

О.М. Бордун, О.З. Дробчак
Фотолюмінесценція солей сечі

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

Досліджено спектри фотозбудження і люмінесценції при лазерному збудженні залишків сечі. Показано, що спектр люмінесценції сечі визначається свіченням її основного компоненту – сечовини – $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{H}_2\text{N}$. Встановлено, що наявність у сечі патологічних солей (оксалатів, уратів, фосфатів) приводить до зміщення максимуму спектру люмінесценції у довгохвильову область і зниження інтенсивності свічення. Проведено обговорення отриманих результатів.

Ключові слова: сеча, катіони, спектри люмінесценції.

Стаття постуила до редакції 26.02.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

У сучасних дослідженнях фізіології живих організмів, а також відхилень у роботі окремих 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 видами рідин. Проблема водно-солевого обміну, крім великого теоретичного значення, важлива для терапії ниркових та інших хвороб, які виникають у результаті порушень такого роду обмінних процесів у організмі.

Основним органом, який виступає за збереження постійності фізико-хімічних характеристик внутрішніх рідин живого організму, є нирки. Продукт роботи нирок – сеча – може служити інформаційною основою для діагностики організму. Порушення обміну ведуть до появи в сечі 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 $\text{MeC}_3\text{H}_3\text{O}_3$, N_4 , фосфати Me_3PO_4 та інші. Дослідження люмінесцентних властивостей цих солей є досить актуальними у плані розширення медичної діагностики. Разом з відомими біохімічними та іншими методами [1-4] дана методика може бути використана для експрес-діагностики без використання хімічних препаратів.

I. Методика експерименту

В роботі досліджувались зразки сечі, одержані з клінічної лабораторії Львівської обласної спеціалізованої клінічної лікарні. Всі зразки перед дослідженням піддавались попередньому біохімічному аналізу. Для досліджень використовувались 2-3 краплі сечі, які наносились на кварцову пластинку, нагріту до 50°C . Після випаровування рідини, було проведено дослідження сухих залишків. Всі зразки були приготовані і досліджені в однакових умовах.

Дослідження люмінесценції проводилось при фотозбудженні лампою ДКсЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3 та при лазерному збудженні в режимі імпульсного збудження лазером з довжиною збуджуючого світла 337,1 нм. Свічення зразків реєструвалось фотопомножувачем ФЭУ-51, сигнал з якого подавався на самозаписувач ПДА-1. Постійна кількість квантів при дослідженні спектрів збудження люмінесценції підтримувалась системою автоматичного регулювання ширини щілини. Спектри коректувались на селективність установки.

II. Результати і обговорення

Характерні спектри збудження люмінесценції сухих залишків сечі без патологічних солей та сечовини приведені на рис.1. На рис.2 приведені спектри збудження люмінесценції сухих залишків сечі при наявності фосфатних, оксалатних та уратних патологічних солей. Порівняння приведених спектрів показує, що всі спектри фотозбудження мають

подібну структуру. Зокрема, практично на всіх спектрах переважаючою є широка смуга збудження в області від 300 до 450 нм з максимумом біля 390 нм, яка має складну структуру. Спектри збудження люмінесценції, виміряні при наявності в сечі патологічних солей показують, що дана смуга збудження містить не менше трьох компонентів, спектральне положення яких дещо змінюється при зміні патологічних солей. Крім того, наявність патологічних солей приводить до гасіння інтенсивності люмінесценції. Така ситуація характерна для багатьох випадків, коли наявність домішки веде до гасіння люмінесценції речовини. Різниця інтенсивності люмінесценції при наявності та відсутності домішки робить можливим визначення цієї домішки [5]. Це гасіння при створенні внутрішньокмлексної сполуки з катіонами може проходити в тому випадку, якщо катіон володіє хромофорною дією, і гасить люмінесценцію. Такими є катіони з незаповненими електронними оболонками [6], до яких відносяться і присутні у патологічних солях катіони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} .

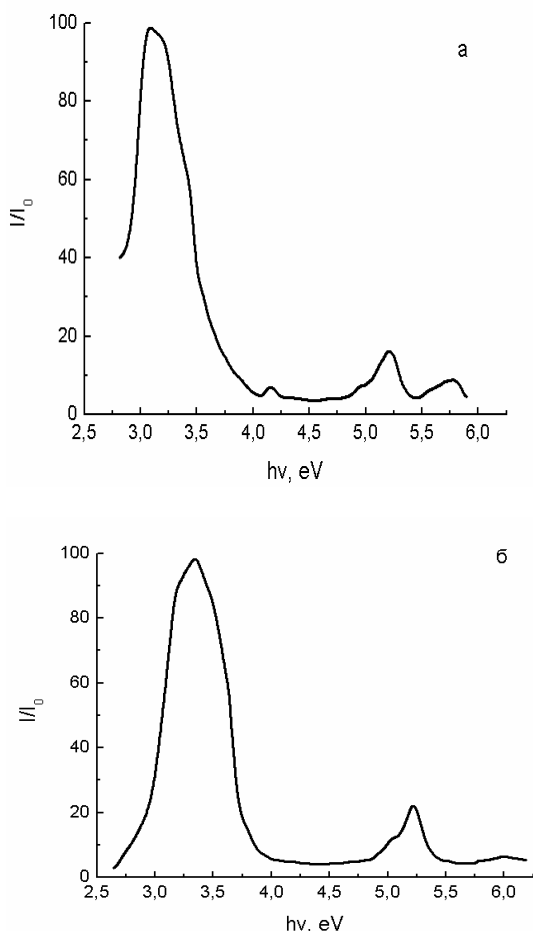


Рис. 1. Спектри збудження люмінесценції сечі без патологічних солей (а) і сечовини (б) зняті через світлофільтр ЖС-12 при температурі 295 К.

Враховуючи, що спектри збудження люмінесценції різного типу сечі та сечовини $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{H}_2\text{N}$ мають подібну структуру, можна стверджувати, що свічення сечовини формує спектр

фото збудження сечі. Це дає можливість для вивчення природи виявлених смуг у спектрах фото збудження сечі.

Вивчення електронних спектрів ряду карбамідів методами електронної спектроскопії і квантової хімії з метою визначення положення довгохвильового поглинання молекули сечовини та інтерпретації її

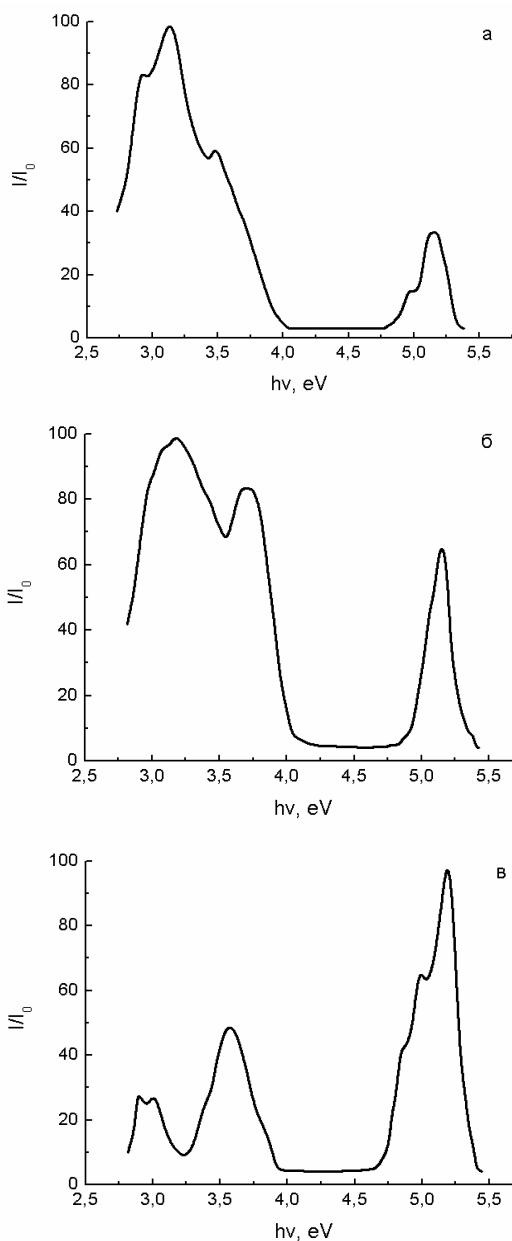


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції сечі при наявності фосфатних (а), оксалатних (б) і уратних (в) патологічних солей зняті через світлофільтр ЖС-12 при температурі 295 К.

природи було проведено в [7]. З урахуванням отриманих результатів та результатів подальших досліджень [8] область довгохвильового поглинання сечовини біля 5,4 еВ (230 нм) визначена досить надійно і віднесена до $n \rightarrow \pi^*$ типу. Природа більш короткохвильового поглинання в області 6-7 еВ (180-210 нм) однозначно не встановлена. Розрахунки [8] вказують на участь рідбергівських станів у

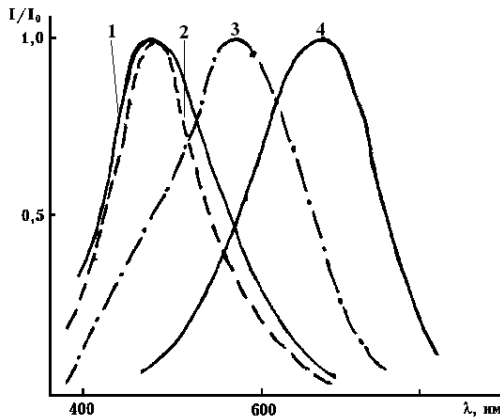


Рис. 3. Спектри люмінесценції при лазерному збудженні сухих залишків сечі без патологічних солей (1), сечовини (2) і сечі з оксалатними (3) та уратними (4) солями, $T = 295 \text{ K}$.

формуванні цих смуг поглинання.

Проведені у [8] напівемпіричні розрахунки дозволяють інтерпретувати поглинання в області 7,0–7,5 eV (165-180 nm) як $n \rightarrow \sigma^*$ переходи. Найбільш інтенсивному короткохвильовому поглинанню сечовини відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ перехід з енергією 9,03 eV (138 nm), який визначається молекулярною орбіталлю, що належить атомам азоту, тоді як поглинання в області 5,4 eV пов'язується переважно з перерозподілом електронної густини в карбонільній групі $O = C$ [8].

Фізичні властивості, зокрема оптичні властивості, сухих залишків урини у першу чергу визначається їх складовими частинами – молекулярними катіонами і аніонами. Разом з тим, вони певним чином залежать від нестехіометрії хімічного складу, що проявляється при появі патологічних солей, від наявності власних дефектів і домішок. Такі відхилення значною мірою визначають характер процесів поглинання і вторинного розсіювання світла, серед яких і явище самоактивованої люмінесценції, яка виникає у сполуках без введення до їх складу спеціальних активованих домішок. Тому, найбільш імовірно, що неелементарна довгохвильова смуга збудження люмінесценції з максимумом в області 390 nm, і зумовлена наявністю такого свічення. Це підтверджується і тим, що наявність патологічних солей в сечі найбільш сильно впливають на інтенсивність і форму саме цієї смуги.

Спектри люмінесценції сечі при збудженні лазером ЛГИ-21 приведені на рис.3. Як видно з рисунка наявність патологічних солей в сечі приводить до довгохвильового зміщення максимуму спектра люмінесценції. Величина такого зміщення визначається типом патологічної солі. Так максимум спектра люмінесценції сечі без патологічних солей розташований в області 480 nm. Наявність, наприклад, оксалатних солей зміщує максимум

люмінесценції в область 570 nm, а уратних – в область 470 nm. Таке зміщення максимуму спостерігається при свіченні багатьох органічних сполук [9]. Органічні реагенти, які змінюють люмінесцентне свічення у присутності катіонів, мають у складі молекул функціональні групи, які можуть створювати комплекси з катіонами. Для молекул таких сполук характерні спектри поглинання і збудження у ближній УФ-області або короткохвильовій області видимого спектру і, відповідно, спектр люмінесценції у видимій області спектру. Така ситуація нами спостерігається при люмінесценції сечі. Як видно з рис.3, спектри люмінесценції сечі без патологічних відхилень і сечовини $H_2N-CO-H_2N$ дуже близькі між собою. Це підтверджує припущення, що люмінесценція сечі визначається свіченням її основного компоненту – сечовини. Наявність патологічних солей в сечі приводить до їх взаємодії з сечовиною, що в свою чергу приводить до утворення складних утворень, які є результатом взаємодії крайніх функціональних груп сечовини - H_2N з катіонами, які приводять до створення нових центрів люмінесценції. Як відомо, електродонорні і електроакцепторні замітники, які включаються в ланцюг спряження, створюють деяке постійне зміщення π -електронів, яке не залежить від дії світла [9]. Внаслідок цього зменшується різниця між енергетичними рівнями основного і збудженого станів і, відповідно, проходить зсув спектрів люмінесценції в довгохвильову область. Для комплексів, створених різними сполуками, характерне свічення у різних областях спектру.

Висновки

Таким чином одержані результати показують, що спектри люмінесценції сечі визначаються свіченням її основного компоненту – сечовини - $H_2N-CO-H_2N$. Наявність у сечі патологічних солей (фосфатів, оксалатів, уратів) приводить до зміщення максимуму люмінесценції у довгохвильову область і зниження інтенсивності свічення.

Одержані результати свідчать про можливість використання люмінесцентної діагностики для контролю хімічного складу сечі і виявлення певних порушень водно-солевого обміну рідин в організмі. Внаслідок деякої варіабельності хімічного складу сечі, такі експрес-дослідження доцільно проводити в комплексі з біохімічними дослідженнями. Це забезпечить зростання достовірності при проведенні діагностики.

Бордун О.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

Дробчак О.З. – аспірант кафедри фізичної і біомедичної електроніки.

- [1] Е.А. Черницкий, Е.И. Слобожанина. *Спектральный люминесцентный анализ в медицине*. Наука и техника, Минск. 130с. (1989).
- [2] Z. Chang, J. Kuchar, R. Hausinger. Chemical cross-linking and massspectrometric identification of sites of interaction for ureD, ureF and urease // *J. Biol. Chem.*, **277**, pp. 15305-15313 (2004)
- [3] I. Gendlina, D.M. Gutman, V. Thomas, C.M. Collins. Urea-dependent signal transduction by the virulence regulator UreR // *J. Biol. Chem.*, **273**, pp 37349-37358 (2002).
- [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] Ю.И. Посудин. *Лазерная флуориметрия биологических объектов*. Выща школа, Киев. 106 с. (1985).
- [6] А.П. Головина, Л.В. Левшин. *Химический люминесцентный анализ неорганических веществ*. Химия, М. 242 с. (1978).
- [7] Р.М. Форонова, Л.В. Орловская, Р.Т. Кузнецова. Электронные спектры поглощения карбамидов // *Изв. вузов. Физика*, **(1)**, сс.145-147 (1978).
- [8] Ю.А. Тищенко, Л.В. Орловкая, В.И. Данилова. Электронные спектры поглощения карбамидов и его нитропроизводных // *Изв. вузов. Физика*, **(3)**, сс.132-134 (1980).
- [9] Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин. *Органические люминофоры*. Химия, М. 336 с. (1984).

О.М. Bordun, O.Z. Drobchak

Photoluminescence of Urine Salt

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

The photoexcitation spectra and luminescence spectra of urine salts under laser excitation were investigated. The photoexcitation spectra and luminescence spectra are caused by main urine component – urea- $\text{H}_2\text{N-CO-H}_2\text{N}$. Presence of pathological salts in urine leads to luminescence extinguishing and to longwave displacement of maximum of luminescence spectrum. The value of displacement is determined by type of pathological salts.

Key words: urine, cations, luminescence spectra.