

生物医用材料羟基磷灰石的 XRD 表征

XRD-034

摘要: 本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了生物医用材料羟基磷灰石粉末, 并对得到的数据进行了物相解析, 实验结果表明该样品为纯相六方羟基磷灰石, 没有明显的杂质相; 使用 MAUD 软件完成了 Rietveld 精修, 拟合结果良好, R_{wp} 值为 9.9%, 通过 Rietveld 精修可得到准确的晶胞参数和晶粒尺寸等与羟基磷灰石的生物活性密切相关的参数, 可方便为羟基磷灰石材料的研发和质量控制提供参考。

关键词: 羟基磷灰石 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

由于疾病、老龄化、交通事故等因素的影响, 骨损伤病例逐年增加, 据统计, 我国每年有 300 万骨科病例, 骨替代材料和骨组织修复材料的临床需求不断增加, 研究开发骨组织修复材料和人工骨材料具有重要的意义, 成为当前生物医用材料研究的热点。

羟基磷灰石 (HAP) 是脊椎动物骨骼和牙齿的主要无机组成成分, 人的牙釉质中 HAP 含量约 96wt%, 骨头中也约占到 69 wt%。因此羟基磷灰石具有优良的生物相容性和生物活性, 无毒、无排斥反应、可降解, 已广泛应用于骨修复、金属骨植入物生物活性涂层和新骨生长支架等领域; HAP 降解后的产物对机体无毒害作用, 被广泛应用于药物载体, 达到对药物的保护与缓释的目的; 甚至文物保护和修复中 HAP 也有重要的应用。

羟基磷灰石属于六方晶系, 空间群 $P6_3/m$, 分子式 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 。植入体内后, 钙和磷会游离出来被身体组织吸收, 并生长出新的组织。但是并非所有的 HAP 都有生物活性, 普通煅烧的 HAP, 其表面积与体积之比小, 密度分布不均, 植入机体内, 几乎不吸收, 成骨效果甚微。研究证明 HAP 的晶粒越细, 生物活性越高。另外掺杂微量元素也可以提高 HAP 骨诱导能力, 如锶、镁、硅和锌, 无机离子替代能引起 HAP 晶胞大小、结晶度、溶解性和表面形貌等结构变化, 并最终提高 HAP 材料的生物学性能。

本文采用岛津 X 射线衍射仪测试了人工生产的羟基磷灰石, 进行了物相分析, 通过 Rietveld 精修给出了晶胞参数和晶粒尺寸, 这些数据对于评价羟基磷灰石的掺杂效果和生物学性能有着重要的意义。

■ 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	发散狭缝	: 1°
激发源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝	: 1°
单色化	: 石墨单色器	接收狭缝	: 0.3 mm
管压管流	: 40 kV / 40 mA	步长 / 时间	: 0.02° / 2.5 s
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围	: 8 - 120°

1.3 样品处理

取适量放于铝制样品池, 轻轻压平, 直接放入 XRD 仪器中测试。

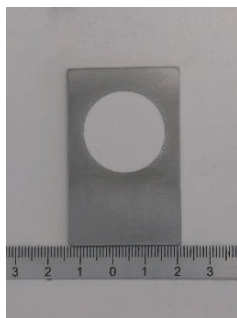


图 1 测试样品

■ 结果讨论

2.1 XRD 谱图

羟基磷灰石粉末样品的衍射谱图及物相鉴定结果见图 2，衍射谱图中峰形尖锐，说明结晶良好。物相鉴定显示样品为六方相羟基磷灰石的纯相样品，没有明显的杂质相衍射峰。

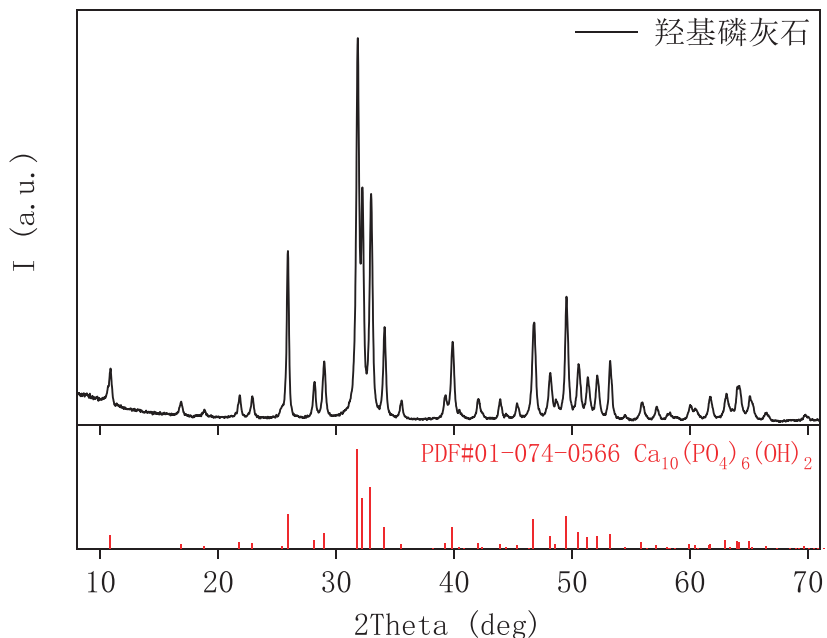


图 2 羟基磷灰石的衍射谱图和物相鉴定结果

2.2 Rietveld 精修结果

使用 MAUD 软件进行 Rietveld 精修，依次调整标度因子、背景函数、晶胞参数、峰形参数、原子坐标、温度因子等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。图 3 给出了羟基磷灰石的全谱拟合结果。可以看出，整体拟合较好，误差线较为平直， R_{wp} 为 9.9%。

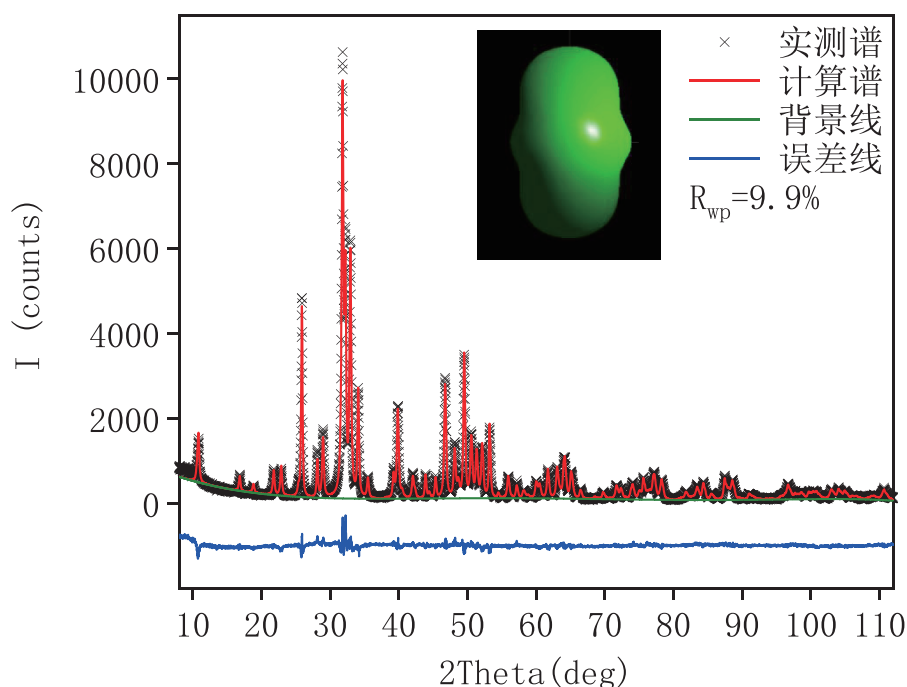


图3 羟基磷灰石 Rietveld 精修结果

精修完成后，从 MAUD 软件可以直接读出晶胞参数和晶粒尺寸，见表 2。研究表明，掺杂可以改变其溶解度和表面活性。有效的掺杂会让其他阳离子进入晶格，引起晶胞参数的变化并进而造成结构畸变，这可能有助于提高 HAP 的溶解性和生物活性。因此，了解掺杂前后精确的晶胞参数，对于评估掺杂效果和选取掺杂元素，有着重要意义。

精修过程中还发现了 HAP 晶粒尺寸存在各向异性，晶粒模型见图 3 中绿色的球；精修后可以读出羟基磷灰石晶粒尺寸为 56 nm 左右。晶粒尺寸也与 HAP 生物活性密切相关，研究证明 HAP 的晶粒越细，生物活性越高。事实上，人自然骨中羟基磷灰石即为纳米级，因此利用 Rietveld 精修得到准确的晶粒尺寸，对于优化 HAP 生产工艺有着重要意义。

表 2 羟基磷灰石材料晶胞参数与晶粒尺寸

a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\alpha=\beta$	γ	晶粒尺寸 (nm)
0.941277	0.941277	0.688004	90°	120°	约 56nm

■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 测试了生物医用材料羟基磷灰石粉末，对得到的数据进行了物相解析，该样品为纯相六方羟基磷灰石，没有明显的杂质相；使用 MAUD 软件完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好， R_{wp} 值为 9.9%，通过 Rietveld 精修得到与生物活性相关的参数，该方法可为医用生物材料羟基磷灰石材料的研发和质量控制提供参考。

岛津应用云

