

УДК 546.06:57.084.2

DOI: 10.17223/24135542/17/3

**В.И. Отмахов¹, Ю.С. Саркисов², Н.П. Горленко²,
И.С. Кускова¹, А.В. Обухова¹, Е.В. Петрова¹**

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

О некоторых закономерностях распределения химических элементов в живых организмах

Огромное количество закономерностей, объединяемых периодическим законом, позволяет предсказывать поведение веществ в различных процессах. Внутренняя структура Периодической системы отражает особенности распределения химических элементов по мере возрастания заряда ядра атомов. Характер изменения фундаментальных характеристик атомов, таких как потенциалы ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность, радиусы атомов и ионов и др., в группах сверху вниз и в периодах слева направо обнаруживает глубокую взаимосвязь свойств атомов по отношению друг к другу и тем самым позволяет рассматривать их как единое целое. Целостность – это свойства системы изменяться при изменении свойств ее отдельных составляющих. Периодическая система химических элементов полностью отражает системный подход к их изучению. Установление закономерностей изменения фундаментальных характеристик атомов в периодах и группах позволяет глубже понять явление периодичности, характер перехода количественных отношений в качественные.

Ключевые слова: *периодический закон, ионизационный потенциал, сродство к электрону, электроотрицательность, заряд ядра, атомные радиусы, макроэлементы, микроэлементы, энергодисперсионный микроанализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.*

Введение

Известно, что ионизационный потенциал определяет прочность связей электронов в атомах. Легче всего отделяются электроны у атомов щелочных металлов, труднее – у атомов инертных газов. То есть периодическое изменение значений ионизационных потенциалов характеризуется максимумами, приходящимися на восьмую группу, и минимумами, отвечающими элементам первой группы главной подгруппы. Сродство к электрону возрастает в периодах слева направо в подгруппах неметаллов и в группах сверху вниз в целом для всех элементов. Электроотрицательность – это мера взаимодействия с электронами в химических соединениях. Ее необ-

ходимо относить только к определенному валентному состоянию атома, а не к его нормальному состоянию. Число единиц валентности определяется, в свою очередь, числом неспаренных электронов. Четкую периодичность обнаруживают радиусы атомов и ионов. Атомные радиусы достигают наибольшей величины в начале периода. Чем больше радиус атома, тем выше устойчивость соединений с неподеленной парой электронов. Таким образом, в периодах их значения уменьшаются.

Очень важными количественными характеристиками являются различные сочетания заряда ядра и радиусов атомов и ионов, предложенные Л. Полингом в качестве критериев прочности связей между атомами. Так, отношения z^2/r^2 , z^2/r , z/r характеризуют энергию кулоновского притяжения между атомами, а равенство произведения $z \cdot r$ дипольному моменту молекул позволяет приблизительно оценить долю распределения электронной плотности между ними. С помощью приближенных значений ионных радиусов можно произвести оценку координационного числа ионов в различных соединениях. Координационное число (КЧ) определяется отношением радиусов катиона (r_k) и аниона (r_a). Если это отношение составляет 0,015–0,023, то КЧ = 3, т.е. данный катион окружают три аниона. Если $r_k/r_a = 0,023–0,041$, то КЧ = 4. В интервале значений 0,041–0,073 КЧ = 6, а в диапазоне 0,073–0,100 КЧ = 8; наконец, при $r_k/r_a = 0,100$, КЧ = 12.

Кристаллохимические характеристики элементов полностью подчиняются периодическим свойствам атомов. Периодические изменения фундаментальных характеристик атомов с увеличением заряда ядра обуславливают изменение свойств соединений на более высоком иерархическом уровне их организации. Периодически изменяются термодинамические, электрофизические, структурно-механические, оптические и другие важнейшие характеристики атомов и их соединений.

Материалы и методы исследования

В полной мере к макрохарактеристикам можно отнести концентрационные зависимости изменения элементного состава различных структур живых организмов с возрастанием порядкового номера элемента. Известно [1], что по относительному содержанию элементы, входящие в состав живых организмов, делятся на макроэлементы, микроэлементы, ультрамикроэлементы. Макроэлементы – это О, С, Н, N (в сумме около 98–99%), их еще называют основными. К ним также относятся Са, К, Si, Mg, P, S, Na, Cl, Fe (в сумме около 1–2%). Макроэлементы составляют основу процентного состава живых организмов. Суммарное содержание в клетке микроэлементов – Mn, Co, Zn, Cu, В, I, Мо и др. – порядка 0,1%. К ультрамикроэлементам относятся Se, U, Hg, Ra, Au, Ag и др. Их содержание в клетке очень незначительно (менее 0,1%), а физиологическая роль большинства из них не раскрыта.

Как показано в [2], распределение содержания химических элементов в различных органах живых организмов неодинаково и зависит от множе-

ства факторов биологической, экологической и социальной природы. Ранее нами показано [3], что зависимость логарифма концентрации элементов от порядкового номера носит периодический характер. В этой связи представляло значительный интерес, учитывая скрытые особенности структуры Периодической таблицы Д.И. Менделеева, рассмотреть и проанализировать изменение концентрации распределения химических элементов в периодах и группах.

В качестве объектов для установления закономерностей распределения химических элементов были выбраны волосы подростков 7–8 лет без каких-либо отклонений по состоянию здоровья. Волосы как объект исследования более предпочтительны среди других биологических субстратов. Их химический состав постоянен благодаря кератиновой наружной оболочке, препятствующей как потере внутренних компонентов, так и проникновению внешних загрязнений. Волосы – во многом наиболее благоприятный материал для предварительных исследований состава живых организмов, они имеют ряд преимуществ: простота и неинвазивность пробоотбора; не требуют для хранения специального оборудования; не портятся и не имеют ограничений по сроку хранения. Имеющиеся данные показывают, что содержание микроэлементов в волосах отражает микроэлементный статус организма в целом, является интегральным показателем минерального обмена и дает точное описание метаболического состояния организма.

В данной работе сделана попытка проанализировать волосы на максимально большое количество элементов, входящих в состав Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Для этого были выбраны соответствующие методы анализа. Анализ на содержание легких элементов проводился с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). В данном исследовании использовался растровый электронный микроскоп Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа – анализатором Quantax 70 (прибор, использующийся для изучения поверхности и элементного состава образца). Данная приставка позволяет проводить рентгеновское картирование, элементный анализ по линии и мультиэлементный анализ в точке, а также качественный и количественный анализ [4, 5]. С помощью программного обеспечения (РЭМ) выведен предположительный материальный баланс зольного остатка волос, суммарно составляющий $\approx 96\%$.

Поскольку минимальное содержание большого числа элементов в волосах [6] не превышает 0,01 ppm, а в зольном остатке волос с учетом концентрирования – 1 ppm, целесообразно для проведения дальнейших анализов использовать метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) [7], который обеспечивает достоверное определение до 70 элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева на уровне регламентированных концентраций.

Пробоподготовка осуществлялась путем сухой минерализации, которая позволяет без дополнительного использования реактивов в едином цикле совместить минерализацию органической основы и получение аналитического концентрата [8]. Навески исследуемого образца массой 1,0000–5,0000 г помещали в предварительно прокаленные и взвешенные кварцевые тигли. Озоление проводили до постоянной массы, пока зольный остаток не приобретал серый либо белый цвет, в муфельной печи в течение 3 ч, постепенно повышая температуру до 450–500°C. Для количественного анализа использовали стандартные образцы (СО) состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487–2003), срок годности до 2063 г.

Также для подтверждения результатов ДАЭС с МАЭС по оценке основных элементов, входящих в состав зольного остатка волос, использовали альтернативные методы МС ИСП (Agilent 7500 сx, Agilent Technologies, США), ААС и ПФ (SOLAAR серии S, Thermoelectron, США). Пробоподготовка образцов для данных методов осуществлялась путем переведения пробы в раствор. Для этого весь зольный остаток волос растворяли в 0,15 мл концентрированной азотной кислоты при небольшом нагревании с последующим разбавлением в 2 раза бидистиллированной водой. Полученный раствор отфильтровывали, фильтрат переносили в колбу объемом 25 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. Щелочные металлы определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра SOLAAR серии S с усиленной дейтериевой коррекцией фона с пламенным атомизатором в режиме эмиссии.

Для определения тяжелых, редких и редкоземельных элементов в данной работе использовался масс-спектрометр Agilent 7500 сx (Agilent Technologies, США). В состав масс-спектрометра входили: устройство ввода пробы, источник индуктивно-связанной плазмы, система ионных линз, квадрупольный масс-спектрометр, детектор и система управления и обработки данных ISP-MS ChemStation [9]. Полученные результаты зольных остатков волос во всех случаях были пересчитаны на волосы и представлены в виде графиков, по абсциссе которых во всех случаях откладывался логарифм концентрации элементов, содержащихся в волосах. В статье приводятся средние результаты количественного содержания химических элементов, полученных на основе проведения анализа 20 пациентов.

Результаты исследования и обсуждение

Результаты проведенных исследований отражены на рис. 1–8.

Как видно из приведенных рисунков, в самом общем виде полученные зависимости полностью отвечают отмеченным выше закономерностям изменения фундаментальных характеристик атомов в периодах и группах. Однако если в периодах изменение свойств носит в основном однотипный характер (некоторые появляющиеся аномалии будут рассмотрены в следующей статье), то в группах наблюдаются ярко выраженные отклонения от привычных зависимостей. Интересно отметить, что указанные отклоне-

ния связаны с максимально высокими концентрациями присутствующих элементов в живых организмах и приходится на атомы К–Na–Cu в первой группе, Са–Mg–Zn – во второй, В–Al–Ga – в третьей, Ti–Si–С – в четвертой, V–P–N – в пятой, Cr–S–O – в шестой, Mn–Cl–Br – в седьмой и Fe–Ni–Co – в восьмой.

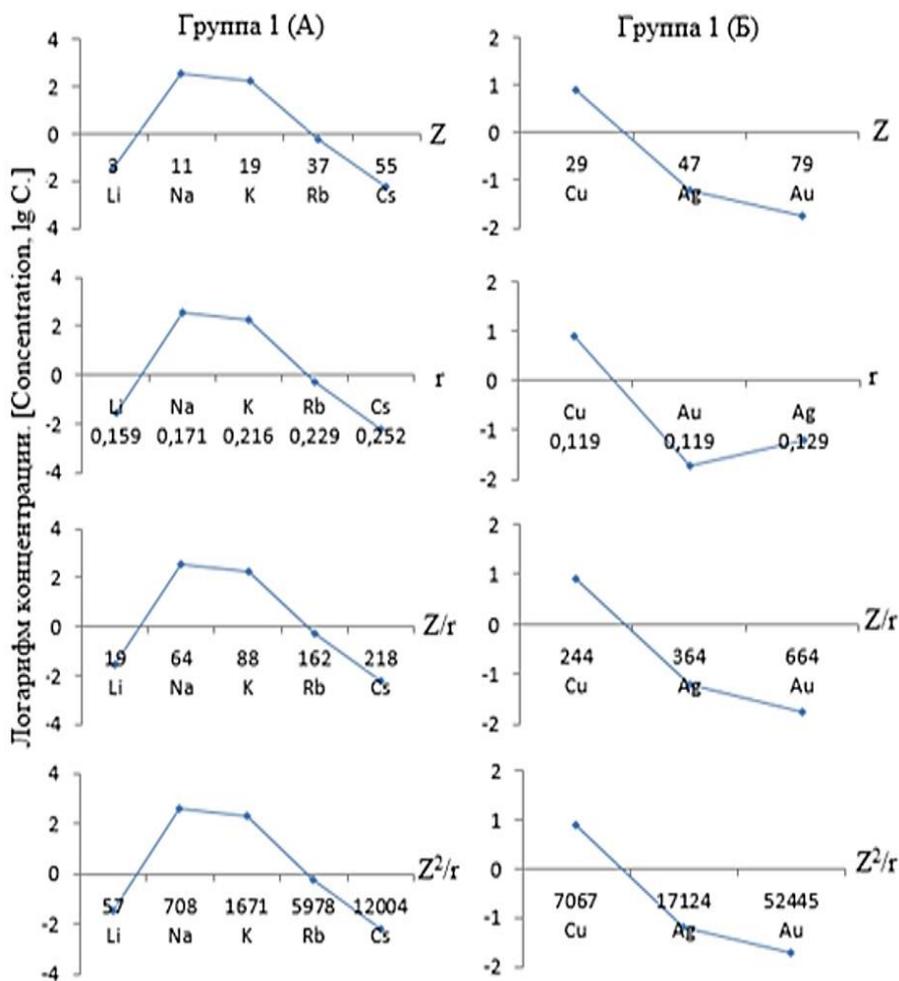


Рис. 1. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 1) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

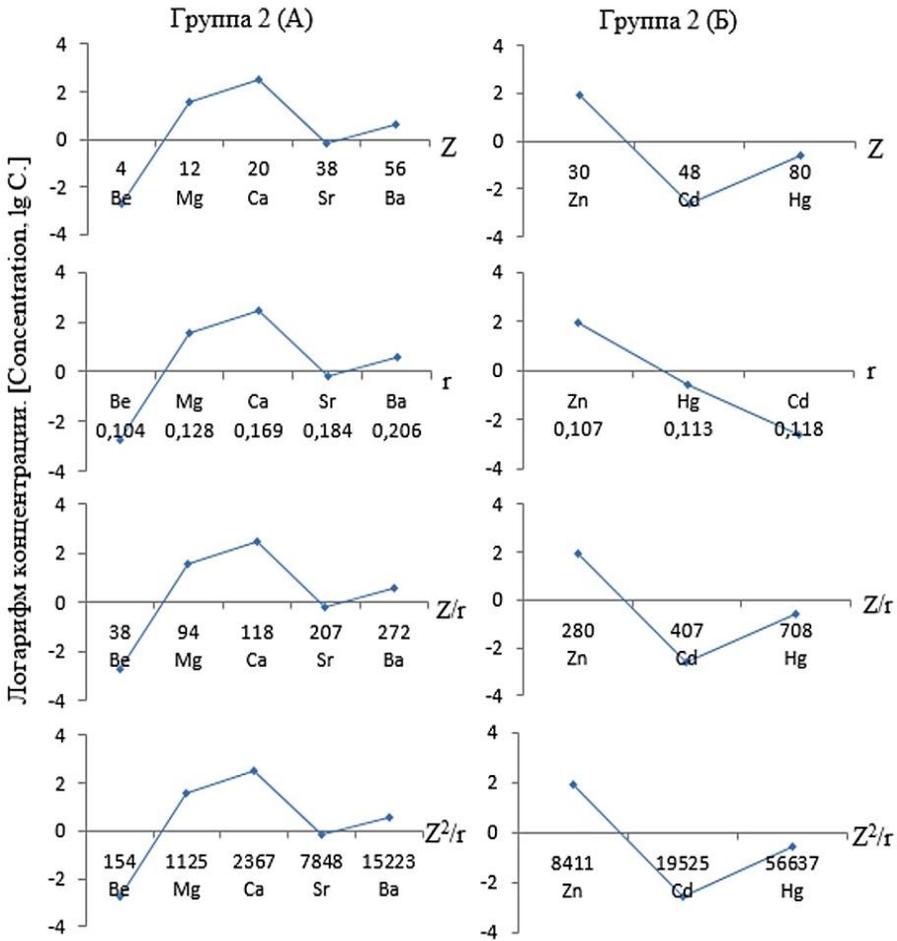


Рис. 2. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 2) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г:
 Z – заряд ядра; r – радиус атома

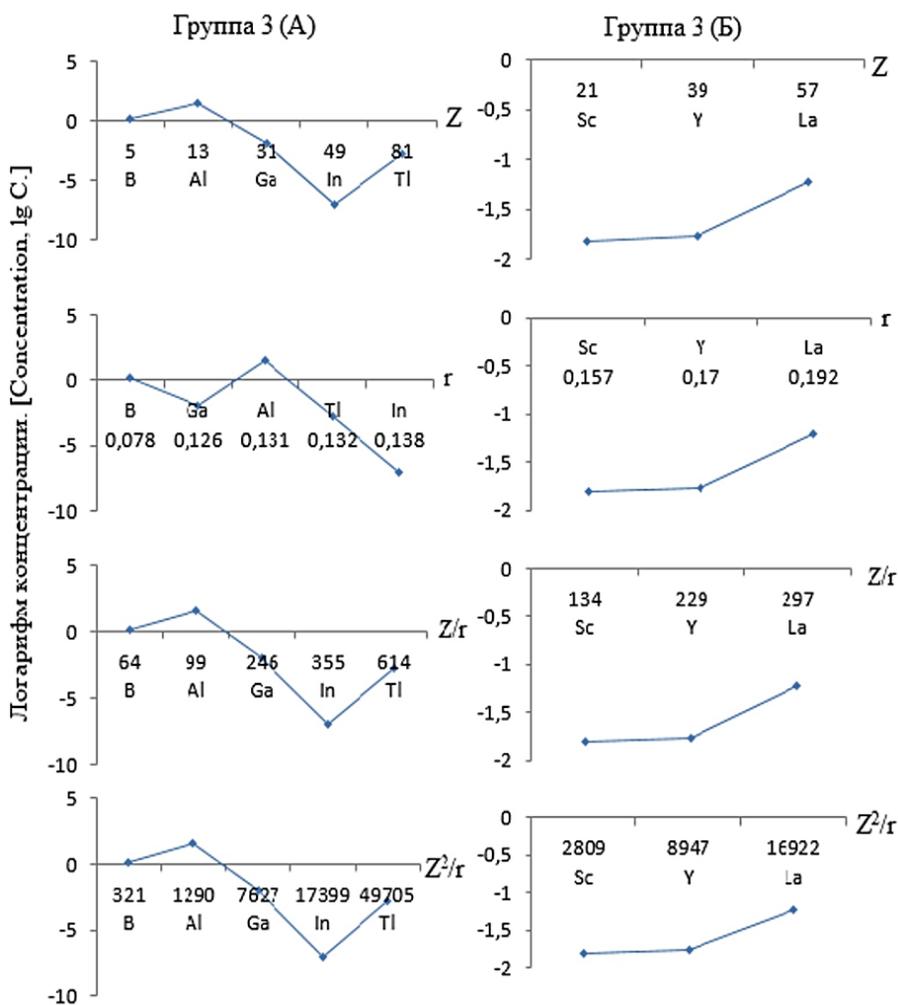


Рис. 3. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 3) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

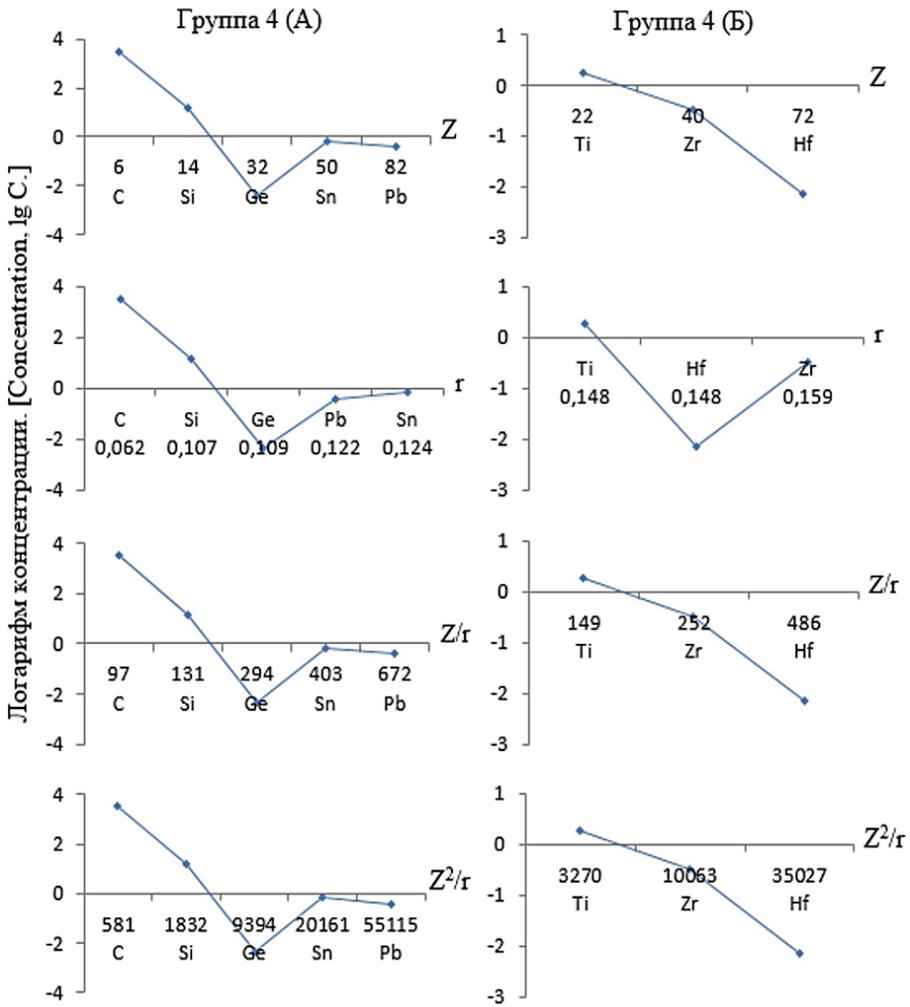


Рис. 4. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 4) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

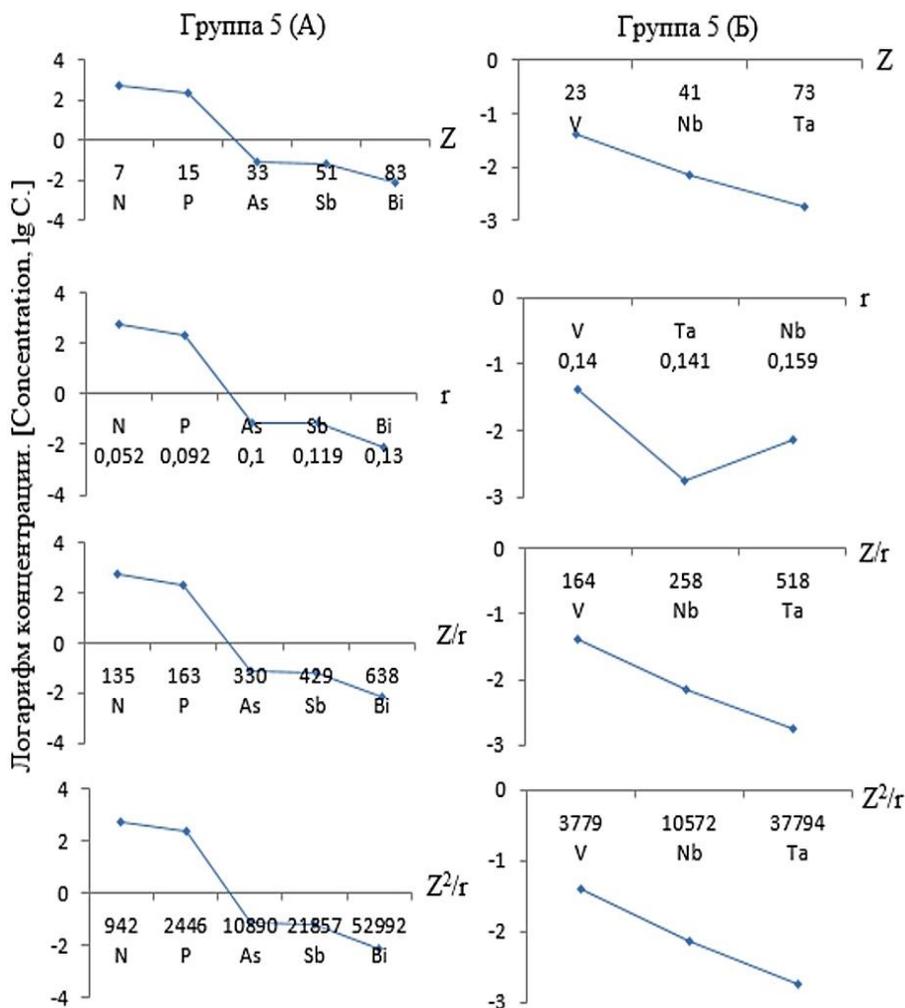


Рис. 5. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 5) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

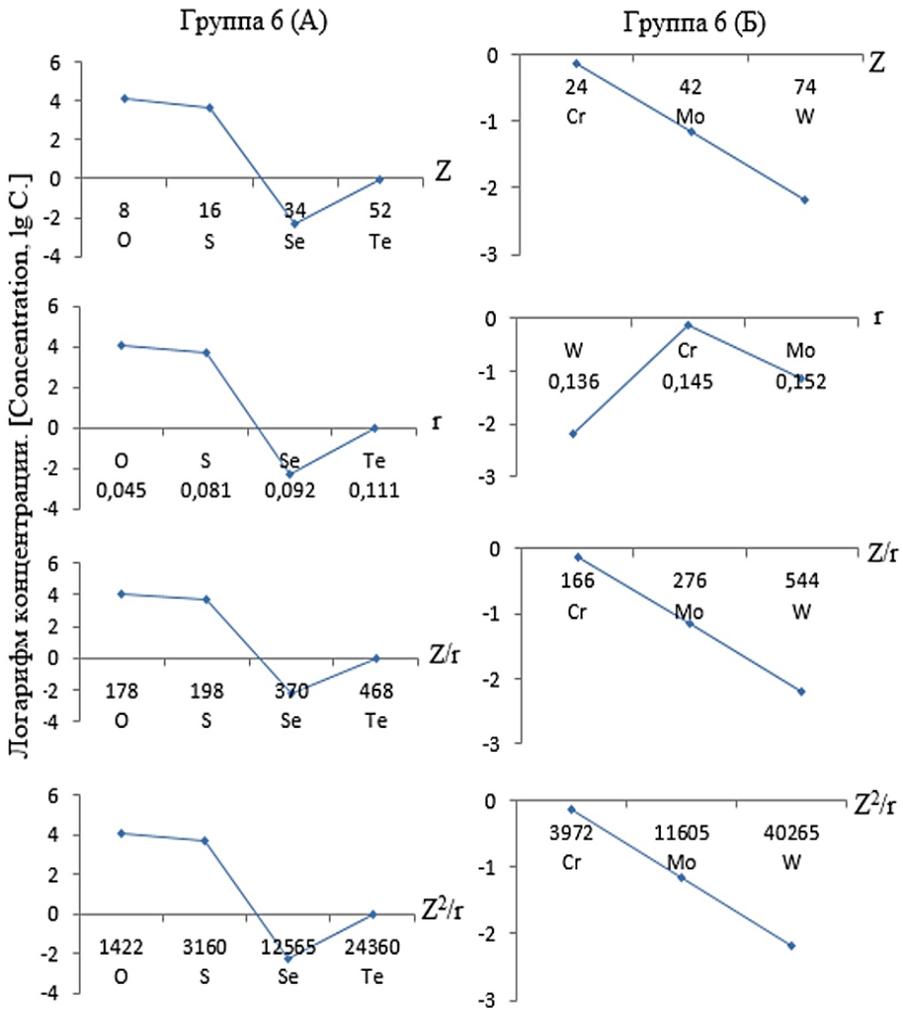


Рис. 6. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 6) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

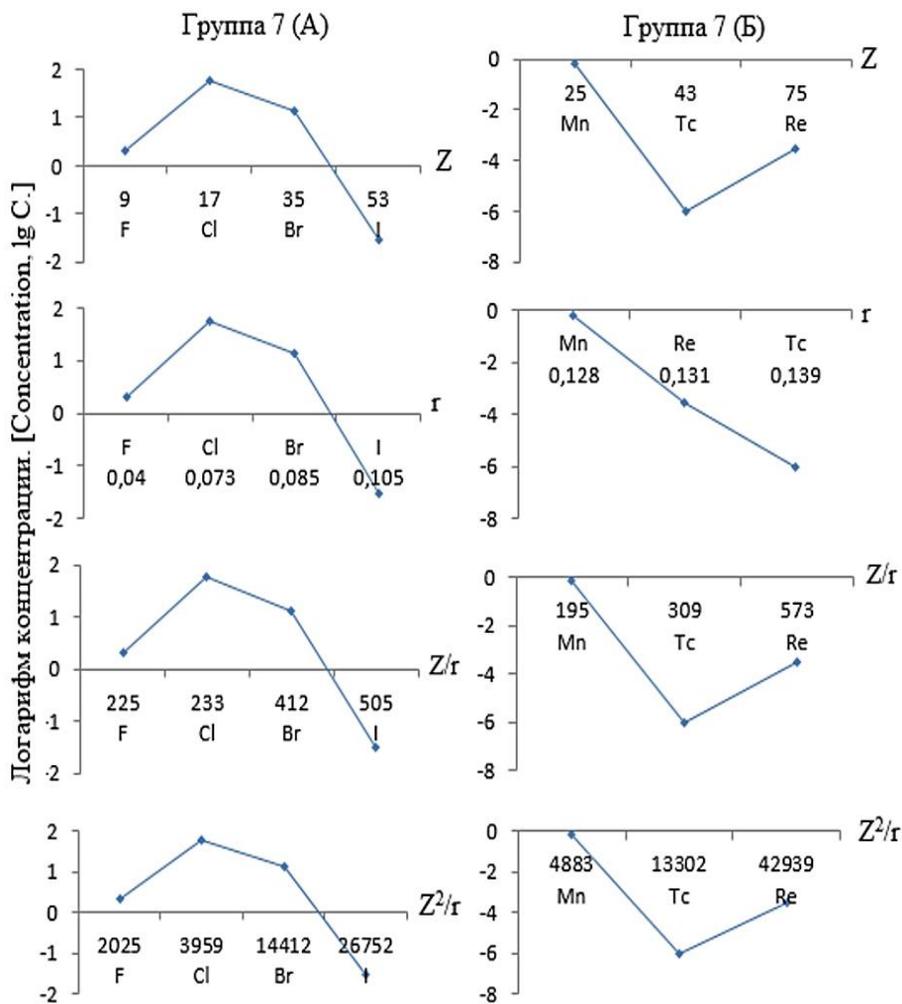


Рис. 7. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 7) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

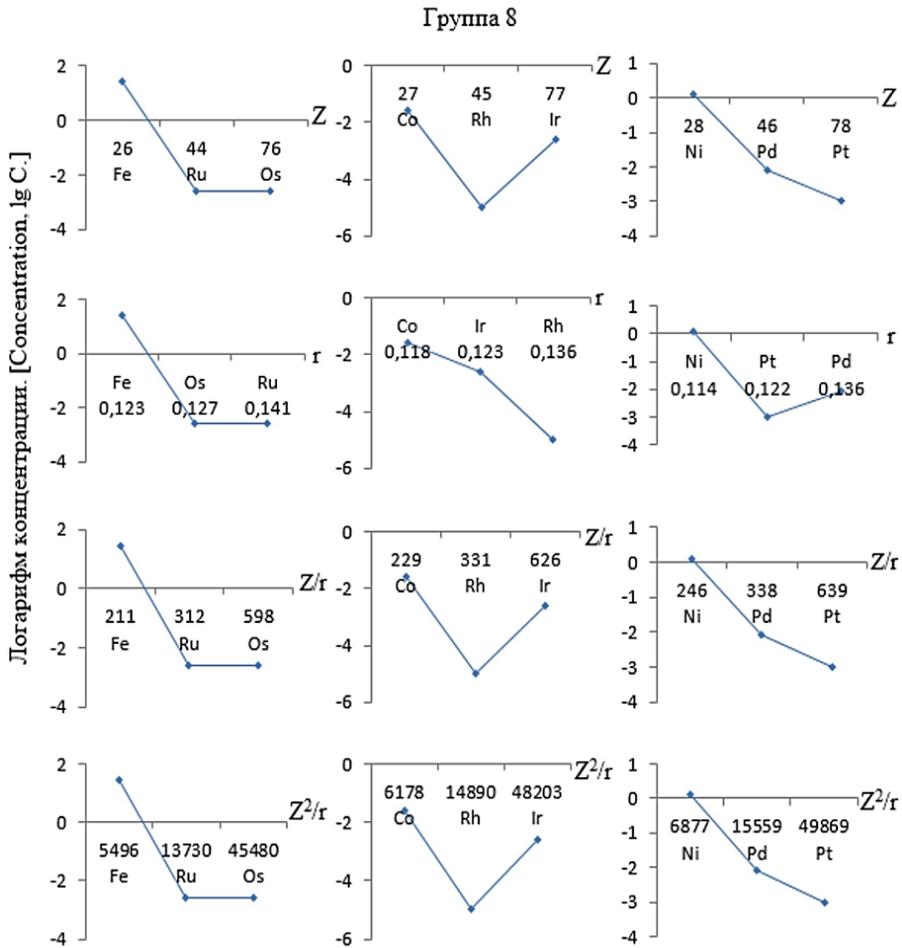


Рис. 8. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов (группа 8) в анализируемых пробах волос от Z , r , Z/r , Z^2/r , мкг/г: Z – заряд ядра; r – радиус атома

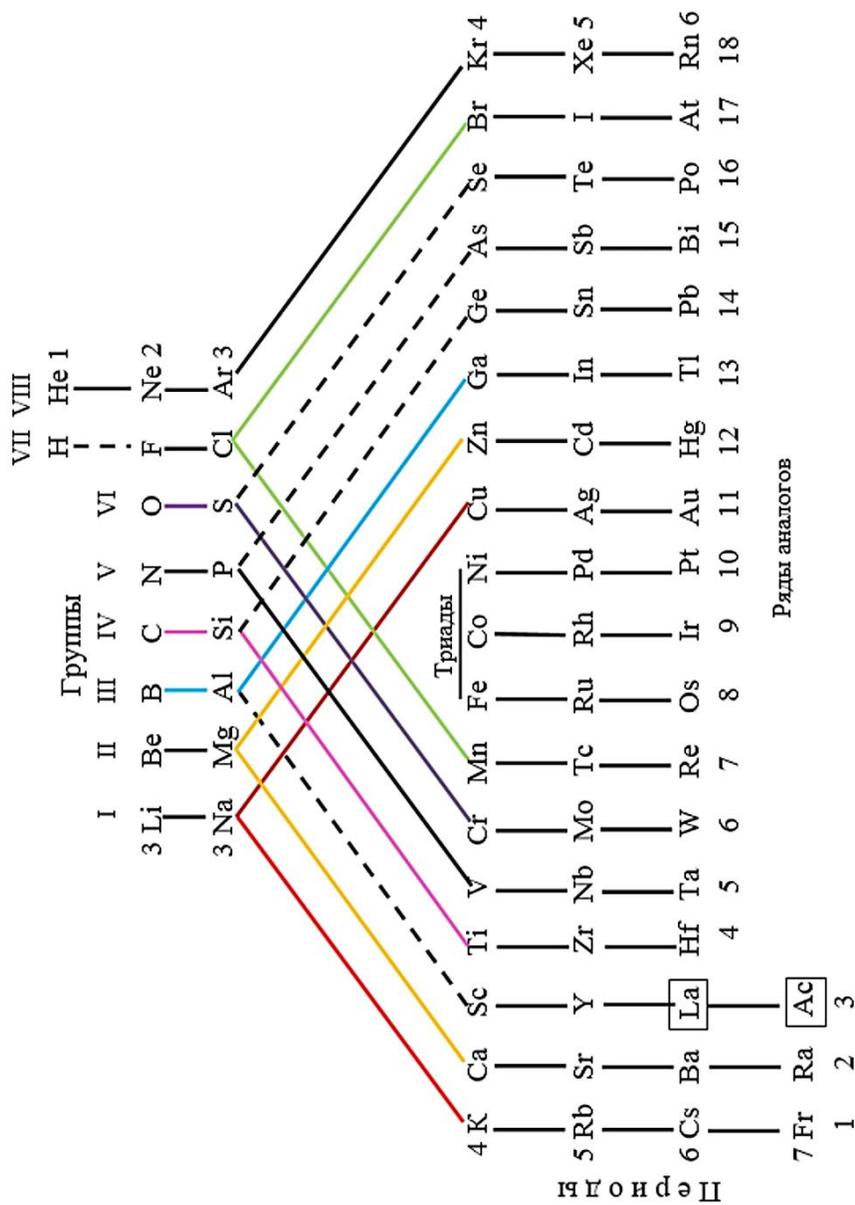


Рис. 9. Периодическая система Д.И. Менделеева (по Б.В. Некрасову)

Важной особенностью замеченных отклонений является появление неких «триад» в распределении химических элементов, связанных, на наш взгляд, со схожестью электронного строения элементов по группам (рис. 9).

Кроме того, отмечены закономерности в составе выделенных «триад», заключающиеся в том, что отношение порядковых номеров между соседними атомами чаще всего равно 8 и 10. Таким образом, элементы, размещенные в порядке возрастания заряда ядра и в различных сочетаниях заряда ядра с радиусом атомов (см. рис. 1–8), демонстрируют периодичность изменения такого важного свойства, как концентрация содержания химических элементов в живых организмах.

Аномальное поведение характерно для так называемых биогенных элементов, составляющих основу любого живого организма. Мы полагаем, что отмеченные аномальные зависимости носят не случайный, а закономерный характер. Они отражают некую глубинную роль данных элементов в формировании живых организмов. Вскрытие причин наблюдающихся аномальных концентрационных зависимостей позволят глубже заглянуть в тайны зарождения всего живого на Земле. Одним из путей объяснения полученных результатов является привлечение идей Б.В. Некрасова о взаимосвязи элементов в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Преимущество варианта таблицы химических элементов, предложенного Б.В. Некрасовым [10], в том, что он отражает аналогии между элементами вследствие сходства их валентных состояний (см. рис. 9).

Как видно из рис. 9, полными аналогами являются элементы, имеющие однотипное строение электронных оболочек при любых валентных состояниях (кривая 1). Неполные аналоги имеют сходства электронных оболочек только при строго определенных значениях валентности (кривая 2). Кривая 3 объединяет элементы, для которых сходство наблюдается при любых валентностях, кроме максимальной, отвечающей номеру группы в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Наконец, кривая 4 отражает взаимосвязь между элементами при максимально возможной (характеристической) валентности. Подобного рода закономерности просматриваются и в других группах.

Заключение

Из варианта таблицы химических элементов Б.В. Некрасова вытекают закономерности взаимосвязи, в том числе между биогенными элементами. Однако в этом направлении следует приложить еще немало усилий, чтобы понять природу отмеченного феномена.

Литература

1. Бгатов А.В. Биогенная классификация химических элементов // Философия науки. 1999. № 2 (6). С. 29–37.

- Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Обухова А.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в зольном остатке волос человека // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, ч. II. С. 73–77.
- Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Кускова И.С., Обухова А.Е., Петрова Е.В., Омельченко М.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в биологических объектах // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2019. № 14. С. 6–25.
- Основы растровой электронной микроскопии, использование РЭМ в процессе электронной литографии : метод. указания к лабораторным работам по диагностике материалов / ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» при ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Санкт-Петербург, 2013.
- Андерхальт Р., Анзalone П., Роберт Апкарриан П. и др. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий : методы и применение / под ред. У. Жу, Жонг Лин Уанга; пер. с англ. С.А. Иванова, К.И. Домкина; под ред. Т.П. Каминской. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. 582 с.
- Скальный А.В. Референтные значения концентрации химических элементов в волосах, полученные методом ИСП-АЭС (АНО центр биотической медицины) // Микроэлементы в медицине. 2003. Т. 4, вып. 1. С. 55–56.
- Лабусов В.А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 4. С. 21–29.
- Кускова И.С. Оптимизация условий проведения элементного анализа биологических объектов методами дуговой и пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии : автореф. дис. ... канд. хим. Наук. Томск, 2017. 24 с.
- Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Екатеринбург : УРО РАН, 2006. 276 с.
- Николаев Л.А. Современная химия. Москва : Просвещение, 1970. 543 с.

Информация об авторах:

Отмахов Владимир Ильич, доктор технических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Горленко Николай Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: gorlen53@mail.ru

Кускова Ирина Сергеевна, кандидат химических наук, инженер-исследователь лаборатории мониторинга окружающей среды Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Обухова Анастасия Валерьевна, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Петрова Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com

V.I. Otmakhov¹, Yu.S. Sarkisov², N.P. Gorlenko²,
I.S. Kuskova¹, A.V. Obukhova¹, E.V. Petrova¹

¹ National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

² Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)

About some regularities of chemical distribution elements in living organisms

A huge number of regularities combined by the Periodic Law allow us to predict the behavior of substances in various processes. The internal structure of the periodic system reflects the distribution of chemical elements as the charge of atomic nucleus increases. The way the fundamental characteristics of atoms change in groups from top to bottom and in periods from left to right, it reveals a deep relationship of atom properties in relation to each other, and, thus, it allows us to consider them as a whole. The fundamental characteristics are ionization potentials, electron affinity energy, electronegativity, radii of atoms and ions, and others. Integrity is the property of a system that changes when the properties of its individual components change. The periodic table fully reflects the systematic approach to study of chemical elements. Establishing patterns of changes in the fundamental characteristics of atoms in periods and groups allows us to better understand the phenomenon of periodicity, the nature of the transition of quantitative relations to qualitative ones.

Keywords: Periodic Law, ionization potential, electron affinity, electronegativity, nuclear charge, atomic radii, macroelements, microelements, energy-dispersive microanalysis, atomic emission spectroscopy, mass spectrometry from inductively coupled plasma.

References

1. Bgatov, A. V. Biogennaja klassifikacija himicheskikh jelementov. *Filosofija nauki*. 1999, 2 (6).
2. Otmahov, V. I.; Sarkisov, Ju. S.; Pavlova, A. N.; Obuhova, A. V. Periodicheskie zavisimosti raspredelenija himicheskikh jelementov v zol'nom ostatke volos cheloveka. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. 2019, T. 85, 1, Ch. II, 73–77.
3. Otmahov, V. I.; Sarkisov, Ju. S.; Pavlova, A. N.; Kuskova, I. S.; Obuhova, A. E.; Petrova, E. V.; Omel'chenko, M. V. Periodicheskie zavisimosti raspredelenija himicheskikh jelementov v bio-logicheskikh ob'ektah. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himija*. 2019, 14, 6–25.
4. Osnovy rastrojvoj jelektronnoj mikroskopii, ispol'zovanie RJeM v processe jelektronnoj litografii: metod. ukazanija k laboratornym rabotam po diagnostike materialov; CKP «Materialovedenie i diagnostika vпередovyh tehnologijah» pri FTI im. A.F. Ioffe: Sankt-Peterburg, 2013.
5. Anderhal't, R.; Anzalone, P.; Robert Apkarian P. i dr. Rastrovaja jelektronnaja mikroskopija dlja nanoteknologij. metody i primenenie / pod red. Ujejlj Zhu, Zhong Lin Uanga; per. s angl. S. A. Ivanova, K. I. Domkina; pod red. T. P. Kaminskij; BINOM. Laboratorija znanij: Moskva, 2016; 582 s.
6. Skal'nyj, A. V. Referentnyje znachenija koncentracii himicheskikh jelementov v volosah, po-luchennye metodom ISP-AJeS (ANO centr bioticheskoj mediciny). *Mikrojelementy v me-dicine*. 2003, Vol. 4, Iss. 1, 55.

7. Labusov, V. A. Kompleksy priborov dlja atomno-jemissionnogo spektral'nogo analiza na os-nove spektrometra «Grand». *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. 2008, Vol. 74, 4, 21.
8. Kuskova, I. S. Optimizacija uslovij provedenija jelementnogo analiza biologicheskikh ob#ektov metodami dugovoj i plamennoj atomno-jemissionnoj spektrometrii: avtoref. dis. kand. him. Nauk; Nacional'nyj issledovatel'skij Tomsk. gos. Universitet: Tomsk, 2017; 24 s.
9. Pupyshev, A. A.; Surikov, V. T. *Mass-spektrometrija s induktivno-svjazannoj plazmoj*; URO RAN: Ekate-rinburg, 2006; 276 s.
10. Nikolaev L.A. *Sovremennaja himija*; Prosveshhenie: Moskva, 1970; 543 s.

Information about the authors:

Otmahov Vladimir, PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Sarkisov Yury, PhD, Professor, Department chair of Chemistry, General education faculty, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Gorlenko Nikolai, PhD, Professor, Department chair of Chemistry, General education faculty, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: gorlen53@mail.ru

Kuskova Irina, PhD, engineer-researcher, Laboratory of environment monitoring, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Obukhova Anastasiya, graduate student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Petrova Elena, PhD, assistant professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: elena1207@sibmail.com