

Application News

No. X268A

X線回折

リートベルト法による カルシウム化合物の定量分析

- Match!3 による相同定と FullProf によるリートベルト解析 -

リートベルト法は結晶構造解析法の一つで、粉末 X 線回折パターンから、単一成分試料だけでなく多成分系試料においても結晶構造の解析が可能です。また、検量線を用いることなく定量分析が可能であることから、研究開発や製造工程において、リートベルト法を応用した様々な解析ソフトウェアが用いられています。

Match!3 ソフトウェア (Crystal Impact GbR) は、試料の X 線回折パターンとデータベースのパターンを照合することにより、構成成分の特定 (相同定) を行います。さらに、リートベルト解析ソフトウェアである FullProf (Juan Rodríguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin) と連携することにより、結晶構造の解析や定量分析が可能です。

歯や骨の主成分として知られるハイドロキシアパタイトに炭酸カルシウムを添加したカルシウム化合物の多成分系試料を用い、Match!3 による相同定と FullProf による結晶構造解析および定量分析の事例をご紹介します。

S. Ueno, Y. Okamoto

試料

- (1) ハイドロキシアパタイト 95 wt%
和光純薬製 アパタイト HAP、単斜晶
- (2) 炭酸カルシウム 5 wt%
和光純薬製 炭酸カルシウム

ハイドロキシアパタイトはリン酸カルシウム的一种で、歯や骨の主成分として知られています。リン酸カルシウムはハ

イドロキシアパタイトの他にも、リン酸とカルシウムの比率の異なる様々な結晶相を持つことが知られています。一方、炭酸カルシウムは同じ化学式で結晶構造が異なる結晶多形を持つことで知られています。

X線回折プロファイル

測定は XRD-6100 を用い、検出器にはワイドレンジ高速検出器 OneSight™ を用いました。図 1 に測定試料の X 線回折パターンを示します。

相同定

表 1 に Match!3 による相同定結果を示します。表中には併せて、図 1 の回折ピークに対応する構成成分の表記を示します。データベースは Match!3 に付属する COD (Crystallography Open Database) を用いました。

相同定結果より、ハイドロキシアパタイトとカルサイトの 2 種類の構成成分が確認できます。回折ピークの重なりがある 2 種類の成分から成る試料ですが、主成分はハイドロキシアパタイトとして、低濃度の炭酸カルシウムはカルサイトとして同定されていることが分かります。

表 1 相同定結果

化学式	構成成分
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: HAp ハイドロキシアパタイト
CaCO_3	: Ca カルサイト

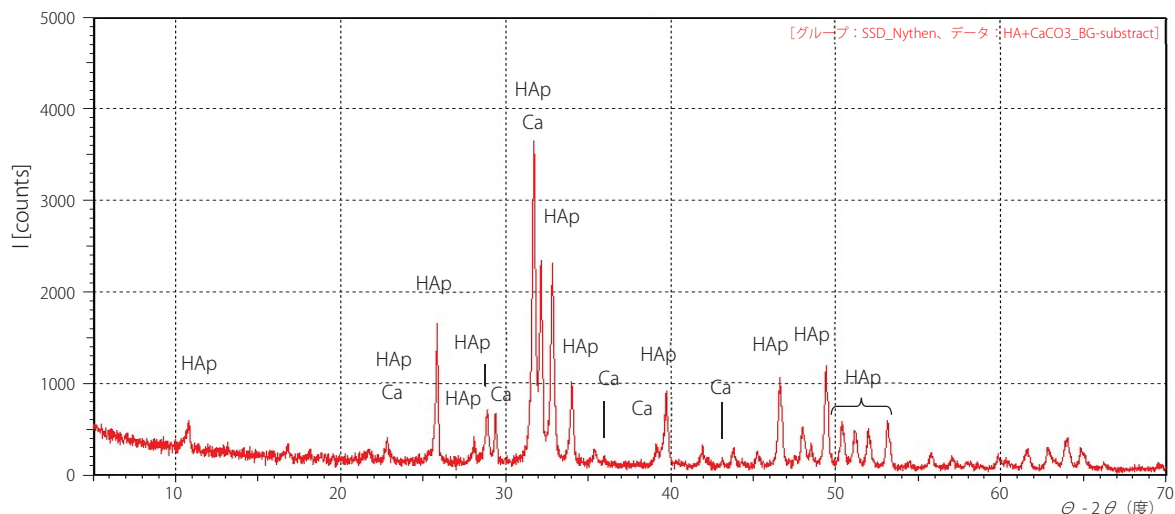


図 1 カルシウム化合物の X 線回折パターン

■ リートベルト解析結果

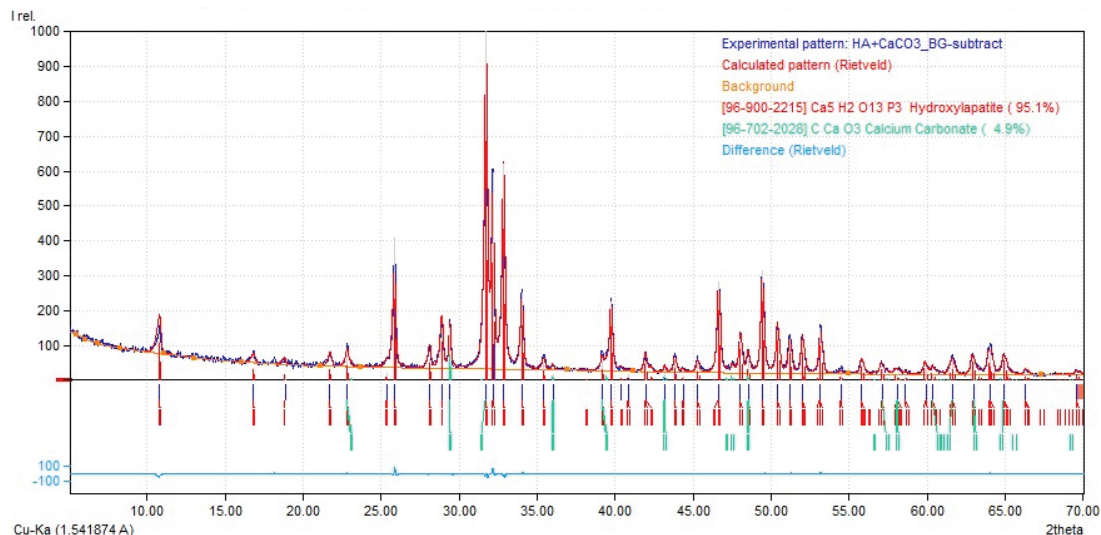


図2 カルシウム化合物のリートベルト解析結果画面

次に、FullProf を用いたリートベルト解析結果を示します。FullProf では、Match!3 で得られた同定結果を基にピーク形状や格子定数などをパラメータとして計算が行われ、結晶構造解析や定量分析が可能です。図2に FullProf による解析結果を示します。青色が実測パターン、赤色が計算により得られたパターン、実測・計算パターンの偏差が下段に水色で示されます。良好にフィッティングされていることが分かります。

図3に解析により得られたハイドロキシアパタイトの結晶構造モデル図を、表2・表3にそれぞれ、結晶構造解析結果および定量分析結果を示します。実測パターンと計算により得られたパターンの一致度を示す因子 R_{wp} 、 χ^2 共に一致度が高いことを示す小さい値となり、また定量分析値も、炭酸カルシウムの調製値 5 wt% に対し定量値 4.9 wt% と良好な結果が得られました。

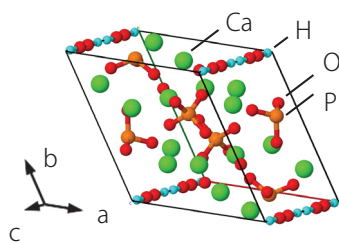


図3 ハイドロキシアパタイトの結晶構造モデル図

表2 ハイドロキシアパタイトの結晶構造解析結果

R_{wp}	15.3
χ^2	1.8
結晶系	Hexagonal
空間群	P63/m (176)
a, b	9.4382 Å
c	6.88803 Å

表3 定量分析結果

	単位: wt%
ハイドロキシアパタイト	95.1
カルサイト	4.9

■ Match!3 ソフトウェア

Match!3 は、粉末試料の X 線回折パターンやピークデータを用い、データベースのリファレンスパターンと照合することにより構成成分を特定するソフトウェアです。回折ピークの重なりがある複数の結晶相を含む他成分系試料においても、相同定が可能です。

リファレンスデータベースとしては、付属する COD およびセメント化合物データベースだけでなく、ICDD (International Centre for Diffraction Data) の PDF-2 や PDF-4 データベースも利用可能です。

また、リートベルト解析ソフトウェアである FullProf と連携することにより格子定数精密化などの結晶構造解析だけでなく、定量分析も可能です。

■ 測定条件

表4 測定条件

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 deg.
Step	: 0.0155 deg.
Scan speed	: 10 deg./min
Integration time	: 23.228 s

OneSight は、株式会社 島津製作所の商標です。本書に記載されている会社名、製品名/サービスマークおよびロゴは、当社、その関連会社または各社の商標および登録商標です。