（图5、图7、图9、图11）。

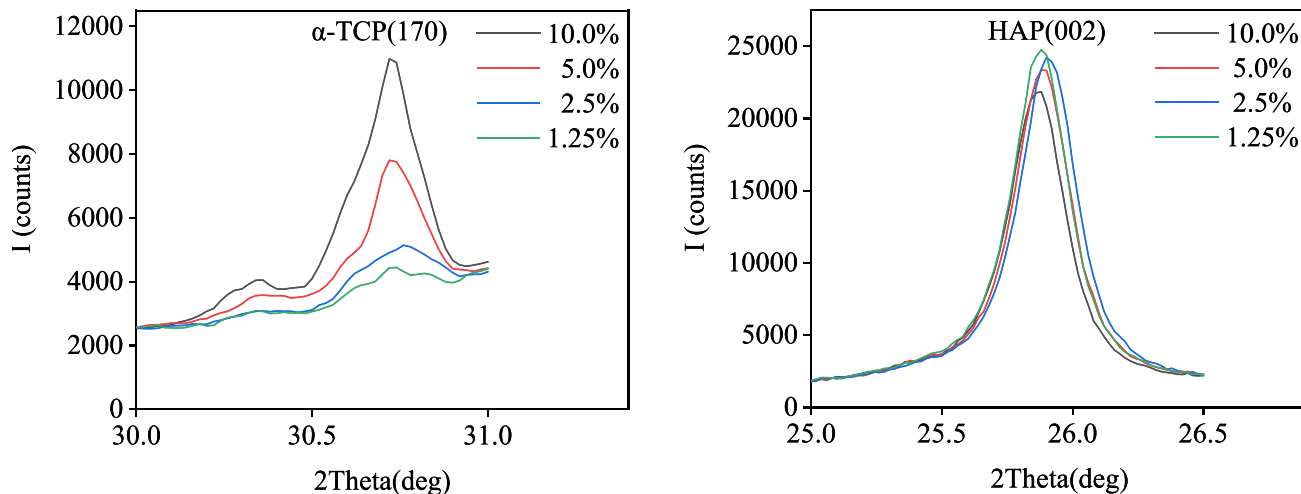


图4 不同含量  $\alpha$ -TCP 谱图叠加

表3 不同含量  $\alpha$ -TCP 的积分强度比

含量	alpha-TCP(170) 积分强度	HAP(002) 积分强度	$\alpha$ -TCP170/ ( $\alpha$ -TCP170+HAP002) 强度比
10.453%	48733	232944	0.173
5.217%	24745	250170	0.090
2.611%	11278	261426	0.0414
1.307%	4518	265144	0.0168

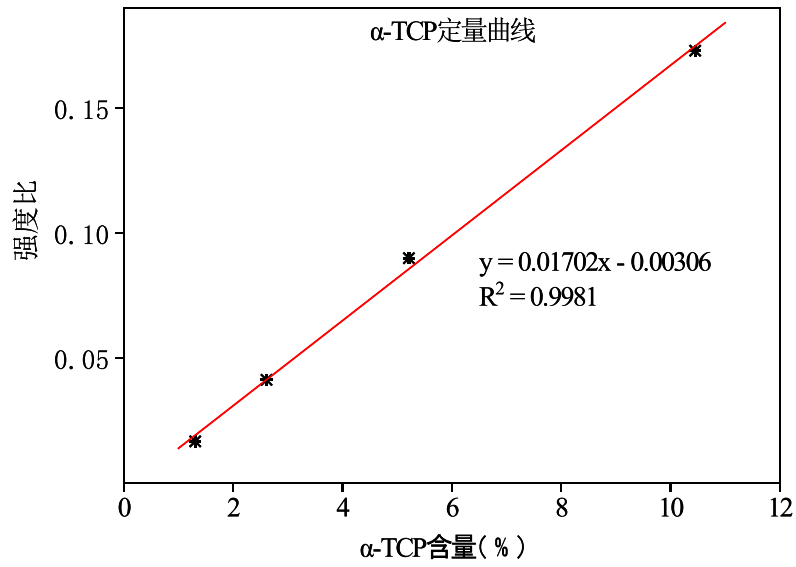


图5 α-TCP 定量曲线

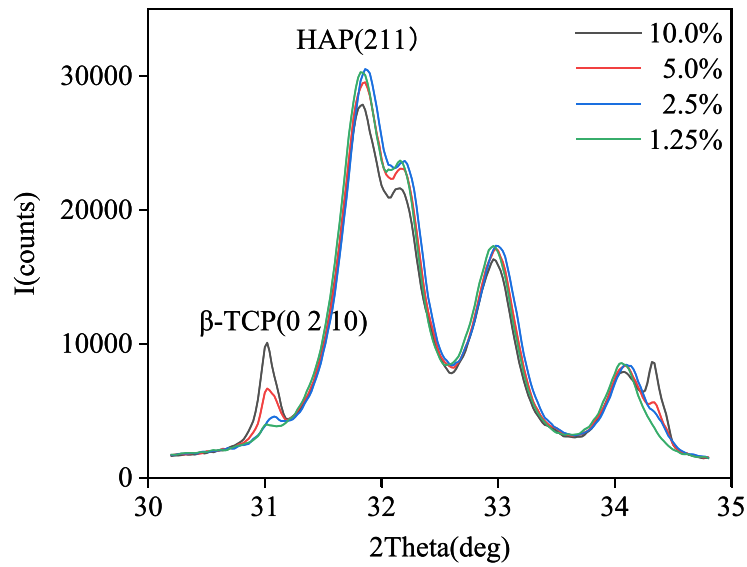


图6 不同含量 β-TCP 谱图叠加

表4 不同含量 β-TCP 的积分强度比

含量值	β-TCP(0210) 积分强度	HAP(211) 积分强度	β-TCP0210/(β-TCP0210+HAP211) 强度比
10.393%	48962	502105	0.0889
5.164%	26624	529653	0.0479
2.598%	11515	503567	0.0224
1.305%	5655	514716	0.0109

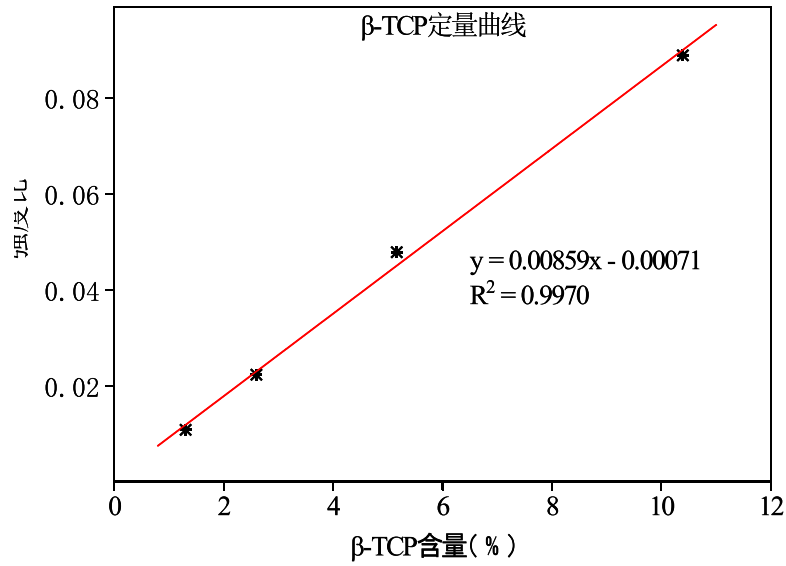


图 7  $\beta$ -TCP 定量曲线

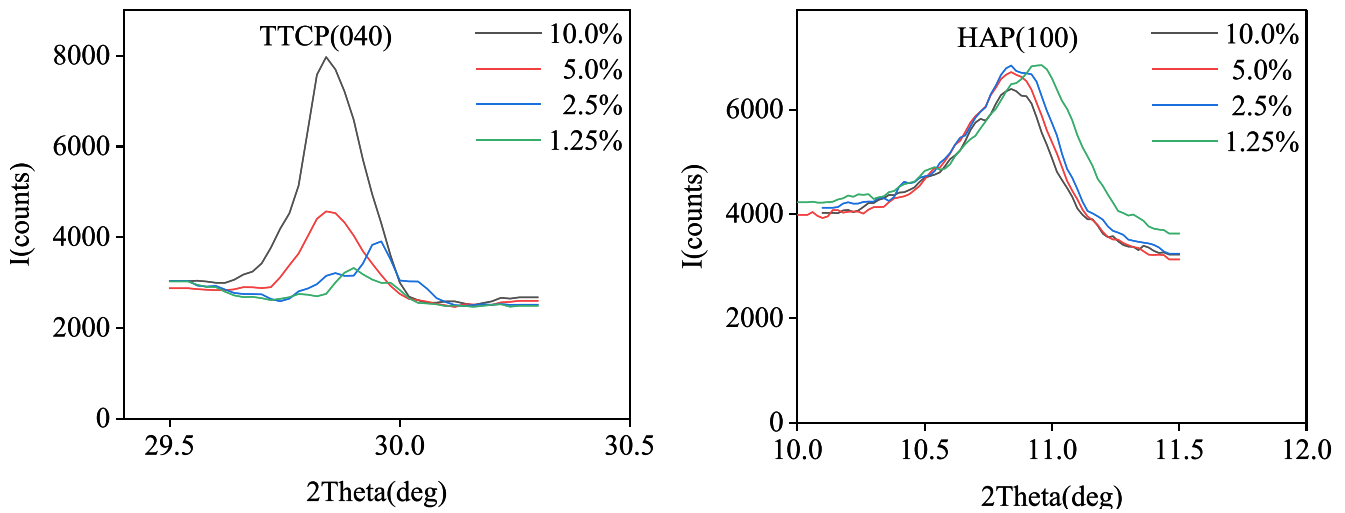


图 8 不同含量 TTCP 谱图叠加

表 5 不同含量 TTCP 的积分强度比

含量值	TTCP(040) 积分强度	HAP(100) 积分强度	TTCP040/(TTCP040+HAP100) 强度比
10.499%	27133	49289	0.355
5.253%	9469	57303	0.142
2.639%	4806	55616	0.080
1.326%	2434	55896	0.042

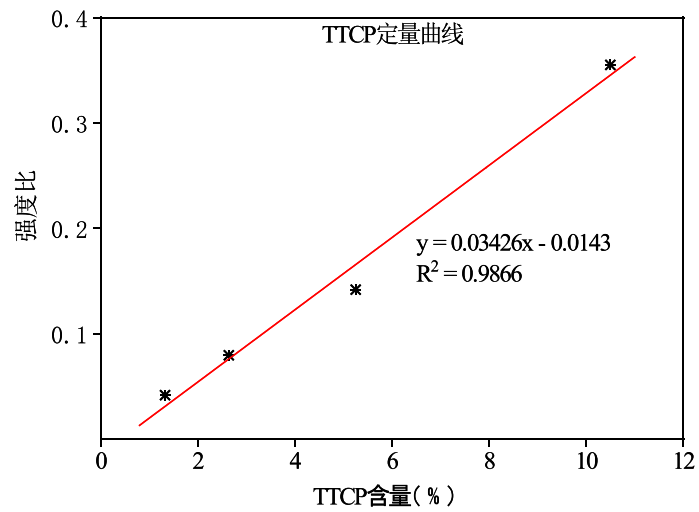


图9 TTCP 定量曲线

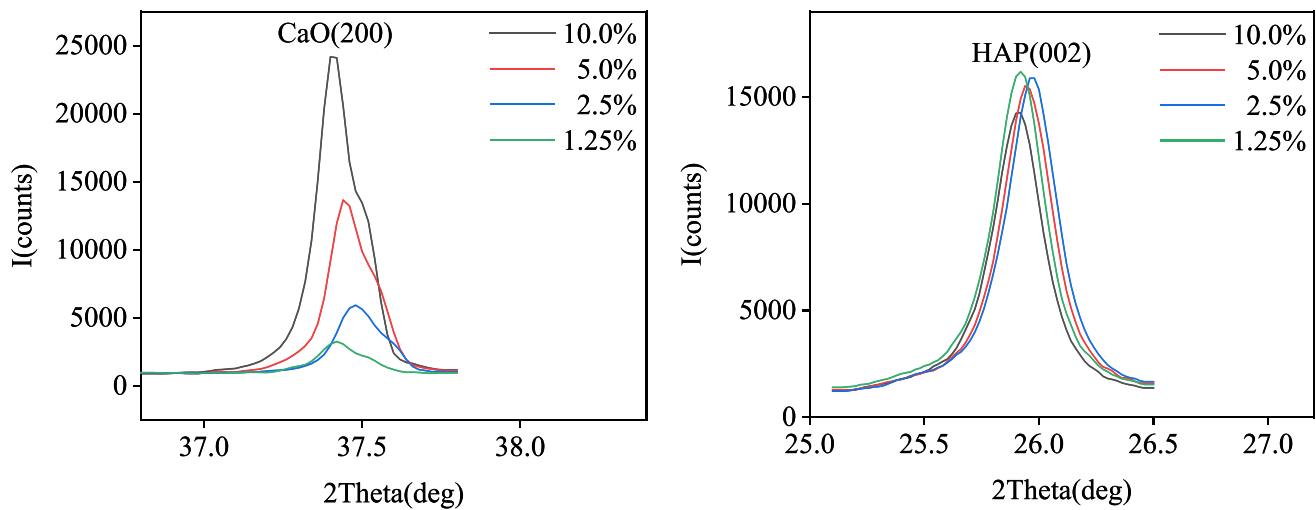


图10 不同含量 CaO 谱图叠加

表6 不同含量 CaO 的积分强度比

含量值	Lime(200) 积分强度	HAP(002) 积分强度	Lime200/(Lime200+HAP002) 强度比
10.453%	146393	151258	0.492
5.518%	83757	164005	0.338
2.761%	33709	170407	0.165
1.383%	15487	173548	0.082

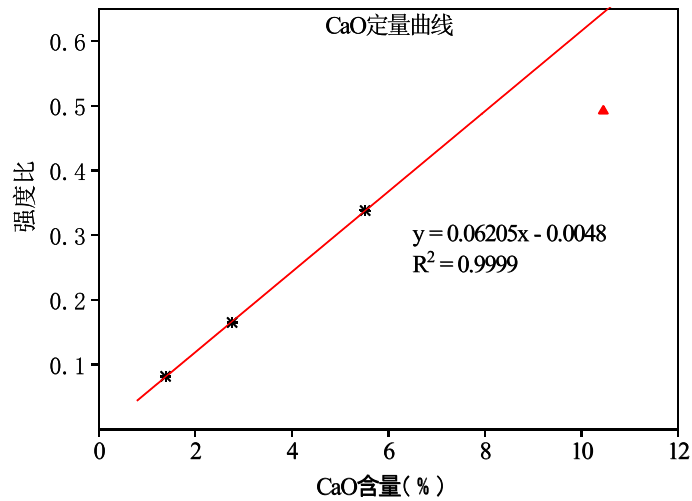


图 11 CaO 定量曲线

从四种杂质相的定量曲线来看，总体线性良好。只有 CaO 的高含量点偏离定量曲线较大（图 11 红色点），推测是因为 CaO 很容易吸潮发生相变，生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，导致 CaO 的含量低于配比值。而且含量越大，CaO 接触空气的概率越大，相变的概率越大。低含量的 CaO 包裹在纳米 HAP 粉末中，吸潮影响相对较小。

## ■ 结论

ISO13779-2018 和 GB23101.2-2008 都对喷涂后的羟基磷灰石涂层的相组成提出了要求，其子标准给出了如何定量测试 HAP 中  $\alpha$ -TCP、 $\beta$ -TCP、TTCP 和 CaO 含量的方法。本文参照 ISO13779.3-2018 和 GB23101.3-2010，使用纯相 HAP、 $\alpha$ -TCP、 $\beta$ -TCP、TTCP 和 CaO 配置了不同含量的标准品，在岛津 X 射线衍射仪上制作了 HAP 中四种杂质相的定量曲线。通过仔细选择合适的定量峰，并使用谱图拟合处理重叠峰，得到了线性良好的定量曲线。该方法可供医疗植入物生产企业和研发机构参考。

岛津应用云

