

О.М. Бордун, О.З. Дробчак

## Центри люмінесценції в сечовині та сухих залишках урини

*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,  
тел. (0322) 964-679, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua*

Досліджено спектри фотозбудження і люмінесценції сечовини  $\text{CON}_2\text{H}_4$  та солей урини без відхилень від норми. Методом Алєнцева-Фока здійснено розклад спектрів на елементарні складові. Смуги з максимумами при 2,20 та 2,64 еВ в спектрах люмінесценції сечовини і урини пов'язано з  $n \rightarrow \pi^*$ -переходами з участю неподілених пар електронів гетероатомів О та N відповідно. Смуга з максимумом при 3,64 еВ в спектрі люмінесценції сечовини зумовлена  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходом, що пов'язано з перерозподілом електронної густини в карбонільній групі.

**Ключові слова:** урина, сечовина, спектри люмінесценції.

*Стаття постуила до редакції 12.06.2009 ; прийнята до друку 15.12.2009.*

### Вступ

У сучасних дослідженнях фізіології живих організмів, а також відхилень в роботі органів від норм функціонування, важливу роль відіграють дослідження водно-солевого обміну рідин організму. При цьому розглядається функціональний розподіл і стан неперервного динамічного обміну між окремими типами рідин. Проблема водно-солевого обміну, крім великого теоретичного значення, важлива для терапії ниркових та багатьох інших хвороб, які виникають в результаті порушення такого роду обмінних процесів в організмі.

Основним органом, який виступає за збереження постійності фізико-хімічних характеристик внутрішніх рідин живого організму, є нирки. Продукт роботи нирок – урина – може служити інформаційною основою для діагностики організму. Порушення обміну ведуть до появи в урині солей, яких у нормі вона не містить. Ці солі можуть свідчити про різні захворювання організму. Особливо в цьому плані можна виділити солі, які сприяють розвитку сечокам'яної хвороби. Серед них – оксалати  $\text{Me}_2(\text{COO})_2$ , урати  $\text{MeC}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4$ , фосфати  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  та інші. Дослідження люмінесцентних властивостей цих солей є досить актуальними у плані розширення медичної діагностики. Разом з відомими біохімічними та іншими методами [1-5] такі методики можуть бути використані для експрес-діагностики без використання хімічних препаратів. Мета даної роботи – дослідження люмінесценції урини без відхилень від норми в її складі та її

основної компоненти – сечовини, а також визначення центрів свічення і аналіз їх природи.

### І. Методика експерименту

В роботі досліджувались зразки урини, одержані з клінічної лабораторії Львівської обласної спеціалізованої клінічної лікарні. Всі зразки перед дослідженням піддавались попередньому біохімічному аналізу. Для досліджень використовувались 2-3 краплі урини, які наносились на кварцову пластинку, нагріту до 40-45°C. Після випаровування рідини, було проведено дослідження сухих залишків. Всі зразки були приготовані і досліджені в однакових умовах. В якості сечовини використовувалась сировина марки ОСЧ.

Дослідження люмінесценції при лазерному збудженні проводилось з використанням азотного лазера ЛГИ-21 з довжиною хвилі збуджуючого світла 337,1 нм (3,68 еВ) і аргонового лазера М-931 з довжиною хвилі збуджуючого світла 457,9 нм (2,71 еВ). Як джерело фотозбудження використовувалась лампа ДКсЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3. Свічення зразків аналізувалось з допомогою монохроматора СФ-4А і реєструвалось фотопомножувачем ФЭУ-79, сигнал з якого подавався на резонансний підсилювач і реєструвався потенціометром ПДА-1. Постійна кількість квантів при дослідженні спектрів збудження люмінесценції підтримувалась системою автоматичного регулювання ширини щілини монохроматора. Для спектрів люмінесценції вводилась поправка на спектральну чутливість фотоприймача і дисперсію

монохроматора.

Дослідження катодолюмінесцентних властивостей проводилось в режимі імпульсного електронного збудження. Вимірювання спектрів свічення катодолюмінесценції проводилось на установці, що змонтована на базі спектрофотометра СФ-4А (Росія). Спектри вимірювались в геометрії на відбивання з допомогою фотопомножувача ФЭУ-79 (Росія), вихідний сигнал з якого подавався на резонансний підсилювач і реєструвався потенціометром ПДА-1. Під час вимірювання катодолюмінесцентних властивостей електрична схема забезпечувала нульовий потенціал на зразках.

## II. Результати і обговорення

Спектри збудження люмінесценції сечовини і сухих залишків урини без патологічних солей приведені на рис.1. Порівняння отриманих результатів показує, що спектри мають подібну структуру. Зокрема, на двох спектрах домінуючою є широка смуга збудження в області від 2,5 до 4,0 еВ з максимумом біля 3,2 еВ, яка має складну структуру. Крім того, на спектрах досить чітко виділяються максимуми в областях біля 5,2 та 6,0 еВ.

Враховуючи, що дані спектри мають дуже близьку структуру, можна стверджувати, що спектр збудження люмінесценції сечовини формує спектр збудження люмінесценції урини, основним компонентом якої і є сечовина. Це дає можливість застосовувати загальні підходи при дослідженні природи виділених смуг в спектрах збудження люмінесценції.

Вивчення електронних спектрів низки карбамідів методами електронної спектроскопії і квантової хімії з метою визначення положення довгохвильового поглинання молекули та інтерпретації її природи було проведено в [6]. З врахуванням отриманих результатів подальших досліджень [7] область довгохвильового поглинання біля 5,4 еВ визначена досить точно і віднесена до  $n \rightarrow \pi^*$  типу. При цьому дане поглинання пов'язується переважно з перерозподілом електронної густини в карбонільній групі.  $O=C$  [7]. Природа більш високоенергетичного поглинання в області 6,0-7,0 еВ однозначно не встановлена. Розрахунки [7] вказують на участь рідбергівських станів у формуванні цих смуг поглинання.

Фізичні властивості, зокрема оптичні властивості, сечовини і сухих залишків урини в першу чергу визначається її основними складовими – молекулярними катіонами і аніонами. Разом з тим, вони певним чином залежать від нестехіометрії хімічного складу, що проявляється при наявності

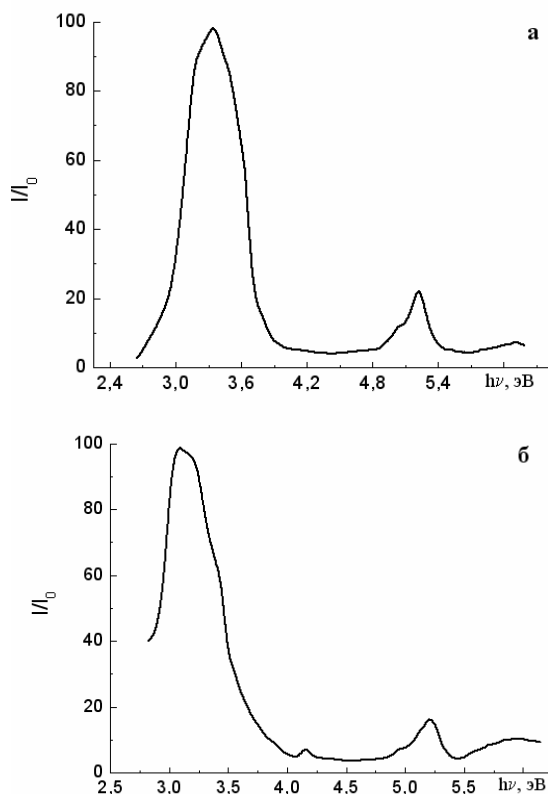
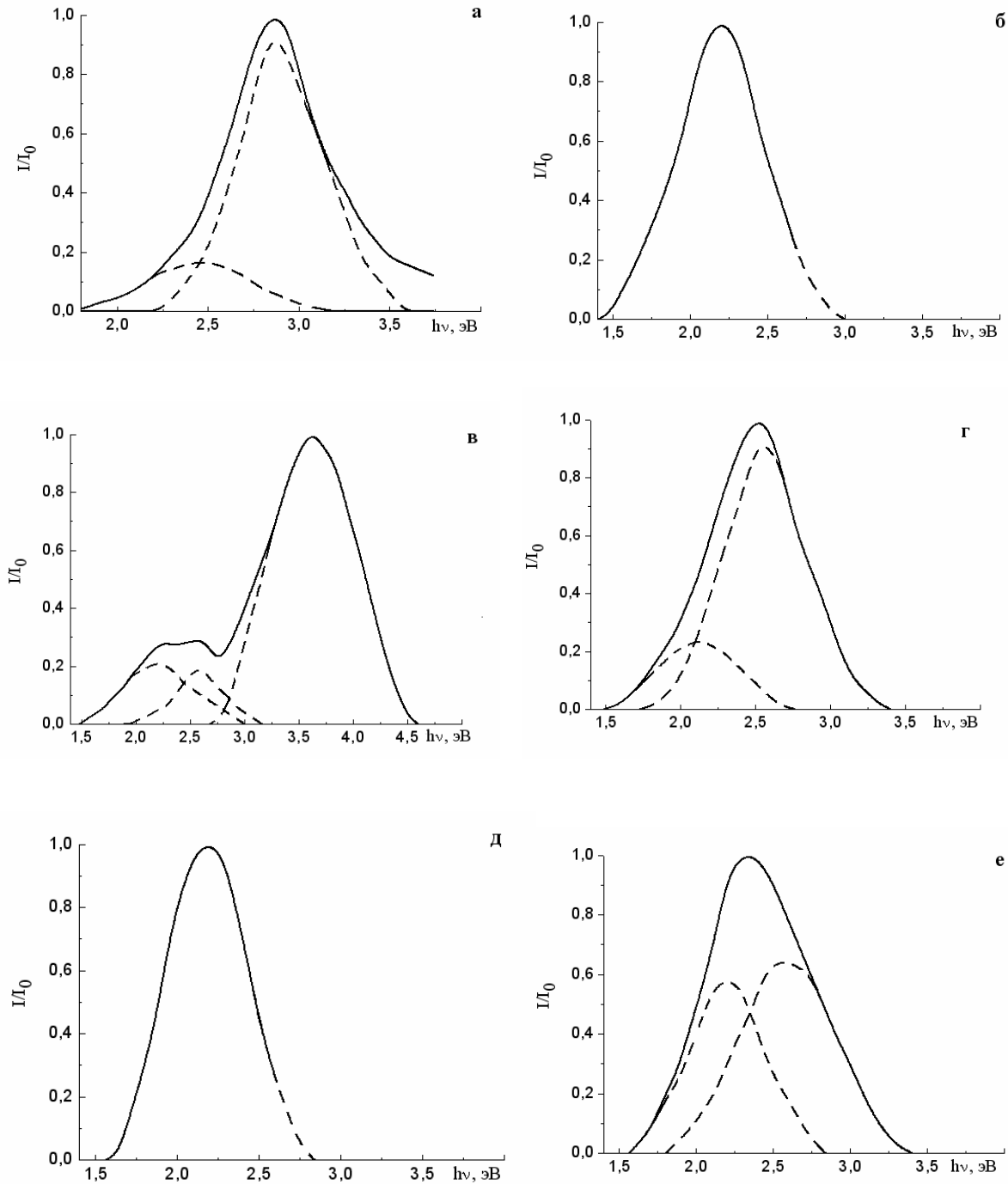


Рис. 1. Спектри збудження люмінесценції сечовини (а) та сухих залишків урини без відхилень від норми, виміряні з використанням світлофільтра ЖС-12.

відхилення складу урини від норми, від наявності домішок. Це зумовлюється тим, що сечовина, завдяки наявності в її молекулі електро-донорних груп, здатна до утворення комплексів. Молекули сечовини в кристалі утворюють одна за одною слабкі молекулярні зв'язки  $N-H \dots O$  [8]. Кристалічну сечовину можна вважати комплексною сполукою, в якій комплексоутворювачем виступає іон водню, а лігандами – негативно заряджені іони кисню і азоту. Сечовина в кристалі з допомогою водневих зв'язків утворює міцну тетрагональну структуру, яка має молекулярні порожнини. Це створює можливість утворення просторових сполук. Такі сполуки в значній степені визначають характер процесів поглинання і вторинного розсіювання світла, а також можливість явища самоактивованої люмінесценції, яка виникає в сполуках без введення в їх склад спеціальних активуючих домішок. У зв'язку з цим, найімовірніше, що низькоенергетична смуга збудження люмінесценції з максимумом при 3,2 еВ і зумовлена наявністю такого свічення. Це підтверджується і тим, що наявність патологічних солей в урині найсильніше впливає на інтенсивність і форму саме цієї смуги [4].



**Рис. 2.** Спектри люмінесценції при лазерному збудженні сечовини (а,б) та сухих залишків урини без відхилень від норми (г,д) з енергією збудження  $h\nu_{30}=3,68$  eВ (а,г) та  $h\nu_{30}=2,71$  eВ (б,д), а також катодолумінесценції сечовини (в) і сухих залишків урини без відхилень від норми (е)  $T=295$  К; штрихові лінії – елементарні складові.

Проведені дослідження люмінесценції сечовини і сухих залишків урини показали, що свічення даних зразків являє собою широкую неелементарну смугу, форма якої залежить від енергії збудження. Такі спектри свічення малоінформативні, оскільки важливі дані можна отримати, визначивши параметри індивідуальних смуг, які входять в склад складного спектру. У зв'язку з цим виникає

необхідність поділу складного спектру на елементарні складові, тобто визначення кількості елементарних складових, їх форми і положення на шкалі частот. Поширеним методом поділу таких спектрів є метод Аленцева-Фока [9], який і використаний в даній роботі. Для додаткової перевірки знаходження максимумів елементарних складових був використаний метод похідних від

спектрів люмінесценції [10]. Дослідження проводились з вимірними спектрами люмінесценції при лазерному і катодному збудженні, а також із спектрами люмінесценції, які виміряні в області збудження 3,0-3,5 еВ. В процесі розрахунків були використані стандартні програми для обробки оптичні спектрів [11].

Проведені дослідження показали, що спектри люмінесценції сечовини і сухих залишків урини містять різну кількість елементарних складових, кількість яких визначається енергією і видом збудження (рис.2). Зокрема, при збудженні азотним лазером, спектри люмінесценції сечовини і сухих залишків урини містять дві елементарні смуги з максимумами в області 2,20 та 2,65 еВ (рис.2,а,г). В цей же час, при збудженні аргонним лазером, відповідні спектри містять лише низько енергетичну смугу свічення в області 2,20 еВ (рис.2,б,д). Застосування катодного збудження з енергією збуджуючих електронів до 10 кеВ дозволяє в спектрах катодолюмінесценції сечовини виділити інтенсивну елементарну смугу з максимумом в області 3,64 еВ. Порівняння отриманих результатів, особливо при лазерному збудженні, дає можливість зробити висновок, що люмінесцентне свічення в обох типах зразків має спільну природу зумовлене електронними процесами за участю молекулярних орбіталей сечовини.

Проведені розрахунки густини станів і зонної будови сечовини [12] показали, що верхня заповнена молекулярна орбіталь сечовини має складну будову, яка зумовлена впливом С=О та С-N зв'язків. Зокрема, проведені розрахунки числа Робі-Девідсона [13], яке дає інформацію про властивості валентних орбіталей, показали для С-N та С=О зв'язків відповідно величини 1,49 та 2,45. Це свідчить про те, що зв'язок С-N є слабшим відносно зв'язка С=О і зв'язок С=О вносить більший вклад у формування заповнених молекулярних орбіталей сечовини. Відповідно до [12] верхні заповнені орбіталі сечовини формуються енергетичними рівнями О та N. Нижні вільні орбіталі сечовини формуються енергетичними рівнями С. Виходячи з цього, смуги люмінесценції, що виділені нами в спектрах сечовини і сухих залишків урини, можуть бути зумовлені переходами з участю неподілених пар електронів гетероатомів О та N. Теоретичні і експериментальні дані [14] вказують на ефективний вплив  $n$ -електронів гетероатомів на оптичні властивості молекул, який залежить від їх природи і степені спряженості з  $\pi$ -системою.

Ймовірність  $n \rightarrow \pi^*$ -переходів у гетероатомів – різна: вона більша у атомів з більшим атомним радіусом. Також експериментально встановлено, що енергія  $n \rightarrow \pi^*$ - переходів зменшується в ряді N>O>S [14]. Це дає можливість зв'язати дві низькоенергетичні смуги випромінювання в спектрах люмінесценції сечовини та сухих залишків урини з максимумами при 2,20 та 2,65 еВ з  $n \rightarrow \pi^*$ -переходами з участю неподілених пар електронів гетероатомів О та N відповідно.

Враховуючи напівемпіричні розрахунки [7] і розрахунки густини станів і енергетичних рівнів сечовини [12], смуга люмінесценції з максимумом 3,64 еВ найімовірніше зв'язана з  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходом, що пов'язаний з перерозподілом електронної густини в карбонільній групі. Відмітимо, що інтенсивний  $n \rightarrow \sigma^*$ -перехід є характерним для амідів, до яких відноситься сечовина (карбамід) [6]. Таке припущення також добре узгоджується зі структурними дослідженнями зв'язків сечовина-катіон в кристалічних адуктах сечовини [15]. В досліджених 26 кристалічних структурах адуктів сечовини виявлено, що у всіх досліджених комплексах катіони зв'язуються з киснем. Враховуючи, що в урині, яка є продуктом виділення нирок, окрім сечовини наявна і низка катіонів [16], то зв'язок з атомами кисню в сечовині може привести до перерозподілу електронної густини  $\sigma$ -орбіталі, і внаслідок цього, можлива безвипромінювальна дезактивація  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу.

## Висновки

Отримані результати показують, що спектри люмінесценції урини визначаються свіченням її основної компоненти – сечовини. Використання метода Алєнцева-Фока для поділу спектрів люмінесценції сечовини і сухих залишків урини, показує, що ці спектри складаються з однакових індивідуальних смуг. Смуги з максимумами при 2,20 та 2,65 еВ зв'язуються з  $n \rightarrow \pi^*$ -переходами за участі неподілених пар електронів гетероатомів кисню та азоту відповідно у молекулах сечовини. Смуга з максимумом 3,64 еВ в спектрі люмінесценції сечовини приписується  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу, зв'язаному з перерозподілом електронної густини в карбонільній групі.

**Бордун О.М.** – доктор фізико-математичних наук, професор.  
**Дробчак О.З.** – аспірант.

- [1] G.H.M. Gijssbers, D.Breederverd, M.J.C. van Gemert, T.A.Boon. // *Lasers Life Sci.*, (1) p.p.29-48 (1986)
- [2] J.P.A. Marijnissen, H.Jansen, W.M.Star // *J.Urol.*, (142) p.p.1351-1355(1989)
- [3] H.J. van Stavaren, J.F.Beek, M.Keizer, W.M.Star.// *Phys.Med.Biol.*, (40) p.p.1307-1315(1995)
- [4] Спосіб визначення типу солей урини. МПК G 01 №33/493.-Декл.патент на корисну модель України 7880./О.І.Білий, О.М.Бордун, А.В.Петрух // Опубл. 15.07.2005, Бюл.№7, 2005
- [5] Е.А. Черницкий, Е.И. Слободжанина. *Спектральный люминесцентный анализ в медицине.* Наука и техника, Минск 130 с. (1989)

- [6] Р.М. Форонова, Л.В. Орловская, Р.Т. Кузнцова. Электронные спектры поглощения карбамидов // *Изв. вузов. Физика*, (1), сс.145-147 (1978)
- [7] Ю.А. Тищенко, Л.В. Орловская, В.И. Данилова. // *Изв. вузов. Сер. физика*, (3) p.p.23-25 (1980).
- [8] D.Mullen, E.Hellner. *Acta crystallogr.*, B 34, №5 (1978) 1624-1627
- [9] М.В. Фок. // *Труды ФИАН*, (59) p.p.3-24 (1972)
- [10] T. Owen. *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. Hewlett-Packard GmbH, Waldronn, Germany 240с. (1996).
- [11] А.М. Ржевский, Н.И. Макаревич, П.П. Мардилович. Комплекс программ для математической обработки оптических спектров на микро ЭВМ «Электроника ДЗ-28» // *препринт Ин-та физики АН БССР* (513) pp. 57 (1988).
- [12] C. Pisani. *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials. Lecture Notes in Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg 67 p (1996)
- [13] H. Sun, P.W.-C. Kung. // *J. Comp. Chem.*, (26,2) pp. 169-174 (2004).
- [14] А.В. Карякин. *n-электроны гетероатомов в водородной связи и люминесценции*. Наука, М. 146 с. (1985).
- [15] L. Lebioda. // *Acta crystallogr.*, B (36, 2) pp.271-275 (1980).
- [16] Н.М. Петрунь, Л.И. Барченко. *Содержание химических веществ в тканях и жидкостях организма человека*. Наука, М. 286 с. (1964).

О.М. Bordun, O.Z. Drobchak

## Luminescence Centers in Urea and Dried Urine Samples

*Ivan Franko Lviv National University, 1, Universytetska Str., Lviv, 79000, Ukraine,  
tel. (0322) 964-679, e-mail: [bordun@electronics.wups.lviv.ua](mailto:bordun@electronics.wups.lviv.ua)*

The photoexcitation and luminescence spectra of urea and dried urine samples were studied. The obtained spectra were disintegrated to elemental component by means of Alentsev-Fock's method. Luminescence stripes of urea and dried urine samples with the maxima nearly 2,2 and 2,64 eV are caused by  $n \rightarrow \pi^*$ -transition of non-bonding electrons of heteroatoms O and N. Luminescence stripe of urea with the maximum nearly 3,64 eV is caused by  $n \rightarrow \sigma^*$ -transition, which is associated with redistribution of electron density in carbonyl group.