

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Właściwości i znaczenie żelaza oraz metody jego oznaczania

Properties and the role of iron and methods of its determination

Anna Górska, Robert Piech

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Żelazo jest jednym z najczęściej spotykanych w środowisku pierwiastków. Występuje w skorupie ziemskiej, wodach, glebach, powietrzu, a także w organizmach żywych, głównie w postaci związanej. Pomimo, że metal ten jest tak powszechnie spotykany, pełni kluczową rolę w prawidłowym funkcjonowaniu wielu organizmów żywych, jak i ekosystemów. W pracy przybliżono zatem zagadnienia dotyczące właściwości żelaza oraz jego występowania w przyrodzie. Poruszono również aspekt biologicznego znaczenia pierwiastka. Istnieją dziedziny, w których konieczne jest zastosowanie wysokoczułych metod oznaczania metalu. Wśród znanych i stosowanych rozwiązań oprócz woltamperometrii wymienić należy atomową spektrometrię absorpcyjną, fluorymetrię czy spektrometrię mas.

ABSTRACT: Iron is one of the most abundant element in environment. It can be found in earth crust, waters, soils and living organism, mostly in form of chemical compounds. Even though is so common, the role of this element is crucial for the proper functioning of many organism and ecosystems. Therefore, the work presents issues related to the properties of iron and its role and occurrence in environment. Biological aspects of metal were also discussed. There are many fields of life where high sensitive methods for iron determination are required. Well known methods used for iron determination are Voltammetry, Atomic Absorption Spectrometry, Fluorimetry and Mass Spectrometry.

Słowa kluczowe: żelazo, Solochrome Violet RS

1. Żelazo

1.1. Właściwości fizyczne i chemiczne

Żelazo to pierwiastek usytuowany w VIII grupie, oraz w czwartym okresie układu okresowego pierwiastków, tuż obok niklu i kobaltu. W literaturze pierwiastki te często są zestawiane wspólnie i porównywane, ze względu na podobieństwo właściwości. W związkach chemicznych przyjmują niskie stopnie utlenienia, zazwyczaj II lub III, a wiele z tworzonych przez nie struktur ma charakter jonowy. Wspomniane pierwiastki niechętnie występują natomiast na wyższych stopniach utlenienia [1].

Właściwości fizyczne żelaza bardzo silnie zależą od obecności chociażby niewielkich ilości domieszek. Chemicznie czysty pierwiastek charakteryzuje się srebrzystobiałą barwą, jest kowalny i ciągliwy. Z kolei już niewielki dodatek węgla sprawia, że metal staje się twardszy. W **Tab. 1** zestawiono wartości wybranych właściwości fizycznych żelaza.

Żelazo w formie metalicznej wystawione na działanie powietrza pokrywa się cienką warstewką tlenku, która stanowi ochronę przed dalszym działaniem tlenu. Uszkodzenie warstwy tlenkowej, a więc tym samym odsłonięcie świeżej, nieprzereagowanej powierzchni metalu prowadzi do jego reakcji z tlenem i regeneracji warstwy tlenkowej. Właściwości chemiczne żelaza zależą też od formy w jakiej się ono znajduje – silnie rozdrobnione cząstki tego pierwiastka zapalają się samorzutnie w powietrzu.

Tabela 1. Zestawienie wybranych właściwości fizycznych żelaza [1].

Parametr	Wartość parametru
Symbol	Fe
Konfiguracja elektronowa	3d ⁶ 4s ²
Masa atomowa [u]	55,845
Temperatura topnienia [K]	1808
Gęstość w temp. 20°C [g/cm ³]	7,874
Elektroujemność (Allfred-Rochow)	1,64
Promień atomowy [pm]	126,0

Żelazo wystawione na działanie elektrolitu lub powietrza o wysokiej wilgotności ulega korozji. Jest to proces polegający na pokrywaniu metalu mieszaniną uwodnionych tlenków, węglanów czy soli żelaza. Tworząca się warstewka jest porowata, przez co nie chroni metalu przed dalszym procesem rdzewienia.

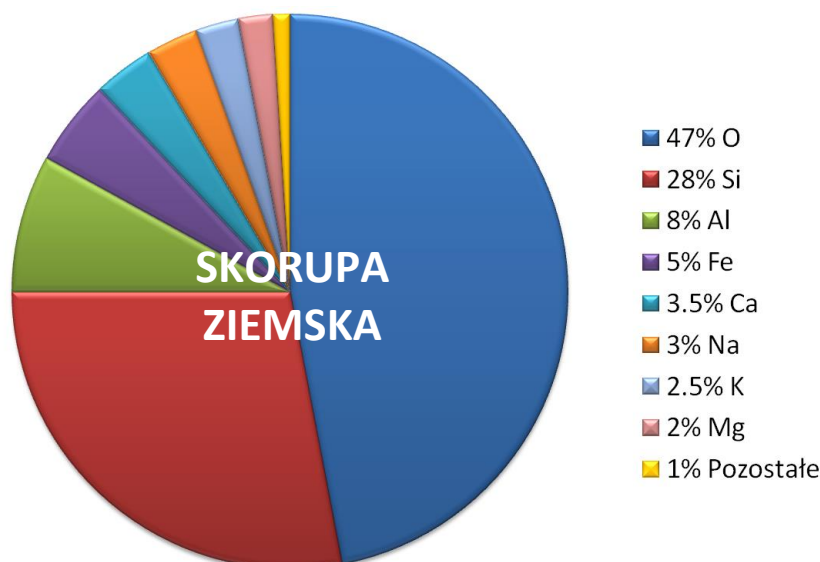
W warunkach wysokotemperaturowych utlenianie żelaza prowadzi do powstawania magnetytu, Fe₃O₄, czyli tzw. zendry. Może ona tworzyć powłokę na powierzchni przedmiotów wykonywanych poprzez kucie czy walcowanie na gorąco. Warstewka magnetytu może być również produktem spalania metalu w czystym tlenie.

Reakcje żelaza z kwasami mogą mieć różnoraki przebieg, zależny od rodzaju i mocy kwasu. Metal ulega roztwarzaniu w kwasach mineralnych, czemu towarzyszy wydzielanie wodoru. Produktem reakcji kwasów nieutleniających z żelazem są za to jego sole. Z kolei działanie stężonym HNO₃ prowadzi do pasywacji metalu, czyli pokrywania jego powierzchni warstewką odpornego chemicznie związku. Spasywowane żelazo nie ulega działaniu większości czynników chemicznych, wyjątek stanowią tu tylko kwasy redukujące, takie jak np. HCl. W kontakcie z zimnymi roztworami o charakterze zasadowym żelazo jest niereaktywne. Sytuacja ulega zmianie gdy wykorzystuje się wrzące i jednocześnie stężone zasady. Reakcja ta prowadzi do powstawania tlenków na powierzchni metalu.

Charakter chemiczny związków żelaza zależy od stopnia utlenienia, na którym występuje metal. Tak np. tlenek żelaza (II) jest bardziej zasadowy aniżeli tlenek żelaza (III). Konsekwencją tego jest większa skłonność do hydrolizy soli żelaza (III). Jedną z właściwości chemicznych żelaza trójwartościowego jest też to, że nie tworzy soli ze słabymi kwasami, podczas gdy żelazo (II) możemy spotkać chociażby w postaci węglanu FeCO₃ [1,2].

1.2. Żelazo w przyrodzie

Spośród wszystkich pierwiastków wchodzących w skład skorupy ziemskiej, żelazo plasuje się na czwartym miejscu tego rankingu. Literatura podaje, że stanowi ono około 4.7% wag. i jednocześnie jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem zaliczanym do grupy metali ciężkich (**Rys.1**). W przyrodzie występuje w postaci żelaza rodzimego, lub w stanie związanym. Pierwsza z tych form jest zdecydowanie rzadsza i nie ma zbyt wielkiego znaczenia praktycznego. Są to głównie drobne wtrącenia metalu w skałach bazaltowych oraz żelazo meteorytowe. Z kolei żelazo w formie związanej jest w przyrodzie niezwykle powszechne i występuje w skałach, glebie, czy organizmach żywych, w których wchodzi w skład istotnych dla funkcjonowania związków [1,2].



Rysunek 1. Rozpowszechnienie pierwiastków w skorupie ziemskiej, na podstawie [3].

1.2.1. Minerale

W przyrodzie spotkać można kilka minerałów, które stanowią rudy żelaza. Odznaczają się one pewnym zróżnicowaniem, zarówno w wyglądzie, jak i we właściwościach, a co ważne, nie wszystkie z nich mają istotne znaczenie pod kątem technicznego wykorzystania.

Pierwszym z minerałów żelaza jest hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Jest on szeroko rozpowszechniony w skałach i stanowi główne źródło pierwiastka dostępne człowiekowi. Charakteryzuje się barwą czarną lub srebrną z metalicznym połyskiem, jednak po sproszkowaniu staje się intensywnie czerwony. Od tej charakterystycznej barwy pochodzi nazwa minerału, która w języku greckim oznacza „krwistoczerwony”.

Getyt to żółto zabarwiony minerał o wzorze chemicznym $\alpha\text{-FeO(OH)}$. W przeciwieństwie do hematytu stanowi główną rudę żelaza tylko w niektórych miejscach na świecie. Występuje często w osadach przypowierzchniowych oraz glebach.

Minerał o wzorze chemicznym Fe_3O_4 , zawierający metal zarówno na drugim jak i trzecim stopniu utlenienia nazywany jest magnetytem. Zawiera aż 72% żelaza, co czyni go najbogatszym w ten pierwiastek minerałem. Odznacza się czarnym, metalicznym połyskiem i smugami na swej powierzchni. Najbardziej charakterystyczną cechą, której zawdzięcza swą nazwę jest to, że zachowuje się jak naturalny magnes. Małe ilości magnetytu występują dość powszechnie w skałach magmowych [4].

Syderyt czyli węglan żelaza (II) to ostatnia z omawianych rud, która ma praktyczne zastosowanie w pozyskiwaniu żelaza. Zazwyczaj występuje w odcieniach brązu i charakteryzuje się perłową poświatą [4,5].

Siarczek żelaza (II), zwany potocznie pirytem to dość powszechnie występujący w przyrodzie minerał. Mimo tak szerokiego rozpowszechnienia, nie jest zbyt chętnie wykorzystywany jako ruda żelaza. Przeszkodą jest trudność w usunięciu siarki, co jest konieczne w celu uzyskania surówki hutniczej. Jedną z cech charakterystycznych pirytu jest jego złote zabarwienie [22].

1.2.2. Gleby

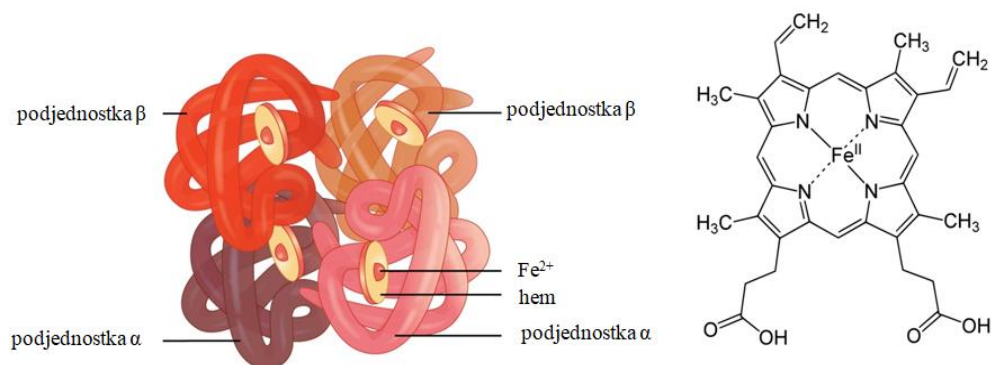
Gleby zawierają przeciętnie od 1 do 5% żelaza dwu- i trójwartościowego, głównie w postaci krzemianów oraz tlenków i wodorotlenków. Dwa ostatnie odpowiedzialne są za charakterystyczne czerwone i żółtawe, niekiedy bardzo intensywne zabarwienie gleby. Na wstępie warto wyróżnić cztery zasadnicze grupy form, w postaci których występuje żelazo. Pierwszą z nich reprezentuje

metal na drugim stopniu utlenienia związany w postaci minerałów pierwotnych, drugą zaś żelazo trójwartościowe wchodzące w skład minerałów wtórnych. Związki należące do tych grup są z reguły stabilne, a więc słabo rozpuszczalne w roztworze glebowym w dość szerokim spektrum wartości pH i potencjału redoks. Trzecią grupę stanowi łatwo rozpuszczalne i wymienne żelazo - niezwykle ważne z punktu widzenia prawidłowego wzrostu roślin [6]. Metal ten jest wykorzystywany w trakcie produkcji chlorofilu, czyli barwnika odpowiedzialnego za zielony kolor liści i łodyg. Przeważają dla roślin formy żelaza to te, które rozpuszczone są w roztworze glebowym, a czynnikami, które wyraźnie warunkują ich stężenie są głównie pH oraz napowietrzenie gleby [7]. W optymalnych warunkach (napowietrzona gleba o pH większym od 7) stężenie żelaza w roztworze glebowym wynosi 10^{-10} M. Czwarta grupa to związki powstałe w wyniku reakcji pomiędzy żelazem a zawartą w podłożu materią organiczną i są to zarówno rozpuszczalne jak i nierozpuszczalne w roztworze glebowym formy [6].

1.3. Znaczenie biologiczne

1.3.1. Gospodarka żelazem

W organizmie zdrowego, dorosłego człowieka znajdują się przeciętnie 4g żelaza. Największy rezerwuuar pierwiastka stanowią erythrocyty – znajduje się w nich około 75% wspomnianej ilości, która związana jest w postaci hemoglobiny (**Rys.2**). Jest to jednocześnie jedna z najważniejszych funkcji żelaza, bowiem umożliwia cząsteczkom hemu wiązanie tlenu i jego transport do komórek [8,9].



Rysunek 2. Model cząsteczki hemoglobiny, zbudowanej z 4 podjednostek (po lewej), wzór strukturalny hemu B (po prawej) [10].

Okolo 20% metalu magazynowane jest w postaci kompleksów białkowych - ferrytyny i hemosyderyny. Ferrytyna stanowi szybko dostępną rezerwę żelaza, a znajduje się ona w błonie śluzowej jelita, erythrocytach, osoczu oraz szpiku kostnym. Hemosyderyna gromadząca się w makrofagach wątroby oraz szpiku kostnym, jest natomiast trudno dostępnym źródłem pierwiastka, który jest z niej uwalniany bardzo wolno [11,12]. Mioglobina to znajdujące się w mięśniach białko, odpowiedzialne za magazynowanie tlenu. Jednym z elementów budulcowych mioglobiny jest żelazo, w związku z czym 4% całkowitej jego ilości związana jest w ludzkim organizmie właśnie w tej postaci. Pozostała część metalu wchodzi w skład enzymów oddechowych (1%) lub jest połączona z białkiem osoczym – transferyną (<0,1%).

Zbilansowana dieta dostarcza 10 - 15mg żelaza dziennie, jednak ludzki organizm wchłania tylko 5-10% tej wartości. Duże znaczenie ma forma w jakiej metal występuje w pokarmie. Jedną z nich jest stosunkowo łatwo przyswajalne żelazo hemowe, obecne w mięsie oraz rybach. Żelazo niehemowe

Fe^{3+} , w które bogaty jest pokarm roślinny jest trudniej dostępne dla organizmu, musi ono bowiem zostać zredukowane do formy Fe^{2+} . Proces ten zachodzi pod wpływem substancji redukującej, jaką jest sok żołądkowy [12]. Sposób przygotowania pokarmu również ma wpływ na przyswajanie żelaza przez organizm, co ma szczególne znaczenie w przypadku formy niehemowej. Najwięcej strat Fe^{3+} powstaje podczas obierania warzyw i owoców w trakcie obróbki wstępnej. Niekorzystna jest również obróbka termiczna produktów roślinnych, powoduje ona bowiem rozkład witaminy C oraz fitazy, zawartych w pokarmie. Witamina C poprawia biodostępność żelaza niehemowego, powoduje ona bowiem jego redukcję i wiązanie w rozpuszczalne, przyswajalne przez organizm kompleksy. Fitaza z kolei jest enzymem odpowiedzialnym za rozkład fitynianów, które hamują wchłanianie żelaza [13]. Badania dowodzą, że podczas obróbki termicznej (zarówno gotowanie jak i mrożenie) produktów zawierających żelazo hemowe nie obserwuje się procesów mających wpływ na istotne zmniejszenie biodostępności pierwiastka [14].

W organizmie ludzkim powinna zostać zachowana równowaga pomiędzy przyswajaniem a traconym żelazem (homeostaza). Utrata żelaza wiąże się głównie z krwawieniami miesięcznymi, wypadaniem włosów, łuszczeniem się naskórka czy wydalaniem z moczem. Szacuje się, że dzienna strata żelaza w przybliżeniu wynosi: u mężczyzn 1 mg, u miesiączkujących kobiet 1.5 mg, u ciężarnych 2 mg [12].

1.3.2. Niedobór żelaza

Niedobór żelaza to problem, który wynikać może z wielu różnorodnych czynników. Jego skutki zaczynają być odczuwalne, gdy przez dłuższy czas dzienna strata żelaza utrzymuje się powyżej przedstawionych w punkcie 1.3.1 wartości.

U dorosłych najczęstszą przyczyną tego stanu jest utrata krwi. Może być ona spowodowana krwawieniem z przewodu pokarmowego na skutek nowotworów, a w przypadku kobiet, dodatkowo obfitymi miesiączkami. Szacuje się, że z każdym mililitrem krwi organizm traci przeciętnie 0,5 mg pierwiastka. Drugą z przyczyn niedoboru jest zmniejszony obrót żelaza w organizmie. W stanach przewlekłych infekcji nasila się synteza hepcydyny. Skutkuje to ograniczeniem dostępu do żelaza, zarówno zgromadzonego w postaci ferrytyny, jak i dostarczanego z pokarmem. Kolejną z przyczyn niedoboru jest zwiększone zapotrzebowanie w trakcie okresu wzrastania u dzieci i młodzieży, czy podczas ciąży i karmienia piersią u kobiet. Często w stanach tych podaż żelaza jest zbyt niska, co skutkuje jego deficytem. Ważnym czynnikiem jest również jakość diety, zarówno u osób z normalnym jak i zwiększonym zapotrzebowaniem na pierwiastek. Wiele produktów, głównie roślinnych zawiera stosunkowo duże ilości żelaza, jednak występuje ono w postaci trudno przyswajalnej przez ludzki organizm. Przy braku odpowiedniego zbilansowania posiłków czy suplementacji, stopniowo nasilać się będzie problem niedoboru. Ostatnią z najczęstszych przyczyn jest zmniejszone wchłanianie żelaza, spowodowane głównie dwoma czynnikami. Pierwszy z nich to wystąpienie bezkwaśności soku żołądkowego, które może być skutkiem np. zanikowego zapalenia żołądka. Drugim czynnikiem jest ograniczenie wchłaniania na skutek chorób jelita cienkiego [11].

Na skutek długo utrzymującego się niedoboru żelaza, może dojść do całkowitego wyczerpania jego zapasów w organizmie. Nastęstwem takiej sytuacji jest rozwój niedokrwistości, czyli schorzenia, na które cierpi około 100 milionów ludzi na całym świecie. Obniża się poziom żelaza w tkankach oraz osoczu, a powstałe na drodze erytropoezy czerwone krwinki, wykazują deficyt hemoglobiny. Pacjenci cierpiący na niedokrwistość odczuwają m.in. osłabienie, duszności, bóle i zawroty głowy oraz problemy z koncentracją [8,15].

1.3.3. Nadmiar żelaza

Nadmierna akumulacja żelaza w organizmie to choroba zwana hemochromatozą. Objawia się odkładaniem pierwiastka w organizmie w komórkach mięsistych narządów takich jak m.in.

wątroba, trzustka czy serce. Wyróżnić można dwie postaci schorzenia, o odmiennym podłożu – dziedziczną hemochromatozę pierwotną oraz nabytą hemochromatozę wtórną.

Hemochromatoza pierwotna jest chorobą stosunkowo częstą (1 na 500 urodzeń), jednak tylko część pacjentów wykazuje objawy kliniczne. Statystyki podają również, że 5-10 razy częściej zapadają na nią mężczyźni aniżeli kobiety. W ponad 80% przypadków przyczyną choroby jest mutacja genu, który koduje białko HFE. Odpowiedzialne jest ono za regulację produkcji hepcydyny, której zadaniem jest utrzymanie homeostazy gospodarki żelazem. W przypadku tej mutacji jelito wchłania żelazo z pożywienia w sposób niekontrolowany, niezależnie od jego aktualnego poziomu w organizmie. Pozostałe 20% zachorowań wiąże się z innymi typami mutacji.

Hemochromatoza wtórna to choroba, która może być następstwem kilku czynników. Narażone są na nią osoby cierpiące m.in. na schorzenia wątroby (np. marskość poalkoholowa) czy porfirię skórą. Inną przyczyną jest zbyt duża podaż żelaza, zarówno w postaci dostarczanej z dietą (pokarm, suplementy) jak i w formie preparatów pozajelitowych (transfuzje krwi, hemodializa, preparaty zawierające żelazo) [11,12].

2. Przegląd metod oznaczania żelaza

Istnieje szereg metod analitycznych umożliwiających dokonanie analizy ilościowej żelaza. W związku z tym, że jest to powszechnie występujący w otaczającym nas świecie metal, analitycy mają do czynienia z różnego rodzaju próbkami, poczynając od środowiskowych, a kończąc na biologicznych, czy przemysłowych. Próbki te bardzo często różnią się matrycą, co nierzadko wiąże się z koniecznością opracowania odrębnej procedury do danego rodzaju materiału. Wśród metod wykorzystywanych do analizy żelaza wymienić należy m.in. atomową spektrometrię absorpcyjną, fluorymetrię, spektrometrię mas czy też woltamperometrię.

2.1. Atomowa spektrometria absorpcyjna ASA

Atomowa spektrometria absorpcyjna (*ang. Atomic Absorption Spectrometry*) jest metodą instrumentalną, należącą do grupy metod spektroskopowych. Wykorzystuje zjawisko emisji promieniowania przez wolne atomy, co jest podstawą rejestrowanego sygnału [16]. Oznaczenia żelaza dokonuje się zazwyczaj przy użyciu techniki płomieniowej, przy długości fali 248.3 nm oraz szerokości szczeliny 0.2 nm [17,18]. Literatura podaje, że liniowość uzyskuje się do stężenia analitu równego 0.1 mM. Uzyskiwane przez badaczy odzyski wynoszą ponad 98% [17]. Wadą metody ASA jest brak możliwości analizy specjacyjnej, oznacza się bowiem całkowite stężenie pierwiastka w próbce. W trakcie pomiarów występować mogą interferencje związane z matrycą próbki, co często wiąże się z koniecznością jej odpowiedniego przygotowania. Ponadto, koszt aparatury pomiarowej jest stosunkowo wysoki [16].

2.2. Fluorymetria

Podstawą fluorymetrii jako metody wykorzystywanej w analizie ilościowej jest pomiar natężenia promieniowania fluorescencyjnego, które emitowane jest przez oznaczaną substancję po jej wzbudzeniu [19]. Literatura podaje, że oznaczenia jonów Fe^{3+} dokonuje się przy długości fali wzbudzenia $\lambda_{ex}=317$ nm oraz fali emisji $\lambda_{em}=534$ nm. Możliwa do osiągnięcia granica wykrywalności wynosi 2 nM, a liniowość uzyskuje się do stężenia 3 μ M. Przy użyciu opisanej w literaturze procedury dokonano oznaczenia żelaza w wodzie kranowej, ściekach, oraz winie. Próbek nie poddano zatężaniu oraz rozdzielaniu. Do przeprowadzenia pojedynczej analizy wykorzystywano 25 ml próbki. Uzyskana powtarzalność wynosiła 3.2%. [20].

Wadą fluorymetrii jest możliwość wystąpienia emisji promieniowania przez inne niż analit substancje, znajdujące się w próbce. Innym źródłem błędów może być wpływ czynników takich jak np. temperatura czy pH, od których zależy natężenie promieniowania fluorescencyjnego [19].

2.3. Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP MS

Pomiar metodą ICP-MS (*ang. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) przebiega w dwóch zasadniczych etapach. Najpierw w plazmie atomy ulegają jonizacji, by następnie trafić do spektrometru mas, gdzie są rozdzielane na podstawie stosunku masy do ładunku [21]. Literatura podaje przykład oznaczenia izotopów żelaza w wodzie morskiej. Pomiar wykonano przy użyciu analizatora kwadrupolowego. Otrzymana granica wykrywalności wynosiła 0.09 nM, a precyzja oszacowana na podstawie analizy odpowiednich certyfikowanych materiałów odniesienia 1.3-14% [22].

Metoda ma wiele zalet, takich jak wysoka czułość, dokładność, precyzja oraz niskie limity detekcji. Należy jednak wspomnieć, że cena aparatury jest bardzo wysoka, tak jak i koszty związane z jej utrzymaniem i użytkowaniem [21].

2.4. Woltamperometria

Woltamperometria zaliczana jest do grupy metod elektrochemicznych. Podstawą metody jest pomiar natężenia prądu elektrycznego, związanego z zachodzącą reakcją elektrodową w funkcji potencjału [23]. Woltamperometria umożliwia wysokoczułe oznaczanie żelaza zarówno na drugim, jak i trzecim stopniu utlenienia. Przykładowo, układ skonstruowany do oznaczania Fe(II) wykorzystujący węglową elektrodę pastową modyfikowaną ditiodianiliną i nanocząstkami złota umożliwia analizę pierwiastka w zakresie stężeń 0.1-100 nM. Osiągnięta przez badaczy granica wykrywalności wynosiła 0.05nM [24].

Wśród zalet metody należy wymienić możliwość przeprowadzenia analizy specjacyjnej, wysoką czułość oraz często brak konieczności skomplikowanego przygotowania próbki do analizy. Ponadto koszt aparatury do oznaczeń woltamperometrycznych jest relatywnie niski.

Literatura

- [1] Bielański A., *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013, str.943-953Ł. Górski, M. Jakubowska, B. Baś, W.W. Kubiak, J. *Electroanal. Chem.* 684 (2012) 38–46
- [2] Lautenschläger K.H., Schröter W., Wanninger A., *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007, str. 554-563
- [3] <http://www.rsc.org/education/teachers/resources/jesei/minerals/students.htm> odwiedzone 23.07.2018
- [4] Rapp G.R., *Archaeomineralogy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002, str. 164-166
- [5] Silver J., *Chemistry of Iron*, Springer Science & Business Media, B.V., Dordrecht, 2012, str. 2-4
- [6] Colombo C. et al., *Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants, and microbes*, *Journal of Soils and Sediments*, 2013
- [7] Schulte E.E., *Understanding Plant Nutrients: Soil and Applied Iron*, Cooperative Extension University of Wisconsin, RP-08-2004
- [8] Konturek S., Brzozowski T., *Fizjologia ogólna, Fizjologia ogólna, krew i mięśnie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2003, str.163-168, 172-173
- [9] Konturek S., *Fizjologia człowieka, Układ trawienny i wydzielanie wewnętrzne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2000, str. 127-129
- [10] https://hu.wikipedia.org/wiki/F%C3%A1jl:1904_Hemoglobin.jpg odwiedzone 23.07.2018
- [11] Silbernagl S., Lang F., tł. Malinowska B. et al., *Atlas patofizjologii*, MedPharm Polska, Wrocław, 2011, str. 42, 270
- [12] Gajewski P., Szczeklik A., *Interna Szczeklika: Podręcznik chorób wewnętrznych*, wydanie 7, Medycyna Praktyczna, Kraków, 2016, str. 1155-1159

- [13] https://www.mp.pl/pacjent/dieta/diety/diety_w_chorobach/123404,dieta-w-niedokrwistosci-z-niedoboru-zelaza odwiedzone 18.12.2018
- [14] Gokhale A.S., *The Effect of Cooking on Formation of Bioavailable Species of Iron from Chicken Breast Muscle*, University of Massachusetts Amherst, 2011, 20-25
- [15] Bekaroğlu M.G. et al., *Colloidal properties and in vitro evaluation of Hydroxy ethyl cellulose coated iron oxide particles for targeted drug delivery*, *Materials Science and Engineering C* 78 (2017) 847–853
- [16] Cygański A., *Metody Spektroskopowe w Chemii Analitycznej*, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2012, str.128-129
- [17] Pabalkar M.A. et.al., *Determination of Copper, Nickel and Iron in Heavy Alloy Using Atomic-absorption Spectrophotometry*, *Analyst*, January, 1981, Vol. 106, pp.47-53
- [18] Kondej D., Gawęda E., *Metale we frakcjach pyłu – metoda oznaczania*, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 2011, nr 1(67), s. 129–135
- [19] Cygański A., *Metody Spektroskopowe w Chemii Analitycznej*, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2012, str.271-273
- [20] Zeng Z., Jewsbury R.A., Fluorimetric determination of iron using 5-(4-methoxyphenylazo)-8-(4-toluenesulfonamido)quinoline, *Analyst*, 2000, 125, 1661–1665
- [21] Cygański A., *Metody Spektroskopowe w Chemii Analitycznej*, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2012, str. 417
- [22] Grotti M. et al., *Determination of sub-nanomolar levels of iron in sea-water using reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry after Mg(OH)₂ coprecipitation*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24, 522–527
- [23] Praca zbiorowa pod redakcją W.W. Kubiak, J. Gołaś, *Instrumentalne metody analizy chemicznej, Woltamperometria i polarografia – Kubiak W.W., Piech R., Baś B.*, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków, 2005, str. 139-156
- [24] Gholivand M.B., Geravandi B., Parvin M.H., *Anodic Stripping Voltammetric Determination of Iron(II) at a Carbon Paste Electrode Modified with Dithiodianiline (DTDA) and Gold Nanoparticles (GNP)*, *Electroanalysis* 23(6), 2011, 1345 - 1351