

PAPER DETAILS

TITLE: Fe(III) Iyonu Tayini İçin Fluoresans Sensör Gelistirilmesi

AUTHORS: Soner ÇUBUK, Didem AYDIN, Memet Vezir KAHRAMAN

PAGES: 324-328

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1471376>

Fe(III) İyonu Tayini İçin Fluoresans Sensör Geliştirilmesi

Development of Fluorescence Sensor for the Determination of Fe (III) Ion

Soner ÇUBUK^{*1} , Didem AYDIN² , M.Vezir KAHRAMAN¹ 

¹ Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 34722, Kadıköy-İstanbul.

² Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye

Öz

Düşük maliyet ve yüksek dayanıklılığı sayesinde vazgeçilmez bir metal olan demir, gıda sektöründen otomotiv sektörüne, beyaz eşyalardan kırtasiye malzemelerine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Aynı zamanda her canlı organizmanın biyolojik olarak temel bir bileşenidir. Demir iyonları hücrelerde aşırı veya düşük miktarda bulunduğu birçok hastalık oluşabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı Fe(III) iyonlarının tayin edilmesi oldukça önemlidir. Günümüze kadar yapılan başlıca Fe(III) tayini çalışmaları; voltametri, kapiler elektroforez, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) gibi yöntemleri içermektedir. Bu yöntemlerin hemen hemen hepsi karmaşık ve çok basamaklı örnek hazırlama prosedürleri içerdiği için zaman alıcı olmaktadır. Çalışmamızda, fotopolimerizasyon tekniği ile hazırlanan polimerik bir membran kullanılarak Fe(III) iyonlarının tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Membranın yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve ardından pH, kalibrasyon aralığı, duyarlılık, seçicilik, cevap süresi ve tekrarlanabilirlik gibi parametreler sistematik olarak incelenmiştir. Geliştirilen polimerik sensör, tatmin edici sonuçlarla gıda ve su örneklerinde Fe (III) iyonlarının tayinine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Demir, Fluoresans, Polimerik Sensör.

Abstract

Iron, which is an indispensable metal due to its low cost and high durability, is used in many fields from food sector to automotive industry, from home appliances to stationery materials. It is also a biologically essential component of all living organisms. When iron ions are present in cells in excess or in low amounts, many diseases can occur. For these reasons, determination of Fe(III) ions is very important. So far, the methods in used for determination of iron are voltammetry, capillary electrophoresis, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) etc. But almost all of these methods are time taking methods due to complicated and multi stepped sample preparation procedure. In this study, a new method for the determination of Fe(III) ions using a polymeric membrane prepared by photopolymerization technique has been developed. The structural and morphological properties of the membrane were studied and then the parameters such as pH, calibration range, sensitivity, selectivity, response time and reproducibility were systematically investigated. The developed polymeric sensor was successfully applied to the determination of Fe(III) ions in food and water samples with satisfactory results.

Keywords: Iron, Fluorescence, Polymeric Sensor.

I. GİRİŞ

Sulu çözelti içindeki demir iyonlarının yüksek oranda seçicilikle ve hassas bir şekilde tayini, bu iyonların fizyolojik fonksiyonlarının canlı organizmalarda izlenmesi ve araştırılmasında büyük önem taşımaktadır. Yer kabuğunda kütlece en fazla bulunan dördüncü element olan demir, aynı zamanda dünya çapında üretilen bütün metal tonajının %95'i dahil olmak üzere tüm metallerin en çok kullanılanıdır. Demiri içeren en yaygın cevher hematittir, ama manyetit ve takonit gibi minerallerde de yaygın olarak bulunmaktadır. Ticari olarak demir, hematit ve magnetitin kok ve kireçtaşı ile bir yüksek fırındaki reaksiyonu ile üretilmektedir. Böylece dünya çapında her yıl yaklaşık 1,3 milyar ton üretilen çeliğin yapımında kullanılan yaklaşık %3 karbon ve diğer safsızlıkları içeren ham demir oluşturulmaktadır. Demir, düşük maliyet ve yüksek dayanım kombinasyonu sayesinde vazgeçilmez bir metal olup, gıda kaplarından arabalara, korkuluklardan çamaşır makinelerine, kargo gemilerinden kağıt zimbalarına kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Aynı zamanda demir, her canlı organizmanın biyolojik olarak temel bir bileşenidir. Oksijen ile temasında çok fazla çözünmeyen ve bu yüzden organizmalar tarafından alımı uygun olmayan oksitler oluşturması çevre için büyüme sınırlayıcı bir faktör olmaktadır. Bununla birlikte mayalarda olduğu gibi mikroplar tarafından salgılanan sideroforlar sayesinde demirin çözünmeyen Fe(III) formundan çözünebilir Fe²⁺ formuna indirgenmesini sağlayan mekanizmalarla çevreden biyolojik olarak demir alınabilmektedir. İnsanları da içine alan yüksek organizmalar da benzer mekanizmalara sahiptir. Fe(III), hemoglobin ve çeşitli enzimlerin fonksiyonlarında, oksijen metabolizmasından DNA ve RNA sentezine kadar pek çok biyolojik işlemde hücre seviyesinde önemli roller üstlenmektedir. İnsan vücudunda, demir çoğunlukla proteine bağlı (hemoprotein)

hemoglobin ve miyogloblin olarak bilinen hem bileşikleri, hem enzimleri veya non-hem bileşikleri (flavin-demir enzimleri, transferrin ve ferritin) olarak bulunmaktadır. Demir, özellikle hemoglobin ve miyogloblin gibi oksijen taşıyan proteinlerin sentezleri, hem enzimlerinin ve elektron transferi, yükseltgenme-indirgenmelerde yer alan diğer demir içeren enzimlerin oluşumu için gerekmektedir. Demir alımının yetersiz olması veya yetersiz beslenme nedeniyle demir alınmaması sonucu anemi ortaya çıkabilir. Buna demir eksikliği anemisi adı verilmektedir. Demir eksikliği anemisi, mide ülserleri veya diğer kolon kanseri, rahim kanseri, bağırsak polipleri, hemoroitler vb. kronik kanama kaynakları olduğunda da ortaya çıkabilir. Demir eksikliği olması durumunda anemiye eşlik eden bağışıklık sistemini ve gündelik yaşamı sınırlayan birçok fonksiyonel bozukluk da gelişebilmektedir. Hamilelik sırasındaki demir eksikliği hem anne hem de bebek için kan zehirlenmesi (sepsis), anne ölümleri, paternal ölümler (doğumdan hemen önce, doğum sırasında ve doğumdan sonraki 48-72 saat içerisinde ölüm) ve düşük doğum ağırlığı gibi çeşitli olumsuz sonuçlara sebebiyet vermektedir. Ayrıca, demir eksikliği ve anemi öğrenme yeteneğini azaltmaktadır. Çoğu organizma için vazgeçilmez olan demirin eksikliği kadar fazlalığı da çeşitli patolojik bozukluklarla sonuçlanmaktadır. Demir iyonlarının hücrelerde aşırı miktarda bulunması durumunda Fenton reaksiyonu yoluyla lipitlere, nükleik asitlere ve proteinlere zarar verebilen reaktif oksijen türlerinin oluşumu tetiklenebilmektedir. Demir iyonlarının sebep olduğu hücrel toksisite, Alzheimer, Huntington ve Parkinson gibi ciddi hastalıklar ile ilişkilendirilmektedir [1-6].

Bu amaçla Fe(III) iyonlarının tayini için kapiler elektroforez, voltametri, indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) esaslarına dayanan cihazlar kullanılmaktadır. Ama bu yöntemler oldukça tecrübeli ve bilgili personel ile çok titiz örnek hazırlama süreci içermektedir. Bu metotlar geniş doğrusal aralık ve iyi tespit limitleri sağlayabilmekte, ama laboratuvarda kullanmak için oldukça pahalı gelişmiş cihazlara ihtiyaç duymaktadırlar. Ayrıca örneğin analize hazırlanması da potansiyel hata kaynağı olarak göze çarpmaktadır. Bu nedenle, Fe(III) belirlenmesi için basit, yüksek doğruluklu ve seçici sensörlerin hazırlanması ve eser Fe(III) iyonlarının belirlenmesi için bir yöntem oluşturulması gereklidir. Son yıllarda, duyarlılık, seçicilik, cevap süresi ve fluorensans kimyasal sensörlerin lokal gözlem avantajlarından yararlanarak Fe(III) sensör gelişiminde önemli çabalar sarf edilmiştir. Bununla birlikte, mevcut yöntemler ya düşük duyarlılık ve seçicilik açısından sınırlıdır, ya da sulu ortamlarla uyumsuzdur ve sadece birkaç tanesi tamamen sulu ortamda Fe(III) tayini için pratik olarak kullanılabilmektedir [7-14].

Çalışmamızda, fotopolimerizasyon tekniği ile hazırlanan polimerik membran kullanılarak Fe(III) iyonlarının tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Membranın yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve ardından pH, kalibrasyon aralığı, duyarlılık, seçicilik, tepki süresi ve tekrarlanabilirlik gibi parametreler sistematik olarak incelenmiştir. Geliştirilen polimerik sensör, tatmin edici sonuçlarla gıda ve su örneklerinde Fe(III) iyonlarının tayinine başarıyla uygulanmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasal Maddeler

Çalışmamızda, polimerik membranın hazırlanmasında kullanılan tüm monomerlerin ve diğer kimyasal maddelerin tamamı analitik saflıkta olup Sigma'dan temin edilmiştir. 1000 ppm konsantrasyona sahip tüm stok tek metal çözeltileri ise Merck Millipore'dan satın alınmıştır. Deneylerde kullanılan metallerin çalışma çözeltileri de bu stok çözeltilerin ultra saf su ile seyreltilerek istenen konsantrasyonlara ulaşması ile hazırlanmıştır.

2.2. Deneyel Yöntemler

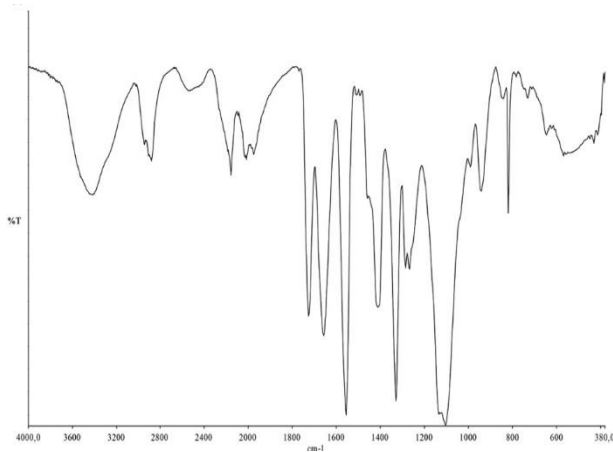
Deneylerde kullanılan polimerik membran 1-Vinil-2-pirrolidinon (NVP), Poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA), 1,3,5-Triallil 1,3,5-triazin-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trion (TAT), Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) monomerlerinin 1-Hidroksi sikloheksilfenilketon (Irg-184) ve Kamforkinon (CQ) fotobaşlatıcılarının varlığında fotopolimerizasyon tekniği ile hazırlanmıştır. Reaksiyona girmemiş olan monomer ve fotobaşlatıcı aşırıların yapıdan uzaklaştırılmaları için membranlar saf su içerisinde 1 gece bekletildikten sonra liyofilizatör yardımıyla kurutularak deneyler için hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan membranlarda tam kurumama, şeklen düzgün durmayıp kıvrılma, aşırı hidrofilik olup sulu ortamda çok hızlı şişme ya da sulu çözeltiliyle geç etkileşme, suda veya farklı pH' larda dağılma gibi bir takım istenmeyen durumlar ortaya çıkabildiği için, bu işlem farklı oranlarda monomer içeren formülasyonlar ile yapılmış ve istenmeyen durumların gerçekleşmediği en uygun formülasyona ve UV ışınlama süresine karar verilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

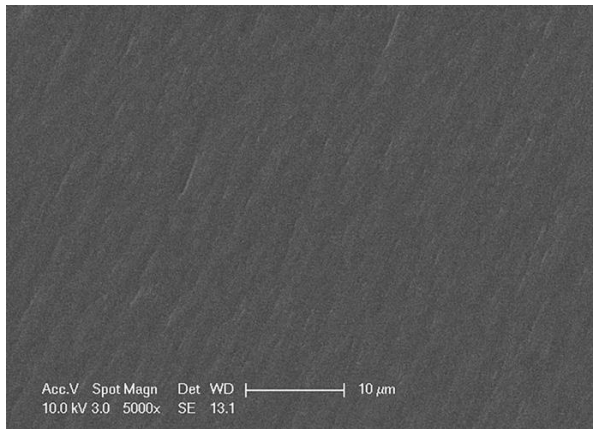
3.1. Karakterizasyon Çalışmaları

Zayıflatılmış Toplam Yansıma - Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (ATR-FTIR) ile 400-4000 cm⁻¹ dalgaboyu aralıklarında kaydedilen spektrum Şekil 3.1'de gösterilmektedir. 2949 cm⁻¹ ve 2883 cm⁻¹'de görülen pikler TMPTA'daki asimetric -C-H titreşimini göstermektedir. 1727 cm⁻¹'deki pik NVP, PEGDA ve TMPTA'daki karbonil grubuna aittir. 1106 cm⁻¹'de görülen pik C-O gerilmesini göstermektedir. 1630 cm⁻¹'deki akrilat gruplarına ait karakteristik pikin kaybolması çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. 1557 cm⁻¹'de bulunan pik triazin halkası titreşim bantlarını göstermektedir [15-16].

Ayrıca polimerik membranın yüzey morfolojisinin belirlenmesi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapılmıştır. Elde edilen Şekil 3.2’de yer alan 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü incelendiğinde membranın pürüzsüz ve gözeneksiz bir yapıda ve aynı zamanda homojen, çatlaksız, kırıksız bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Spektral karakterizasyon çalışmaları için gerekli ölçümler Varian Eclipse Spektrofluorimetre kullanılarak en uygun yarık genişlikleri ve fotoçoğaltıcı tüp voltajında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucunda uyarma ve emisyon dalgaboyları sırasıyla 390 nm ve 425 nm, slit aralığı 5 nm ve fotoçoğaltıcı tüp voltajı da 600 V olarak tespit edilmiş ve Fe(III) iyonu varlığında floresans şiddetinin arttığı görülmüştür.



Şekil 3.1. Polimerik membranın ATR-FTIR spektrumu.

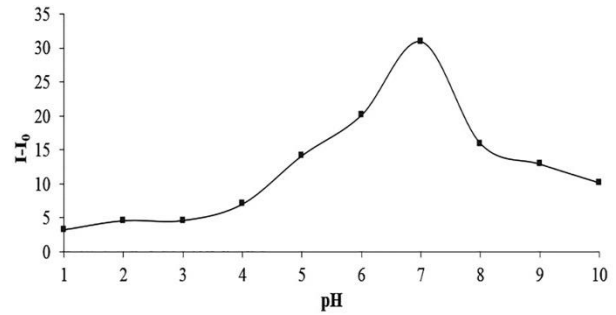


Şekil 3.2. Polimerik membranın 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

3.2. Ölçüm Parametrelerinin Optimizasyonu

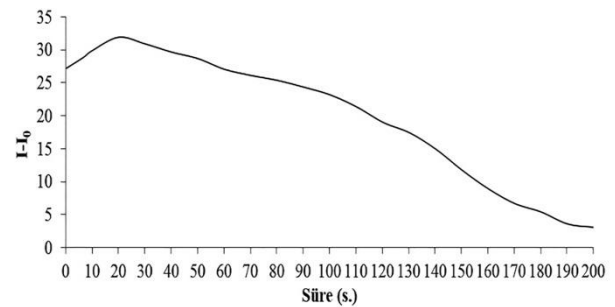
Elde edilen polimerik sensöre pH etkisinin incelenmesi amacıyla $1,79 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ Fe(III) çözeltisi varlığında pH 1,0-10,0 aralığındaki tampon çözelti kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda Şekil 3.3’te verilen grafikten de görüleceği üzere floresans şiddetinde pH 1,0- 7,0 aralığında artış, pH 7,0-10,0 aralığında ise azalış olduğu tespit edilmiştir. Maksimum floresans şiddetine pH 7,0 değerinde ulaşıldığı için en uygun pH

değerinin pH 7,0 olduğuna karar verilmiş ve daha sonraki çalışmalarda bu pH değeri esas alınmıştır.



Şekil 3.3. Floresans şiddeti üzerine pH etkisi.

$1,79 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ Fe(III) iyonu varlığında polimerik membranın vermiş olduğu floresans şiddetindeki zamana bağlı değişimin belirlenmesi amacıyla 5’er saniyelik periyotlar ile toplam 200 saniye süresince ölçüm yapılmış olup; Şekil 3.5’teki grafikten de görülebileceği gibi floresans şiddetinin başlangıçtan 20. saniyeye kadar artış gösterdiği, 20.saniyeden itibaren ise azaldığı belirlenmiştir. Floresans şiddetinin en fazla değeri göstermiş olduğu süre olan 20.saniyeye yöntemimizde analiz için en az beklenilmesi gereken süre olarak karar verilmiştir.



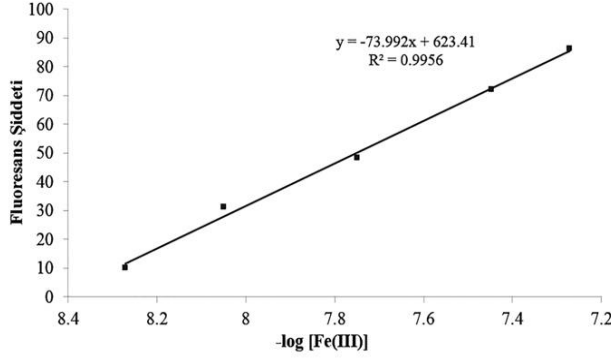
Şekil 3.4. Floresans şiddeti üzerine sürenin etkisi.

Rejenerasyon ve tekrarlanabilirlik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda; polimerik membran sensörün Fe(III) iyonu ile temas ettikten sonra, sadece saf su ile bir dakikadan daha kısa bir yıkanması suretiyle başlangıç floresans şiddetine ulaşıldığı görülmüştür. Bu nedenle sensörün rejenerasyonu için sadece saf su kullanılmıştır. Bu rejenerasyon işlemi sonucunda aynı sensörün 200 defa kullanılabildiği ve en az 6 ay boyunca kararlı olduğu tespit edilmiştir.

3.3. Kalibrasyon Aralığı ve Tespit Sınırının Belirlenmesi

Bu aşamaya kadar yürütülmüş olan çalışmalar sonucunda belirlenmiş olan uyarma ve emisyon dalgaboyları (390 nm/425 nm), en uygun pH ve süre değerleri (pH:7 ve 20. saniye) kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.5’te yer almaktadır. Kalibrasyon grafiği $5,36 \cdot 10^{-9}$ - $5,36 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ Fe(III) konsantrasyon aralığında doğrusal olmakla birlikte R²

değeri 0,9956 olarak hesaplanmıştır. Grafiklerde “I” ortamda Fe(III) iyonun bulunduğu, “I₀” ise bulunmadığı durumlara ait floresans şiddetlerini göstermektedir. Yönteme ait tespit sınırı değeri (LOD) 6 adet şahit çözeltinin ölçüm sonuçlarından elde edilen standart sapma değerinin 3 katı (3ss) olarak hesaplanmış olup $2,24 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.5. Geliştirilen yönteme ait kalibrasyon grafiği.

3.4. Yabancı İyon Etkisinin İncelenmesi

Analiz ortamında bulunması muhtemel yabancı iyonların floresans şiddeti üzerine etkisinin araştırılması için daha önce belirlenen şartlarda olmak üzere $1,79 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ Fe(III) iyonu varlığında ölçümler yapılmış olup elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Sonuçlar, Fe(III) iyonunun yaklaşık 1000 katında bile, yabancı iyonların sensörün floresans şiddeti üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

Tablo 3.1. Girişime sebep olabilecek yabancı iyonların kabul edilebilir üst sınırları.

Yabancı İyon	Müsaade edilen üst limit (mol L ⁻¹)
Mn(II)	$2,20 \cdot 10^{-5}$
Cu(II)	$1,99 \cdot 10^{-5}$
Cd(II)	$1,90 \cdot 10^{-5}$
Ni(II)	$1,73 \cdot 10^{-5}$
Co(III)	$1,47 \cdot 10^{-5}$
Cr(III)	$1,01 \cdot 10^{-5}$
Zn(II)	$1,04 \cdot 10^{-5}$
Ag(I)	$7,43 \cdot 10^{-6}$
Hg(II)	$4,93 \cdot 10^{-6}$
Pb(II)	$4,12 \cdot 10^{-6}$

3.5. Sensörün Analitik Uygulamaları

Bu amaçla Fe(III) konsantrasyonu ICP-MS cihazı ile NMKL 186 uluslararası standart yöntemine göre belirlenmiş olan kuyu suyu ve soya unu örnekleri kullanılmıştır. Örnekler mikrodalga cihazında HCl ve HNO₃ ile yakılarak analize hazırlanmıştır. Örneklerin içermekte olduğu Fe(III) konsantrasyonu geliştirdiğimiz yöntemle de ölçülerek elde edilmiş olan sonuçlar kıyaslanmıştır. Sonuç olarak geliştirdiğimiz yöntemin %2,46 ve %2,87 bağlı hatalar ile başarılı bir

şekilde soya unu ve kuyu suyu gerçek örneklerine uygulanabildiği tespit edilmiştir.

3.6. Sonuç ve Değerlendirme

Hazırlanmış olduğumuz sensörün herhangi bir hasar olmaksızın en az 200 defa kullanılabilir olması ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi, 6 ay süreyle kararlı olması, 20 saniye gibi kısa bir sürede Fe(III) iyonlarının tayinine imkan tanınması yöntemimizin üstünlükleri arasında sayılabilir. Sonuç olarak geliştirdiğimiz yöntem, daha önce bildirilen yöntemlere göre yüksek seçicilik ve hassasiyet, düşük tespit limiti ve düşük maliyetinin yanı sıra herhangi bir ekstraksiyon gerektirmemesi ve organik zararlı çözücü kullanılmaması gibi avantajlara da sahip olup Fe(III) iyonu tayini için alternatif bir yöntem olarak umut vadetmektedir. Ayrıca polimerik sensörün gerçek numunelere de başarıyla uygulandığı görülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma FEN-C-YLP-230119-0008 numaralı Marmara Üniversitesi BAPKO Lisansüstü Tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Liu, S.R., Wu, S.P. (2012). New water-soluble highly selective fluorescent chemosensor for Fe (III) ions and its application to living cell imaging. *Sensors and Actuators B*, 171-172,1110-1116.
- [2] Bricks, J.L., Kovalchuk, A., Trieflinger, C., Nofz, M., Büschel, M., Tolmachev, A.I., Daub, J., Rurack, K. (2005). On the Development of Sensor Molecules that Display FeIII-amplified Fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 127,13522-13529.
- [3] Abbaspour, N., Hurrell, R., Kelishadi, R. (2014). Review on iron and its importance for human health. *J. Res. Med. Sci.*, 19(2), 164-174.
- [4] Wei, D., Sun, Y., Yin, J., Wei, G., Du, Y. (2011). Design and application of Fe³⁺ probe for “naked-eye” colorimetric detection in fully aqueous system. *Sensors and Actuators B*, 160, 1316-1321.
- [5] Xiang, Y., Tong, A. (2006). A New Rhodamine-Based Chemosensor Exhibiting Selective FeIII-Amplified Fluorescence. *Org. Lett.*, 8(8),1549-1552.
- [6] Huang, S., Li, Z., Li, S., Yin, J., Liu, S. (2012). Imidazole-based dithienylethenes as a selective chemosensors for iron(III) ions. *Dyes and Pigments*, 92,961-966.
- [7] Timerbaev, A.R., Dabek-Zlotorzynska, E., Marc van den Hoop, A.G.T. (1999). Inorganic environmental analysis by capillary electrophoresis, *Analyst*, 124,811-826.
- [8] Van den Berg, C.M.G. (2006). Chemical speciation of iron in seawater by cathodic stripping voltammetry with dihydroxynaphthalene. *Analytical Chemistry*, 78,156-163.

- [9] Castillo Busto, M.E., Montes-Bayon, M., Blanco-Gonzalez, E., Meija, J., Sanz Medel, A. (2005). Strategies to study human serum transferrin isoforms using integrate liquid chromatography ICPMS, MALDI-TOF, and ESI-Q-TOF detection: application to chronic alcohol abuse. *Analytical Chemistry*, 77, 5615–5621.
- [10] Pomazal, K., Prohaska, C., Steffan, I., Reich, G., Huber, J.F.K. (1999). Determination of Cu, Fe, Mn, and Zn in blood fractions by SEC–HPLC–ICP–AES coupling. *Analyst*, 124, 657–663.
- [11] Vanloot, P., Coulomb, B., Brach-Papa, C., Sergent, M., Boudenne, J.L. (2007). Multivariate optimization of solid-phase extraction applied to iron determination in finished waters, *Chemosphere*, 69, 1351–1360.
- [12] Shamspur, T., Sheikhshoae, I., Mashhadizadeh, M.H. (2005). Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) determination of iron (III) after pre-concentration onto modified analcime zeolite with 5-((4-nitrophenylazo)-N-(2',4'-dimethoxy phenyl)) salicylaldehyde by column method. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, 476–478.
- [13] Andersen, J.E.T. (2005). A novel method for the filterless preconcentration of iron. *Analyst*, 130, 385–390.
- [14] Syal, A., Sud, D. (2018). Development of highly selective novel fluorescence quenching probe based on Bi₂S₃-TiO₂ nanoparticles for sensing the Fe(III). *Sensors and Actuators B*, 266, 1–8.
- [15] Çubuk, S., Firlak, M., Taşci, N., Yetimoğlu, E.K., & Kahraman, M.V. (2016). Phosphonic acid based polymeric fluorescent sensor for Hg(II) analysis. *Sensors and Actuators B-chemical*, 224, 640-647.
- [16] Firlak, M., Çubuk, S., Yetimoğlu, E.K., & Kahraman, M.V. (2016). Recovery of Au(III) ions by Au(III)-imprinted hydrogel. *Chemical Papers*, 70, 757-768.