浩康講師に感謝する。

(1970 年 10 月, 本会第 19 年会において講演)

文 献

- 1) C. D. West, D. N. Hume : *Anal. Chem.*, **36**, 412 (1964).
- 2) W. J. Kirsten, G. O. B. Bertilsson : *ibid.*, **38**, 648 (1966).
- 3) J. M. Mermet, J. P. Robin : *ibid.*, **40**, 1918 (1968).
- 4) 鈴木光泰 : 本誌, **19**, 207 (1970).
- 5) H. C. Hoare, R. A. Mostyn : *Anal. Chem.*, **39**, 1153 (1967).
- 6) C. Veillon, M. Margoshes : *Spectrochim. Acta*, **23B**, 503 (1968).
- 7) G. W. Dickinson, V. A. Fassel : *Anal. Chem.*, **41**, 1021 (1969).
- 8) C. Veillon, M. Margoshes : *Spectrochim. Acta*, **23B**, 553 (1968).

☆

An ultrasonic aerosol generator for emission spectroscopy. Hiroshi KAWAGUCHI, Masayasu HASEGAWA and Atsushi MIZUIKE (Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi)

An ultrasonic aerosol generator was presented for the spectrochemical analysis of solutions with high-frequency electrodeless discharge. For generating ultrasonics, a plane, disk-type dielectrics porcelain transducer (PZT) was driven by a 1 M Hz oscillator (anode input about 50 W). The container of sample was a glass tubing of 20 mm i.d. with a bottom of a polyethylene film of 0.03 mm thickness and was able to hold about 10 ml. The desolvation apparatus consisted of a heated glass tube (15 mm i.d. and 200 mm length) and a Friedrichs condenser. The rate of the consumption of sample solution varied from 0.2 to 1.5 ml/min with the flow rate of carrier argon. The overall efficiency was 41%.

(Received Jan. 21, 1971)

ウレアーゼ分解による尿素的 電気伝導度定量

菊地辰次, 野村剛志, 木村尚史*

(1971 年 1 月 21 日受理)

1 緒 言

尿素的の分析には各種の比色法がある。しかし、これ

* 東京大学工学部化学工学科 : 東京都文京区本郷 7 丁目

らの方法は、溶液の混濁などによる呈色の不安定が測定を困難にしている場合がある。そこで著者らは、尿素的をウレアーゼで分解してその溶液の電導度を直接測定することを試みたところ、測定は安定しており、時間も短縮できるなどよい結果を得ることができたので報告する。

2 実験および結果

2.1 試薬および装置

尿素的は試薬特級 (和光純薬工業)。ウレアーゼはウレアーゼグリセリンエキス (第一化学薬品)。電導度計は Radio Meter 社製 CDM-3 型, セルは CDC-314 型, cell constant は 0.316 cm を使用した。

2.2 尿素的およびウレアーゼグリセリン抽出液の電導度

10~10⁴ ppm の尿素的水溶液の電導度を 25°C において測定した。結果は Fig. 1 のように電導度は小さく、電導度の変化も少ないので、尿素的の定量には精度もわるく、他のイオンの存在するときには測定困難である。尿素的の電導度については Venkatesan ら²⁾の測定があるが、本実験もこれにほぼ一致している。ウレアーゼグリセリン抽出液 (以下ウレアーゼと略記) の電導度については、蒸留水 5 ml にウレアーゼを 10~100 μ l を加え、よく混合してから 25°C で電導度を測定し、蒸留水の電導度 ($3.0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) を差し引いた。ウレアーゼの至適温度は 55°C 前後であるため、55°C 水そうに 1 時間放置して、電導度を測定してみたが変化はなかった。結果は Fig. 2 に示す。

2.3 ウレアーゼによる尿素的の分解時間

尿素的はウレアーゼにより次のように分解する。

Fig. 1 Conductivity of urea solution

Fig. 2 Conductivity of urease glycerine extract solution

なお、この酵素の至適 pH は 6.5 前後でかなり幅が広い。阻害剤としては、フッ化ナトリウム、クロム硫酸、塩素などがある¹⁾。分解時間の測定は、試験管に 100, 1000, 10000 ppm の尿素水溶液 5 ml をとり、ウレアーゼを 100 ppm には 20 μl , 1000, 10000 ppm には 100 μl を加え、せんをしておよく混合し、これらを 55°C の水そうに浸し分解時間を測定した。分解率はその溶液の電導度が一定になる値を 1 として、各時間の電導度の割合を示したものである。結果は Fig. 3 のように、尿素

Fig. 3 Relation between the advancement of reaction and the time of reaction

○ 5 ml urea (10^4 ppm) + 100 μl urease; ● 5 ml urea (10^3 ppm) + 100 μl urease; △ 5 ml urea (10^2 ppm) + 20 μl urease

濃度に比べてウレアーゼの割合が高くなるにつれて分解時間は短縮される。また 10000 ppm 尿素水溶液 5 ml にウレアーゼ 100, 50, 20 μl を加え最終電導度の変化について実験してみたが変化はなかった。

2.4 検量線

10~10⁴ ppm の尿素水溶液 5 ml を試験管にとり、10~10² ppm の尿素水溶液にはウレアーゼ 20 μl , 2×10²~10⁴ ppm の尿素水溶液にはウレアーゼ 100 μl をおのおの加え、せんをしておよく混合し、55°C 水そうに放置する。分解時間については 2.3 の結果の約 2 倍の時間をかけた。測定値のないものは、その溶液の濃度より高い濃度の測定値の約 2 倍の時間をかけた。分解液は 25°C まで冷やし電導度を測定した。この測定値から 2.2 でのウレアーゼおよび蒸留水の電導度を差し引いた値を Fig. 4 に示す。結果は 10~10⁴ ppm の広範囲にわたりほぼ直線である。なお、分解液の電導度中、ウレアーゼおよび蒸留水の電導度の占める割合は約 0.7~30% であるが、ウレアーゼを減らして測定すれば精度をいっそうあげることができる。10 ppm 以下については測定しなかったが、ウレアーゼを減らし、イオン交換水のように電導度の小さい水 (約 $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下) を用い、分解時間を延長すれば 1 ppm ぐらいまでは測定可能と思われる。

Fig. 4 Calibration curve for urea solution

3 考 察

他のイオンの影響については検討しなかったが、尿素が分解してできる炭酸アンモニウムと反応して、電導度

に影響のあると思われるものに II 族元素, 銅, 銀, 鉄, 鉛, マンガンなどのイオンが考えられる³⁾⁴⁾. これら共存イオンが存在するときの測定法として, 妨害イオンを含まないときは, まずウレアーゼを加えない電導度を測定し, 次にウレアーゼを加え, 分解した電導度から差し引く方法, また他のイオン濃度に比べて尿素濃度が低く, 電導度の差が少ないような場合は, 分解する前にイオン交換樹脂などでイオンを除去してから分解する方法などが考えられるが今後検討の必要がある. 本法は従来のウレアーゼを使うインドフェノール反応による比色法, ネスラー試薬による比色法より測定は安定しており, 操作も簡便で短時間に測定できる利点がある. また自動化も困難ではないので, 尿および血液中の尿素的定量法として利用できるものと思われる.

文 献

- 1) 日本分析化学会編: “臨床化学分析”, II (分析ライブラリー, 3), (1968), (東京化学同人).
- 2) V. K. Venkatesan, C. V. Suryanarayana: *J. Phys. Chem.*, **60**, 775 (1956).
- 3) A. Seidell, W. F. Linke: “Solubilities of

Inorganic and Metal Organic Compounds”, Vol. 1 (1958); Vol. 2 (1965).

- 4) 日本分析化学会編: “分析化学データブック”, (1963), (丸善).

☆

Determination of urea in water by electric conductivity measurement after decomposition by urease. Tatsuji KIKUCHI, Tsuyoshi NOMURA and Shoji KIMURA (Department of Chemical Engineering, The Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)

Colorimetric method for determination of urea in aqueous solutions using urease and Nessler reagent is the standard process, especially in the clinical analysis. In this method, however, the color is unstable and a careful control of conditions is necessary for obtaining accurate results.

The method proposed here is to determine urea by a measurement of electric conductivity of the solution after the decomposition of urea by glycerine extract of urease. It is applicable to the concentration range from 1 to 10⁴ ppm of urea in water. The method is simple and accurate, although further developments are necessary for removing influences by a number of ions present in sample solutions.

(Received Jan. 21, 1971)

☆

☆

☆

☆