

李芳洲, 李小型. 硅酸盐玻璃中的 Na 和 K 含量电子探针分析条件设定探讨[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 161 - 173.

LI Fangzhou, LI Xiaoli. Parameters of Electron Probe Microanalysis for Na and K in Silicate Glass[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 161 - 173.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202108180100】

# 硅酸盐玻璃中的 Na 和 K 含量电子探针分析条件设定探讨

李芳洲, 李小型\*

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘要:** 含 Ti 硅酸盐玻璃在基础科学研究和应用技术开发上均有重要价值, 亟需对其进行准确的成分分析, 为进一步的科研工作提供重要的数据支撑。对玻璃进行电子探针分析时, 由于样品的易损性和其中(Na 和 K)阳离子在电子束轰击下极易发生迁移和扩散, 因此往往需要经过条件实验来确定合适的分析条件, 确保样品在该条件下能够保持尽量稳定的状态, 才能获得相对准确的定量分析结果。本文通过改变电子束束斑大小、电子束束流强度, 以及待测元素特征 X 射线谱线峰位的计数时间, 对高 Na(NTS)和高 K(KTS)的两类含 Ti 硅酸盐玻璃( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ )进行系统分析, 以获得其准确的元素化学组分, 并为样品进一步的物理属性研究提供重要参考。本文研究表明, 随着束斑大小增加、电流降低以及增加计数时间的变量改变, 待测元素的定量分析结果大都表现出有规律的变化。并且, 以最大限度接近样品理论含量为标准, 确定在大束斑(80 ~ 100  $\mu\text{m}$ )、小电流(3nA 或 5nA)及适宜计数时间(10s、20s、30s 和 40s)条件下, 可以对样品进行准确的定量分析。这与以往的玻璃分析条件有所不同, 可能与本文样品的高 Na、K 以及 Ti 含量有关。与此同时, 通过网格分析元素面分布建模, 本文研究还揭示了待测样品中可能存在化学价键及相应晶体化学结构, 这将为进一步的相关研究提供新思路 and 探索方向。

**关键词:** 硅酸盐玻璃;  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 体系;  $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 体系; 电子探针; 定量分析; 网格分析  
**要点:**

- (1) 电子探针分析玻璃时的束斑、电流和计数时间设定会对结果产生规律影响。
- (2) 电子探针分析玻璃须用大束斑(80 ~ 100  $\mu\text{m}$ )和小电流(3nA 或 5nA)。
- (3) 网格分析建模可揭示 Na - Ti - Si 和 K - Ti - Si 之间的潜在化学耦合关系。

中图分类号: P575.1      文献标识码: A

在分析化学测试中, 电子探针得益于其无损、原位、高精度的技术特征, 特别适合于对贵重物品(如文物、珠宝、化石等)或者本身稳定性较差的物质(薄膜、玻璃等)进行定性定量分析<sup>[1]</sup>。这时, 一般可以通过降低加速电压(5 ~ 15kV)、设置较低电子束能量(电流)来降低对试样的物理损伤<sup>[2]</sup>。尽管在分析微量元素时, 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA - ICP - MS)或二次离子质谱(SIMS)分析方法相比电子探针分析而言具有更好的精度和

更低的检出极限<sup>[3-4]</sup>, 不过, 在主量元素的分析中, 快速经济的电子探针测试手段仍然是最佳的选择。无机熔体玻璃是地质学和材料科学中比较常见的物质, 主要成分是二氧化硅及其他氧化物, 是一种硅酸盐复盐化合物<sup>[5]</sup>。其中的 Si - O(-Al 等)晶体化学结构是随机无序的, 并不具有规律的晶格、晶胞参数, 且各向同性, 是一个非晶态的构造, 因此, 其在电子束轰击下很容易发生“损坏”(灼蚀)<sup>[6-7]</sup>, 导致测试结果的不稳定, 即测不准。其次, 玻璃中的其他主

收稿日期: 2021 - 08 - 18; 修回日期: 2021 - 11 - 02; 接受日期: 2021 - 11 - 27

基金项目: 国家自然科学基金项目(41202032)

第一作者: 李芳洲, 硕士研究生, 地球化学专业, 主要从事硅酸盐熔体、玻璃等材料的物理化学性质与弹性性质研究。  
E - mail: fangzhou.li@pku.edu.cn.

通信作者: 李小型, 博士, 高级工程师, 矿物学专业, 主要从事电子探针分析、岩石矿物学研究。E - mail: xiaoli.li@pku.edu.cn.

要阳离子(Na、K等)多为自由态赋于其中(空洞),会破坏Si(Ti)-O结构,减弱物质稳定性,而Na和K都是化学属性活泼的碱性金属,在电子束轰击下很容易发生(热)迁移和扩散,使得Na和K的特征X射线强度计数不稳定(一般情况下是降低),从而影响其定量结果的准确性<sup>[1,8-12]</sup>。因此,对玻璃类物质进行电子探针定量分析时,必须预先进行条件实验,寻求一个适宜的分析条件,使得对该类物质进行电子束轰击时,相关离子的迁移扩散效应最低,且整个系统处于相对稳定的状态。在前人的工作中,大多采用了增加待测元素(Na和K)的特征X射线谱线峰位计数时间(例如60s)<sup>[13]</sup>、降低电子束流强度(例如3~5nA)<sup>[14-16]</sup>、和/或增加电子束束斑直径(例如5 $\mu\text{m}$ <sup>[17]</sup>,乃至20~30 $\mu\text{m}$ <sup>[13-14,18]</sup>)等方法,对玻璃物质进行分析测试。

在天然玄武岩玻璃的电子探针分析中,有研究人员发现,在同样的电流(10nA)条件下,束斑大小的设定对玻璃中Na和K测试结果的影响比较明显(相对标准偏差RSD可达1.21%),往往需要一个较大电子束斑的条件<sup>[19]</sup>。而在人工合成玄武岩质玻璃的电子探针分析测试中,其他研究人员在较小的5 $\mu\text{m}$ 电子束斑大小条件下,也得到了一个相对稳定的测试结果(RSD约为0.28%),并成功地对玻璃的物理属性进行了鉴定<sup>[17]</sup>。由此可见,高温高压实验合成的玻璃与天然样品是有差别的。所以在对两种类别的玻璃物质进行电子探针分析时,可能需要分别考虑。

测试玻璃类物质时,除了要考虑电子束束斑大小、电流强度、待测元素特征X射线谱线峰位计数时间的影响外,定量分析使用的标样物质选择也十分重要。在理想情况下,标样物质应与待测样品完全一致(化学成分、晶体结构)。然而,在实际工作中这很难做到,大多是因为客观上并没有足够多的标样物质以供使用。因此,也可退而求其次,选用待测元素含量最高的、晶体化学类型相近的标样物质,并通过后期的诸如基体校正来进行修正计算<sup>[20]</sup>。在玻璃分析中,由于不同的玻璃标准物质成分差异较大、对电子束的抗损能力有限,且在制备过程中其均匀性也很难得以保证<sup>[21-22]</sup>,包括可能的含水量的影响<sup>[23-24]</sup>,因此不建议采用玻璃标样。这时,可选用诸如长石(钠长石、钾长石等)或硬玉矿物来作为标准物质使用。此外,一些学者还认为,如果未知(待测)样品的分析束斑大小与采用的标样数据标定时的分析束斑大小不一致时,也会对待测样品的测试结果造成影响<sup>[25]</sup>,这在实际工作中也需要特别注意。另外,在条件允

许的情况下,对玻璃进行电子探针分析过程中,可考虑采用物理降温的方法来“冷却”试样<sup>[26-27]</sup>,以降低Na和K离子在电子束轰击下的热扩散效应<sup>[28]</sup>。最后,在后续的修正计算中如何选用合适的程序(ZAF、PRZ等)也可能是需要考量的因素。在此,对于元素种类多、原子序数差别大的玻璃物质,采用PRZ修正方法一般被认为是比较合理的<sup>[19]</sup>。

可见,在实际工作中,对玻璃类物质进行准确的电子探针成分分析往往具有不小的技术难度。在天然样品中,硅酸盐玻璃是岩浆岩的重要组成部分之一,且其TiO<sub>2</sub>含量一般小于3%。但是在富钾贫硅的碱性岩(暗橄白榴岩、钾镁煌斑岩等)中,则可以达到10%左右<sup>[29-30]</sup>。虽然Ti的含量较少,但是由于Ti<sup>4+</sup>存在多种配位环境,这对硅酸盐熔体的物理和化学性质都会产生重要的影响。因此,研究Ti离子的配位及其影响因素(如组分、温度、压力条件),并建立起其配位数(CN, coordination number)和物理化学性质之间的对应关系,对于认识以及预测含Ti硅酸盐熔体的性质具有十分重要的意义<sup>[31]</sup>,且将有助于了解岩浆作用的本质,解决岩浆的起源、演化等地质问题<sup>[32]</sup>。目前,天然成因的含Ti硅酸盐玻璃仅在月球玄武岩中有所报道<sup>[33]</sup>,且据估算,其TiO<sub>2</sub>含量可能超过70万吨<sup>[34]</sup>,这对探索月球内部的壳幔结构和月海玄武岩成因等科学问题具有重要意义。与此同时,在工业生产活动中,含Ti硅酸盐(硼酸盐)玻璃因具有良好的阻光性和低热应变,常被用作一种重要的不透明涂层<sup>[35]</sup>。因此,研究含Ti硅酸盐玻璃的物理化学性质(颜色、热膨胀、压缩系数、弹性系数、密度、声速、黏度等)与其准确组分之间的关系,对于优化改良人类的生产生活也有积极意义。本文将对人工合成(高温熔体淬火法)的高Na、K的含Ti硅酸盐玻璃进行电子探针定量分析,并通过系统性地改变实验条件——电子束束斑、电流强度、计数时间,来探寻一个合适的测试条件,以此来获得稳定可靠的Na和K(及Ti)含量测量结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

实验使用的是日本电子(JEOL)JXA-8230型电子探针。基础实验条件设置可参考文献[36],包括15kV加速电压(Accelerate Voltage),3~10nA电子束流(Beam Current)和2~120 $\mu\text{m}$ 束斑直径(Probe Diameter)。K和Ti测试由PET晶体完成,Na和Si测试由TAP晶体完成,且测试的均是K $\alpha$

特征X射线谱线;标样物质来自SPI 53 Mineral Standard(U. S.);K来自透长石,Ti来自金红石,Na和Si来自硬玉。元素的特征X射线谱线峰位(Peak)的测量计数(Count)时间设置为10~40s,背景值(Background)测量时间均为5s。分析程序的建立也参考了国家标准《玻璃的电子探针定量分析方法》(GB/T 15244—2002)。在开始实验前,首先对SPI标样中的橄榄石、石榴子石、透辉石、奥长石以及硬玉标准样品进行了定量分析,来确定实验条件的稳定性和可靠性。然后才对待测样品含Ti硅酸盐玻璃进行了分析。标样物质的标定分别使用了10 $\mu\text{m}$ 和100 $\mu\text{m}$ 的束斑,以下讨论将以10 $\mu\text{m}$ 束斑标定标样的结果为主(详情见2.5章节)。

所有实验测试在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室完成。

## 1.2 测试样品

测试样品为人工合成含Ti硅酸盐玻璃,无色透明均质,颗粒大小均在5mm左右,包括8个NTS组样品(Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>,样品编号NTS-1、NTS-2、NTS-4、NTS-5、NTS-6、NTS-8、NTS-9和NTS-10)和5个KTS组样品(K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>,样品编号KTS-2、KTS-3、KTS-6、KTS-7和KTS-10),其合成前的初始成分(NOR值)Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O含量分别在14.23%~37.68%和20.14%~37.54%之间,且具有较高的TiO<sub>2</sub>含量(表1)。原料物质为高纯度的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>。

合成方法如下:将原材料粉末充分混合后放入铂金坩埚,置于箱式高温炉中,使样品充分熔融

表1 测试样品的初始化学成分(据文献[37]整理)

Table 1 Normal (NOR) values of analyzed samples before synthesis (modified after Reference[37])

样品编号	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	总量 (%)
NTS-1	28.51	-	12.49	58.64	99.64
NTS-2	23.65	-	30.49	45.86	100.00
NTS-4	33.02	-	30.40	36.58	100.00
NTS-5	31.89	-	39.86	28.18	99.93
NTS-6	14.23	-	30.58	55.19	100.00
NTS-8	37.68	-	31.35	31.96	100.00
NTS-9	18.95	-	30.53	50.52	100.00
NTS-10	18.39	-	41.49	40.12	100.00
KTS-2	-	32.01	27.15	40.84	100.00
KTS-3	-	33.36	11.32	55.32	100.00
KTS-6	-	28.47	28.47	51.39	100.00
KTS-7	-	37.54	26.54	35.92	100.00
KTS-10	-	25.52	37.87	36.62	100.00

(熔融温度在1000~1400 $^{\circ}\text{C}$ ),在高温下将坩埚迅速取出,把熔体倒在石墨板上,在空气中淬火冷却,得到玻璃样品。为确保合成的玻璃各成分混合均匀,将淬火得到的整块玻璃样品研磨成粉末,重新放入高温炉熔融并淬火,此过程重复两次,得到均匀的玻璃样品。具体方法及操作步骤可参看文献[37]。在预处理阶段,部分样品因破损或吸水浑浊(如样品NTS-1、NTS-4、NTS-5、NTS-8和KTS-7),再次进行了熔体淬火法重熔。本文主要的实验目的在于确认合成样品的化学成分是否与初始值一致,为后续研究提供重要依据。与此同时,从实验角度来看,测试样品NTS和KTS都是成分简单的三相组分,而并不像其他玻璃那般含有多种杂质(如Al、Mg、Fe、B、Be、Pb、V等),非常适合用于探讨Na和K的电子探针定量分析方法,并有望对类似的样品测试提供重要参考价值。

## 1.3 实验流程

分析测试将分为四组实验(步骤),每组实验通过改变电子束的束斑直径大小、电流强度以及元素的计数时间三个变量,来讨论其对数据结果的影响。同时,通过网格分析面分布建模,来探讨样品的均一性问题。测试结果的可靠性和稳定性主要通过对比其相应的初始值(NOR值)来判断,并以测试结果最大限度接近初始值为佳。对于实验中出现的异常数据,即一些对整体表征出的规律性造成破坏的点位,全部进行了3次以上的重复测定,以避免客观原因(如抛光、污渍或仪器不稳定等)造成的错误测定。

(1)在相同的电流(10nA)和元素(Na、K)特征X射线K $\alpha$ 谱线峰位计数时间(10s)条件下,改变束斑直径大小:10~100 $\mu\text{m}$ 。

(2)在相同的束斑(100 $\mu\text{m}$ )和元素(Na、K)特征X射线K $\alpha$ 谱线峰位计数时间(10s)条件下,改变电流强度:10nA、5nA和3nA(仅KTS样品)。

(3)在相同的电流(5nA)和束斑(100 $\mu\text{m}$ )条件下,改变测量的特征X射线K $\alpha$ 谱线峰位计数时间:10~40s;对于KTS样品,同时还改变了束斑大小(20~100 $\mu\text{m}$ )。

(4)样品微区网格分析(Grid Analysis):在5nA电流条件下,设置100 $\mu\text{m}$ 束斑,每间隔100 $\mu\text{m}$ 步长,进行5 $\times$ 5距离的网格分析(25个数据点)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验(1):改变电子束束斑大小

本组实验在常规测试条件不变的情况下(电流

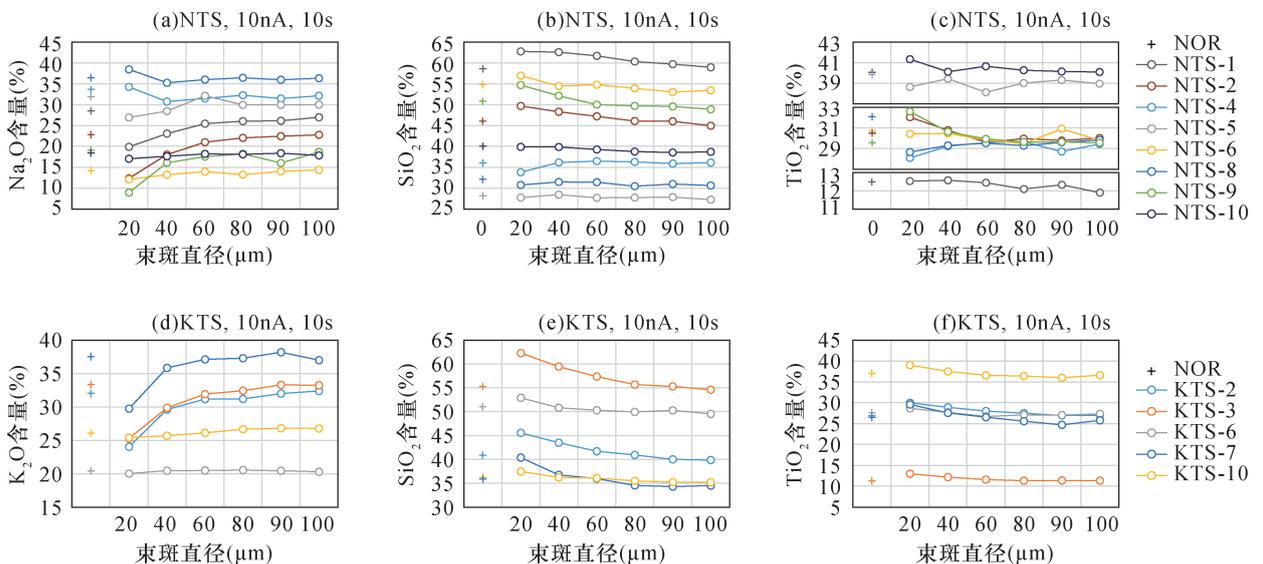
10nA, 计数时间 10s), 通过改变电子束束斑大小 (20 ~ 100 $\mu\text{m}$ ), 来讨论测试结果的变化规律。NTS 组样品的测试结果显示, Na 含量 ( $\text{Na}_2\text{O}$ , %) 与束斑大小之间表征出 3 种情况的相关性 (图 1a): ①强正相关性。随着束斑大小的增加, Na 含量显著升高 (NTS-1、NTS-2、NTS-5 和 NTS-9); ②弱正相关性。随着束斑大小的增加, Na 含量微弱升高 (NTS-6 和 NTS-10); ③先负后正相关性。束斑从 20 $\mu\text{m}$  增至 40 $\mu\text{m}$  时, Na 含量明显下降, 而后随着束斑继续增加, Na 含量微弱升高 (NTS-4 和 NTS-8)。出现的正相关情况符合我们的一般认识<sup>[10,19,24,38]</sup>: 在对玻璃进行分析时, 需要设置较大的束斑来保证得到足够的元素 X 射线计数<sup>[13-14,16]</sup>。情况③是个例外, 出现的负相关性一般只出现在相对稳定的元素 (如 Si、Al、Ca、Fe 等) 测试中。这是由于增加束斑大小会降低被测元素的特征 X 射线强度计数, 进而导致较低的含量结果; 而继续增加束斑至 >40 $\mu\text{m}$ , Na 含量出现微弱升高, 这或许反映了在大束斑的条件下, Na 离子才具有稳定的受耐性。最后, 需要注意的是, 情况③中的样品具有最高的 Na 含量 ( $\text{Na}_2\text{O} = 30\% \sim 32\%$ ), 并且表现出强吸水性, 且经历了重熔再结晶过程; 而情况②中的样品 Na 含量最低 ( $\text{Na}_2\text{O} = 14\% \sim 18\%$ ), 这或许也有一定的关联, 有待进一步核实。

需要注意的是, 在不同的样品中, 这种正负相关

性随着束斑大小的增加会有细微的波动: 在束斑直径增加到某个值时 ( $\varphi_0$ ), Na 含量会突然发生异常降低或升高, 这与后续的、因束斑大小持续增加而引起的 Na 含量变化趋势并不协调 (例如样品 NTS-5 和 NTS-9, 图 1a)。并且, 经过重复测定后结果仍然如此, 因此可以排除可能的测试误差情况。这表明适宜每个样品的束斑大小并不一致: 对于 NTS-5 样品而言, 采用 60 $\mu\text{m}$  的束斑更合适。

另一方面, 测得的 Si 和 Ti 含量也表现出类似的相关性变化趋势 (图 1 中 b, c)。在情况①和②中, 随着束斑直径的增加, Si 和 Ti 含量都相应出现了明显的和缓慢的降低; 在情况③中, Si 和 Ti 含量的变化趋势则出现了波动: 先升高 (20 $\mu\text{m} \rightarrow 40/60\mu\text{m}$ ), 再缓慢降低 (>40/60 $\mu\text{m}$ )。样品 NTS-5 又是个例外: Na 含量在大束斑条件下 (60 $\mu\text{m}$ ) 出现了最大值 ( $\text{Na}_2\text{O} = 32.15\%$ ), 而 Si 和 Ti 含量的最大值却出现在较小的束斑条件下 (40 $\mu\text{m}$ )。可能的原因与 NTS-5 样品的重熔再结晶有关, 且其并不具有吸水性, 这在进一步的物理属性研究中需特别注意。

KTS 组样品的测试结果也出现了类似情况: K 含量的测试结果 ( $\text{K}_2\text{O}$ , %) 随着束斑直径的加大而增加, 并且在 90 $\mu\text{m}$  或 100 $\mu\text{m}$  束斑大小的条件下出现最大值 (图 1d)。只是, 相比 NTS 组, KTS 组样品测试结果表征出的束斑大小与含量高低之间的相关性更稳定。尽管在个别样品中, 增幅趋势可以是



a ~ c—NTS 样品; d ~ f—KTS 样品; NOR—样品初始值。

图 1 在 10nA 电流和 10s 计数时间条件下, 束斑直径与元素 (Na、K、Si 和 Ti) 含量之间的关系

Fig. 1 Correlation between the probe diameter and the element content (Na, K, Si and Ti) in the conditions of 10nA beam current and 10s count time

比较平缓的(KTS-10),或十分微弱(KTS-6,K含量最低),又或出现类似上述情况③的规律,即K含量先微弱升高( $20\mu\text{m}\rightarrow 80\mu\text{m}$ ),再微弱降低( $90\mu\text{m}\rightarrow 100\mu\text{m}$ ),但是测得的Si和Ti含量却一致表现出一致的降低趋势(图1中e,f)。

本组实验结果表明,富Na的NTS样品在电子束斑直径逐一增加的测试中,Na含量结果既可以有序升高(情况①和②),也可以稳定降低(情况③),且在中途可达到一个阈值。这应该与具体的测试样品有关。而与之对应的Si和Ti含量出现的变化差异情况,可能与两个原因有关:①在较小束斑的条件下,Na迁移效应显著,因此,随着Na元素的迁出会导致测试位置中Si的浓度相对升高;②随着束斑直径的逐渐增大,Si能够发生的X射线计数逐渐降低,即测得含量减少。为探讨究竟是哪一种原因为主导,这里又设计了如下实验:以NTS-2样品为测试对象,在测试点位置不变的情况下,逐步增加束斑大小,进行定点的重复分析(图2)。测试结果与上述实验略有不同:随着束斑的增加,被测元素含量稳步变化,分别在 $80\mu\text{m}$ (Si)、 $50\mu\text{m}$ (Ti)和 $100\mu\text{m}$ (Na)的束斑大小条件下得到了与初始值吻合度最好的测试结果。这表明束斑变化导致的含量的变化主要是由于Na的扩散效应引起,当束斑增加到一定程度,可以将前一次扩散的Na离子也“覆盖”到,从而使得测试结果最高并接近其真实值(理论值)。由此看来,上述原因①应该是主要控制因素。最后,在富K的KTS样品组测试中,K和Si、Ti含量均出现有序变化,稳定性也更好。这印证了前人的观点:K元素在电子束轰击下比Na的扩散效应更弱<sup>[1]</sup>。值得关注的是,本组实验结果提出的适宜束斑大小,远远超过了在前人研究中使用的条件<sup>[13-14,16]</sup>。这可能主要是因为,本文测试的样品中的Na、K含量远远超过常规的(玄武岩等)玻璃,且还含有四价配位的Ti的存在可能会对Na和K在赋存态能量产生一定的影响。

## 2.2 实验(2):改变电子束电流强度

本组实验在常规测试条件不变的情况下(计数时间10s,束斑直径 $100\mu\text{m}$ ),通过改变电子束电流强度为5nA或3nA,来探讨测试结果与10nA条件下相比的变化规律。从实验(1)可以判断,样品测试采用大束斑条件会得到一个相对更好的结果(接近初始值)。因此,在本组及后续测试中将采用 $100\mu\text{m}$ 的束斑大小进行讨论。

NTS样品组的测试结果显示,在较小的电流

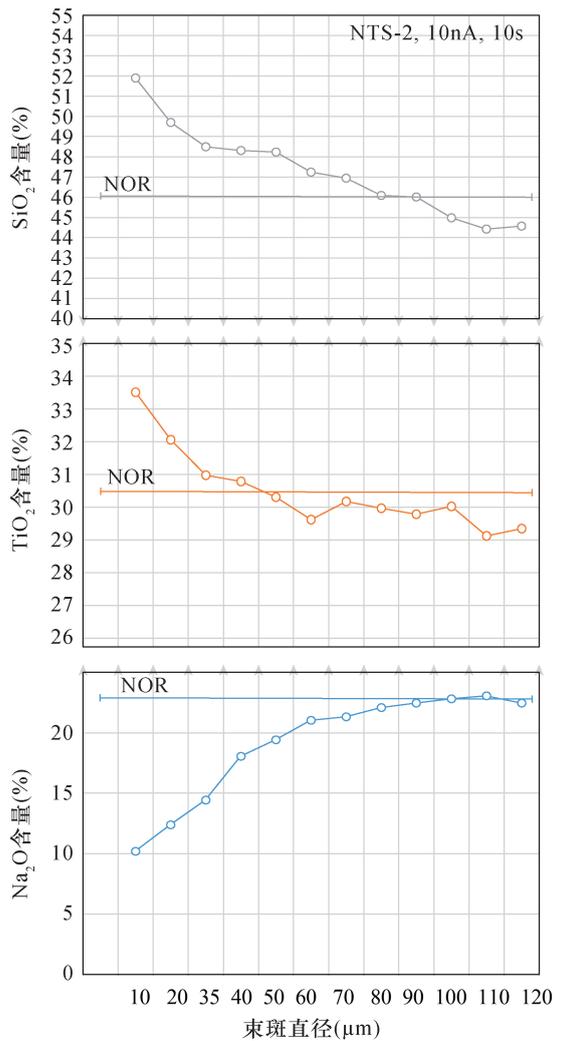
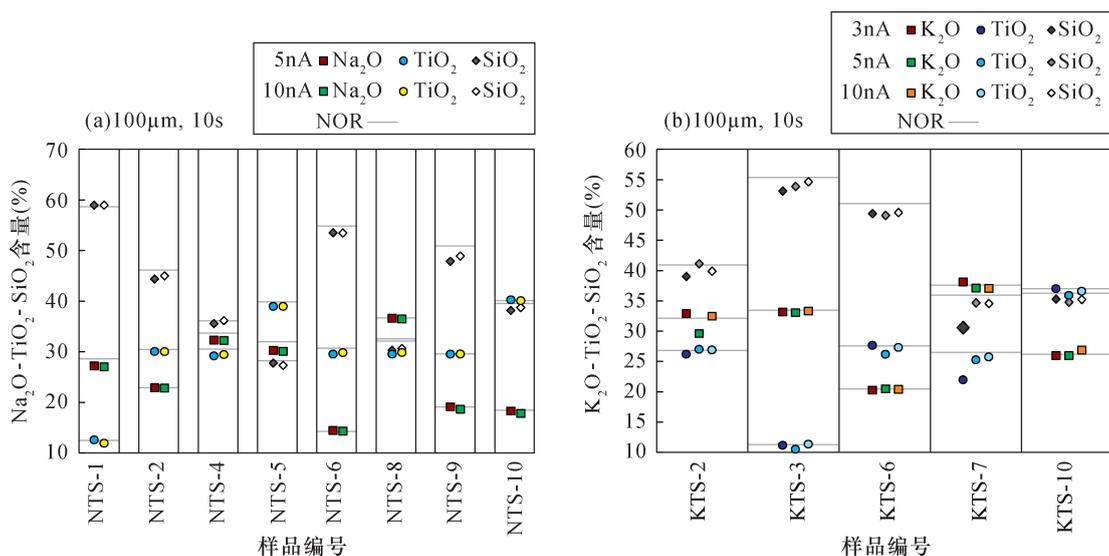


图2 在10nA电流和10s峰位计数条件下,原位反复测试中的束斑直径与元素含量之间的关系(样品NTS-2)。NOR为样品初始值

Fig. 2 Correlation between the probe diameter and the element content in the conditions of 10nA current beam and 10s count time for sample NTS-2. NOR refers to the normal value before synthesis

(5nA)条件下测得的Na含量较高(图3a)。这与前人的研究结论是吻合的<sup>[19,24]</sup>,也符合我们的常规认识:降低电流可以减小Na的扩散迁移效应,获得相对可靠的测试结果<sup>[14-16]</sup>。但是,对于Si和Ti,大多数情况下,只有在较高的电流条件下才能测得其较高的含量。不过也有例外,例如样品NTS-1和NTS-5中的Ti,以及NTS-9和NTS-10中的Si含量变化,具体原因还有待进一步研究,可能涉及到物质本身的一些特性。

KTS样品组的测试结果显示,降低电流,测得的K含量可能会出现降低的情况(例如KTS-6),且不具有规律变化趋势( $10\text{nA}\rightarrow 5\text{nA}\rightarrow 3\text{nA}$ )(例如



a—NTS 样品；b—KTS 样品；NOR—样品初始值。

图3 在  $100\mu\text{m}$  束斑直径和 10s 计数时间条件下,电流强度与元素 (Na、K、Si 和 Ti) 含量之间的关系

Fig. 3 Correlation between the beam current and the element content (Na, K, Si and Ti) in the conditions of  $100\mu\text{m}$  probe diameter and 10s count time

KTS-2, 图 3b)。类似的,对于 Si 和 Ti 的测试结果,同样出现了一些例外的情况:随着电流的增加,测得的 Si 和 Ti 的含量出现了降低。本文暂时还无法给出合理的解释,但是可以明确的是,每个被测试的样品(包括 NTS 组和 KTS 组)都具有自身特殊的物理(化学)属性,这很有可能与其合成实验条件有关,还有待继续探讨。

本组实验结果表明,在其他测试条件不变的情况下,降低电流可以有效减弱元素的迁移扩散效应,从而可以测得更准(接近理论值),符合常规认识<sup>[14-16]</sup>。只是需要留意的是,本实验条件在测试 Na 元素的时候效果更明显,但是在测试 K 元素的时候会出现波动。类似地,在测试其他稳定的主量元素(Si、Ti 等)时,结果也会出现波动的情况,还需要进一步的研究。

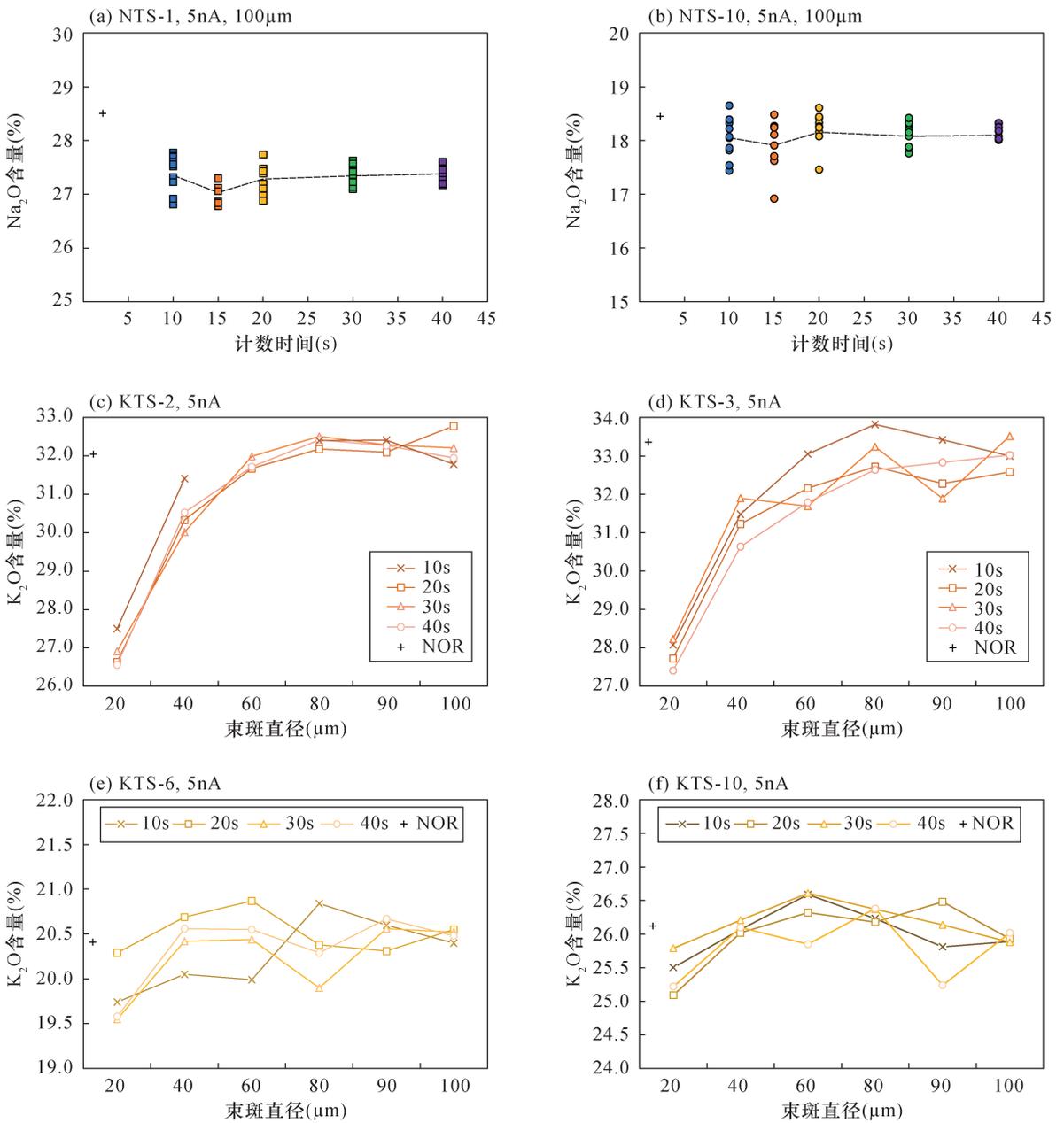
### 2.3 实验(3):改变待测元素的峰位计数时间

本组实验在常规测试条件不变的情况下(5nA,  $100\mu\text{m}$ ),通过改变 Na 和 K 元素的计数时间来探讨测试结果的变化规律。并且,对于 KTS 样品组,还同时进行了改变束斑大小( $20\sim 100\mu\text{m}$ )的测试。根据上述实验(1)中 NTS 样品的测试结果,选择了相对典型的 NTS-1 和 NTS-10 两个样品进行本组测试。测试的点位为随机选择的 10 个点。结果显示,Na 含量与其计数时间之间并没有表现出明显的相关性。尽管从统计上看,随着计数时间从 10s 增加到 15s,Na 含量出现了一个下降趋势,但是继续增加

计数时间(15s→40s),Na 含量则出现一个缓慢升高的趋势(图 4 中 a,b)。另外,在增加计数时间至 40s 时,随机测试结果的波动范围是最小的,即数据更稳定( $\Delta_{\text{NTS-1}} = \pm 0.44\%$ ,  $\Delta_{\text{NTS-10}} = \pm 0.32\%$ ,  $\Delta$  为测得的最大值与最小值之差,下同)。由此可见,增加计数时间应该可以提高测试结果的稳定性。测试中出现的异常偏低的数据(在 15s 和 20s 计数时间条件下)均为反复测试的结果,而非随机误差或者仪器不稳定所致,其原因可能与样品本身成分的不均一性有关(见 2.4 节)。

在 KTS 样品组测试中,除了设定不同的 K 元素的特征 X 射线  $\text{K}\alpha$  谱线峰位的计数时间( $t = 10\text{s} \rightarrow 40\text{s}$ ),对束斑直径大小也进行了改变( $\varphi = 20\mu\text{m} \rightarrow 100\mu\text{m}$ )。同样基于上述实验(1)的测试结果,选择了样品 KTS-2、KTS-3、KTS-6 和 KTS-10 进行分析。结果显示,KTS-2 和 KTS-3 样品的 K 含量与束斑大小之间的关系与实验(1)结果吻合较好(图 4 中 c,d)。在样品 KTS-2 中,同一个束斑条件下,增加计数时间对测得的 K 含量产生明显影响(图 4c);在样品 KTS-3 中,同一个束斑条件下,随着计数时间的增加,测得的 K 含量变化也明显增加,不过,在  $100\mu\text{m}$  束斑条件下波动范围又发生收窄(图 4d)。

可见,与 NTS 组样品相反,计数时间的改变对 KTS 组样品的测试结果的影响有限,束斑大小才是重要的参数。在增加束斑大小的条件下( $80\sim 90\mu\text{m}$ ),即使计数时间较短(10s),也还是可以获得一个相对



a, b—NTS 组样品; c ~ f—KTS 组样品; NOR—样品初始值。

图 4 在 5nA 电流条件下, (a, b) 束斑直径为 100μm 测得的 Na 含量与计数时间的关系; (c ~ f) K 含量束斑直径和计数时间之间的变化关系

Fig. 4 In the conditions of 5nA beam current, (a, b) correlation between the Na content and count time under 100μm probe diameter; (c - f) correlation among the K content, count time and the probe diameter

较高的 K 含量(图 4 中 c, d)。但是,在样品 KTS - 6 和 KTS - 10 的测试中,束斑大小与计数时间长短的相互影响更明显,且不具有规律性变化。例如,在样品 KTS - 6 中,在 60μm 束斑大小和 20s 计数时间的条件下,测得的 K 含量与在 80μm 束斑大小和 10s 计数时间的条件下一致(图 4e);而在样品 KTS - 10 中,在 80μm 束斑大小和 20s 计数时间的条件下,测得的 K 含量,与在 60μm 束斑大小和 10s 或 30s 计数时

间的条件下的结果也基本吻合(图 4f)。

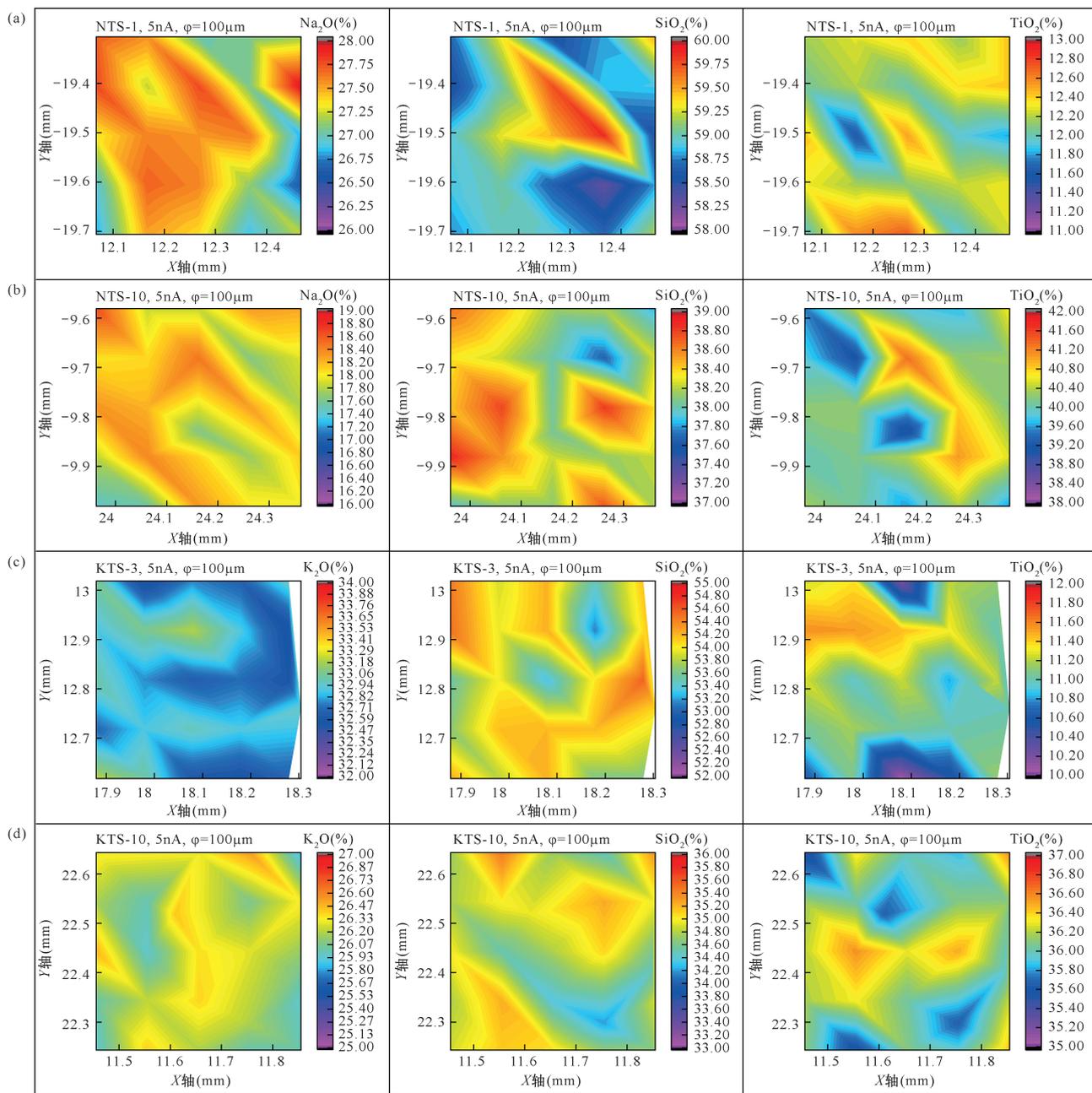
本组实验结果表明,对于 NTS 样品,增加计数时间对测试结果的影响有限,不过在样品成分不均一的情况下,可能对数据的稳定性有一定贡献。而对于 KTS 样品,情况相对复杂,计数时间的长短对测试结果的影响在一些样品中是有限的,而在另一些样品中的影响却出现相互制掣的规律。这与前人的研究结论基本一致<sup>[13]</sup>,但是同时也表现出例外

性。这可能是因为,每个合成样品都具有特殊的晶体化学、物理属性差异,需要进一步的研究和讨论。

### 2.4 实验(4):网格分析元素面分布建模

本组实验的设计目的,在于检验测试样品是否存在微区范围下的不均一,从而导致上述实验中的数据结果出现波动。根据以上实验结果,这里选择了大束斑(100 $\mu\text{m}$ )、低电流(5nA)以及常规计数时间(10s)的测试条件。在 NTS 组样品中,选取了

NTS-1 和 NTS-10 两个样品进行测试。结果显示,被测样品的成分确实并不均一,这可能与其合成实验有关。在 NTS-1 样品中,Na<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的含量变化范围为  $\Delta = \pm 1.21\%$ 、 $\pm 1.19\%$  和  $\pm 2.28\%$ 。与此同时,三种元素的空间面分布情况表征出了一定的互补性:在局部 Si 富集区域,Na 也同样富集,但是 Ti 则亏损。这或许揭示了某种潜在晶体化学构造(图 5a)。在 NTS-10 样品中,Na<sub>2</sub>O、



a—样品 NTS-1; b—样品 NTS-10; c—样品 KTS-3; d—样品 KTS-10。

图5 在5nA 电流和100 $\mu\text{m}$  束斑条件下的网格分析面分布建模结果(步长100 $\mu\text{m}$ )

Fig.5 Elemental map modeling results for Na or K, Si and Ti by grid analysis with 100 $\mu\text{m}$  step in the conditions of 5nA beam current and 100 $\mu\text{m}$  probe diameter

$\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 的含量变化范围分别为 $\Delta = \pm 1.34\%$ 、 $\pm 1.55\%$ 和 $\pm 1.09\%$ ;同时,Na和Ti元素的空间分布特点揭示了两者有一定的互补性,不过与Si却无明显相关性(图5b)。

在KTS样品测试组中,选取了KTS-3和KTS-10两个样品进行测试。结果同样显示,两个样品都是成分不均匀的物质,在微区上的成分差别可达 $\Delta = \pm 0.71\%$ ( $\text{K}_2\text{O}$ )、 $\pm 1.40\%$ ( $\text{SiO}_2$ )和 $\pm 1.51\%$ ( $\text{TiO}_2$ )。并且,在KTS-3样品中,K和Ti在局部出现了正相关的富集规律,但是与Si的关系不是很明确(图5c)。而在KTS-10样品中,K、Ti和Si三种元素的富集分布情况则具有较为明显的关联,并在局部出现耦合(图5d)。

本组实验结果表明,测试样品确实存在微区范围的成分不均一,且波动范围均 $> 1.0\%$ ,这将有助于解释前述实验出现的个别数据点波动情况。其次,本组测试结果还揭示了样品中的Na、K和Si、Ti离子之间,在局部范围内是可能存在相应的化学价

键而发生了耦合,反映了特定的晶体化学结构,非常值得进一步的研究和探讨。

## 2.5 标样物质的标定条件对测试结果的影响

本组实验的设计目的,用于探讨改变标准物质标定分析中的束斑大小,是否会对测试结果造成明显影响,以及可能的影响程度。在上述实验中,定量结果使用的标样数据是在 $10\mu\text{m}$ 束斑条件下得到的(STD10),而新的标样数据将采用 $100\mu\text{m}$ 的束斑条件(STD100)。研究对象为NTS-1(重熔样品)和NTS-2(未重熔样品)两组样品。在NTS-1样品测试中,考虑到其成分存在不均匀性,因此分别选取了2个微区进行了25个点的网格分析(zone 1和zone 2)。结果显示,相比之下,采用了大束斑标样数据(STD100)进行定量计算的Na含量( $\text{Na}_2\text{O}$ )明显降低(图6中a,c),Si含量( $\text{SiO}_2$ )明显升高(图6),而Ti含量( $\text{TiO}_2$ )则可能微弱升高(图6b)或无明显变化(图6d)。在NTS-2样品测试中,增加了对待测样品束斑大小变化的变量,即重复了上述实验(1),但是在

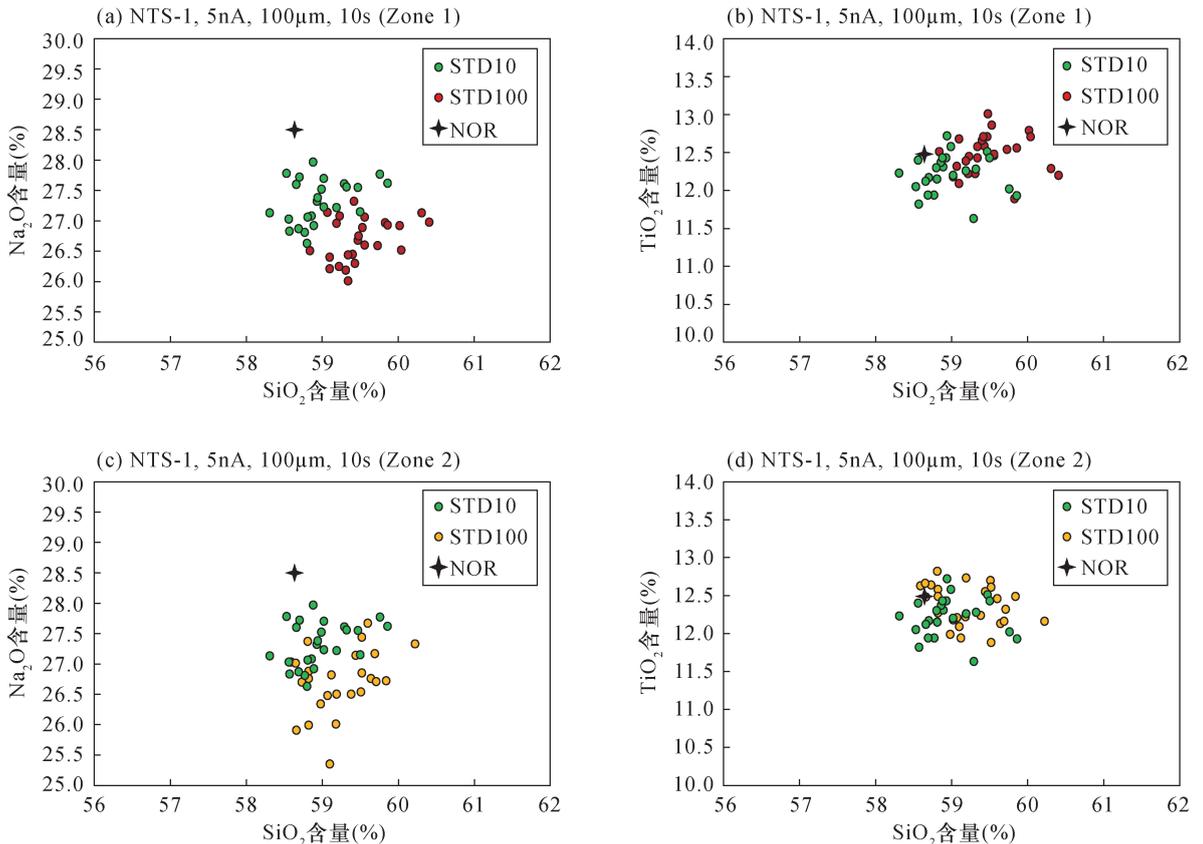


图6 在5nA电流和 $100\mu\text{m}$ 束斑条件下,分别由 $10\mu\text{m}$ (STD10)和 $100\mu\text{m}$ (STD100)束斑条件下标定的标样数据进行定量计算的结果对比(在NTS-1样品上的两个微区Zone 1和Zone 2)

Fig. 6 Quantification results by different standard data performed under  $10\mu\text{m}$ (STD10) and  $100\mu\text{m}$ (STD100) for two microzones (Zone 1 and Zone 2) in the NTS-1 sample in the conditions of 5nA and  $100\mu\text{m}$

定量结果计算中采用了大束斑标样数据(STD100)。结果显示,相比小束斑标样数据(STD10)的计算结果,大束斑标样数据定量计算得到的Si和Ti的含量结果明显升高(图7中a,b),而Na的含量结果则显著降低(图7c),但是整体变化规律与实验(1)的结果还是一致的:随着束斑大小的增加,Si和Ti的测试结果降低,而Na的含量升高(图6)。

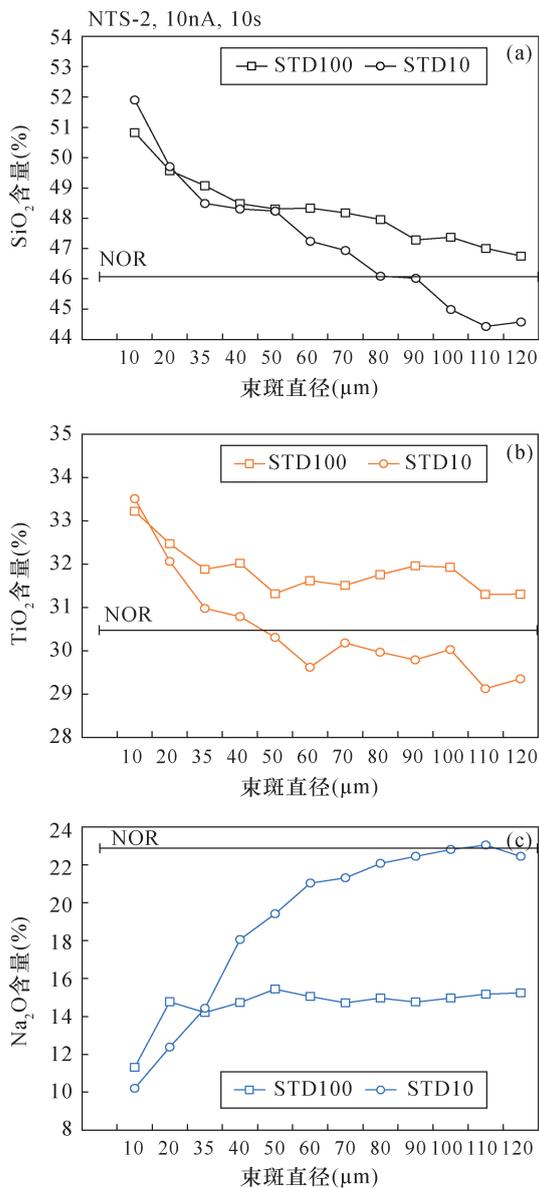


图7 在10nA电流和10s计数时间条件下,分别采用10 $\mu$ m(STD10)和100 $\mu$ m(STD100)束斑条件下标定的标样数据进行定量计算的结果与束斑直径的关系

Fig. 7 Correlation between the quantification results by different standard data performed under 10 $\mu$ m (STD10) and 100 $\mu$ m (STD100) and the probe diameter for sample NTS-2 in the conditions of 10nA and 10s count time

本组实验结果表明,利用大束斑条件下得到的标样数据进行定量计算的Na含量结果是偏低的,并不满足测试需求,使得测试结果更加偏离了期待值(初始成分NOR值)。这与前人的实验结果并不吻合<sup>[25]</sup>,可能有两个原因:①基体效应的影响,本文使用的Na标样数据来自结构稳定的硬玉而非玻璃;②待测样品本身具有高Na含量的特征,与前人研究中的一般的玻璃物质不一样。因此,考虑到本文的实验目的是寻找测得最佳数据结果的实验条件,因此,采用小束斑(10 $\mu$ m)的标样物质标定在本文中是合理的、可靠的。最后,在定量结果修正计算程序选择上,我们参考了前人的建议<sup>[19]</sup>,选用了常规的PRZ修正方法。不过,本文也尝试使用了脱机校正(off-line correction)中选用ZAF修正程序进行计算,得到的结果与PRZ修正结果之间并没有出现明显偏差。

### 3 结论

含Ti硅酸盐熔体(玻璃)对探讨岩浆起源等重大科学问题有积极意义,与此同时,其在人类工业活动中也是重要的科技原材料。正确获得含Ti硅酸盐玻璃中的成分信息,不但可以为探究(行星)岩浆起源的初始成分提供重要的数据支撑,同时,也可以为进一步研究其物理化学属性(体积模量、杨氏模量、泊松比值),乃至为制定相应的工业指标(剪切模量)提供关键依据。

本文对人工合成的高Na、K含Ti硅酸盐玻璃进行了电子探针定量分析。在条件实验中,分别通过改变电子束束斑大小、电流强度以及计数时间,探讨了对Na、K、Ti和Si含量测试结果的影响。本文确定的测试条件为:80~100 $\mu$ m电子束斑,3nA或5nA电流强度,10~40s的计数时间,可以满足对样品的测试要求,即可以使被测样品在电子束轰击下仍能保持一个相对稳定的状态,从而获得一个可靠的数据结果,最大限度地接近其理论值。整体上,该实验条件与前人的研究结论比较一致,只是在本文中,要求更大的束斑直径是一个重要的前提条件。可能的原因应该与测试样品具有极高的Na、K和Ti含量有关,因为这些元素在一般的玻璃物质中非常少见,而且目前也没有可参考的文献资料可以对比。因此,本文提出的实验条件对今后类似的玻璃样品的分析极具参考价值。

## 4 参考文献

- [1] 周剑雄,毛水和. 电子探针分析[M]. 北京:地质出版社,1988.  
Zhou J X, Mao S H. Electron microprobe analysis[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988.
- [2] 徐萃章. 电子探针分析原理[M]. 北京:科学出版社,1990.  
Xu C Z. The principle of electron microprobe analysis[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1990.
- [3] 胡志中,李佩,蒋璐蔓,等. 古代玻璃材料 LA-ICP-MS 组分分析及产源研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 505-514.  
Hu Z Z, Li P, Jiang L M, et al. Application of LA-ICP-MS in the analysis of archaeological glass and source discrimination[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 505-514.
- [4] 解未易,沈彦,李力力,等. SIMS 测定玻璃固化样品中铀分布的分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2016, 35(6): 579-584.  
Xie W Y, Shen Y, Li L L, et al. Determination of the distribution of uranium in glass solidified samples by secondary ionization mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6): 579-584.
- [5] 陈光. 新材料概论[M]. 北京:科学出版社,2003.  
Chen G. Introduction to new materials[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [6] Siivola J. On the evaporation of some alkali metals during the electron microprobe analysis[J]. Bulletin of Geological Society of Finland, 1969, 41: 85-91.
- [7] Howitt D G, Chan H W, DeNatale J F, et al. Mechanism for the radiolytically induced decomposition of soda-silicate glasses[J]. Journal of American Ceramic Society, 1991, 74(5): 1145-1147.
- [8] 李香庭,郭祝崑. 电子轰击下固体的 Na<sup>+</sup> 迁移[J]. 硅酸盐学报, 1984, 3(1): 9-12.  
Li X T, Guo Z K. Na<sup>+</sup> migration under electron bombardment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1984, 3(1): 9-12.
- [9] 李香庭. 不稳定样品的 EPMA 分析[J]. 电子显微学报, 1994, 13(1): 58-62.  
Li X T. EPMA analysis of the unstable sample[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 1994, 13(1): 58-62.
- [10] Nielsen C H, Sigurdsson H. Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses[J]. American Mineralogist, 1981, 66(5-6): 547-552.
- [11] Jbara O, Cazaux J, Trebbia P. Sodium diffusion in glasses during electron irradiation[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78(2): 868-875.
- [12] Hunt J B, Hill P G. An inter-laboratory comparison of the electron probe microanalysis of glass geochemistry[J]. Quaternary International, 1996, 34-36: 229-241.
- [13] Malfait W, Sanchez-Valle C, Ardia P, et al. Compositional dependent compressibility of dissolved water in silicate glasses[J]. American Mineralogist, 2011, 96: 1402-1409.
- [14] Seifert R, Malfait W J, Lerch P, et al. Partial molar volume and compressibility of dissolved CO<sub>2</sub> in glasses with magmatic compositions[J]. Chemical Geology, 2013, 358: 119-130.
- [15] Malfait W J, Seifert R, Petitgirard S, et al. The density of andesitic melts and the compressibility of dissolved water in silicate melts at crustal and upper mantle conditions[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 393: 31-38.
- [16] Zhang Y, Behrens H. H<sub>2</sub>O diffusion in rhyolitic melts and glasses[J]. Chemical Geology, 2000, 169(1-2): 243-262.
- [17] Wu L, Yang D B, Liu J X, et al. A Brillouin scattering study of hydrous basaltic glasses: The effect of H<sub>2</sub>O on their elastic behavior and implications for the densities of basaltic melts[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2017, 44: 431-444.
- [18] Li Z, Ding J, Ni H. Effect of alkalis on water diffusion in silicate melts based on new experimental data for a shoshonitic melt[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 290: 16-26.
- [19] 孙志华,刘开平,刘民武. 玄武岩玻璃的电子探针分析[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 446-450.  
Sun Z Y, Liu K P, Liu M W. Analysis of basalt glass by electron probe micro analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 446-450.
- [20] 李小犁. 电子探针微量元素分析的一些思考[J]. 高校地质学报, 2021, 27(3): 306-316.  
Li X L. Several perspectives on microprobe trace elements analysis[J]. Geological Journal of China Universities, 2021, 27(3): 306-316.
- [21] 包志安,袁洪林,陈开运,等. 高温熔融研制安山岩玻璃标准物质初探[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 521-527.  
Bao Z A, Yuan H L, Chen K Y, et al. Primary research on a synthetic experimental method of Andesite standard glass references by using high-temperature fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 521-527.
- [22] 宋佳瑶,袁洪林,包志安,等. 高温熔融研制钾长石玻璃标准物质初探[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 406-411.  
Song J Y, Yuan H L, Bao Z A, et al. Preliminary research of K-feldspar glasses synthesis by high temperature melting[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4):

- 406 – 411.
- [23] Morgan V G B, London D. Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses [J]. *American Mineralogist*, 1996, 81 (9 – 10): 1176 – 1185.
- [24] Morgan V G B, London D. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90 (7): 1131 – 1138.
- [25] Zhang R, Yang S, Jiang S, et al. Effect of beam diameter on the accurate analysis of silicate glasses using electron probe microanalysis [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2019, 25 (S2): 2362 – 2363.
- [26] Spary J G, Rae D A. Quantitative electron – microprobe analysis of alkali silicate glasses: A review and user guide [J]. *Canadian Mineralogist*, 1995, 33 (2): 323 – 332.
- [27] Buse B, Kearns S. Importance of carbon contamination in high – resolution (FEG) EPMA of silicate minerals [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2015, 21 (3): 594 – 605.
- [28] Vasamillet L F, Caldwell V F. Electron – probe microanalysis of alkali metals in glasses [J]. *Journal of Applied Physics*, 1969, 40: 1637 – 1643.
- [29] Mitchell R H. Titaniferous phlogopites from the leucite – lamproites of the West Kimberley area, western Australia [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1981, 76: 243 – 251.
- [30] Wagner C, Velde D. The mineralogy of K – richterite – bearing lamproites [J]. *American Mineralogist*, 1986, 71 (1): 17 – 37.
- [31] Liu Q, Lange R A, Ai Y. Acoustic velocity measurements on Na<sub>2</sub>O – TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> liquids: Evidence for a highly compressible TiO<sub>2</sub> component related to five – coordinated Ti [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71 (17): 4314 – 4326.
- [32] Bell E. Ancient magma sources revealed [J]. *Nature Geosciences*, 2017, 10: 397 – 398.
- [33] Singletary S, Grove T. Origin of lunar high – titanium ultramafic glasses: A hybridized source? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 268 (1 – 2): 182 – 189.
- [34] 欧阳自远, 邹永廖. 月球: 人类走向深空的前哨站 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2002.
- Ouyang Z Y, Zou Y L. *Moon; The outpost to deep space* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002.
- [35] Belyi Y I, Minakova N A, Zaichuk A V. On the structural units in titanium – containing glasses and their influence on the opacity of glass coatings [J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2008, 34 (3): 282 – 291.
- [36] Li X, Zhang L, Wei C, et al. Quartz and orthopyroxene exsolution lamellae in clinopyroxene and the metamorphic *P – T* path of Belomorian eclogites [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2018, 35: 1 – 22.
- [37] Liu Q, Lange R A. The partial molar volume and thermal expansivity of TiO<sub>2</sub> in alkali silicate melts: Systematic variation with Ti coordination [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (14): 2379 – 2393.
- [38] 张文兰, 胡欢, 谢磊, 等. Na 元素的 EPMA 定量分析: 矿物晶体结构对 Na 行为的制约 [J]. *高校地质学报*, 2021, 27 (3): 327 – 339.
- Zhang W L, Hu H, Xie L, et al. Quantitative analysis of Na by EPMA: Constraints for the behavior of Na by the crystal structure [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2021, 27 (3): 327 – 339.

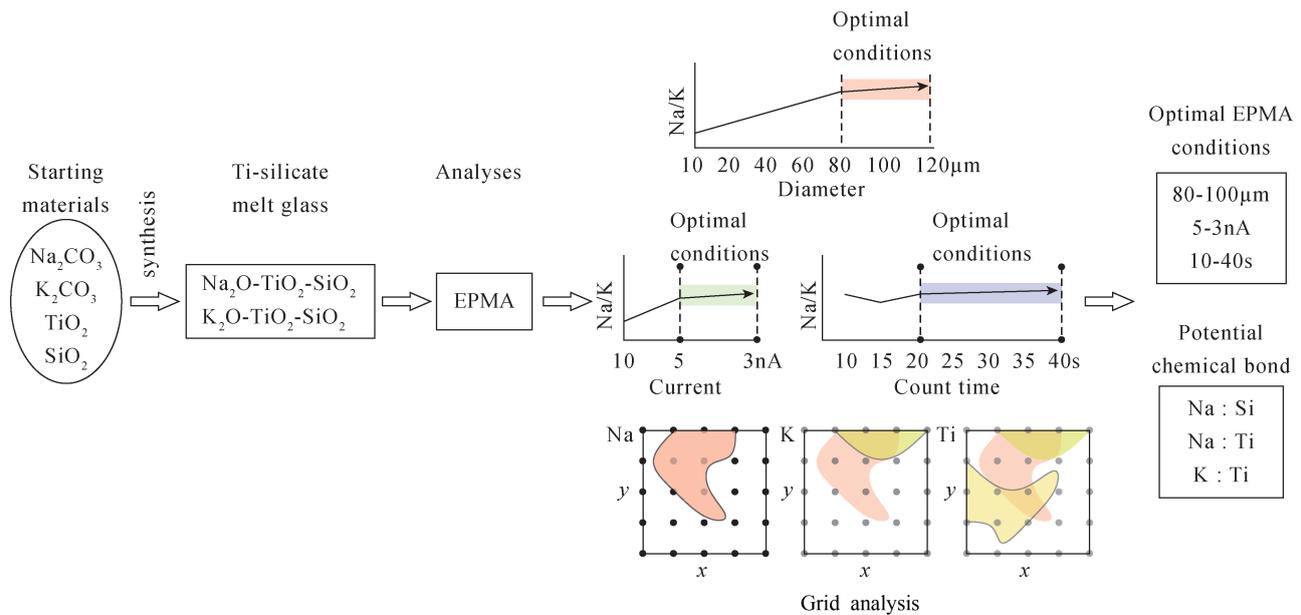
## Parameters of Electron Probe Microanalysis for Na and K in Silicate Glass

LI Fangzhou, LI Xiaoli\*

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) Changes of beam diameter, current and count time affected the quantitative analyses for glass in predicted ways.
- (2) Electron probe microanalysis (EPMA) for Ti – silicate glass required larger probe diameter (80 – 100 μm) and lower current beam (3 – 5 nA) for accurate results.
- (3) Grid analysis potentially revealed plausible chemical coupling among Na, K, Si and Ti elements in micro – scale.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** The precise measurement for Na and K in silicate glass is usually difficult in electron probe microanalysis (EPMA). Ti-containing silicate glass has an important value in basic scientific research and application technology development, and it is urgent to carry out accurate composition analysis to provide important data support for further scientific research work. The glass is of amorphous form and damageable under electron bombardment. Moreover, the alkali Na and K elements can easily diffuse and migrate during the electron bombing. Therefore, it is often necessary to set the appropriate analysis conditions through conditional experiments to ensure that the sample can be kept as stable as possible under these conditions, so that relatively accurate quantitative analysis results can be obtained.

**OBJECTIVES:** To determine the proper analytical conditions for Na and K analyses in the silicate glass.

**METHODS:** Electron probe quantitative analyses for Na and K were performed in the synthesized silicate glass samples of NTS (Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub>) and KTS (K<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub>). By changing the probe diameter (10 - 100 μm), beam current (3 nA, 5 nA and 10 nA) and count time (10 s, 20 s, 30 s and 40 s) orderly in a series of experiments, the optimal analytical conditions for accurate quantitative results were established.

**RESULTS:** The results showed a systematic change with positive trend of Na, K, Si and Ti contents with probe diameter and count time increases, but a contrasting trend for beam current. In most cases, the conditions of larger probe diameter up to 80 - 100 μm and lower beam current (3 nA or 5 nA) provided the highest Na or K content that maximumly approaches the normal value before synthesis. This was different from the previous glass analysis conditions, which may be related to the high Na, K and Ti content of the samples. In grid analysis for elemental map modeling, certain correlation(s) among Na, K, Si and Ti were revealed, which provided further perspectives for potential chemical bonds, i. e. crystallochemical structure of the sample.

**CONCLUSIONS:** A larger probe diameter of 100 μm and lower beam current of 3 - 5 nA for Na and K analyses in silicate glass are recommended for optimum analysis.

**KEY WORDS:** silicate glass; Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> system; K<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> system; electron probe microanalyzer; quantitative analysis; grid analysis