

# X射线衍射法在泌尿系结石研究中的应用

欧阳健明

暨南大学生物矿化与结石病防治研究所, 广东 广州 510632

**摘要** 泌尿系结石是一种世界范围的常见病、多发病。准确分析尿石的化学成分和物相,有助于了解泌尿系结石的形成机制。X射线衍射法(XRD)是进行泌尿系结石研究的最重要方法之一,用作定性分析时具有可靠性,用作定量分析时具有准确性,且检测简便迅速、灵敏度高、多组分和多晶态可一次性检测。文章综述了XRD在泌尿系结石定性和定量分析中的应用以及XRD与质子激发X射线发射光谱(PIXE)、X射线光电子能谱(XPS)和原子力显微镜(AFM)等联合分析尿石的研究进展。

**主题词** X射线衍射;泌尿系结石;定性分析;定量分析

**中图分类号:** O657, R3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)01-0170-05

## 引言

泌尿系结石(简称尿石)是一种世界范围的常见病和多发病,其发病率呈上升趋势<sup>[1]</sup>。准确检测尿石的化学组分和物相,对于正确诊断尿石病因、预防尿石形成和延缓其复发具有重要的科学和现实意义。

许多现代仪器分析技术被用于尿石的研究,如用于尿石组分分析的有X射线衍射法(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(RS)、差热-热重(DTA/TGA)、核磁共振(NMR)及高效液相色谱(HPLC)等;用于尿石形貌和结构分析的有光学显微镜、偏光显微镜、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)及原子力显微镜(AFM)等;用于尿石元素分析的有X射线光电子能谱(XPS)、质子激发X射线发射光谱(PIXE)、电子束探针微区分析(EPMA)、原子发射光谱(AES)、电感耦合高频等离子体发射光谱法(ICP-AES)、原子吸收光谱(AAS)、X射线荧光光谱(XRF)及离子选择性电极分析技术等。我们曾报道了红外光谱法在草酸钙结石研究中的应用<sup>[2]</sup>。由于XRD是进行泌尿系结石研究的最重要方法之一,用作定性分析时具有可靠性,用作定量分析时具有准确性,并具有检测简便迅速、灵敏度高、多组分和多晶态可一次性检测等特点,因此,本文综述了XRD在泌尿系结石研究中的应用及XRD与质子激发X射线发射光谱(PIXE)、X射线光电子能谱(XPS)和原子力显微镜(AFM)等联合分析尿石的研究进展。

## 1 XRD对泌尿系结石的定性分析

X射线发展至今,已形成3种比较完整的应用技术,即X射线形貌技术、X射线光谱技术和X射线衍射技术(XRD),其中XRD应用最为广泛<sup>[3]</sup>。XRD的分析方法有4种:劳厄法、转晶法、粉末法和衍射仪法,目前最常用的是后两种。

当平行的单色X射线投射到物质的晶体点阵上时,不同物相的晶体将给出不同的X射线衍射图形,对应一系列特定的面间距 $d$ 和相对强度 $I/I_c$ 值( $I$ 为某种物相各衍射峰的强度, $I_c$ 为内标物刚玉的最强衍射峰的强度),其中 $d$ 与晶胞的形状及大小有关, $I/I_c$ 与质点的种类及位置有关。不同物相混合在一起时,其各自的衍射数据同时出现,互不干扰叠加在一起。因此,可根据尿石中各组分的衍射数据来鉴定尿石的不同组分。泌尿系结石的主要组分有草酸钙、磷酸盐、尿酸和胱氨酸等,表1为其XRD谱的主要衍射峰数据,可以看出,每一种组分都具有自己特定的面间距 $d$ 和相对强度 $I/I_c$ 值。

泌尿系结石既有纯组分结石,也有混合型结石。尿石的种类和组分随地区、气候、饮食等因素而变,即使对于同种结石,也存在晶相的差异。尿石中的草酸钙存在 $\alpha$ -、 $\beta$ -和 $\gamma$ -型无水草酸钙、含1, 2, 2.5, 3及7个结晶水的水合草酸钙等<sup>[4]</sup>;而尿石中的磷酸钙有羟磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )、磷酸三钙( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )和磷酸八钙( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})$ )等;含镁磷酸盐有六水磷酸镁铵(鸟粪石,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、一水磷酸镁铵( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、八水磷酸镁( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )

收稿日期: 2004-09-23, 修订日期: 2005-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(20471024)、广州市重点科技项目(2001-Z-123-01)和广东省“千百十工程”优秀人才培养基金(Q02060)资助

作者简介: 欧阳健明, 1963年生, 暨南大学生物矿化与结石病防治研究所教授

和三水磷酸氢镁 ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 等; 尿酸类结石有尿酸 (UA)、二水尿酸、尿酸钠和尿酸铵等。由于尿石各组分的形成条件不同, 因此, 正确区分尿石的种类和物相, 有助于准

确诊断结石的成因和提出正确的预防结石生成及复发的方法。

**Table 1** The  $d$  values and relative strength ( $I/I_c$ ) of the main diffractive peaks of the compositions of urinary stones (the unit:  $\text{\AA}$ )

						ASTM card
- $\text{CaC}_2\text{O}_4$	6.10(100)	3.66(100)	2.37(100)	5.84(90)		21-838
- $\text{CaC}_2\text{O}_4$	6.20(100)	3.67(100)	2.39(100)	5.84(90)		18-296
- $\text{CaC}_2\text{O}_4$	3.19(100)	2.37(90)	1.85(90)			18-297
$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$ (COM)	5.93(100)	3.65(70)	2.97(45)	5.79(30)	2.36(30)	20-231
$\text{CaC}_2\text{O}_4(2\text{H}_2\text{O})$ (COD)	6.18(100)	2.78(65)	4.42(30)	2.24(25)		17-541
$\text{CaC}_2\text{O}_4(3\text{H}_2\text{O})$ (COT)	2.84(100)	5.52(75)	5.48(75)	7.87(55)	4.99(50)	20-232
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAP)	2.81(100)	2.78(60)	2.72(60)	3.44(40)	1.84(40)	9-432
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4\text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH})_2$	2.82(100)	2.71(90)	3.44(80)	1.92(70)	1.83(70)	4-697
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2.62(100)	2.89(80)	1.94(40)	1.73(30)		32-176
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (OCP)	18.7(100)	2.83(33)	2.82(32)	3.4(20)		26-1056
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.26(100)	5.60(60)	2.92(55)	2.69(50)	2.66(45)	15-762
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.77(100)	2.80(50)	2.92(40)	4.72(30)	4.20(25)	20-663
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.57(100)	4.24(100)	3.05(75)	2.93(50)	2.62(50)	9-77
$L\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$	3.13(100)	4.71(55)	3.19(15)	3.06(10)	2.61(10)	23-1663
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	3.10(100)	3.86(55)	3.19(50)	4.91(50)	6.54(45)	31-1982

广东省珠江三角洲是泌尿系结石的最高发区域, 我们<sup>[2,5]</sup>采用 XRD 对该区域随机抽样的 20 例尿石进行了分析, 其中只含一种成分的有一水草酸钙 (COM) 结石 5 例 ( $S_1 \sim S_5$ ), 其 XRD 衍射谱 [图 1(a)] 与标样的衍射谱图匹配良好; 纯尿酸结石 6 例 ( $S_{15} \sim S_{20}$ ) [图 1(b)]; 含两种以上成分的混合型结石 9 例 ( $S_6 \sim S_{14}$ ), 其 XRD 谱 [图 1(c)] 与 COM ( $d = 0.593, 0.365, 0.297 \text{ nm}$ ), COD ( $d = 0.618, 0.278, 0.442, 0.873 \text{ nm}$ ) 和水合磷酸钙 ( $d = 0.280, 0.344, 0.194, 0.819, 0.272 \text{ nm}$ ) 的标准  $d$  值一致, 表明在此类结石中, 草酸钙主要为 COM 和 COD 的混合物, 没有出现 -, -和 -型草酸钙及其它类型的水合草酸钙; 磷酸钙大多为水合磷酸钙。结合我们最近对另外 36 例尿石的分析结果, 表明广东省珠江三角洲泌尿系结石以结晶态物质为主, 草酸钙结石约占 70%, 尿酸结石 27%, 部分草酸钙结石中含有磷酸盐, 但含量通常小于 10%, 未发现胱氨酸结石和纯磷酸钙结石。与文献[6]报道的 20 年前广东省尿石组分相比, 尿酸结石的含量明显增加, 这一变化表明影响泌尿系结石的因素在发生变化。近年来, 随着生活水平的提高, 广东人饮食中蛋白质, 特别是高蛋白海鲜的摄入量增加, 导致尿酸结石比例增加。对于尿酸结石患者, 在鼓励患者多饮水, 多采用碱性饮食 (如口服碳酸氢钠, 使尿 pH 保持在 6.5~7.0) 的同时, 应尽量少食嘌呤丰富的海鲜类食物, 如海参、海鱼、海带、海菜, 并避免过多食用家禽肉类和甲壳动物。

王槐平等<sup>[7]</sup>采用 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (IR) 和扫描电子显微技术 (SEM) 研究了鲁北地区 17 例手术取出的人体尿路结石, 其中上尿路 (肾、输尿管) 结石以草酸钙、尿酸为主, 下尿路 (膀胱) 结石以鸟粪石、羟基磷灰石为主, 未发现尿道结石。人体尿液中有晶体和胶体两类物质, 晶体主要

有草酸钙、尿酸盐、磷酸盐、碳酸盐和胱氨酸等, 胶体物质则包括粘蛋白、粘多糖、核酸以及硫酸软骨素等。上述结果表明, 鲁北地区尿石的成分与尿液中晶体的成分完全一致, 说明尿石的形成与尿液成分密切相关, 此外, 尿石的形成还与当地的环境和水质有关。

Singh 等<sup>[8]</sup>用 XRD 研究了 15 例来自印度德里地区的肾结石样品, 所有样品中都含有 COM, 四个样品中含有尿酸, 尿酸的含量可小于或大于 COM 的含量; 另有五个肾结石样品中胆固醇为主要成分, 胆固醇的最强衍射峰与 COM 最强衍射峰的强度比为 100:8, 这是首次发现肾结石中含有如此高的胆固醇。

Otnes 等<sup>[9]</sup>用 XRD 研究了斯堪的纳维亚地区 172 名男性和 73 名女性上尿路系统结石的组分, 结果表明, 纯  $\text{CaOxa}$  结石在男性患者中占 39.5%, 在女性患者中仅占 6.9%, 而纯磷酸钙结石在女性患者中所占比例较大。Ahlawat 等<sup>[10]</sup>用 XRD 研究了北印度地区 434 例上尿路系统结石的组分, 表明女性患者体内结石的组分与男性相似, 所有结石中草酸盐结石占 97% (其中 COM 结石占 90%, COD 和混合型结石占 7%), 鸟粪石占 1.4%, 尿酸结石和磷灰石的比例 < 1%, 没有出现胱氨酸结石。在草酸盐结石中, 70% 的 COM 结石和 40% 的 COD 结石为单一组分的纯结石, 而所有鸟粪石和磷灰石都是纯结石。Tozuka 等<sup>[11]</sup>用 XRD、红外和热重研究了 108 例日本人的上尿路结石组分, XRD 分析结果表明, 纯草酸钙 (包括 COD 和 COM) 结石 65 例, 草酸钙-磷灰石 (包括羟基磷灰石或碳酸磷灰石) 结石 31 例, 磷灰石结石 6 例, 尿酸结石 4 例, 胱氨酸结石 1 例, 方解石结石 1 例。热重分析表明, 在前三类共 102 例草酸钙和磷灰石结石中, 含有 1.1%~17.2% 的有机基质。结石中磷灰石的含量与  $\text{COD}/(\text{COD} + \text{COM})$  比值线

性相关(相关系数  $r = 0.528$ ), 有机基质的含量与 COM 的含量线性相关( $r = 0.708$ ), 这表明, COD-磷灰石的相互作用以及 COM+有机基质的相互作用分别在 COD 和 COM 结石的生长过程中起着重要作用。从以上研究可以看出, 不同地区的尿石组分差异很大, 性别引起的差异也因地区不同而不同。XRD 的分析结果为采用针对性的预防措施, 降低结石的复发率提供了依据。

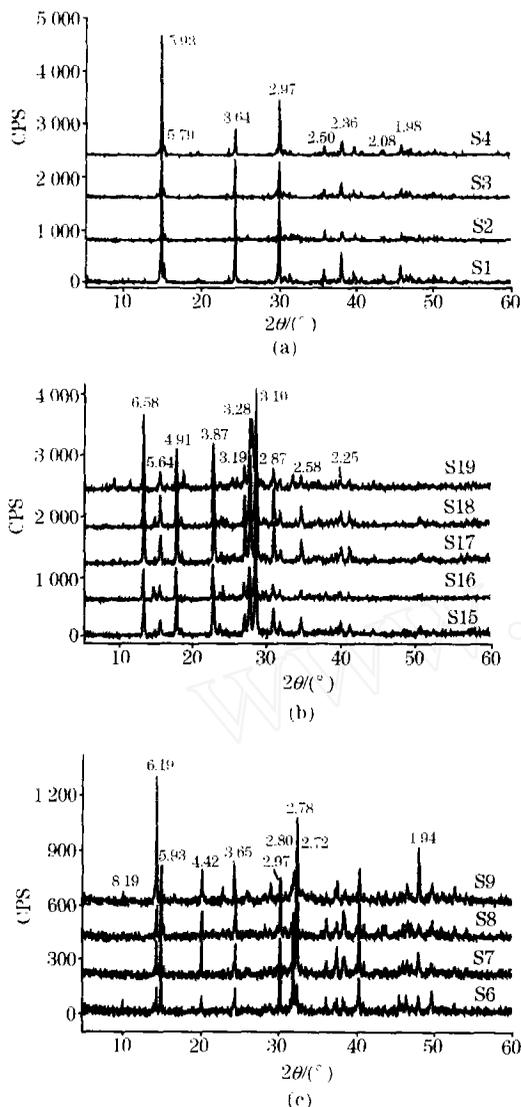


Fig. 1 XRD patterns of urinary stones

(a) COM, stones; (b), uric acid stones;

(c), calcium oxalate and calcium phosphate stones

## 2 XRD 对泌尿系结石的定量分析

自从 1919 年 Hull<sup>[12]</sup> 首次提出 XRD 可用作物质的定量分析以来, 其理论和实际应用得到了飞速发展。对于多相混合物来说, 一种物相的质量分数 ( $x_j$ ) 与其衍射峰强度 ( $I$ ) 成正比。但由于各物相的吸收系数  $\mu$  不同, 因而造成不同物相对 X 射线的吸收也不同, 所以衍射峰强度并不严格正比于物相的质量分数(即基体效应)。但通常可采用实验处理或简化计

算等方法来解决基体效应的影响, 常用的方法有内标法、 $K$  值法、绝热法和任意内标法等。 $K$  值法因具有  $K_c$  与  $x_c$  无关、无须绘制标准曲线和具有普适性等特点而得到广泛利用<sup>[13]</sup>。

在  $K$  值法中, 通常将刚玉  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为普适内标物, 得出  $\frac{I_j}{I_c}$

$$= K_c' \frac{x_j}{x_c}, \text{ 式中 } x_c \text{ 为刚玉的质量分数, } I_c \text{ 为刚玉最强衍射峰}$$

强度。

对于草酸钙的不同水合物 COM, COD 和 COT, 其质量分数可通过各水合物主衍射峰的强度 ( $I_j$ ) 来计算, 以 COM 为例, 草酸钙混合物中 COM 的质量分数为<sup>[14]</sup>

$$\text{COM \%} = \frac{I_{\text{COM}}}{I_{\text{COM}} + I_{\text{COD}} + I_{\text{COT}}}$$

式中  $I_{\text{COM}}$ ,  $I_{\text{COD}}$  和  $I_{\text{COT}}$  分别为 COM, COD 和 COT 主衍射峰的强度。

Yuzawa 等<sup>[15]</sup> 用 XRD 定量分析了 COM-COD 二元混合物中 COD 的含量, 如图 2 所示, 当 COD 在 COM-COD 混合物中含量为 5%~95% 时, COD 的百分含量与  $\frac{H_{\text{COD}}}{H_{\text{COM}} + H_{\text{COD}}}$  成线性关系(式中  $H_{\text{COM}}$  和  $H_{\text{COD}}$  分别为 COM 和 COD 主衍射峰的峰高)。

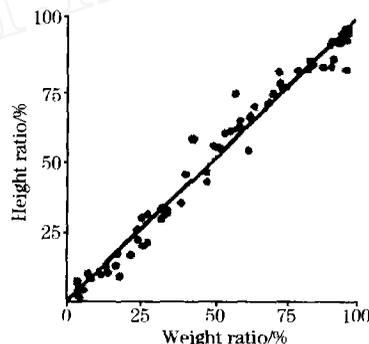


Fig. 2 Correlation between the ratio of COD peak height to the total of COD and COM and the actual content of COD ( $y = 1.02x - 0.12$ ,  $r = 0.994$ )<sup>[15]</sup>

## 3 X 射线衍射研究泌尿系结石的不足之处

尽管 XRD 在尿石定性和定量分析中有不少优点, 如 Uldall<sup>[16]</sup> 在对比研究湿化学、红外和 XRD 在尿石分析中的应用时, 表明 XRD 的分析误差最小; Nayir<sup>[17]</sup> 比较研究了双目体视显微镜、XRD、SEM 和生物化学方法在尿结石分析方面的应用, 认为 XRD 是测定尿石组分的最好方法。但在实际应用中, XRD 也有不足之处。

第一, 由于 XRD 选用粉末衍射技术, 需将样品在玛瑙研钵里研碎, 因此难以得到尿石微晶的空间取向, 且无法对矿物进行拓扑学分析。

第二, XRD 也不能准确分析结石中不同层面的矿物组分, 因为小结石各层的材料不足以达到 XRD 分析所需的用量<sup>[18]</sup>。

第三, XRD 无法检测出含量较低的磷灰石, 尤其是感染

性结石(如鸟粪石)中低含量的磷灰石,因为鸟粪石的强衍射峰遮盖了几乎所有磷灰石的特征峰;如果以刚玉( $\text{-Al}_2\text{O}_3$ )作内标物, $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的(012)面衍射峰也会遮盖磷灰石(002)面的强衍射峰,只剩下较弱的(100)和(111)面的衍射峰,此时,只能通过 $2\theta$ 为 $30^\circ\sim 34^\circ$ 处高的背景来推测是否存在磷灰石,但这种背景在检测中经常被忽略,从而导致无法检测出磷灰石<sup>[19]</sup>。

第四,XRD也无法区分出不同类型的磷灰石,因为磷灰石在结石中经常以结晶较差的状态存在,因而很难准确测定它的最强衍射峰的位置。然而,区分碳酸磷灰石和羟基磷灰石在临床上具有重要性,因为羟基磷灰石一般只在微酸性尿液中形成,而碳酸磷灰石多在碱性尿液中形成。

第五,XRD定量分析尿石的准确性还受晶形的影响,对于晶形较好的相,即使质量分数低至1%也能被检测出,而对那些晶形较差的相,即使质量分数>25%,也难以被检测出,如XRD定量分析磷灰石时较为困难,这是由于生物磷灰石的晶格易发生同形取代,即一些原子可被尺寸不同的类似原子所代替,导致磷灰石的晶胞参数和吸收性质会发生改变,从而使得很难检测出尿石中磷灰石的含量<sup>[19]</sup>。Lagergren<sup>[20]</sup>报道,质量分数为1%的COM和COD也能被区分开,然而在不利的条件下,如谱线变宽时,可导致磷灰石的检测限为30%~50%。Sutor<sup>[21]</sup>曾报道了二组分尿石的检测限,结果表明质量分数为5%~20%的少量组分不能被检测出,因此可推断出对三组分混合物,其检测限可能会更高。

#### 4 X射线衍射与其他仪器联用研究泌尿系结石

由于XRD在对尿石晶体的分析上仍存在上述的不足之处,因此,在实际的应用中有必要将XRD与其他分析方法联用,以准确了解尿石的化学组分和结构。

质子激发X射线发射(PIXE)分析技术是鉴定痕量元素的一种强有效手段,它通过加速质子撞击所测试样,激发试样发射出X射线,分析此X射线光谱即可鉴定试样的化学成分。Sperin等<sup>[22]</sup>用XRD和PIXE联合研究了1例膀胱结石的结构和组分。PIXE可在不损坏样品的前提下操作,因此可弥补XRD不能够进行空间定位、无法进行拓扑学分析和不能准确分析结石中不同层面的矿物组分等不足。但PIXE只可用于检测晶体中某种元素的存在,不可用于检测某种晶相的存在,将XRD和PIXE联用,则可得到有关尿结石结构和组分的准确信息。

X射线光电子能谱(XPS)是20世纪70年代发展起来的先进分析技术,可广泛应用于物质的化学分析、金属样品、生物样品及一些有机体系等,尤其在探明物质表面结构和组成方面显示了特殊的功能<sup>[23]</sup>。应用XPS不仅可以直接了解结石中各原子的电子状态,而且,可以一次性同时定性、定量地检测结石中几乎所有的组分元素。结合XRD分析结果,可以简单、快速、准确地得到结石的化学组分。我们<sup>[5]</sup>采用XRD和XPS联合分析了20例珠江三角洲的尿石组分。其中5

例结石的XPS图谱中只出现元素C,Ca和O的特征峰,C与Ca的比例(2:1)与 $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 中Ca、C比一致,样品没有N,P,或含量很少,表明主要组分为草酸钙。6例结石的XPS谱主要显示C,N,O的特征峰,没有Ca,P等特征峰或很弱,C与N比接近5:4,与尿酸的分子式( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ )基本一致; $\text{N}_{1s}$ 的结合能为398.4~398.7 eV,比铵盐( $\text{NH}_4^+$ )中 $\text{N}_{1s}$ 的结合能(一般大于400 eV)小得多,即为典型的有机氮吸收峰;结合其XRD结果[图1(b)]与尿酸的标准谱图相同,表明为尿酸结石。另外9例结石的XPS谱中,除C,Ca,O的特征吸收峰外,还出现了P的特征峰, $\text{P}_{2p}$ 结合能为133.2~133.6 eV,表明其为草酸钙-磷酸盐混合型结石,XPS定量分析表明C:Ca比略小于2:1,说明所含磷酸盐为磷酸钙。

原子力显微镜(AFM)可以对结石内部形貌进行实时观察,并能得到晶体和有机基质的同步扫描图像。陈斌等<sup>[24]</sup>采用XRD,AFM和SEM分析了10例来自兰州医学院第一附属医院泌尿外科的尿石标本。XRD分析结果表明,10例结石中7例为草酸钙(COM)结石,3例为磷酸钙结石,通过晶粒计算公式 $L = \frac{0.9}{\cos^2(\theta)}$ ( $\lambda$ 为X射线波长0.15406 nm, $\theta$ 为角度, $(\theta)$ 为弧度值)可分别估算出草酸钙结石和磷酸钙结石晶粒大小分别为0.83~1.21 nm和1.32~2.63 nm。其AFM超微图像则准确反映了结石微观结构中晶体与基质的具体形貌和排列方式及其相互关系,从AFM图像上直接测量的草酸钙结石和磷酸钙结石的微晶粒尺寸结果与X射线衍射结果的测量值基本符合。对尿石超微结构进行直接观察分析,可为明确尿石中各种成分之间的相互关系提供依据;再结合XRD分析结果,可深入了解尿石晶体可能的形成过程,以及晶体生长聚集过程中基质所起的重要作用,为尿路结石的基础研究和临床诊治提供理论依据。

Wandt<sup>[19]</sup>等用XRD定量分析尿石的成分时,用电感耦合高频等离子体发射光谱法(ICP-AES)分析得到的准确的元素含量作补充,得到了有关磷灰石结石含量的有用数据。

将XRD和选区电子衍射(SAED)两种技术联合使用,能对晶体的结晶状况有较准确的了解。我们采用XRD和SAED对草酸钙晶体进行了物相分析。将草酸钙晶体的SAED图指标化后所得的衍射数据与XRD的特征峰值基本一致,只是在相对强度上有一些差别。通过对样品进行SAED分析,还可得到有关草酸钙晶体详细的结晶状况(如单晶、多晶和一些复杂的结晶形态)及晶体在整个结晶过程中的变化,这些都有力地补充了X射线衍射分析的不足。

#### 5 结 语

泌尿系结石的研究方法有很多,XRD是研究泌尿系结石的最基础和最常用方法。XRD用作定性分析时具有可靠性,用作定量分析时具有准确性,但对于混合型泌尿系结石中含量较少的物相而言,XRD物相分析方法的灵敏度不高,此时,需要与其他方法联合使用。

随着科学技术的发展,X射线衍射仪及其配套分析设备得到不断改进和完善,促使X射线分析技术的新理论、新技

术不断涌现。因此,在实际工作中,应当在充分了解各种分析方法的特点及优势的基础上,将 XRD 与其他方法相结合,取长补短,综合利用,以达到预期的目的。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Sheng X, Ward MD, Wesson J A. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 2854.
- [ 2 ] TAN Yan-hua, OUYANG Jiar-ming, MA Jie, FENG Hai-hua, HUANG Feng (谭燕华, 欧阳健明, 马洁, 冯海华, 黄峰). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 700.
- [ 3 ] LIU Yue-hui, LIU Ping-an(刘粤惠, 刘平安). The Principle and Application of X-ray Diffraction Analysis(X射线衍射分析原理与应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003. 216.
- [ 4 ] ZHANG Xi-yi, YANG Zuo-sheng, XIAO Gui-xiang, et al(张希颐, 杨作升, 肖桂香, 等). J. Clin. Urol. (临床泌尿外科杂志), 1996, 11(1): 43.
- [ 5 ] OUYANG Jiar-ming. Spectroscopy Letters, 2004, 37(6): 633.
- [ 6 ] WU Jie-ping(吴阶平). Urological Surgery(泌尿外科). Jinan: Shandong Science and Technology Publishers(济南: 山东科学技术出版社), 2001. 547.
- [ 7 ] WANG Huai-ping, WANG Biao, LI Shi-ping(王槐平, 王彪, 李时平). J. Anal. Sci. (分析科学学报), 2001, 17(4): 292.
- [ 8 ] Singh S, Singh V R, Dhawan U. J. Mater. Sci. Lett., 1999, 18(24): 2001.
- [ 9 ] Otnes B. Scand. J. Urol. Nephrol., 1980, 14(1): 51.
- [ 10 ] Ahlawat R, Gøel M C, Elhence A. Natl. Med. J. India, 1996, 9(1): 10.
- [ 11 ] Tozuka K, Konjiki T, Sudo T. J. Urol., 1983, 130(6): 1119.
- [ 12 ] Hull A W. J. Am. Chem. Soc., 1919, 41: 1168.
- [ 13 ] MIAO Chun-sheng(苗春省). The Method and Application for Quantitative X-ray Analysis(X射线定量相分析方法及应用). Beijing: Geological Press(北京: 地质出版社), 1988. 3.
- [ 14 ] Donnet M, Jongen N, Lemaitre J, et al. J. Mater. Sci. Lett., 2000, 19: 749.
- [ 15 ] Yuzawa M, Tozuka K, Tokue A. Urol. Res., 1998, 26: 83.
- [ 16 ] Uldall A. Clin. Chim. Acta, 1986, 160: 93.
- [ 17 ] Nayir A. Pediatric Nephrology, 2002, 17: 425.
- [ 18 ] Kontoyannis C G, Bouropoulos N C, Koutsoukos P G. Applied Spectroscopy, 1997, 51(8): 1205.
- [ 19 ] Wandt M A E, Rodgers A L. Clin. Chem., 1988, 34(2): 289.
- [ 20 ] Lagergren C. Acta Radiol. Suppl., 1956, 133: 1.
- [ 21 ] Sutor D J, Scheidt S. Br. J. Urol., 1968, 40: 22.
- [ 22 ] Sperrin M, Rogers K, Lane D, et al. J. Mater. Sci.: Mater. Med., 2002, 13: 7.
- [ 23 ] OUYANG Jiar-ming(欧阳健明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 391.
- [ 24 ] CHEN Bin, BAI Jir-liang, CHEN Yi-rong, et al(陈斌, 白进良, 陈一戎, 等). J. Modern Urol. (现代泌尿外科杂志), 2002, 7(4): 205.

## The Application of X-Ray Diffraction in the Study of Urinary Stones

OUYANG Jiar-ming

Institute of Biomineralization and Lithiasis Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China

**Abstract** Urolithiasis is a common disease throughout the world. The accurate analysis of chemical composition and phases of urinary stones is the base of understanding the mechanism of formation of urolithiasis. X-ray diffraction (XRD) is one of the most important methods used for the study of urinary stones. It is reliable when used for qualitative analyses and is accurate when used for quantitative analyses. In addition, XRD has the advantages such as speediness, briefness and high sensitivity, as well as simultaneous detection of many compositions. In the present paper, the research progress was reviewed in the qualitative and quantitative analyses of urinary stones by XRD and by the combined methods of XRD with other techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), and proton induced X-ray emission (PIXE) etc.

**Keywords** X-ray diffraction; Urinary stones; Qualitative analysis; Quantitative analysis

(Received Sep. 23, 2004; accepted Jan. 8, 2005)