

# 硅酸盐玻璃的岛津电子探针定量分析

EPMA-047

**摘要：** 本文使用岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720 依据讨论的检测方法对两类硅酸盐玻璃试样进行了定性谱图的测试解析和微区定量测试，获得了理想的测试结果。针对硅酸盐玻璃的微区成分定量测试难点和分析方法进行了探讨，同时对加速电压的选择和含有电子束照射敏感的碱金属元素测试等注意事项进行了说明。

**关键词：** 硅酸盐玻璃 微区定量 加速电压 离子迁移 电子探针

玻璃是一种非晶无机非金属材料，具有优异的力学性质、高透光率及易加工性等特点，被广泛的应用于日常生活和生产的各个领域。玻璃的种类很多，按工艺可以分为热熔玻璃、浮雕玻璃、钢化玻璃、晶彩玻璃等。按照成分可分为氧化物玻璃和非氧化物玻璃。常见的硅酸盐玻璃即属于氧化物玻璃，主要成分由二

氧化硅和其它氧化物组成。

硅酸盐玻璃中一般含有 Na、K 等碱金属元素，这类碱金属元素在聚焦加速的电子束照射下会发生离子迁移现象，这给微区的测试带来一定的困难。本文使用岛津电子探针 EPMA-1720 对此类硅酸盐玻璃试样进行了微区定量测试，对测试过程中的注意事项进行了探讨。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 EPMA-1720 电子探针显微分析仪

### 1.2 分析条件

加速电压： 定性分析 15 kV、定量测试 10 kV  
束流： 定性分析 100 nA、定量测试 20 nA  
束斑直径： 30  $\mu\text{m}$   
测试时间： 定性分析 6 min、定量测试 10 s



## ■ 样品处理

选取待测样品时应有一定的代表性，表面应平整、光洁、无污染，必要时可使用超声波清洗机清洗。测试区域无缺陷、无划痕、无刮伤。由于玻璃试样本身不导电，表面应蒸镀厚度 20 nm 左右的碳膜。安装于样品夹具上时，可使用导电胶或导电碳浆或银浆把喷镀碳膜的表面与样品做导通连接，避免测试分析过程中产生荷电效应。

## ■ 结果与讨论

由于早期的电子探针主要用于 Na 以后的元素定量测试，对于轻元素和超轻元素的测试有较大的误差，测试时也不够重视，所以以往各种标准中会推荐用到较大的加速电压 15~25 kV，测试合金甚至推荐到 25 kV。岛津的电子探针仪器具有较高的灵敏度，通常使用 10~15 kV 反而可以兼顾轻元素，获得更好的测试结果。不同加速电压下的测试结果显示，对于不含重元素的常规硅酸盐试样，甚至 5 kV 都能获得较为理想的结果，见表 1。本次硅酸盐玻璃试样测试的定性分析中，加速电压选择为 15 kV，定量测试时为 10 kV。

表 1 不同加速电压下硅酸盐试样 ZAF 定量测试结果，(wt%)

AccV	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO
5.0 kV	64.70	17.39	17.36	0.34	0.00
15.0 kV	64.75	17.69	16.87	0.30	0.01
20.0 kV	64.40	17.92	16.87	0.32	0.01

硅酸盐玻璃试样中通常含有碱金属元素，如 Na、K 等，这类元素在电子束的照射下很容易发生离子迁移，表现为同一个位置连续测试时，其产生的特征 X 射线信号强度越来越低，如图 1 的硼硅酸盐玻璃、图 2 中的钠钙硅酸盐玻璃，其 Na 元素的特征 X 射线计数强度随着电子束轰击时间的延长急剧下降，并且不同的化学组成变化的趋势都会有所差异。

另外，由于电子束具有一定的能量，轰击试样时只有极少部分激发出可供分析的信号，大部分入射电子能量将转化为热能，这会对某些低熔点的玻璃产生局部烧熔，给准确定量测试带来一定的困难。

解决方法是，遇到这些碱金属元素要优先测量，电子束要使用散焦斑，即放大电子束直径。推荐使用 20~50 μm 的电子束直径。如果观察到元素对电子束照射极为敏感，原始计数有 1% 的波动，需要降低加速电压、降低电子束流。另外如果待测试样区域比较大且成分均匀，可以在测试过程中不断地移动样品台，减少电子束照射损伤。

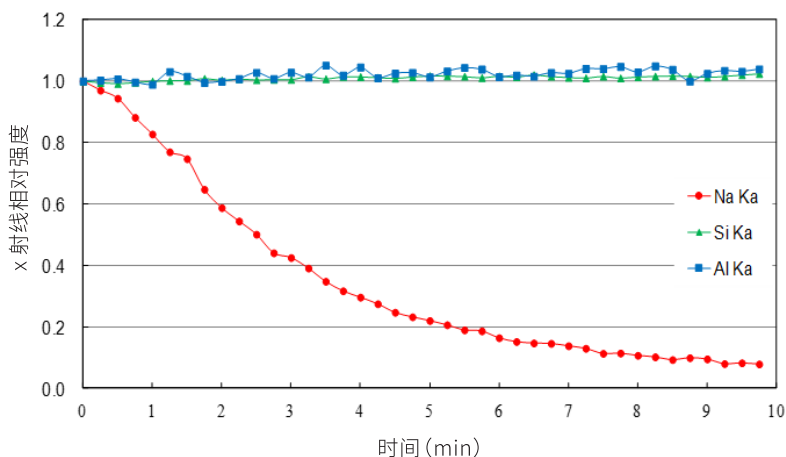


图 1 硼硅酸盐玻璃中元素信号强度随时间的变化

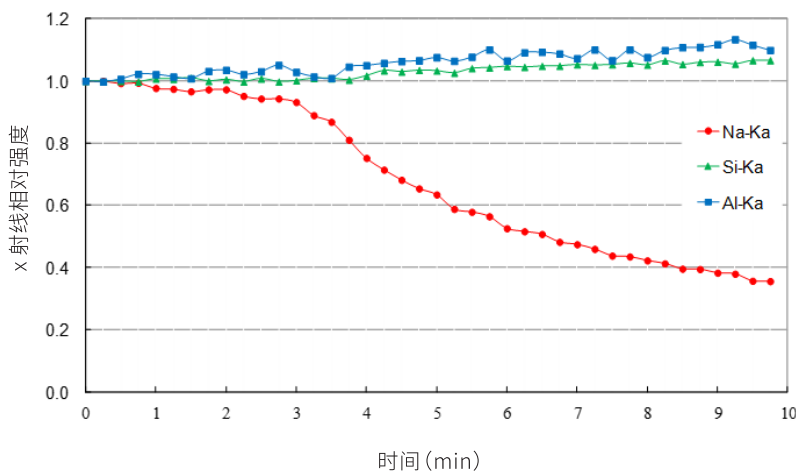


图 2 钠钙硅酸盐玻璃中元素信号强度随时间的变化

首先使用定性分析对硅酸盐玻璃进行测试，以确认其元素组成，定性分析谱图见图 3。对谱图中所检出的全部元素进行定量分析，标样选择为 SPI 矿物套标，即 Na 选择为钠长石、K 为钾长石、Fe 为磁铁矿、Mg 为方镁石、Si 为钠长石、Al 为钠长石、S 为黄铁矿、Ca 为钙蔷薇辉石、Sn 为锡石。获得特征 X 射线计数后，使用仪器软件自带的 ZAF 基体效应修正程序进行定量修正，最终定量的结果如表 2 所示。

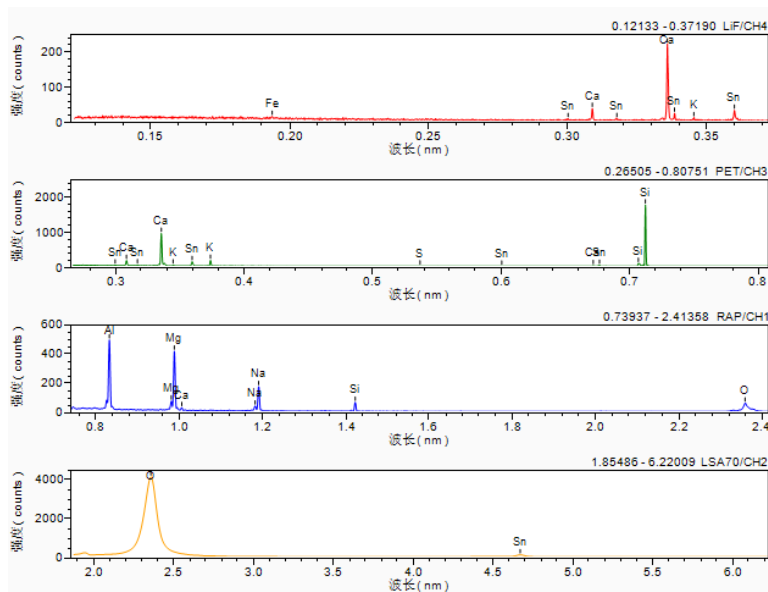


图 3 一种硅酸盐玻璃的定性分析谱图

表 2 一种硅酸盐玻璃的定量测试结果, (Wt%)

Data	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	FeO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	SnO <sub>2</sub>	Total
1	12.02	1.06	0.08	4.36	69.83	4.98	0.15	5.75	2.98	101.21
2	12.13	1.06	0.10	4.34	69.07	4.93	0.12	5.82	3.07	100.63
3	12.18	1.06	0.07	4.36	69.85	4.88	0.13	5.72	2.99	101.24
4	12.21	1.08	0.05	4.33	69.01	4.97	0.12	5.82	2.95	100.53
5	12.24	1.09	0.07	4.33	68.90	4.94	0.14	5.79	2.96	100.45
Average	12.16	1.07	0.07	4.34	69.33	4.94	0.13	5.78	2.99	100.81
SD	0.09	0.02	0.02	0.01	0.47	0.04	0.02	0.04	0.05	0.34
RSD	0.71	1.37	28.24	0.32	0.68	0.77	11.87	0.74	1.60	0.34

同样的测试方法, 测试另一种硅酸盐玻璃。定性分析谱图解析后见图 4, 基体效应 ZAF 修正后的定量测试结果见表 3。

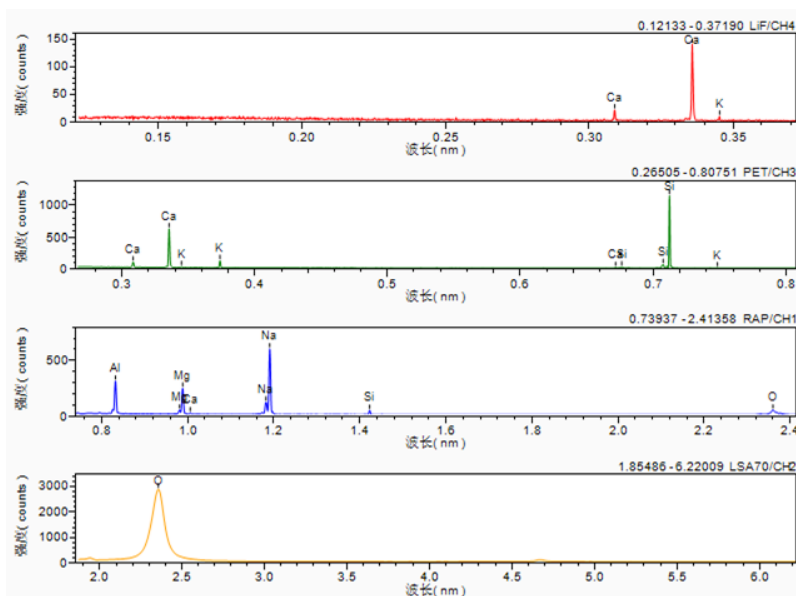


图 4 另一种硅酸盐玻璃的定性分析谱图

表 3 另一种硅酸盐玻璃的定量测试结果, (Wt%)

Data	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Total
1	11.37	1.27	4.33	73.08	5.10	5.41	100.56
2	11.63	1.17	4.46	72.94	4.97	5.42	100.60
3	11.71	1.18	4.33	72.93	5.13	5.28	100.56
4	11.52	1.18	4.34	73.28	5.02	5.30	100.64
5	11.83	1.10	4.48	73.00	5.14	5.34	100.89
Average	11.62	1.18	4.39	73.05	5.07	5.35	100.65
SD	0.18	0.06	0.08	0.14	0.08	0.07	0.12
RSD	1.52	5.27	1.76	0.20	1.48	1.22	0.12

两种硅酸盐玻璃的定性分析和定量测试结果表明, 在现代仪器的高灵敏度性能基础上, 使用优化的分析参数, 规避可能对测试结果造成干扰的因素, 对于常规的硅酸盐玻璃的微区成分测试, 都可以获得很好的测试结果。在全元素测试的情况下, 理想的测试总量可控制在 99.5%~101% 范围。

## ■ 结论

硅酸盐玻璃的成分测试相对于常规的材料试样, 特别是相对于金属试样, 有其特殊的地方, 主要表现为其含有的碱金属元素 Na、K 等在电子束的照射下会发生离子迁移现象, 并且不同的成分构成, 其影响的趋势并不一致, 所以测试过程中会有更多的注意事项和测试技巧。类似地, 如果试样中含有低熔点元素, 如非氧化物玻璃中的卤化物玻璃这一类, 卤族元素对于电子束的照射轰击也非常敏感, 测试时亦可以参考文中是使用的方法。本文也说明了对于不含有重元素的常规试样, 使用较低的加速电压也可以获得理想的结果。

岛津应用云

