

鉍酸溶液系におけるサマリウム，ユウロピウムの蛍光特性 とその蛍光分析への応用

上野祐資， 笹岡伸光， 森重清利， 重松恒信， 西川泰治^{®*}

(1987 年 12 月 26 日受理)

Sm(III) 及び Eu(III) の鉍酸 (塩酸，硫酸，硝酸，過塩素酸) 溶液の蛍光特性を検討し，それぞれの 2 mol dm^{-3} 塩酸溶液の蛍光 {Sm(III) : Ex. 402 nm, Em. 597 nm, ϕ_f (相対量子収率) : 1.41×10^{-4} , 蛍光の感度指標 (F.S.I.) : $5.47 \times 10^{-8} \mu\text{m}$; Eu(III) : Ex. 395 nm, Em. 591 nm, ϕ_f : 1.9×10^{-3} , F.S.I. : $7.67 \times 10^{-7} \mu\text{m}$ } を利用して，希土類元素鉍物 (ゼノタイム) 中の Sm 及び蛍光体 (YVO₄ : Eu) 中の Eu を定量する方法を確立した。試料を硫酸で溶解あるいは硫酸水素カリウムで溶融後，シュウ酸沈殿処理により得た酸化物を 2 mol dm^{-3} 塩酸溶液に溶解することにより Eu(III) は直接精度よく定量できる。一方，Sm(III) の蛍光はバックグラウンドの影響を受けるが，ナローベースライン法を適用することによりその影響を受けることなく迅速，簡便に定量できた。

1 緒 言

La(III) 及び Lu(III) を除く希土類元素の三価イオンはいずれも 200~800 nm の領域に 4f 電子に起因する幾つかの鋭い吸収バンドを有し，これらの吸収バンドはランタニドイオンの基底状態の電子配置 $4f^n$ に関係して分光化学的，分析化学的に古くから広範な研究が行われている¹⁾²⁾。しかし，これらランタニド(III) イオンの鋭い吸収バンドはモル吸光係数が比較的小さく，かつ互いに交錯しているので，微分吸収スペクトル法³⁾を利用する以外，吸光度測定による有効な方法は望めない。

著者らは先に鉍酸溶液中での Ce(III) 及び Gd(III) の f-f 吸収に伴う蛍光放射⁴⁾⁵⁾を詳細に検討し，ナローベースライン法を適用して鉍酸溶液系による希土類元素鉍物中の Ce 及び Gd の直接，簡便な蛍光定量法を開発した⁶⁾。既報に引き続き鉍酸溶液系における希土類元素(III) のアクアイオンの吸収並びに励起準位を更に詳細に検討した結果，Ce(III)，Gd(III) と同様に Sm(III) 及び Eu(III) のアクアイオンが強酸溶液中で同様に蛍光を放射することを見いだしたので，その蛍光特性を詳細に検討し，これら両イオンの分析化学的知見を得ると共に，希土類元素鉍物中の Sm 及び無機蛍光体中の Eu の蛍光定量法を確立した。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

Sm 標準溶液：酸化サマリウム (Sm₂O₃, 99.9% 三津和化学製) 0.1449 g を精ひょうし，濃塩酸 8 cm³ を加えて加熱溶解し，水で全容 50 cm³ に希釈し，2.5 mg Sm cm⁻³ 溶液とした。これを目的濃度に応じて水で希釈して使用した。

Eu 標準溶液：酸化ユウロピウム (Eu₂O₃, 99.9% 三津和化学製) 0.1447 g を精ひょうし，濃塩酸 8 cm³ に加熱溶解し，水で全容を 50 cm³ とし，2.5 mg Eu cm⁻³ 溶液を調製，適宜水で希釈して使用した。

その他の試薬はすべて市販特級品を，又水は石英製蒸留器による再蒸留水を使用した。

2.2 装 置

蛍光スペクトル及び蛍光強度の測定には日立分光蛍光光度計 850 (R-928F 光電子増倍管，150 W キセノンランプ) を使用した。

3 結果及び考察

3.1 励起・蛍光スペクトル

Sm(III) 及び Eu(III) の 1.9 mol dm^{-3} 塩酸溶液系について補正励起・蛍光スペクトルを測定した結果をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示した。

Sm(III) は 402 nm の光で励起すると 560, 597, 644 及び 704 nm に半値幅の狭い f-f 遷移に基づく 4 本の鋭

* 近畿大学理工学部化学教室：577 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

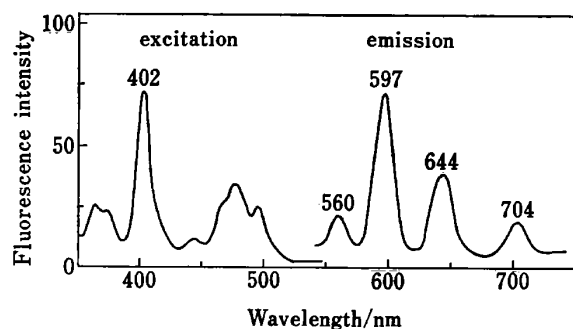


Fig. 1 Corrected excitation and emission spectra of Sm(III)

Sm(III) : 2.5 mg cm^{-3} (1.9 mol dm^{-3} HCl);
Band pass : Ex. 10 nm, Em. 10 nm

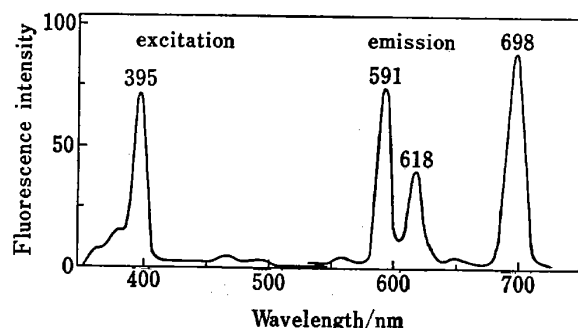


Fig. 2 Corrected excitation and emission spectra of Eu(III)

Eu(III) : 2.5 mg cm^{-3} (1.9 mol dm^{-3} HCl);
Band pass : Ex. 10 nm, Em. 10 nm

いスペクトルを示す。Fig. 1 の補正励起・蛍光スペクトルを用いて Jablonski 図を求めた結果を Fig. 3 に示した。これら4本の蛍光スペクトルはそれぞれ $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ への遷移による蛍光放射として帰属できる。又、Eu(III) は 395 nm の光で効果的に励起され、591, 618, 698nm に f-f 遷移特有の3本の鋭い蛍光スペクトルを示し (Fig. 2), Fig. 3 に示したようにその蛍光放射はそれぞれ $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ への遷移として帰属される⁷⁾。

一般に鉱酸溶液系における Sm(III) 及び Eu(III) のアクアイオンの蛍光放射のエネルギー準位の分裂 {Sm(III) : $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$, $^6H_{11/2}$ の4準位への遷移, Eu(III) : $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 7F_2 , 7F_4 の3準位への遷移} は Fig. 3 の結果からも分かるようにテノイルトリフルオロアセトン (TTA), ジベンゾイルメタン・希土類元素(III) 6 配位錯体⁸⁾⁹⁾ や TTA-トリオクチルホスフィンオキンド (TOPO) 8 配位三元錯体¹⁰⁾ のエネルギー準位の縮退が解かれた分裂項への蛍光放射 {Sm(III) : $^4D_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ の3準位への遷移, Eu(III) : $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 7F_2 , 7F_4 の3準位への遷移} に比し縮退の分裂が完全となり、よく分離された鋭い蛍光スペクトルが観察される。

これら、それぞれの蛍光放射の遷移過程を帰属した鋭い発光のうち、Sm(III) は 402 nm の光励起により 597 nm に極大波長を有する蛍光 ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$) が最も

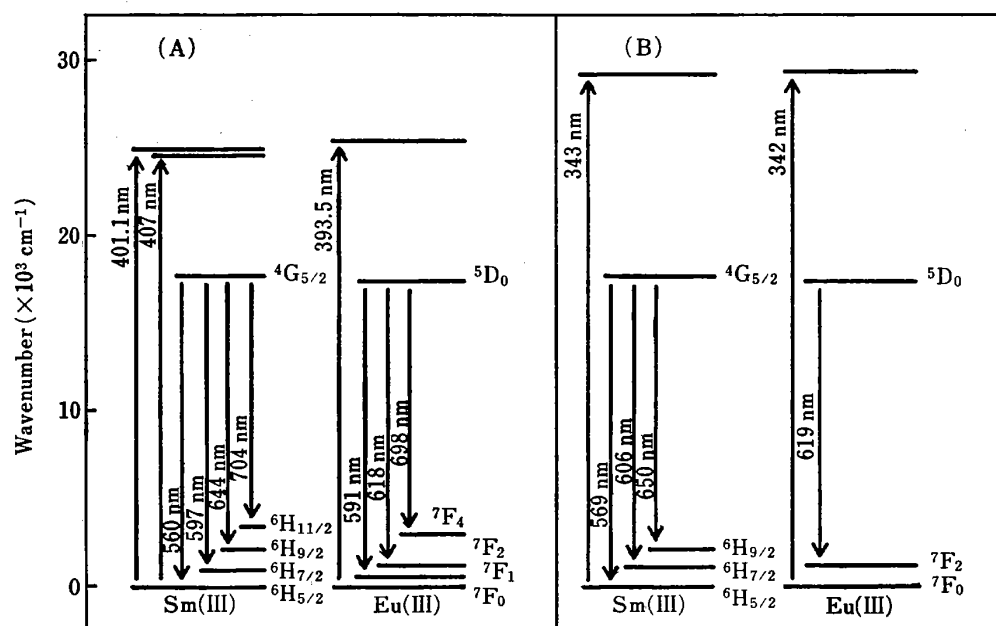


Fig. 3 Energy levels of rare earth complexes

(A) : HCl system; (B) : TTA-TOPO system¹⁰⁾

強度が大きく Sm(III) の分析線として適し, 一方, Eu(III) は 395 nm 励起による 591 nm の蛍光 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) が強度も強く優れている。

Sm(III), Eu(III) いずれの蛍光測定にも 適当な対照溶液が得られないので, その系の一定濃度の Sm(III) あるいは Eu(III) を含む溶液を対照溶液として使用した。

3.2 酸濃度の影響

Sm(III), Eu(III) の蛍光に及ぼす酸の種類及び酸濃度の影響を検討した結果を Fig. 4 及び 5 に示す。

Fig. 4 より分かるように Sm(III) の蛍光単位は 1.5~3 mol dm⁻³ の酸濃度において 硫酸>リン酸, 硝酸>塩

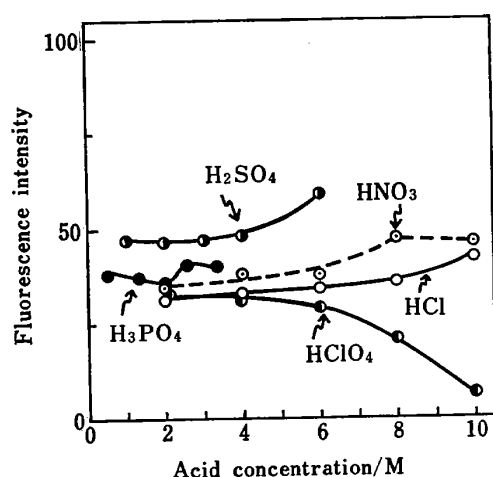


Fig. 4 Effect of acid concentration of Sm(III)

Ex. 402 nm/Em. 597 nm; Band pass: Ex. 10 nm, Em. 10 nm; [Sm(III)]: 250 ppm

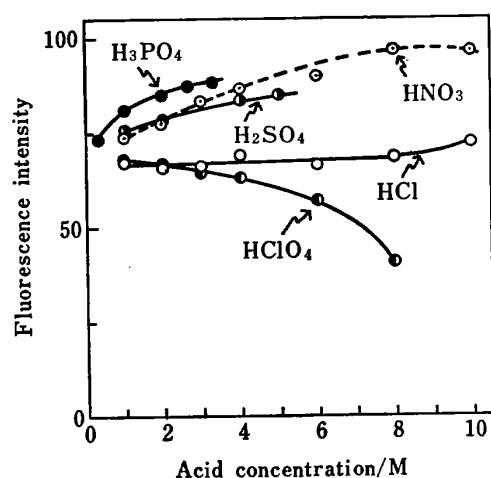


Fig. 5 Effect of acid concentration of Eu(III)

Ex. 395 nm/Em. 591 nm; Band pass: Ex. 10 nm, Em. 10 nm; [Eu(III)]: 100 ppm

酸>過塩素酸であり, 塩酸溶液系では 1~8 mol dm⁻³ の濃度領域ではほぼ一定の蛍光強度を示す。一方, Eu(III) は Fig. 5 に示したようにその蛍光強度単位はリン酸系>硝酸系≧硫酸系>塩酸系>過塩素酸系であり, いずれも 1~3 mol dm⁻³ の酸濃度範囲ではほぼ一定の蛍光強度を示す。

3.3 Sm(III) 及び Eu(III) の蛍光定量

Sm(III) 及び Eu(III) の 2 mol dm⁻³ 鉍酸溶液についてエスクリンに対する相対量子収率 (ϕ_f) {エスクリン $\phi_{f395}=0.77$, $\phi_{f402}=0.75$ }, 蛍光の感度指標 (F. S. I.)¹¹⁾ を測定した結果を Table 1 に示す。

Table 1 より分かるように Sm(III), Eu(III) の量子収率及び F.S.I. は一般に低値であるが, これらの発光はいずれも鋭い輝線に近いスペクトルを示すため, 他の発光成分との分離は比較的容易である。

塩酸, 硝酸, 硫酸, リン酸いずれの鉍酸溶液系においても Sm(III) 及び Eu(III) はそれぞれ 0~250 ppm Sm (Ex. 402 nm/Em. 597 nm), 0~100 ppm Eu (Ex. 395 nm/Em. 591 nm) の濃度範囲において検量線は直線性を示し, その相対標準偏差 ($n=4$) はいずれも 5% 以下で精度よく定量できた。しかし, Sm(III) 並びに Eu(III) の蛍光分析には試料の溶解の簡便さ, 系における蛍光の安定性及び蛍光の量子収率, 蛍光の感度指標 (F.S.I.) を考慮して塩酸系を用いることとし, 以後の研究では 2 mol dm⁻³ 塩酸溶液について定量を行った。

3.4 共存イオンの影響

希土類元素鉍物 (ゼノタイム) 中の Sm 及びバナジウム酸イットリウム・ユウロビウム (YVO₄:Eu) 蛍光体中の Eu を定量するため, 各種共存塩の影響について検討した。

Sm(III) 125 ppm あるいは Eu(III) 50 ppm に対し 4 倍量の Fe(II, III) や Cr(III) などの遷移金属イオンの共存は大きく負の影響を与える。しかし, 実試料の定量時にはシュウ酸塩沈殿法により, これらの妨害イオンはすべてイットリウム及び希土類元素をシュウ酸塩として沈殿させることにより完全に分離できる。Sm(III) 及び Eu(III) を本法で定量する際の各種希土類元素イオンの影響を検討した結果を Table 2 に示した。

Eu(III) の Ex. 395 nm/Em. 591 nm の蛍光強度 ($\phi_f: 1.9 \times 10^{-3}$, F.S.I.: $7.67 \times 10^{-7} \mu\text{m}$) は大きいので励起, 蛍光スペクトルの近接する他の希土類元素(III) の影響はほとんど受けない。しかし, Sm(III) の Ex.

Table 1 Fluorescence properties of Sm(III) and Eu(III) in mineral acids (2 mol dm⁻³)

	Samarium							
	560 nm		597 nm		644 nm		704 nm	
	ϕ_f ($\times 10^{-5}$)	F.S.I. ($\times 10^{-8}$)	ϕ_f ($\times 10^{-5}$)	F.S.I. ($\times 10^{-8}$)	ϕ_f ($\times 10^{-5}$)	F.S.I. ($\times 10^{-8}$)	ϕ_f ($\times 10^{-5}$)	F.S.I. ($\times 10^{-8}$)
H ₃ Cl	3.5	1.82	14.1	5.47	6.3	3.42	2.5	1.57
HNO ₃	3.4	1.77	12.3	5.88	6.8	3.59	2.7	1.17
H ₂ SO ₄	4.4	2.22	13.4	5.80	6.3	3.18	0.0	—
HClO ₄	2.7	1.43	10.8	4.28	5.1	2.41	1.0	2.10
H ₃ PO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—

	Europium					
	591 nm		618 nm		698 nm	
	ϕ_f ($\times 10^{-3}$)	F.S.I. ($\times 10^{-7}$)	ϕ_f ($\times 10^{-3}$)	F.S.I. ($\times 10^{-7}$)	ϕ_f ($\times 10^{-3}$)	F.S.I. ($\times 10^{-7}$)
H ₃ Cl	1.9	7.67	1.2	3.71	2.1	8.82
HNO ₃	2.7	8.99	3.8	12.9	3.0	9.60
H ₂ SO ₄	2.0	8.00	2.5	8.39	2.3	9.57
HClO ₄	3.2	8.50	1.9	3.60	3.0	7.66
H ₃ PO ₄	—	—	—	—	—	—

Table 2 Effect of diverse ions

Ions	Interfering band for Sm(III) and Eu(III)		Europium ^{a)}			Samarium ^{b)}		
	Abs. max	Em. max	Added, ppm	R.F.I.	Found, ppm	Added, ppm	R.F.I.	Found, ppm
Sc(III)			250	52.4	104.6	500	25.4	146.3
Y(III)			250	50.6	100.8	500	22.4	125.0
La(III)			250	51.1	101.9	500	20.8	113.6
Ce(III)			250	51.7	103.2	500	27.6	161.9
Pr(III)	443.5, 588		250	50.2	100.0	500	21.5	118.6
Nd(III)	574.5		250	52.0	103.8	500	35.0	214.5
Sm(III)	401.2	597	250	54.0	107.9			
Eu(III)	393.5	591				500	201.0	1436.0
Gd(III)			250	50.5	100.6	500	25.5	147.0
Tb(III)		542, 583	250	51.2	102.1	500	29.8	177.6
Dy(III)	364	480, 574	250	53.8	107.5	500	35.8	220.2
Ho(III)	360.5, 414.5		250	51.2	102.1	500	22.4	125.0
Er(III)	364, 379		250	51.0	101.7	500	23.0	129.3
Tm(III)			250	50.5	100.6	500	23.3	131.4
Yb(III)			250	52.0	103.8	500	22.0	122.2
Lu(III)			250	52.0	103.8	500	23.8	134.9

a) Eu taken : 100 ppm (395 nm/591 nm); b) Sm taken : 125 ppm (402 nm/597 nm)

402 nm/Em. 597 nm の蛍光強度 (ϕ_f : 1.41×10^{-4} , F. S. I.: 5.47×10^{-8} μ m) は Eu(III) の蛍光強度の約 1/10 と弱いので、励起、蛍光スペクトルの近接する Eu(III) の蛍光が加算され、Eu(III) の共存は著しく増大し正誤差を与える。同様に塩酸溶液系で蛍光を発する Tb(III), Dy(III), Ce(III) は正誤差を与え妨害する。又、Pr(III) のように Sm(III) の励起波長 (402 nm) に吸収を有するイオンは負誤差を与え妨害する。

Sm(III) のように他成分のスペクトルが近接し、他成分の蛍光やバックグラウンドの影響が無視できない場合に目的成分のスペクトル強度を正確に求めるには既報のナローベースライン法が有効であり⁶⁾、これにより上記他希土類元素の影響を受けることなく Sm(III) を正確に定量できる。

3.5 ゼノタイム中の Sm の定量

3.5.1 鉍物の溶解と前処理 ゼノタイムをエリス乳鉢及びめのう乳鉢を用いて粉碎し (250~300 メッシュ), 四分法で均一にする. その 0.5 g を精ひょうし, 濃硫酸 5 cm³ を加え 3~4 時間砂皿上で加熱溶解する. 冷却後, 水 100 cm³ を徐々に加えて希釈し, 東洋濾紙 No. 5C を用いて不溶性残留物を汙別した. 以下, 既報の方法⁶⁾ に準じて汙液中の希土類元素イオンをシュウ酸塩として沈殿させて Fe などの遷移金属イオンより完全に分離する. 得られたシュウ酸塩沈殿を白金るつぽで強熱灰化して希土類元素酸化物とした.

3.5.2 Sm の定量 (ナローベースライン法の適用)

上記の方法で得られた希土類元素酸化物を一定量精ひょうし, 濃塩酸で加熱溶解し, 水で希釈して酸化物として 4 mg cm⁻³ 溶液を調製した. Sm を定量する場合, 3.3 の方法に従い定量を行うと, 3.4 に示したように混合希土類元素(III) イオンによるバックグラウンドの影響により正確な定量が困難である (Fig. 6 参照). そこ

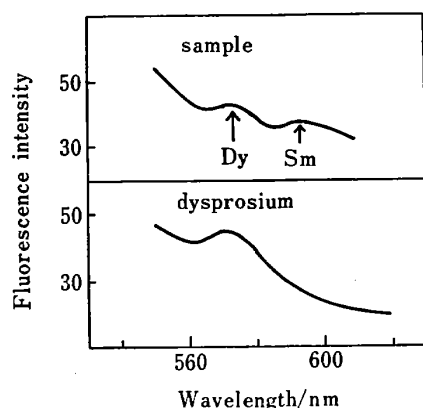


Fig. 6 Corrected emission spectra

Ex. 402 nm; Band pass: Ex. 10 nm, Em. 10 nm. Sample: rare earth oxide 4.0 mg cm⁻³; Dy: 1.0 mg cm⁻³

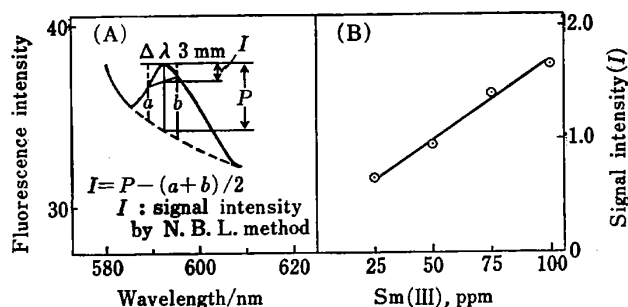


Fig. 7 Narrow base line method of Sm(III)

(A) narrow base line method: — Sm and Dy, --- Dy background; (B) analytical curve of Sm(III): Band pass=Ex. 10 nm, Em. 10 nm

でナローベースライン法を適用した. すなわち, Fig. 7(A) に示したように試料溶液の蛍光スペクトルを測定し, Sm の蛍光極大波長における蛍光強度 (ピークの高さ) を P とし, その前後にそれぞれ 3 nm 離れた波長における蛍光強度をそれぞれ a, b とすると, ナローベースラインのシグナル強度 I は式(1) で表される.

$$I = P - (a+b)/2 \quad \text{.....(1)}$$

Sm(III) 濃度と I との関係を示す検量線 {Fig. 7 (B)} より Sm(III) の濃度を求める. ゼノタイムを本法により分析した結果を Table 3 に示した. なお, 試料中の酸化物 (Sm₂O₃) 含量は式(2) より算出した.

$$\text{Sm}_2\text{O}_3(\%) = A \times M_{\text{Sm}} / \text{R.E.O.} \times 1.16 \quad \text{.....(2)}$$

ここで, A : 鉍物中の希土類元素酸化物の含有百分率 (%), M_{Sm} : 試料中の Sm の測定値 (μg), R.E.O.: 全希土類元素酸化物の分取量 (μg) である.

Table 3 Fluorometric analysis of Sm in mineral sample and Eu in phosphor

Insoluble residue, %	Total R.E.O., %	Fluorometric analysis		ICP-AES method	
		Found, ppm	Sm ₂ O ₃ , %	Found, ppm	Sm ₂ O ₃ , %
Xenotime (A)					
24.3	45.8 ^{a)}	50.0 ^{c)}	0.64	51.79	0.67
		45.6	0.59		
		45.6	0.59		
		45.2	0.71		
Xenotime (B)					
25.7	46.2 ^{a)}	45.6 ^{d)}	0.61	49.11	0.66
		45.6	0.61		
		43.0	0.58		
		50.0	0.67		
		Found, ppm	Eu ₂ O ₃ , %	Found, ppm	Eu ₂ O ₃ , %
Phosphor (YVO ₄ : Eu)					
0.70	45.8 ^{b)}	58.5 ^{e)}	3.72	60.13	3.82
		61.3	3.90		
		59.8	3.80		
		58.7	3.73		

Xenotime (A) and (B) were obtained from Santoku Kagaku Co., Ltd. Sample taken: 0.5 g. Sample solution was 1.0 mg cm⁻³ of R.E.O. (a) and 4.0 mg cm⁻³ (b). R.S.D. (%) = 4.57 (c), 2.90 (d) and 1.28 (e)

ゼノタイム試料 2 種中の Sm 含量は酸化物としてゼノタイム (A): 0.63%, ゼノタイム (B): 0.62% であり, ICP-AES 法で定量した値 {(A): 0.67%, (B): 0.66%} と比較的よく一致している.

3.6 蛍光体 (YVO₄:Eu) 中の Eu の定量

3.6.1 試料の溶解と前処理 試料粉末を四分法で均一にし、その 0.5 g を白金るつばに精ひょうし、約 5 g の硫酸水素カリウムを加えて加熱溶解する。冷却後、2 mol dm⁻³ 塩酸を用いて溶解し、3.5.1 の方法に準じて Y 及び Eu など希土類元素(III) イオンをシュウ酸塩沈殿として V より分離し、白金るつばで強熱灰化して酸化物とした。

3.6.2 Eu の定量 上記の方法で得られた酸化物の一定量を精ひょうし、濃塩酸で加熱溶解し、水で希釈して酸化物として 2.0 mg cm⁻³ 溶液を調製した。その一定量を分取し、3.3 の方法により定量した。試料中のユウロピウム酸化物 (Eu₂O₃) 含量は式(3)より算出する。

$$\text{Eu}_2\text{O}_3(\%) = A \times M_{\text{Eu}} / \text{R.E.O.} \times 1.15, \dots (3)$$

ここで、A: 蛍光体中の酸化物(シュウ酸塩しゃく熱酸化物)の含有百分率、M_{Eu}: 試料中の Eu の測定値(μg)、R.E.O.: 全希土類元素酸化物の分取量(μg)である。

蛍光体 YVO₄:Eu の分析結果の一例を Table 3 に示す。用いた試料の Eu 含量は酸化物として 3.79% であり、ICP-AES 法による分析値 3.82% とよく一致している。

以上のように本法はシュウ酸塩沈殿分離以外の複雑な前処理を必要とせず、その酸化物を塩酸に溶解するだけで、簡便、迅速かつ正確に Sm 及び Eu が定量できる。

本研究を遂行するに当たり、ICP-AES 測定に協力を賜り、種々御助言を頂いた近畿大学理工学総合研究所藤野 治博士に感謝します。

文 献

- 1) T. Moeller, J. C. Brantley: *Anal. Chem.*, **22**, 433 (1950).
- 2) D. C. Stewart, D. Kato: *Anal. Chem.*, **30**, 161 (1958).
- 3) S. Shibata, M. Furuka, K. Goto: *Anal. Chim. Acta*, **65**, 49 (1973).
- 4) G. F. Kirkbright, T. S. West, G. Woodward: *Anal. Chim. Acta*, **36**, 298 (1966).
- 5) 重松恒信, 西川泰治, 平木敬三, 合田四郎, 辻本善守: 分析化学, **20**, 575 (1971).
- 6) 高山祐一, 氏原 正, 森重清利, 西川泰治: 分析化学, **35**, 713 (1986).
- 7) 保田和雄, 太幡利一, 田村善蔵編: “蛍光分析”, p. 303 (1974), (講談社).

- 8) G. H. Dieke, H. M. Crosswhite: *Appl. Opt.*, **2**, 675 (1963).
- 9) J. J. Freeman, G. A. Crosby: *J. Phys. Chem.*, **67**, 2717 (1963).
- 10) 黄 漢国, 平木敬三, 西川泰治: 日化 (*Nippon Kagaku Kaishi*), **1981**, 66.
- 11) 西川泰治, 平木敬三: “蛍光・りん光分析法”, 日本分析化学会編, 機器分析実技シリーズ, p. 78, 97 (1984), (共立出版).

☆

Fluorescence properties of samarium(III) and europium(III) in mineral acids, and their use for fluorometry. Yuji UENO, Nobuaki SASAKA, Kiyotoshi MORISHIGE, Tsunenobu SHIGEMATSU and Yasuharu NISHIKAWA (Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-osaka-shi, Osaka 577)

Samarium(III) and europium(III) ions in the solution of mineral acids showed specific fluorescence. This fluorescence displayed apparent energy splitting which was different from the thenoyltrifluoroacetone-triethylphosphineoxide complex. This communication reports the optimum condition for the fluorometric determination of Sm(III) and Eu(III) in hydrochloric acid solution {Sm(III): Ex. 402 nm, Em. 597 nm, ϕ_f : 1.4×10^{-4} , F.S.I. (fluorescence sensitivity index): $1.41 \times 10^{-8} \mu\text{m}$; Eu(III): Ex. 395 nm, Em. 597 nm, ϕ_f : 1.9×10^{-3} , F.S.I.: $7.67 \times 10^{-7} \mu\text{m}$ }. Sm in xenotime and Eu in phosphor[YVO₄:Eu] were analyzed. The procedure for the analysis of Sm(III) and Eu(III) was established as follows: The rare earth mineral sample(xenotime) was treated with hot conc. H₂SO₄. The phosphor was fused with KHSO₄ and the resulting cake was dissolved in 2 mol dm⁻³ hydrochloric acid. The rare earth were precipitated with oxalic acid from the digested sample solution. Then, the precipitates were filtered off and ignited to give the rare earth oxides. Appropriate amount of each was dissolved in conc. HCl and the solutions were diluted with water to give 2 mol dm⁻³ hydrochloric acid solution. Sm in xenotime was analyzed by narrow base line method. The fluorescence intensities of the sample solutions were measured at exciting wavelengths 402, 399 and 405 nm with fixed emission wavelength of 597 nm. Xenotime(A) contained 0.63 % of Sm₂O₃ and xenotime(B) contained 0.62 % of Sm₂O₃. The fluorescence intensity of the sample solution was monitored at 591 nm with excitation wavelength at 395 nm for Eu in phosphor. The content of Eu₂O₃ was 3.79%. The relative standard deviation of the measurements were less than 5% for Sm(III) and Eu(III).

(Received December 26, 1987)

Keyword phrases

fluorometric determination of Sm and Eu; narrow base line method; xenotime; phosphor[YVO₄:Eu].