



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİANİLİN-POLİAKRİLONİTRİL HİBRİT NANOLİFLERİN DNA
BİYOSENSÖR PERFORMANSINA ETKİSİNİN ELEKTROKİMYASAL
OLARAK İNCELENMESİ**

Ezginur YILMAZ

Doç. Dr. Yakup Aykut

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2017

TEZ ONAYI

Ezginur ÇAM tarafından hazırlanan “POLİANİLİNİN-POLİAKRİLONİTRİL HİBRİT NANOLİFLERİN DNA BİYOSENSÖR PERFORMANSINA ETKİSİNİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Yakup Aykut

Başkan: Doç. Dr. Yakup Aykut
Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Üye: Prof. Dr. Elif Demirkan
Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Biyoloji Anabilim Dalı

İmza



Üye: Doç. Dr. Kenan Yıldırım
Bursa Teknik Üniversitesi
Doğa Bilimleri, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi
Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki Sonucu Onaylarım

Prof. Dr. Ali Bayram

Enstitü Müdürü

.../.../2017


BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

28/07/2017

İmza



Ezginur YILMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİANİLİN-POLİAKRİLONİTRİL HİBRİT NANOLİFLERİN DNA BİYOSENSÖR PERFORMANSINA ETKİSİNİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK İNCELENMESİ

Ezginur YILMAZ

Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yakup Aykut

Yapılan bu tez çalışmasında PAN ve PAN/PAni hibrit nanolifler elektro çekim yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen nanolifler tek sarmal DNA daki guanin sinyali oksidasyonunun elektrokimyasal olarak analiz edilmesinde kullanılmıştır. Bu amaç için iki farklı yöntem uygulanmıştır. Birinci yöntemde PAni önceden sentezlenmiş ve elde edilen yapı PAN/DMF solüsyonuna eklenerek PAN/PAni nanolifler silindirik kalem grafit yüzeyde toplanmak suretiyle üretilmiştir. İkinci yöntemde ise PAN nanolifler direkt olarak silindirik kalem grafit yüzeyde toplanmış ve daha sonra PAni polimerizasyonu nanolif yüzeyinde gerçekleştirilerek nanolif yüzeyinin PAni ile kaplanması sağlanmıştır. Üretilen nanolifler -18 °C de belirlenen sürelerde bekletilmiştir. Tek sarmal DNA molekülleri üretilen nanoliflerin yüzeyine immobilize edilerek DNA'daki guanin sinyal oksidasyonu elektrokimyasal olarak ölçülmüştür. PAN nanolifi kaplı kalem grafitle boş kalem grafitle yapılan deneylerde nanolif kaplı kalem grafitte yüzey alanındaki artıştan dolayı daha yüksek sinyal alındığı tespit edilmiştir. İletken PAni'nin PAN nanoliflerinin yapısına katılımıyla bir miktar daha sinyal artışı gözlemlenmiştir. PAni'nin PAN nanolif yüzeyinde sentezlenmesi sonucu elde edilen numunelerin kullanımında sinyal artışının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Sinyalin şiddetindeki bu artış PAni kaplı numunelerin -18 °C derecede 4. güne kadar bekletilen numuneye kadar devam etmiş ve tekrardan sonraki günlerde bekletilen numunelerde düşüş eğilimi göstermiştir. Hazırlanan bu sistem verimli, hızlı ve ucuz bir metot olduğu için DNA biyosensör uygulamaları için gelecek vaatetmektedir.

Anahtar Kelimeler: DNA biyosensör, nanolif, elektro çekim, polianilin, poliakrilonitril

2017, ix + 55 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

BIOSENSOR PERFORMANCE INVESTIGATION OF POLYANILINE- POLYACRYLONITRILE HYBRID NANOFIBERS VIA ELECTROCHEMICAL METHODS

Ezginur YILMAZ

Uludağ Üniversitesi

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Textile Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yakup Aykut

In this study, we produced pure PAN and PAN/PAni (polyacrylonitrile/polyaniline) hybrid nanofibers (NFs) via electrospinning and used these fibers to monitor guanine base oxidation in single strand DNA by electrochemical methods. For this purpose, two different methodologies were conducted. First, pre-synthesized PAni was added into electrospinning PAN solution and then electrospun into composite PAN/PAni nanofibrous structure on a cylindrical pencil graphite (PG) surfaces. In the second route, PAN nanofibers were electrospun on a PG surfaces and polymerization of PAni was conducted on the surfaces of the as-spun PAN nanofibers. Nanofibers were kept at -18 °C in a refrigerator for several days. Single strand DNA was immobilized on the prepared nanofibers and guanine base oxidation signals were observed for each system. The results revealed that use of PAN NFs enhanced signal intensity because of increasing specific surface area. Moreover, addition of PAni to PAN increased signal intensity even more because of the conductive characteristic of PAni. It was found that the highest signal enhancement was obtained when the PAN nanofiber surfaces were coated with PAni. Signal enhancement continued to increase up to 4th day and started decreased again when PAni coated NFs were kept at -18 °C in the refrigerator. Since the prepared system is fast and cheap, it is promising for application in DNA biosensor devices.

Key words: DNA biosensor, nanofiber, electrospinning, polianiline, polyacrylonitrile

2017, ix + 55 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle beni aydınlatan yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Yakup AYKUT'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam devam ederken kıymetli bilgilerine başvurduğum Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Elif DEMİRKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında bana rehber olan, yol gösteren, dostluğunu esirgemeyen Dr. Nilay ALADAĞ TANİK'e teşekkür ederim.

OUAP(MH)-2014/23 no'lu proje olarak bu çalışmayı destekleyen Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne teşekkür ederim.

Yüksek lisansıma başlamama öncü olan, gölgesini her zaman üzerimde hissettiğim, hakkını bir ömür ödeyemeyeceğim canım babam İsmail ÇAM'a, tükenmeyen sabrıyla ve sevgisiyle bana destek olan, hayatım boyunca en önemli kavramın iyi bir insan olmak olduğunu bana vurgulayarak beni büyüten, türlü fedakarlıklarla bu günlere getiren biricik annem Nilüfer TEKCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tanıdığım günden itibaren desteğini bir an olsun esirgemeyen, bu yolda benimle birlikte yürüyerek, karşılaştığım her zorlukta beni benden çok düşünen, meslektaşım, yol arkadaşım, hayat arkadaşım, en büyük şansım, sevgili eşim Oğuzhan YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Ezginur YILMAZ
Temmuz, 2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Polimer Nanolifler ve Üretim Yöntemleri	4
2.1.1. Melt blowing yöntemi ile nanolif üretimi.....	6
2.1.2.Santrifüj elektro çekim	6
2.1.3.Bikomponent Yöntemi ile Nanolif Üretimi.....	7
2.1.4. Fibrilasyon ile nanolif üretimi	8
2.1.5. Elektro çekim ile nanolif üretim.....	8
2.2. Elektro Çekim Yöntemi İle Nanolif Üretimi	9
2.2.1. Elektro çekimde nanolif oluşumunda etkili olan parametreler.....	11
2.3. Biyosensörler ve kullanım alanları.....	15
2.4. Nükleik asit biyosensörler.....	17
2.4.1. DNA'nın moleküler yapısı ve hibridizasyonu.....	18
2.4.3. Elektrokimyasal DNA biyosensörler	19
2.4.4. Elektrokimyasal DNA biyosensörlerde nanoliflerin kullanımı	19
2.5. Elektrokimya	20
2.5.1. Voltametri ve Voltametrik Cihazlar	20
2.5.2. Voltametrik yöntemler.....	22
2.6. PAN.....	24
2.6.1. PAN nanolifleri.....	25
2.6.2. PAN nanoliflerin DNA biyosensör uygulamaları.....	25
2.7. Polianilin (PANİ)	25
2.7.1. PANİ nanoliflerin üretimi.....	26
2.7.2. PANi ve PANi nanoliflerin DNA biyosensör uygulamaları	26
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1. MATERYAL	28
3.1.1. PAN/PANi nanoliflerinin üretiminde kullanılan kimyasallar	28
3.1.2. Polianilin sentezinde kullanılan Kimyasallar	28
3.2. YÖNTEM.....	29
3.2.1. Elektro çekim solüsyonun hazırlanması:	29
3.2.2. Polianilin (PANi) sentezi.....	29

3.2.3. PAN ve PAN/PAni nanoliflerin elektro çekim işlemiyle silindirik kalem grafit üzerine kaplanması:	30
3.2.4. Nanoliflerin karakterizasyon işlemleri	31
3.2.5. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan aparatlar ve elektrotlar	32
3.2.6. Prob immobilizasyonu	32
3.2.7. Ölçümler ve analitik sinyallerin eldesi	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. PAN/PAni kompozit nanoliflerin taramalı elektron mikroskopuyla morfoloji analizleri	34
4.2. PAN yüzeyinde PAni sentezlenmiş nanoliflerin taramalı elektron mikroskopuyla morfoloji analizleri	37
4.3. Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FTIR) yöntemiyle nanoliflerin kimyasal analizleri	38
4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemiyle nanoliflerin termal analizleri	40
4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemiyle nanoliflerin sıcaklık altındaki ağırlık kayıplarının analizi	41
4.6. X-Ray Difraksiyon Yöntemiyle nanoliflerin mikroyapı analizleri	41
4.7. Diferansiyel Darbe Voltametri (DPV) ile guanin oksidasyon sinyali ölçümü	43
5. SONUÇ	45
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
°C	Santigrat derece
CA	Analit derişimi
cm	Santimetre
kV	Kilovolt
M	Molarite
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mmol	Milimol
mV	Milivolt
nm	Nanometre
pH	Hidrojen gücü
N	Normalite
nm	Nanometre
s	Saniye
V	Potansiyel (Volt)

Açıklama

Kısaltmalar

A	Adenin
ABS	Asetat Tampon Cozeltisi
Ag	Gumuş
AgCl	Gumuş Klorür
C	Cytosine (Sitozin)
CaCl	Kalsiyum Klorür
CV	Donuşumlu Voltametri
DCE	Damlayan Civa Elektrodu
DKE	Doymuş Kolomel Elektrod
DMF	N,N-Dimethylformamide
DNA	Deoksiribo Nukleik Asit
DPV	Diferansiyel Darbe Voltametrisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FeCl ₃	Demir Klorür
G	Guanin
H	Hidrojen
HCl	Hydrochloric acid
NaCl	Sodyum klorit
NaOH	Sodyum hidroksit
NaNO ₃	Sodyum nitrat
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Amonyum persülfat
PA6	Poliamid 6
PAN	Poliakrilonitril
PAni	Polianilin
PBS	Fosfat Tampon Cozeltisi
PET	Poliytilen tereftalat

Açıklama

PEO	Polietilenoksit
PGE	Kalem grafit elektrot
PVA	Polivinil alkol
RNA	Ribo Nukleik Asit
SEM	Screen Electron Microscope
SSC	Saline-Sodium Citrate
ssDNA	Tek sarmal DNA
T	Timin
TBS	Tris-HCl Tampon Cozeltisi
TiO ₂	Titanyumdioksit
TGA	Termogravimetrik Analizör



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Çeşitli materyallerin nano ölçekte gösterimi.....	4
Şekil 2.2. İnsan saç telinin nano boyutla kıyaslanması.....	4
Şekil 2.3. Meltblown metoduyla nanolif üretim yöntemi	6
Şekil 2.4. Çeşitli bikomponent liflerin enine kesit görüntüleri	7
Şekil 2.5. Elektro çekim prosesinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.6. Biyosensörlerin genel çalışma yapısı.....	16
Şekil 2.7. İmmobilize edilmesi mümkün olan bazı analitlerin (substrat), biyolojik bileşenlerin ayrı ayrı çeşitli dönüştürücülerde sınıflandırılması.....	17
Şekil 2.8. DNA nın moleküler yapısının şematik gösterimi	19
Şekil 2.9. Üçlü elektrot sistemi	22
Şekil 2.10. Voltmetride kullanılan uyarma sinyalleri.	23
Şekil 2.11. Akrlonitril monomeri ve Poliakrilinitril'in kimyasal yapıları	25
Şekil 2.12. Analin monomeri ve Polianilin'in kimyasal yapısı	27
Şekil 3.1. Silindirik kalem grafitin PAN nanoliflerle elektro çekim işlemiyle kaplanmasının şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.2. Elektro çekim işleminin yapıldığı cihaz ve aparatlar.....	31
Şekil 3.3. PANi kaplanmış PAN nanolif biyosensörlerin hazırlanışı ve ssDNA daki guanin sinyal oksidasyonunun elektrokimyasal ölçüm düzeneginin şematik gösterimi	33
Şekil 4.1. Kalem grafit elektrot üzerine toplanmış PAN nanoliflerin SEM resmi (A), ve bu nanoliflerin yüksek çözünürlüklü SEM resimleri (B).....	34
Şekil 4.2. Nanoliflerin SEM resimleri ve nanolif çap dağılımları: (A) saf PAN, (B) PAN/PAni (10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içinde 0.01 gr PANi), c)PAN/PAni(10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içinde 0.02 gr PANi), and d) PAN/PAni (10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içinde 0.05 gr PANi) nanolifler.....	36
Şekil 4.3. Daha önceden kalem grafit üzerinde toplanmış PAN nanolifler üzerinde sentezlenen PANi'lerin SEM resimleri. Numuneler üretildikten sonra (-18°C)' de (A1, A2, a) 1, (B1, B2, b) 2, (C1, C2, c) 3, (D1, D2, d) 4, ve (E1, E2, e) 7 gün bekletilmişti..	37
Şekil 4.4. Nanoliflerin ATR-FTIR ile kimyasal analiz sonuçları: ((A) PANi toz), ((B) PAN/PAni kompozit nanolifler: a) saf PAN, b) PAN/PAni (10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içinde 0.02 gr PANi), c) PAN/PAni (10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içinde 0.05 gr PANi) nanolifler.....	39
Şekil 4.5. NANoliflerin DSC analizleri: a)saf PAN, b) PAN/PAni (0.01), c) PAN/PAni (0.05), ve d) PAN/PAni (0.2) nanolifler	40
Şekil 4.6. Nanoliflerin TGA analizleri: a) saf PAN, b) PAN/PAni (0.01),c) PAN/PAni (0.05), ve d) PAN/PAni (0.2) nanolifler	41

- Şekil 4.7. X-Ray difraksiyon metoduyla mikroyapı analizleri: (a) toz PAN (b) PAN nanolifler, (c) PAN/PAni nanolifler and (d) kalem grafit üzerinde toplanmış PAN nanolifler.....42
- Şekil 4.8. Numunler üzerine immobilize edilmiş ssDNA'lardaki guanin oksidasyonunun elektrokimyasal tespiti: (A) PGE, PAN ve PAN/PAni kompozit ve PAni kaplı PAN nanolifler, (B) PAni kaplı PAN nanoliflerin -18°C de günlere göre bekletildikten sonra alınan sonuçlar.....43



1. GİRİŞ

Elektrokimyasal DNA biyosensörler nükleik asitlerden gelen biyolojik tepkileri elektiriksel sinyallere çevirerek görüntülenmesini sağlayan metotlar veya cihazlardır (Labuda ve ark. 2010). DNA biyosensörler hızlı ve ucuz metotlar olmasının yanı sıra nicel olarak veriler elde edilebilen cihazlardır ve tıp, veterinerlik, gıda endüstrisi ve çevrecilik gibi geniş bir yelpazede uygulama alanına sahiptir (Zhai ve ark. 1997).

DNA'nın yapısında guanin, adenin, timin ve sitozin bazları bulunmaktadır. DNA'daki bu bazlar oksitlenme eğilimindedirler ve DNA'da DNA zincirlerinin ayrılması, mutasyon, yaşlanma gibi hasarların yanı sıra kanser gibi çeşitli hastalıklara sebep olabilmektedirler (Halliwell 2000, Kanvah ve ark. 2010). Guanin bazı diğer bazlara kıyasla uygun koşullar oluştuğunda oksitlenmeye daha meyillidir (Halliwell 2000). DNA bazlarının oksitlenmesinin ölçümü için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Nano ve mikroyutta malzemeler kullanılmak suretiyle elektrokimyasal olarak DNA bazlarının oksitlenmelerinin ölçümü üzerine literatürde birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, camı karbon mikroelektrotlar adenin ve guanin bazlarının oksidasyonunun belirlenmesinde kullanılmıştır (Oliveira-Brett ve ark. 2002). Guanin bazının oksidasyonu ölçümü çinko oksit nanoparçacıklarla kaplı camı karbon elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal metotlarla ölçülmüştür (Hallaj ve ark. 2009).

İletken polimerlerin DNA biyosensörlerin yapısında kullanımıyla sensörün verimliliği arttırılmıştır. Poliprol ileten polimerinin çok duvarlı karbon nanotüpü fonksiyonelleştirilerek kalem grafit elektrot yüzeyinde DNA biyosensörlerde kullanımıyla antikanser ilaçları için kullanılmıştır (Karimi-Maleh ve ark. 2015). Polianilin-polivinil sülfonat esaslı DNA biyosensörler organik fosforlu tarım ilaçlarının belirlenmesinde kullanılmıştır (Prabhakar ve ark. 2008). Wang ve arkadaşları kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen ve sulfonik asit yüklü polianilin ile DNA'nın direk belirlenmesinin hızlı ve verimli bir şekilde yapmışlardır (Wang ve ark. 2015). Çift sarmal DNA'daki guanin oksidasyonunun kalem grafit elektrotun poliprol nanoliflerle modifiye edilmek suretiyle

elektrokimyasal olarak tespiti Özcan ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Özcan ve ark. 2007).

Nanolifler uzunluğunun enlerine oranı çok yüksek olan ve geniş spesifik yüzey alanına sahip olan malzemelerdir. Bu özellikler malzemeye yüksek miktarda ulaşılabilir yüzey sunmaktadır ve enzim, nanoparçacık ve nükleik asit immobilizasyonu gibi geniş uygulama alanları bulabilmektedir. Spesifik yüzey alanı yüksek olması daha fazla aktif bölgenin mevcudiyetini sağlayacak ve nanoliflerin cihazlarda kullanımıyla film yapılara kıyasla cihaz performansı arttırılacaktır. Nanoliflerin biyosensörlerde kullanımıyla cihaz verimliliğinin arttığına dair literatürde birçok çalışma mevcuttur.

Elektro çekim yöntemi polimer, seramik ve metal gibi malzemeler başta olmak üzere birçok materyalden nanolif üretilen ve gelecek vaat eden bir teknolojidir (Wu ve ark. 2010, Aykut ve ark. 2012, Jiang ve ark. 2015). Prekürsor malzeme ve proses özelliklerinde değişiklikler yaparak nanoliflerin gözenekli, multiyapıda, içi boşluklu, kompozit ve birçok morfolojik yapıda üretilmesi elektro çekim teknolojisi ile mümkündür. Polivinil alkol (PVA) (Yacoob ve ark. 2010), poliakrilonitril (PAN) (Aykut ve ark. 2013), polietilenoksit (PEO) (Wongsasulak ve ark. 2007), ve polyester (PET) (Ma ve ark. 2005) nanoliflerin solüsyon veya eriyik elektro çekim metotlarıyla üretimi mümkündür. Prekürsor malzemelerin elektro çekimle nanolif formuna dönüşümünden sonra uygulanan ısı işlemlerle titanyum dioksit (TiO₂) (Aykut ve ark. 2012), çinko oksit (ZnO) (Kim ve ark. 2007), çinko magnezyum oksit (ZnMgO) (Aykut ve ark. 2013), lityum kobalt oksit (LiCoO₂) (Chen ve ark. 2011) gibi seramik nanoliflerin üretimi mümkündür.

Üniform polianilin nanolifler şablon kullanılmadan kimyasal yöntemlerle üretilmesi ve sensör uygulamalarında kullanımı Huang ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Huang ve ark. 2004). İletken polianilin nanotüpler üretilmiş ve elektrokimyasal DNA biyosensörlerde sinyal verimliliğini arttırmada kullanılmıştır (Chang ve ark. 2007). Polianilin nanolif ve çok duvarlı karbon nanotüp kompozit yapılar spesifik DNA kod dizisinin elektrokimyasal olarak belirlenmesinde kullanılmıştır (Yang ve ark. 2009).

Elektro çekim yöntemiyle polianilin karışımı nanolifler Zhang ve Rutledge (Zhang ve Rutledge 2012) tarafından üretilmiştir. Başka bir çalışmada PAN/PAni kompozit nanolifler Kızıldağ ve arkadaşları tarafından farklı solventler ve katkı maddeleri kullanılarak üretilmiştir ve elektrostatik deşarj özellikleri analiz edilmiştir (Kizildag ve ark. 2016).

Yapılan bu tez çalışmasında saf PAN ve PAN/PAni kompozit nanolifler elektro çekim yöntemiyle üretilmiştir. Elde edilen nanoliflerin morfolojik, kimyasal ve termal analizler analizleri yapılmıştır. Üretilen nanolifler tek sarmal DNA'daki guanin bazının oksidasyonu elektrokimyasal metotlarla analiz edilmiştir. Bu amaçlar doğrultusunda ilk olarak PAni iletken polimer sentezlenmiş ve elde edilen yapı PAN/DMF solüsyonuna eklenerek elektro çekim işlemi uygulanmıştır. Nanolifler elektrokimyasal analizlerde kullanılmak üzere silindirik kalem grafit elektrot yüzeyinde toplanmıştır. İkinci yöntemde ise PAN nanolifler direk silindirik kalem grafit elektrot yüzeyinde toplandıktan sonra PAni nanolifler yüzeyinde sentezlenmiştir. İkinci yöntemde üretilen numuneler -18 °C belirli sürelerde bekletildikten sonra elektrokimyasal testlere tabi tutulmuşlardır. Böylece hangi yöntemle elde edilen yapıyla tek sarmal DNA daki guanin bazının oksidasyon sinyalinin daha güçlü olduğu rapor edilmiştir.

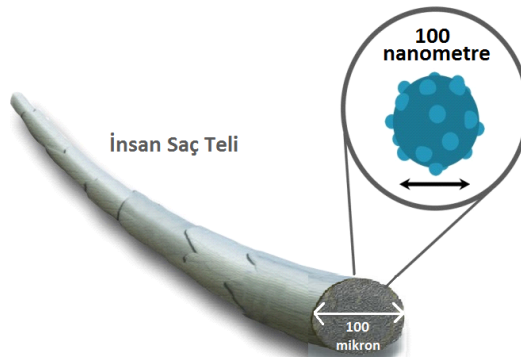
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimer Nanolifler ve Üretim Yöntemleri

“Nano” teriminin tarihi kökeni olarak Yunanca bir terim olan “nanos” a dayanır. Yunanca’da “nanos” kelimesi “cüce” anlamını karşılar (Ramakrishna ve ark. 2005). Nanometre, metrenin milyarda biridir. İnsanın saç teli çapının yaklaşık olarak 100 000 nanometre olduğu göz önüne alınırsa nanometre ölçeğinin ne kadar küçük olduğu daha rahat anlaşılır (Özdoğan ve ark. 2006). Nanolif terimi çapları 1 mikron ve altındaki lifler için kullanılır (Rao ve Cheetha. 2001). Şekil 2.1. de çeşitli materyallerin nano ölçekte gösterimi sunulmuştur, Şekil 2.2. de ise insan saç telinin nano boyutla kıyaslanması şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 2.1. Çeşitli materyallerin nano ölçekte gösterimi (Anonim 2017a)



Şekil 2.2. İnsan saç telinin nano boyutla kıyaslanması (Anonim 2017b)

1959'da Richard Feynman isimli fizikçinin bir konuşmasında "Aşağıda çok sayıda boşluk var" cümlesini kurması ile nanoteknolojiyi öngördüğü anlaşılmıştır (Ramakrishna ve ark. 2005).

Nanoteknoloji kelimesini ilk kez Norio Taniguchi isimli bilim adamı kullanmıştır ve nanoteknolojiyi şöyle tanımlamıştır: "'Nano-teknoloji' genel olarak malzemelerin atom ya da molekül boyutunda işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır" (Taniguchi 1974).

Malzemelerde makro boyutlardan nano boyuta inildikçe yeni özellikler meydana çıktığı tespit edilmiştir. Malzemelerin makro boyutu ile nano boyutundaki özellikleri kıyaslandığında, nano boyutta; yüzey alanı/ hacim oranının yüksek olması, düşük yoğunluk, düşük özgül ağırlık, yapıda gözeneklilik gibi farklılıklar gözlemlenmiştir ve bu değişimler göz önünde bulundurularak malzemeye farklı mekaniksel ve fiziksel özellikler kazandırılmaktadır.

Nanolifler uzunlukları enlerine göre daha yüksek olan malzemelerdir ve spesifik yüzey alanı oldukça yüksektir ve bu malzemeye yüksek miktarda ulaşılabilir yüzey sunmaktadır. Spesifik yüzey alanı yüksek olması daha fazla aktif bölgenin mevcudiyetini sağlayacak ve nanoliflerin cihazlarda kullanımıyla film yapıları kıyasla cihaz performansı arttırılacaktır. Nanolifler başta tıp, biyoteknoloji, tekstil olmak üzere iletişim, elektronik, savunma ve daha birçok alanda etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

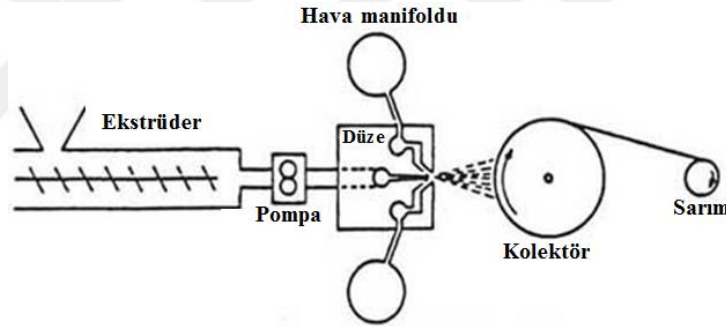
Polimerlerden nanolif eldesi çok çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemleri :

- Melt blowing yöntemi ile nanolif üretimi,
- Santrifüj elektro çekim ile nanolif üretimi,
- Bikomponent nanolif üretimi,
- Fibrilasyon ile nanolif üretimi,
- Elektro çekim (electrospinning) yöntemiyle nanolif üretimi şeklinde sınıflandırabiliriz.

Polimer esaslı nanolif elde etmek için genellikle tercih edilen yöntem ise elektro çekim yöntemidir. Bahsedilen bu yöntemler alt başlıklar halinde kısaca anlatılacaktır.

2.1.1. Melt blowing yöntemi ile nanolif üretimi

Bu yöntemle mikrometre ve daha küçük boyutlarda çapa sahip lif eldesi mümkündür. Melt blowing tekniğinde, polimer eriyiği düzelerden çekim işlemine uğradıktan sonra yüksek hızlı sıcak hava ile inceltilerek ağsı bir yapı elde edilmektedir (Yalçınkaya 2012). Çoğunlukla yüksek miktarda nonwoven kumaş eldesinde bu teknik tercih edilir. PET, PP ve PA 6 gibi termoplastik özelliğe sahip lifler melt blowing tekniği ile lif eldesinde kullanılır. Şekil 2.3. te melt blowing tekniği ile lif eldesinde şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Meltblown metoduyla nanolif üretim yöntemi (Bhat 2015)

2.1.2. Santrifüj elektro çekim

Ultra incelikte polimer nanoliflerin üretiminde en çok tercih edilen metod elektro çekim yöntemidir. Bununla birlikte, elektrospinning'in yaygın ticari kullanımı, esas olarak düşük üretim oranına bağlı olarak sınırlıdır. Melt blowing, bikomponent lif çekimi, faz ayırımı, şablon sentezi ve kendi kendine montaj gibi diğer nanolif üretim yöntemlerinin çoğu karmaşıktır ve yalnızca sınırlı polimer türlerinden nanolif yapmak için kullanılabilir. Santrifüj eğirme, çeşitli

malzemelerden yüksek hız ve düşük maliyetle nanofiber üretmek için alternatif bir yöntemdir. Santrifüj yöntemi ile lif çekiminde, eğirme sıvısı, dönen bir eğirme kafasına yerleştirilir. Dönme hızı kritik değere ulaştığında, santrifüj kuvveti, eğirme kafasının delikli ucundan bir sıvı jet çıkartmak için eğirme sıvısının yüzey gerilimini aşar ve jet uzayıp gerilir ve daha sonrasında toplayıcı üzerinde katılmış nanolifler olarak toplanır (Zhang ve Lu 2014). Santrifüj eğirme basit bir yöntemdir ve çeşitli uygulamalar için nanoliflerin hızla üretilmesini sağlar.

2.1.3. Bikomponent yöntemi ile nanolif üretimi

Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki polimerin aynı düzeden geçirilmesiyle elde edilen lif yapısına bikomponent lif denir. Bikomponent tekniğiyle nanolif üretiminde öncelikle iki farklı polimerin aynı düzeden çekimi gerçekleştirilir ve sonrasında polimerlerden birinin çözülerek ortamdan uzaklaştırılması sağlanır.

Bikomponent lifleri kesit şekillerine göre,

- içi-içe,
- yan-yana,
- denizde adacık
- dilimli pasta şeklinde gruplandırılmaktadır (Kozanoğlu 2006).

Şekil 2.4. çeşitli bikomponent liflerin enine kesit görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.4. Çeşitli bikomponent liflerin enine kesit görüntüleri (Anonim 2017c)

Bu yöntemler içinden genellikle tercih edilen, denizde adacık tipi bikomponent liflerin üretimidir (Demir ve Oruç, 2007). Denizde adacık modelinde deniz olarak adlandırılan dıştaki polimerin belli bir çözücüde çözünebilen özellikteki bir polimer olması gereklidir. (Celep 2007). Bu özellikte bir polimer seçildiği zaman,

iki farklı polimeri özel yapılmış düzelerden geçirerek iç yapıdaki polimerin fibrilli yapı şeklinde dış polimerin içine yerleştirilmesi sağlanır. Deniz olarak isimlendirilen dış polimerin uygun bir çözücü ile çözülmesi gerçekleştirildikten sonra iç kısımdaki adacık denilen ince lif ortaya çıkar. Elde edilen liflerin çaplarının nano boyuta kadar indiği gözlemlenmiştir. Denizde adacık modeli ile elde edilen liflerin yapay kürk eldesinde, yapay damar yapımında ve filtre malzemesi olarak çeşitli alanlarda kullanıldığı görülmektedir (Kozanoğlu 2006).

2.1.4. Fibrilasyon ile nanolif üretimi

Kitin nanolifler, bir aparat yardımıyla fibrilleşme gerçekleştirilerek kurutulmuş kitinden üretilmektedir. Ifuku ve arkadaşları kuru kitini asidik ortamda sürtünmeye maruz bırakarak 10-20 nm enlerinde üniform fibriller nanolif formuna dönüştürülmüştür (Ifuku ve ark. 2010). Lu ve arkadaşları kitin nanolifleri ultrasonik bir aparat kullanarak fibriller yapıda üretmişlerdir (Lu ve ark. 2013). Ultrasonun uygulandığı süreye bağlı olarak nanolif çapında değişkenlik gözlemlenmiştir.

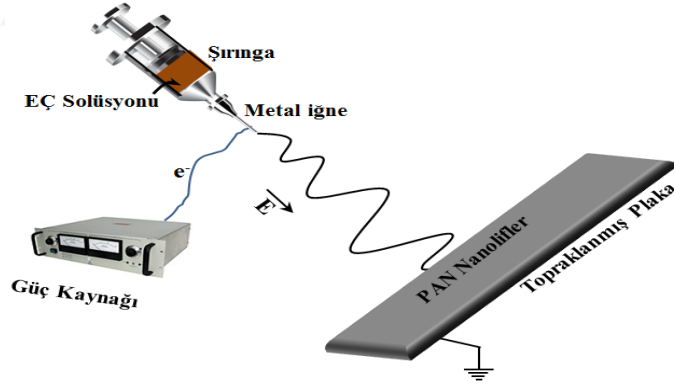
2.1.5. Elektro çekim ile nanolif üretim

Elektro çekim yöntemiyle başta polimerler olmak üzere, metaller, kompozitler, seramikler gibi çok çeşitli malzemelerden nano boyutta lif eldesi sağlanabilmektedir. Üretilen liflerin, ultra ince çap ve geniş yüzey alanına sahip olmaları, nanolif üretiminde birçok farklı polimer ile çalışılabilmesi gibi nedenlerden dolayı, elektro çekim yöntemi nanolif üretim teknikleri arasında en avantajlı ve en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olarak tercih edilmektedir. Elektro çekim yöntemi ve lif oluşumunu etkileyen parametreler ilerleyen bölümlerde detaylı olarak incelenmiştir.

2.2. Elektro Çekim Yöntemi İle Nanolif Üretimi

Elektro çekim ile nanolif üretim yöntemi dışındaki diğer lif üretim yöntemlerinin esasını mekanik kuvvetlerin etkisi oluşturur (Kozanoğlu 2006). Elektro çekimde ise çözelti veya eriyiğe voltaj uygulanarak nanolif oluşumu sağlanır. Elektro çekim ile lif üretimi William Gilbert'in 1600 yıllarında manyetizma hakkındaki araştırmalarına devam ediyorken tesadüfen elektro-manyetizmanın sıvılar üzerindeki etkilerini incelerken ortaya çıkmıştır (Kataphinan 2004). Gilbert su damlacığıyla yapmış olduğu çalışmasında su damlasının elektriksel olarak belirli bir mesafede koni şeklinde uzadığını belirtmiştir. Böylece elektro spray ve elektro üretim tarihi başlamıştır (Lam 2004).

Elektro çekim düzeneği 3 temel bileşenden oluşur: besleme ünitesi (şırınga ve ya kapılar), yüksek voltaj güç kaynağı, topraklanmış toplayıcı yüzey (iletken plaka, döner silindir). Şekil 2.5.'te elektro çekim prosesinin şematik gösterimi sunulmuştur.



Şekil 2.5. Elektro çekim prosesinin şematik gösterimi

Elektro çekim işlemi esnasında polimer çözeltisi veya eriyiğinin akış miktarını kontrol edebilmek amacıyla şırınganın arka tarafına otomatik bir pompa yerleştirilir. Otomatik pompa yardımıyla şırınga içerisindeki polimer eriyik veya çözeltisinin istenilen hızda ve miktarda gönderilmesi sağlanır. Nanolifler eğer polimer çözeltisinden elde edilecekse polimer uygun bir çözücüde çözülür, eğer eriyikten elde edilecekse ısıtılarak akışkan haline getirilir ve şırınganın içine

konulur. Polimer çözeltilisine/eriyiğine yüksek voltaj kaynağından uygulanan gerilim yükseldikçe damlaya elektriksel yükler de etki etmeye başlar. Elektriksel kuvvetlerin artmasıyla damlalar uzar ve koni şeklini alır. Lif çekimi esnasında yüksek voltajın etkisiyle iğne ucunda oluşan bu koni şekline “Taylor Konisi” denir (Taylor 1964). Kritik değere ulaşan elektrik alan kuvvetlerinin çözelti üzerindeki viskoelastik ve yüzey gerilimi kuvvetlerini yendiği anda yüklü polimer çözeltilisi/eriyiği jet halinde topraklanmış toplayıcıya doğru hareket eder, çözeltideki çözgen buharlaştığında polimer jeti katılarak toplayıcı yüzey üzerinde nano boyutta çaplara sahip liflerden oluşan ağısı bir tabaka elde edilir.

Elektro çekim yöntemi ile polimer, seramik ve metal gibi farklı materyallerden nanolif üretilebilmektedir (Wu ve ark. 2010, Jiang ve ark. 2015, Aykut ve ark. 2012). Prekürsor malzeme ve proses özelliklerinde değişiklikler yaparak nanoliflerin gözenekli, multiyapıda, içi boşluklu, kompozit ve birçok morfolojik yapıda üretilebilmektedir. Polivinil alkol (PVA)(Yacoob ve ark. 2010), poliakrilonitril (PAN) (Aykut ve ark. 2013), polietilenoksit (PEO) (Wongsasulak ve ark. 2007), ve polyester (PET) (Ma ve ark. 2005) nanolifler solüsyon veya eriyik elektro çekim metotlarıyla üretilmiştir. Prekürsor malzemelerin elektro çekimle nanolif formuna dönüşümünden sonra uygulanacak ısıl işlemlerle titanium dioksit (TiO_2) (Aykut ve ark. 2012), çinko oksit (ZnO) (Kim ve ark. 2007), çinko magnezyum oksit ($ZnMgO$) (Aykut, Parsons, ve ark. 2013), lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) (Chen ve ark. 2011) gibi seramik nanoliflerin üretimi mümkündür. Elektro çekim yöntemiyle iletken polimerlerden de nanolifler üretilmiştir. Polianilin ve polianilin karışımli nanolifler Zhang ve Rutledge (Zhang ve Rutledge 2012) tarafından üretilmiştir. PAN/PAni kompozit nanolifler Kızıldağ ve arkadaşları tarafından farklı solventler ve katkı maddeleri kullanılarak üretilmiştir ve elektrostatik deşarj özellikleri analiz edilmiştir (Kızıldağ ve ark. 2016).

2.2.1. Elektro çekimde nanolif oluşumunda etkili olan parametreler

Elektro çekim prosesinde çözelti, proses ve ortam parametreleri olmak üzere nanolif oluşumuna ve elde edilecek nanoliflerin morfolojik özellikleri başta olmak üzere mekanik ve fiziksel özellikleri gibi birçok özelliğine etki eden birçok parametre bulunmaktadır.

Solüsyon parametreleri

Polimer çözeltisinin özellikleri elektro çekim yapısında ve lif özelliklerinde belirleyici parametrelerdendir. Çözeltinin:

- Molekül ağırlığı ve viskozitesi,
- Konsantrasyonu,
- Yüzey gerilimi,
- İletkenliği,
- Di elektrik katsayısı,

parametrelerinin nanoliflerin morfolojisine etki ettiği belirtilmiştir.

a) Molekül ağırlığı ve viskozitesi

Çözeltinin moleküler ağırlığının diğer çözelti parametreleri üzerinde de önemli bir etkisi vardır. Polimerlerden nanolif elde edilebilmesi için polimerin belli bir moleküler ağırlığına sahip olması gerekir. Yüksek moleküler ağırlığına sahip polimerlerle hazırlanmış çözeltilerde polimer zincirinin uzunluğu ve zincirler arası etkileşim daha fazladır. Bu nedenle viskozitesi daha yüksektir. Elektro çekim sırasında polimer jeti şırınganın ucundan ayrılır ve çözelti toplayıcı yüzeye doğru hareket ederken gerilir ve uzar. Bu uzama sürecinde moleküler bağları dolaşarak jetin kopmasını önler böylece sürekli bir çözelti jeti elde edilir. Viskozite arttırıldıkça polimer çözeltisinin şırıngadan pompalanması güç hale gelir ve çok

yüksek viskoziteye sahip çözeltilerde elektro çekim başlamadan çözelti şırınganın ucunda kurur (Ramakrishna ve Ark. 2005). Viskozite arttıkça nanolif çapı da ona bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde artar (Deitzel ve ark. 2001).

b) Çözelti konsantrasyonu

Polimer konsantrasyonunun artması viskozitesinin artmasına sebep olmaktadır. Elektro çekim prosesindeki diğer tüm parametreleri sabit kabul edersek polimer konsantrasyonu arttıkça lif çapı da artar (Deitzel ve ark. 2001).

c) Yüzey gerilimi

Polimer çözeltisinin yapısındaki yüzey gerilimi nanolif elde edilmesi sırasında elektriksel alana karşı gelen ilk kuvvettir. Proses esnasında çözelti damlacığının nanolif formuna dönüşebilmesi için elektriksel kuvvetlerin yüzey geriliminin üstesinden gelmesi gerekir. Ayrıca yüzey gerilim kuvvetinin elektro çekim ile nanolif üretimi esnasında boncuklanmayı arttırıcı özelliğinin de olduğu tespit edilmiştir. Ancak düşük yüzey gerilimi boncuk oluşumunu engelleyebilmektedir (Reneker ve ark. 2000).

d) Çözelti iletkenliği

Elektro çekim yöntemi ile nanolif eldesinde çözeltinin iletkenliği nanolif çapını fazlasıyla etkileyen bir parametredir (Yener 2010, Qin ve ark. 2007). Elektro çekim prosesinde polimer jetin yüzeyinde yüklerin birbirini itmesi ile jet üzerinde uzama hareketi gözlemlenir. Çözeltinin iletkenliği arttırıldığında polimer jetinin üzerinde taşınabilecek yük miktarı da arttırılmış olur. Bu sebeplerden dolayı elektro çekim ile nanolif elde edilmesi için çözeltinin minimum bir iletkenliğe sahip olması gerekir, iletkenliğe sahip olmaması durumunda ise elektro çekim yapılamaz (Andrady 2008). Çözeltiye tuz ilave edilerek iletkenliğinde artış

sağlanabilir. Böylelikle polimer jetinde gözlemlenen uzama miktarı arttırılmış olur ve boncuklanma miktarında azalma sağlanır. İletkenlik arttırıldığında lif çapında azalma görülür (Paipitak ve ark. 2011).

Proses parametreleri

a) Polimer akışkanın hızı (Besleme hızı)

Besleme hızı, iğne ucundan toplayıcı plakaya doğru hareket eden polimer çözeltisi miktarına eşit olduğunda sürekli bir şekilde nanolif oluşumu sağlanmış olur ve düzgün bir yüzey elde edilir. Besleme hızı arttırıldığında lif çapında artış olur ve beraberinde boncuklanma ve çözeltinin damlaması gibi sorunlar meydana gelebilir (Zong ve ark. 2002). İdeal besleme hızından daha düşük bir hız ile elektro çekim yapıldığında ise lif çekimi kesikli bir şekilde olur.

b) Voltaj

Uygulanan voltaj değeri arttırıldığında buna bağlı olarak yüklenen gerilim de artar, elde edilen nanoliflerin ortalama lif çapında azalma gözlenir (Buchko ve ark. 1999, Fridrikh ve ark. 2003).

c) Toplayıcı plaka cinsi

Elektro çekim prosesinde toplayıcı plaka olarak genellikle iletken malzemeler tercih edilir. Toplayıcı plakanın silindirik şeklinde ve hareketli olması oryente veya gözenekli nanolif yüzeyleri elde etmek için kullanılabilir (Göktaş 2008).

d) Toplayıcı plaka ve iğne ucu arasındaki mesafe

İğne ucu ve toplayıcı plaka arasındaki mesafenin azaltılması veya arttırılması çözeltilinin uçuş zamanını ve elektrik alan kuvvetini doğrudan etkiler. Aradaki mesafe azaltıldığında lifler toplayıcı plaka üzerinde toplanırken çözeltilinin uçuşması için yeterli bir süre geçmemiş olur ve lifler kuruyamadan ıslak bir şekilde toplanır. Diğer taraftan mesafenin azalmasıyla elde edilen nanoliflerin çapında artma gözlemlenir (Hekmati ve ark. 2013).

e) İğne ucu çapı

Genellikle küçük çaplı iğne kullanıldığında elde edilen nanoliflerin çapı küçük olur ve tam anlamıyla nanolif çapıyla iğne iç çapı arasında bir korelasyon yoktur (Macossay ve ark. 2007). İğne ucunun çapı azaltıldığında boncuklu yapıda azalma sağlarken iğne ucunun tıkanmasına sebep olabilir (Yalçınkaya 2012).

Ortam parametreleri

a) Sıcaklık

Ortam sıcaklığı arttıkça çözücünün buharlaşma hızında artış gözlenir, buna bağlı olarak elektro çekim işlemi de hızlanır. Sıcaklığın artışı polimer çözeltilisinin viskozitesinde düşüşe sebep olur ve çözünürlüğün artmasını sağlar. Bütün bu etkenler polimer jetinin uzamasına katkı sağlar ve lif çapında incelmeye gözlenebilir, daha düzgün yapıda nanolif elde edilir (Bhardwaj ve Kundu 2010).

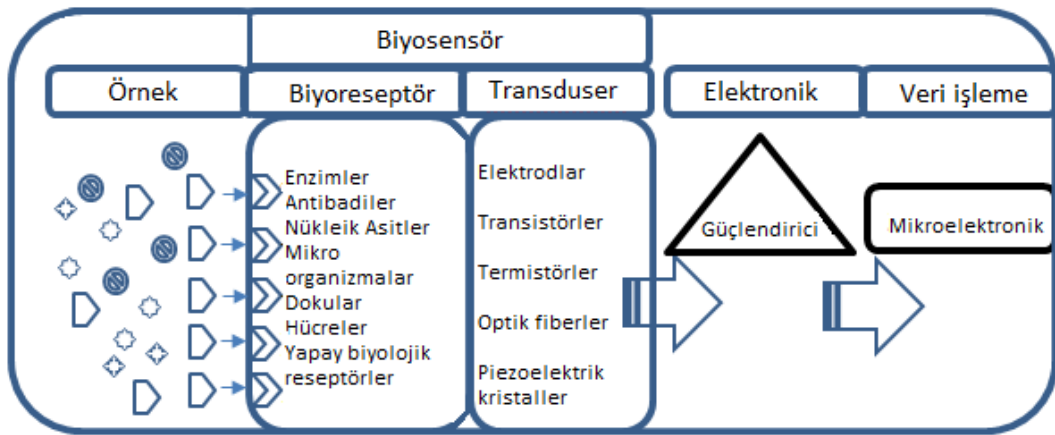
b) Nem ve atmosfer koşulları

Nem oranının yüksek olduğu bir ortamda elektro çekim işlemi gerçekleştirilirken su molekülleri nanolifler üzerinde yoğunlaşarak lif yüzeyinde gözenekli bir yapıya neden olabilir. Nem oranı azaltıldığında uçucu özellikteki bir çözelti hızlıca buharlaşabilir buda daha kuru ve düzgün nanoliflerin eldesine yardımcı olur (Subbiah ve ark. 2005, Bhardwaj ve Kundu 2010).

2.3. Biyosensörler ve Kullanım Alanları

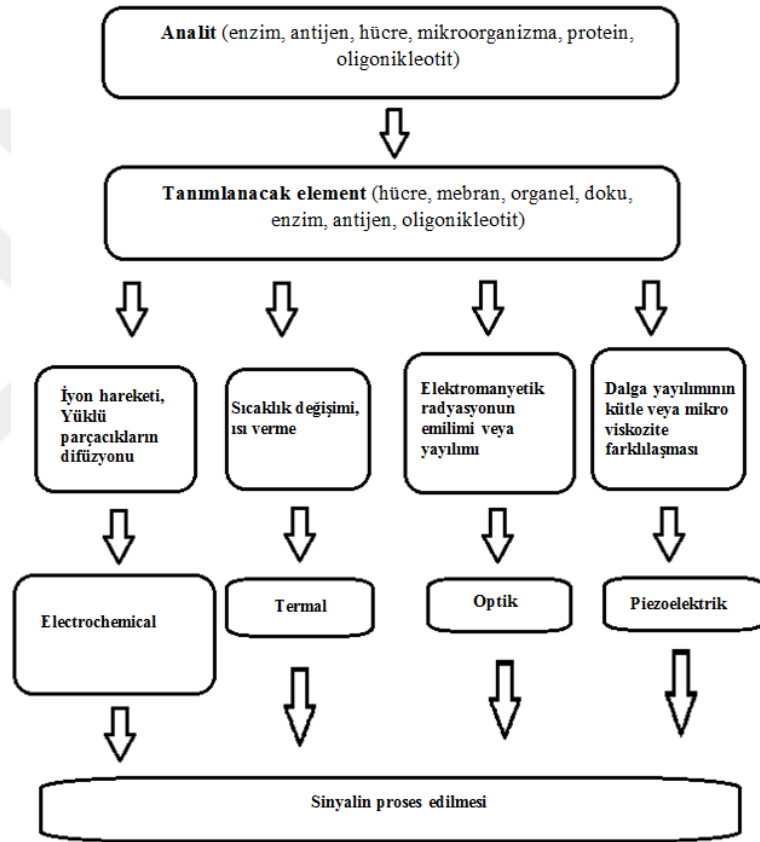
Biyosensörler, analit miktarı ile orantılı ölçülebilir bir sinyal üretebilen bünyesinde biyolojik algılayıcı elemanı bulunduran ve fizikokimyasal çevirici ile entegre edilmiş analitik cihazlardır (Su ve ark. 2011). Biyosensörler genel olarak 3 kısımdan oluşur:

- Bünyesinde seçici tanıma mekanizmasını bulunduran biyoajan, biyomolekül (algılama kısmı)
- Bu biyoajanın incelenen maddeyi farketdiği zaman ürettiği fizikokimyasal sinyalleri elektronik sinyallere dönüştürebilen çevirici kısım
- Elektronik kısım



Şekil 2.6. Biyosensörlerin genel çalışma yapısı (Anonim 2017d)

Biyosensörler kullanılan biyolojik materyal ve dönüştürücüye bağlı olarak çok çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. İmmobilize edilmesi mümkün olan bazı analitlerin (substrat), biyolojik bileşenlerin ayrı ayrı çeşitli dönüştürücülerde sınıflandırılması Şekil 2.7. gösterilmiştir. Biyolojik materyalin ve ayarlanmış transdüserin seçimi, ilgili her bir numunenin özelliklerine ve ölçülecek fiziksel büyüklük türüne bağlıdır. Biyolojik bileşen tipi, biyosensör seçiciliği veya özgünlüğünün derecesini belirler. Böylece biyolojik tanımlayıcılar üç gruba ayrılır: biyokatalitik, biyoafinite ve hibrid reseptörler (Mello ve Kubata 2001).



Şekil 2.7. İmmobilize edilmesi mümkün olan bazı analitlerin (substrat), biyolojik bileşenlerin ayrı ayrı çeşitli dönüştürücülerde sınıflandırılması (Mello ve Kubata 2001’den değiştirilerek alınmıştır)

Biyosensörler tıbbi alanda antijen, antikor, ilaç analizi ve enzim aktivitelerini belirlemede, mineral malzeme, zehirli atık, pH ve içme suyu kirliliğini belirleme gibi çevre ve kimya elemanlarının analizinde kullanılmaktadır.

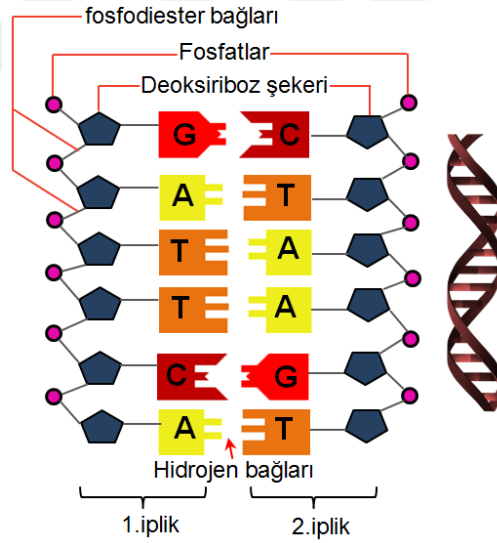
2.4. Nükleik Asit Biyosensörler

Nükleik asitler DNA ve RNA gibi nükleotit birimlerinden oluşan yapılardır ve bütün canlılarda en az bir çeşit bulunmaktadır. Diziye özgü DNA hibridizasyon biyosensörlerin geliştirilmesinde elektrokimyasal cihazlar büyük ilgi görmüştür. Bu tür cihazlar DNA baz çifti tanıma olayının yararlı bir elektrik sinyaline dönüşmesine dayanmaktadır. Geniş ölçekli genetik test, kullanımı kolay, hızlı, ucuz, minyatür analitik cihazların geliştirilmesini gerektirir. DNA hibridizasyonunu tayin etmek için kullanılan jel elektrofezi ve membran blotlama gibi klasik yöntemler oldukça yavaş ve yoğun emek isteyen yöntemlerdir. Biyosensörler, daha hızlı, daha ucuz ve daha basit nükleik asit testleri için gelecek vaad eden bir alternatif sunmaktadır. DNA hibridizasyon biyosensörleri yaygın olarak, tek sarmallı bir oligonükleotid probun, tamamlayıcı hedef sekansını tanımak için bir transdüktör yüzeyine hibridizasyon ile immobilizasyonuna dayanmaktadır. Yüzeyle sınırlı probun ve onun tamamlayıcı hedef sarmalının bağlanması yararlı bir elektrik sinyaline dönüştürülür. Literatürde bildirilen iletken elemanlar optik, elektrokimyasal ve mikro-gravimetrik cihazları içermektedir (Piunno ve ark. 1995). Bir DNA biyosensörünün başarılı bir şekilde çalışması için iki temel gereklilik vardır, ve bunlar yüksek spesifiklik (tek bir nükleotidde bir değişikliğin gözlenmesi dahil) ve yüksek hassasiyettir. Nükleik asitler nispeten basit moleküller olmasına rağmen, arzulanan bilgileri içeren diziyi bulmak ve mükemmel eşleşmeleri ve uyumsuzlukları ayırt etmek çok zorlu görevlerdir. Elektrokimyasal çeviriciler, DNA hibridizasyonunun saptanması ile bağlantılı olarak son zamanlarda dikkat çekmiştir. Bu cihazların yüksek duyarlılığı, modern mikro imalat teknolojileri, taşınabilirlik, düşük maliyet (atılabilirlik), minimum güç gereksinimleri ve örnek turbidite veya optik yol bağımsızlığına bağlı olarak DNA teşhisi için onları mükemmel adaylar haline getirmektedir (Wang 2002). Buna ek olarak, elektrokimya, sinyal üreten element ile nükleik asit tanıma sisteminin arabirimi için ve elektrik sinyallerinin yükseltilmesi için yenilikçi yollar sunar. DNA etkileşimlerinin doğrudan elektriksel okunması, basit, hızlı ve kullanıcı dostu DNA algılama cihazlarının geliştirilmesi için büyük bir vaat sunar (minyatür kan şekeri ölçüm cihazlarına

benzer şekilde). Yakın tarihli çalışmalar, DNA hibridizasyonunun elektriksel tespiti için bir dizi yeni stratejiye yol açmıştır (Mikklesen 1996).

2.4.1. DNA'nın moleküler yapısı ve hibridizasyonu

DNA molekülü heliks (sarmal) şeklinde kıvrılmış, iki zincirden meydana gelir. Çift zincirli yapıdaki DNA zinciri çok uzundur, şekil itibariyle bükülmüş zincirden oluşan heliks yapıdadır. Şekil 2.8'de DNA'nın moleküler yapısı verilmiştir. DNA zincirleri üzerinde Adenin (A), Timin (T), Guanin (G) ve Sitozin (C) bazları bulunur. Adenin ile Timin arasında iki ve Guanin ve Sitozin arasında üç olmak üzere zayıf hidrojen bağları bulunur. Kenarlarda deoksiriboz şekerleri ve fosfat molekülleri bulunur, ve fosfat molekülleri kovalanet bağlarla birbirlerine kuvvetlice bağlıdır. Fosfatlar negatif yüklü olduğundan DNA molekülünde negatif yüklü olmaktadır (Aladağ 2016).



Şekil 2.8. DNA'nın moleküler yapısının şematik gösterimi (Anonim 2017e)

Karşılık birbirine eşlenik olabilen iki ayrı sarmalın tek bir yapı oluşturacak şekilde konumlanmasına DNA hibridizasyonu denir. Karşılıklı sarmallardaki bazlardan Adenin Timinle, Sitozin ise Guanin ile eşlenir ve birbirini tamamlar ve sonuç olarak DNA'nın heliksel sarmal yapısı meydana gelir.

2.4.3. Elektrokimyasal DNA biyosensörler

Elektrokimyasal DNA biyosensörler nükleik asitlerdeki biyolojik tepkileri elektiriksel sinyallere çevirerek görüntülenmesini sağlayan metotlar veya cihazlardır (Labuda ve ark. 2010). DNA biyosensörler hızlı ve ucuz metotlar olmasının yanı sıra nicel olarak veriler elde edilebilen cihazlardır ve tıp, veterinerlik, gıda endüstrisi ve çevrecilik gibi geniş bir yelpazede uygulama alanına sahiptir (Zhai ve ark. 1997).

DNA da bulunan bazlar oksitlenme eğilimindedir ve bu oksitlenmeyle DNA da sarmalın açılması, mutasyon, yaşlanma, ve hatta kanseri tetikleme gibi çeşitli hasarlar meydana gelebilmektedir. (Kanvah ve ark. 2010; Halliwell 2000) Diğer bazlarla kıyaslandığında guanin bazı DNA da uygun koşullar oluştuğunda oksitlenme eğilimi en belirgin olan bazdır. (Halliwell 2000) DNA bazlarının oksitlenmelerinin hassas bir şekilde ölçümü önemli bir konudur. Literatürde mikro ve nano boyutta malzemeler kullanılarak guanin oksidasyonu elektrokimyasal olarak ölçümü üzerine yayınlanmış birçok çalışma bulunmaktadır. Camısı karbon mikroelektrot guanin ve adenin bazlarının oksidasyon sinyalinin analizinde kullanılmıştır (Oliveira-Brett ve ark. 2002) Başka bir çalışmada guanin oksidasyon sinyali çinko oksit nanopartükellerin camısı karbon elektrot yüzeyine depolanmasıyla elektrokimyasal yöntemler kullanılarak ölçümüyle analiz edilmiştir (Hallaj ve ark. 2009). Poliprol ve polianilin gibi iletken polimerlerin DNA biyosensörlerin yapısında kullanımıyla sensörlerin yapısı ve performanslarına olumlu katkı yapmışlardır (Karimi-Maleh ve ark. 2015, Özcan ve ark. 2007, Wang ve ark. 2015, Prabhakar ve ark. 2008).

2.4.4. Elektrokimyasal DNA biyosensörlerde nanoliflerin kullanımı

Gerek saf polianilin ve gerekse başka metaryellerin katılımıyla üretilen polianilin DNA sensörlerde kullanımı üzerine literatürde birçok çalışma mevcuttur. Üniform polianilin nanolifler şablon kullanılmadan kimyasal yöntemlerle üretilmiştir ve sensör aplikasyonlarında kullanılmıştır (Huang ve ark. 2004). İletken polianilin nanotüpler üretilmiş ve elektrokimyasal DNA

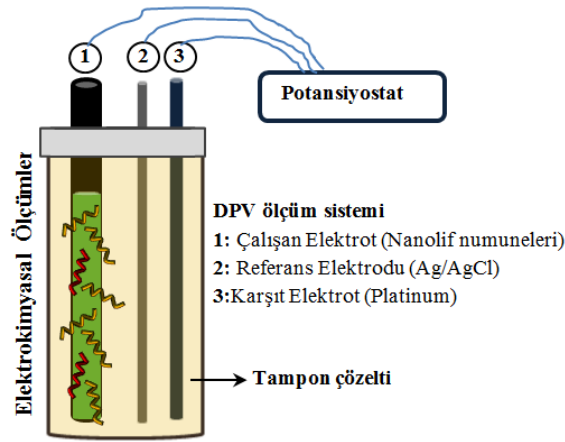
biyosensörlerde sinyal verimliliğini arttırmada kullanılmıştır (Chang ve ark. 2007). Polianilin nanolif ve çok duvarlı karbon nanotüp kompozit yapılar spesifik DNA kod dizisinin elektrokimyasal olarak belirlenmesinde kullanılmıştır (Yang ve ark. 2009).

2.5. Elektrokimya

Malzemelerin elektrik enerjisine bağlı olarak meydana gelen kimyasal değişimleri elektrik sinyallerine dönüştürüp inceleyen bir bilim dalına elektrokimya, elektrokimyasal olayları çözümlenmede kullanılan yöntemlere ise elektroanalitik yöntemler denilmektedir (Cheng ve ark. 1995). Elektrokimyasal reaksiyonlarda yükseltgenme (elektron verme) ve indirgenme (elektron alma) olmak üzere iki tip reaksiyon vardır ve bu tepkimeler elektrokimyasal hücre denilen birimlerde meydana gelmektedir. Elektrokimyasal olayların meydana gelmesi ve incelenebilmesi için çözelti (tampon çözelti), maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrot sistemi (çoğunlukla üçlü elektrot sistemi) ve bu elektrotları birbirine bağlayan çevrim sistemi (transducer) olmak üzere üç temel eleman gerekmektedir (Aladağ 2016).

2.5.1. Voltametri ve voltametrik cihazlar

Voltametri; çalışma elektrodunun polarize olduğu koşullarda, elektroda uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinin temel oluşturduğu elektrokimyasal methoda denmesiyle birlikte çalışma elektroduna uygulanan potansiyele karşı akım grafiğine voltamogram denilmektedir (Yıldız ve Genc 1993, Skoog ve ark. 1996, Skoog ve ark. 1998, Tural ve ark. 2006). Voltametrik analiz yapabilmek için kullanılacak cihazlar elektrokimyasal hücre, analit (incelenen madde), destek elektrolit adı verilen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan oluşur (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Üçlü elektrot sistemi (Aladağ 2008)

Çalışma elektrodu: Yüzeyinde analitik reaksiyonların meydana geldiği ve zamanla potansiyeli analit konsantrasyonundaki değişimlerle beklenen şekilde değişen elektrottur. Bir çalışma elektrodu; iletken, çalışılan potansiyel aralıkta inert, kolay işlenebilir olmalıdır. Civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılabilir.

Referans elektrot: Elektrokimyasal analizler sırasında potansiyeli deney boyunca sabit kalan bir yarı hücredir ve anot olarak ele alınır. Referans elektrodunun elektrik direnci çok büyüktür bu sebeple neredeyse hiç akım geçmez. Referans elektrodu olarak çoğunlukla gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) veya doymuş kalomel elektrot (DKE) tercih edilir. İdeal bir referans elektrodunun sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Bunlardan başlıcaları:

- Kolay hazırlanabilmelidir.
- Potansiyeli sıcaklık değişimlerinden az etkilenmelidir.
- Polarize edilemeyen bir elektrot olmalıdır.
- Potansiyeli zamanla değişken olmamalıdır.
- Belli bir akım aralığı değerinde tersinir davranmalıdır.
- Tekrarlanabilen potansiyel değeri hızlı bir şekilde okunmalıdır.

Karşıt elektrot: Ortamda istenmeyen akımların oluşması durumunda oluşan bu akımların üzerinden geçmesine müsaade eder. Sinyal kaynağından gelen elektriğin çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını karşıt elektrot sağlar.

Karşıt elektrot çalışma elektrotuyla birlikte bir çift meydana getirir. Karşıt elektrot olarak çoğu zaman platin bir tel veya civa havuzu kullanılır.

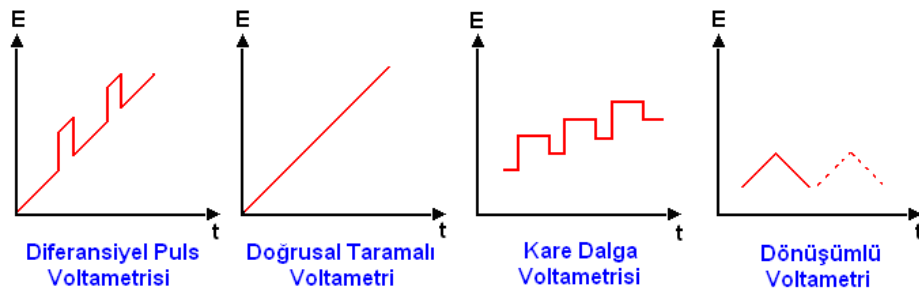
Tampon çözelti: Tampon çözelti elektriksel iletkenliği sağlamaktadır.

Potansiyostat: Potansiyostatın görevi çalışma elektrodunun potansiyelini değiştirmeden sabit bir şekilde tutmaktır.

2.5.2. Voltametrik yöntemler

Elektrokimyasal methodların tümünde çözelti sistemine elektriksel bir etki uygulanarak bunun akabinde sistemin verdiği yanıt ölçülür. Sistemin verdiği bu yanıt genellikle akım şeklindedir ve bu yanıt sistemin özellikleriyle ilgili bilgi verir. Elektrokimyasal tepkimelerin hemen hemen tamamında potansiyel, akım ve zaman gibi çeşitli parametreler bulunur ve bu parametrelere bağlı olarak metodun adı belirlenir (Göver 2011). Voltametri de en çok kullanılan dört yöntem vardır (Brett ve ark.). Şekil 2.10.' da bunlar yöntemler belirtilmiştir.

- Dönüşümlü voltametri (CV)
- Diferansiyel darbe voltametri
- Doğrusal taramalı voltametri
- Kare dalga voltametri dir.



Şekil 2.10. Voltametri de kullanılan uyarma sinyalleri (Aladağ 2016)

a) Dönüşümlü Voltametri

Elektrokimyasal yöntemlerin içinden en çok tercih edilenlerden biride dönüşümlü voltametridir. Devamlı değişen potansiyel değerlerine karşı belirli bir potansiyel aralıkta ve karıştırılmayan ortamda çalışma elektrodunun akım cevabı olarak tarif edilebilir. Dönüşümlü voltametri elektrokimyasal bir analizde reaksiyon mekanizmaları ve yükseltgenme-indirgenme tepkime sistemlerinin incelenmesinde sıkça kullanılan bir methoddur. Potansiyel üçgen dalga şeklinde bir eğri oluştururken iki değer arasında devreder. İlk olarak maksimuma doğru doğrusal olarak bir artış gösterir ve sonrasında aynı sayısal eğimle başlangıç değerine geri döner (Akçay 2015).

b) Diferansiyel Darbe Voltametrisi

Diferansiyel darbe voltametrisinde uyarma sinyalleri, doğrusal bir tarama sırasında belli aralıklarla tekrarlanan darbelerin oluşturulmasıyla meydana çıkar. Bu teknikte yarı dalga potansiyelleri arasında takribi 0,05 V olan maddelerin dahi pik maksimumlarına ulaşılabilir. Ölçüm, faradayik akımın en yüksek, kapasitif akımın en düşük olduğu sırada yapıldığı için duyarlılığı oldukça yüksektir ve duyarlılık sınırı 10^{-7} – 10^{-8} M arasındadır. Diferansiyel darbe voltametrisinde darbe uygulanırken belirli bir zaman öncesinde ve sonrasında olacak şekilde iki kez akım ölçümü yapılır. Her bir darbeden elde edilen akımdaki fark uygulanan potansiyele karşı grafiğe gecirilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklindedir ve yüksekliği analiz yapılan maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Kara Kadayıfçılar 2003, Melekoğulları 2014).

c) Doğrusal taramalı voltametri

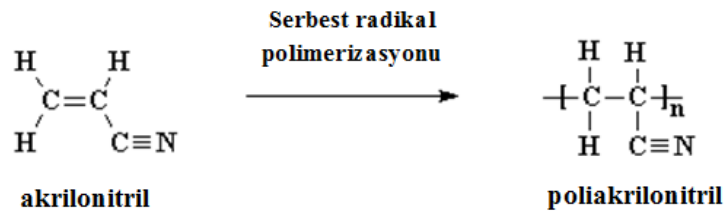
Bu teknikte, elektrotlar arası uygulanan potansiyel zamana bağlı şekilde doğrusal olarak artar ya da azalır. Potansiyel uygulandıktan sonra analizlenen maddeye has akım yanıtları potansiyelin bir fonksiyonu olarak doğrusal taramalı voltametride incelenir. Elde edilen eğriler çoğunlukla S şeklindedir ve bu eğrilerin şekillerine Sigmoidal şekilli eğriler denir (Oktay 2006, Aladağ 2016).

c) Kare dalga voltametrisi

1952 yılında ilk kez Barker tarafından geliştirilen kare dalga voltametrisi oldukça hızlı ve duyarlı bir yöntemdir (Barker ve Jenkins 1952). Voltamogramın tamamının elde edilmesi 10 ms den daha kısa bir süre gerektirir. Şekilden de görüldüğü gibi uygulanan gerilim pulslara benzemektedir fakat bu yöntem bir puls methodu değildir. Değişken bir akım çeşididir ve sadece akımın zamanla değişimi kare şeklini alır. Periyodun yarısında potansiyel pozitif bir değer iken diğer yarısında negatif bir değerdir. Akım ölçümü her bir kare dalga pulsu uygulanmadan öncesinde ve pulsun bitiminden sonra yapılır. Böylelikle kare dalganın anodik ve katodik kısımlarında iki noktadaki akım değerleri ölçülmüş olur. Ölçülen pik akımı katodik ve anodik pik akımlarının toplamına eşittir ve bu sebeple duyarlılıkta artış sağlanmış olur (Karabudak 2013, Aşkın 2008).

2.6. PAN

Poliakrilonitril (PAN) akrilik monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen sentetik bir polimerdir. PAN ve PAN kopolimerleri ile ticari ve ekonomik uygulamalarda başta tekstil olmak üzere birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Poliakrilonitril'in kimyasal yapısı Şekil 2.11. de verilmiştir. PAN polimerinin çapraz bağlanma yapabilmesi, yaygın organik çözücüler içinde çözünmemesi ve şişme haslığı gibi bazı önemli fiziksel özelliklerini etkiler. Karbon nanolif (CNFs) üretiminde, PAN polimeri yüksek karbon verimi nedeniyle en çok tercih edilen polimerdir (Nataraj ve ark. 2011).



Şekil 2.11. Akrilonitril monomeri ve Poliakrilonitril'in kimyasal yapıları (Anonim 2017f).

2.6.1. PAN nanolifleri

PAN nanolifler polimerin uygun çözücülerde çözdürülüp elektro çekim tekniğiyle ultra incelikteki lifsi yapılara dönüştürülmesiyle çeşitli morfolojik yapılarda ve fiziksel özelliklerde elde edilebilmektedir. Literatürde elektro çekimle PAN nanoliflerinin üretimi ve uygulamaları üzerine birçok çalışma mevcuttur. Çeşitli inorganik tuzların (LiCl, NaNO₃, NaCl ve CaCl) elektro çekimle PAN nanolif oluşumuna olan etkisi Qin ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Qin ve ark. 2006). Tuz katılımı solüsyon iletkenliğinde artışa sebep olmuştur ve akabinde üretilen nanoliflerin ortalama çaplarında azalma gözlemlenmiştir. Nanolif çapındaki azalma tuz tipine bağlı olarak LiCl de en fazla NaCl de ise en az olmuştur. Farklı iyonik özelliğe sahip yüzey aktif maddelerin PAN nanolif oluşumuna olana etkisi Aykut ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Aykut ve ark. 2013). Anyonik (sodyum dodesil sülfat), katyonik (hexadecyltrimethylammonium bromide), ve iyonşk olmayan (Triton X-100) yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Elektro çekim PAN solüsyonuna anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif madde katılımında üniform nanolifler elde edilirken katyonik yüzey aktif madde katılımında nanolifler üzerinde boncuklanma oluştuğu gözlemlenmiştir.

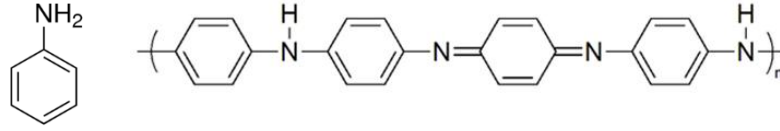
2.6.2. PAN nanoliflerin DNA biyosensör uygulamaları

PAN nanolifler DNA biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Aladağ PAN nanolif kaplı kalem grafit biyosensör yüzeyinde spesifik nükleik asit dizilerinin hibridizasyonunun elektrokimyasal olarak tespiti konulu çalışmayı rapor etmiştir (Aladağ 2016).

2.7. Polianilin (PANI)

Polianilin (PANI) kimyasal oksidatif polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon metotları ile çeşitli boyutlarda ve morfolojilerde üretilen iletken bir polimer olup başta enerji depolama, sensör uygulamaları, antistatik

kaplamalarda, ışık saçan diyotlar, güneş panelleri gibi alanlarda kullanılmaktadır (Zhang ve ark. 2004, Dhand ve ark. 2011). Şekil 2.12. Analin monomeri ve Polianilin'in kimyasal yapısı sunulmuştur.



Şekil 2.12. Analin monomeri ve Polianilin'in kimyasal yapısı (Kon'kin ve ark. 2002)

2.7.1. PANİ nanoliflerin üretimi

Şimdiye kadar nanolifler, nanotüpler, nanoteller dahil olmak üzere tek boyutlu Polianalin(1D) bir çok strateji ile hazırlanmıştır. Şablon yöntemi tek boyutlu iletken polimerlerin hazırlanmasında etkili bir yol olarak kabul edilir. Mi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PANI nanolifleri oksidasyon sistemi olarak amonyum persülfat (APS) ve ferrik klorit (FeCl₃) kullanılarak şablon yöntemi ile elde edilmiştir (Mi ve ark. 2008). Geleneksel şablon yönteminin aksine, bu yeni şablonlama yönteminde Fe⁺³ indirgenmesi otomatik olarak ortadan kaldırılmıştır. Elektro çekim yöntemiyle polianilin başka polimerlerle karıştırılarak nanolif formunda Zhang ve Rutledge (Zhang ve Rutledge 2012) tarafından üretilmiştir. Diğer bir çalışmada çeşitli çözücüler kullanılarak PAN/PAni kompozit nanolifler Kızıldağ ve arkadaşları tarafından üretilmiştir (Kizildag ve ark. 2016)

2.7.2. PAni ve PANi nanoliflerin DNA biyosensör uygulamaları

İletken polimerlerin DNA biyosensörlerde kullanımı üretilen sensörün algılama kapasitesine ve verimliliğine olumlu katkıda bulunabilmektedir. 100 nm nin altında çapa sahip üniform polianilin nanoliflerin şablon kullanmadan kimyasal sentez yöntemiyle üretimi ve sensör uygulamalarında kullanımı Huang ve ark. tarafından rapor edilmiştir (Huang ve ark. 2004). İletken polianilin nanotüp dizisi

Chang ve ark. tarafından üretilmiş ve elektrokimyasal DNA biyosensör uygulamalarında kullanılmıştır (Chang ve ark. 2007). Yang ve arkadaşları polianilin nanolifler ve çok duvarlı karbon nanotüpler den oluşan kompozit yapıyı üretip spesifik DNA dizilerinin elektrokimyasal tespiti için kullanmışlardır (Yang ve ark. 2009). Polianilin-polivinil süfonat esaslı DNA biyosensörler organofosforlu pestisitlerin tespitinde kullanılmıştır (Prabhakar ve ark. 2008). Wang ve arkadaşları kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen ve sülfonik asit katkılı polianilin ile DNA nın direk belirlenmesinde kullanmışlardır ve hızlı ve belirgin bir sinyal algılamasıyla kullanılabileceğini rapor etmişlerdir(Wang ve ark. 2015).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. PAN ve PAN/PAni nanoliflerinin üretiminde kullanılan kimyasallar

3.1.2. Polianilin sentezinde kullanılan kimyasallar

Anilin, amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) ve hidroklorik asit (HCl) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır ve herhangi bir arındırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

3.1.3. Elektrokimyasal analizlerde kullanılan kimyasallar

Bütün oligonükleotidler liyofilize olarak ALPHA DNA (Kanada) firmasından satın alınmıştır. Nükleotid zincirlerinin yapısı aşağıdaki gibidir:

Probe(P): 5'-GTT CAC GTG TAT GTT GAG-3'

Her bir oligomerin (1000 mg L⁻¹) oligonükleotid solüsyonu TE (10 mM Tris-HCl, 1 mM EDTA, pH 8.00) solüsyonuyla hazırlanmıştır ve buzdolabının dondurucu kısmında muhafaza edilmiştir. Seyreltilmiş oligonükleotid solüsyonları 20 mM NaCl içeren 0.02 M Tris-HCl tampon çözeltisi (pH 7.0, TBS) ile birlikte hazırlanmıştır. Diğer kimyasallar direk firmalardan temin edilip herhangi bir arındırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Ultra saf deiyonize su kullanılmıştır. Bütün deneysel çalışmalar laboratuvar koşullarında (25°C) yapılmıştır.

3.2. YÖNTEM

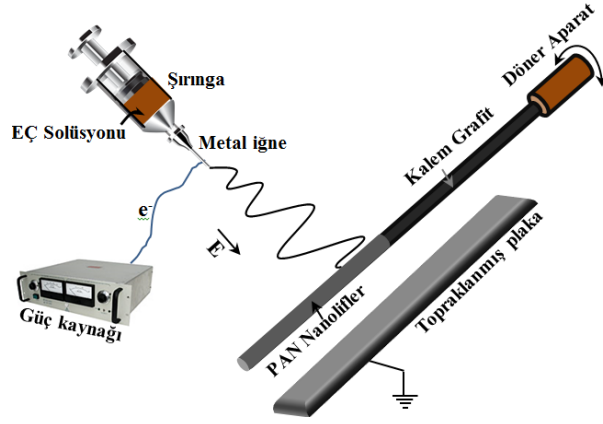
3.2.1. Elektro çekim solüsyonun hazırlanması:

Molekül ağırlığı $\sim 150\,000\text{ g mol}^{-1}$ olan %8 ağırlık oranında poliakrilonitril (PAN) N,N- dimetilformamit (DMF) içerisinde 70°C de 24 saat homogen bir solüsyon elde etmek amacıyla manyetik karıştırma yöntemiyle çözdürülmüştür. Daha önce sentezlenmiş olan PANi ölçülerek hazırlanan PAN/DMF solüsyonuna katılmıştır ve manyetik karıştırma uygulanmıştır. Hazırlanan her bir çözelti elektro çekim işlemine başlanmadan önce yaklaşık 2 saat laboratuvar koşullarında dinlenmeye bırakılmıştır.

3.2.2. Polianilin (PANi) sentezi

Polianilin sentezinde kimyasal oksidatif polimerizasyon metodu kullanılmıştır. Kısaca, 10 mmol anilin monomeri ve 12.5 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ farklı kaplarda 1M HCl ve deiyonize su içerisinde çözdürülmüştür. Daha sonra oksidant yavaşça anilin solüsyonuna damlatılarak dökülmüştür. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Filtreleme ve asetonla yıkamadan sonra elde edilen polimer konvensiyonel bir fırında 24 saat kurutulmuştur. Böylece yeşil renkli toz formundaki PANi iletken olarak sentezlenmiştir. Polianilin sentezinde uygulanan yöntem literatürde yapılan çalışmalar adapte edilerek yapılmıştır (Tanveer ve Mobin 2014, Rahy ve ark. 2008).

3.2.3. PAN ve PAN/PAni nanoliflerin elektro çekim işlemiyle silindirik kalem grafit üzerine kaplanması:



Şekil 3.1 Silindirik kalem grafitin PAN nanoliflerle elektro çekim işlemiyle kaplanmasının şematik gösterimi.

Hazırlanmış olan çözeltiden iç çapı 0.0508 mm olan metal iğneye sahip plastik şırıngaya 1 ml doldurulmuştur. Şırınga solüsyonun kontrollü akışını sağlayan mikropompa mekanizması üzerine yerleştirilerek metal iğneye güç kaynağından (Gamma High Voltage Research D-ES 30PN/M692) gelen kablo bağlanmıştır. Hazırlanan tüm numuneler için elektro çekim işleminde 1.5 ml/h akış oranı ve 10kV luk voltaj uygulanmıştır. İletken toplayıcı plakanın üzeri alüminyum folyo ile kaplanarak 10 cm mesafe ile metal iğneden karşı tarafına yerleştirilmiştir. Uygulanan yüksek voltajla birlikte iğneden çıkan polimer solüsyon damlacığı toplayıcı plakaya doğru uzayarak fırlayıp plaka üzerinde nanolif formunda toplanmıştır. Diğer taraftan polimer jetinin iğneden toplayıcı plakaya doğru olan yolculuğu boyunca solvent (DMF) buharlaşarak sistemden uzaklaşmıştır. Şekil 3.1. de görüldüğü gibi DNA biyosensör numune hazırlamak için ise silindirik kalem grafit döner bir aparatın üzerine yerleştirilmiş ve nanolif üretim esnasında döndürülerek metal iğne ve toplayıcı plaka arasında bekletilmiştir. Böylece nanolifler silindirik kalem grafit üzerine sarılarak üretilmiştir. Polianilin in PAN kaplı kalem grafit üzerinde sentezi için önce kalem grafitler analin monomeri içerisine daldırılmış ve 3 saniye bekletilmiştir. Daha sonra $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{HCl}/\text{su}$ solüsyonu içerisine daldırılarak 3 saniye daha bekletilmiş ve devamında gerek

laboratuvar ortamında gerekse buzdolabında bekletilerek polianilin sentezlenme işlemi tamamlanmıştır. Silindirik kalem grafitin PAN nanoliflerle elektro çekim işlemiyle kaplanması şematik gösterimi Şekil 3.2.'de verilmiştir. Şekil 3.2.'de yüksek voltaj güç kaynağı, şırınga pompa sistemi ve toplayıcı plaka görülmektedir.



Şekil 3.2. Elektro çekim işleminin yapıldığı cihaz ve aparatlar (Aladağ 2016).

3.2.4. Nanoliflerin karakterizasyon işlemleri

PAN ve PAN/PAni nanoliflerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM, ZEISS EVO 40) ile yapılmıştır ve analizlerin hepsinde 20 kV luk voltaj kullanılmıştır. SEM analizleri için numuneler yaklaşık olarak 100°A kalınlıkta BAL-TEC SCD005 cihazıyla altın-paladyum la kaplanmıştır. Kimyasal analizler için Infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi (Thermo Nicolet İS50) 4000 to 400 cm^{-1} aralığında kullanılmıştır ve her ölçümde 124 tarama yapılmıştır. Termal analizlerde diferansiyel taramalı kalorimetre (Perkin Elmer DSC 8000) kullanılmıştır. DSC analizi azot gazı ortamında dakikada 10°C lik sıcaklık artışı ile yapılmıştır. Sıcaklık artışıyla ağırlık kaybı termogravimetrik analizör (Perkin Elmer STA 600 TGA) ile azot gazı ortamında yapılmıştır. Aynı şekilde TGA analizlerinde sıcaklık artışı dakikada 10°C olarak ayarlanmış ve analiz 25-750 °C

aralığında yapılmıştır. Mikro yapı analizleri Ray difraktometre (Rigaku Ultima IV X-Ray difraktometre) ile yapılmıştır.

3.2.5. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan aparatlar ve elektrotlar

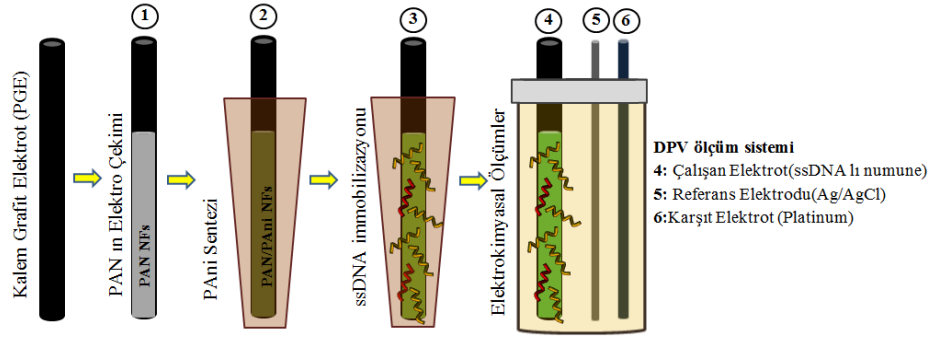
Diferansiyel Darbe Voltametri (DPV) analizleri PGSTAT204 cihazıyla ve NOVA (Eco Chemie) yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde nanolif kaplı Rotring T kalem grafitin (Tombo HB model 0.5 mm) çalışma elektrodu, Ag/AgCl nin referans elektrodu ve platinin karşıt elektrot olduğu üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır.(Aladag ve ark. 2010, Topkaya ve ark. 2010) Kalem grafitin yerleştirildiği metal kalemle olan elektrik bağlantısı kablolama ve lehimleme işlemiyle sağlanmıştır. Herbir nanolif kaplı kalem grafit numuneleri 1 cm lik kısmı solüsyonu içerisine daldırılarak ölçümler yapılmıştır.

3.2.6. Prob immobilizasyonu

ssDNA lar nanolif kaplı kalem grafit yüzeyine immobilizasyonu işlemi 20 μ M NaCl ve 10 μ g/ml probe içeren TBS (pH 7.0) içerisinde laboratuvar koşullarında 20 dakika bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Prob immobilizasyonundan sonra nanolif kaplı kalem grafitler TBS ile yıkanarak immobilize olmayan ssDNA ların elektrot yüzeyinden uzaklaştırılması sağlanmıştır.

3.2.7. Ölçümler ve analitik sinyallerin eldesi

Tüm polimer bileşenlerinin elektro çekim solüsyonuna katılarak elde edildiği PAN/PAni kompozit nanolifler ve PAni kaplanmış PAN nanolif biyosensörlerin ssDNA'nın immobilize edilmesinden sonra ssDNA'daki guanin sinyal oksidasyonunun elektrokimyasal ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.3.'te verilmiştir.



Şekil 3.3. PANi kaplanmış PAN nanolif biyosensörlerin hazırlanışı ve ssDNA daki guanin sinyal oksidasyonunun elektrokimyasal ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi.

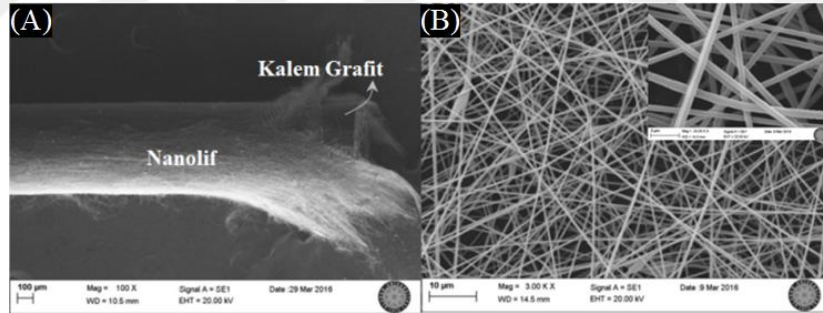
Guanin bazının yükseltgenme sinyali DPV yöntemiyle ABS (pH 4.80) solüsyonu içerisinde 50 mV amplitütte ve 8mV adım potansiyelinde, ve +0,75 ve +1,25 V tarama aralığında ölçülmüştür. Her numune gurubu için ölçümler yeni numuneler kullanılarak üçer defa tekrarlanmıştır. Elde edilen veriler Nova 1.11 yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilen nanoliflerin morfolojik, kimyasal, termal ve mikroyapı analiz sonuçları ile immobilize edilen ssDNA'daki guanin sinyal oksidasyonunun elektrokimyasal ölçüm sonuçları bu kısımda tartışılmıştır.

4.1. PAN/PAni Kompozit Nanoliflerin Taramalı Elektron Mikroskopuyla Morfoloji Analizleri

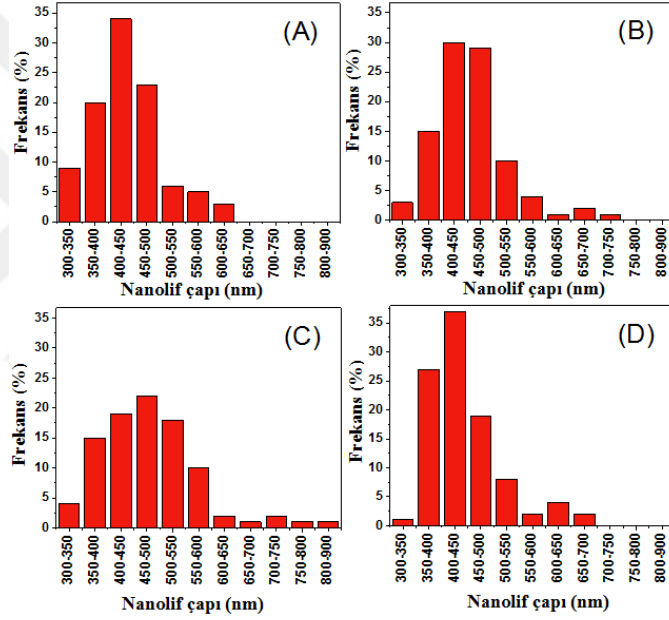
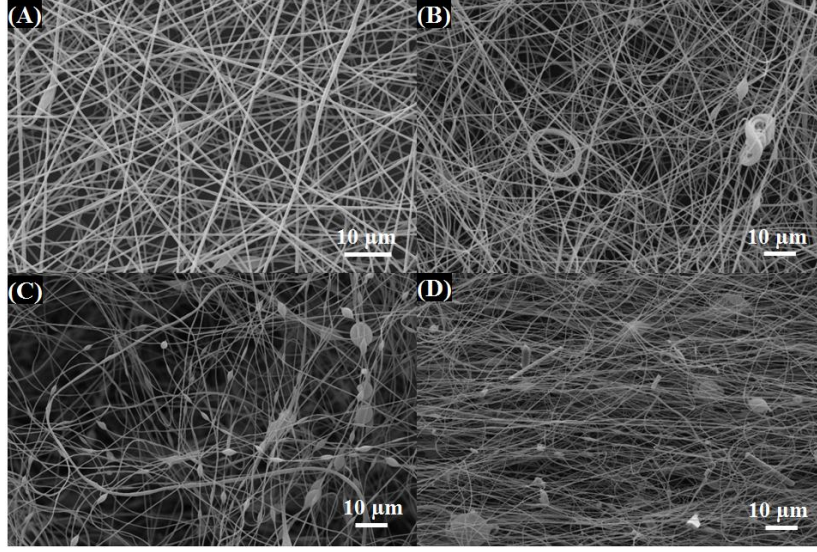
Polimer solüsyonunun beslendiği metal iğne ve iletken toplayıcı plaka arasında konumlandırılmış olan ve döner aparat üzerine yerleştirilmiş silindirik kalem grafit üzerinde toplanan PAN nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 4.1. A'da verilmiştir. Üretilen PAN nanoliflerin yüksek çözünürlüklü resimleri Şekil 4.1. B'de sunulmuştur.



Şekil 4.1. kalem grafit elektrot üzerine toplanmış PAN nanoliflerin SEM resmi (A), ve bu nanoliflerin yüksek çözünürlüklü SEM resimleri (B).

Üretilen PAN nanolifler uniform ve 3D network yapıda silindirik kalem grafit üzerinde toplandığı görülmektedir. Polianilin (PAni) toz formunda metaryel metot kısmında anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Çeşitli oranlardaki PAni tozu PAN/DMF elektro çekim solüsyonu içerisine eklenerek nanolifler üretilmiştir. Üretilen saf PAN ve PAN/PAni kompozit nanoliflerin analizinde SEM ile yapılmıştır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, saf PAN ve PAN/PAni kompozit nanolifler rastgele bir

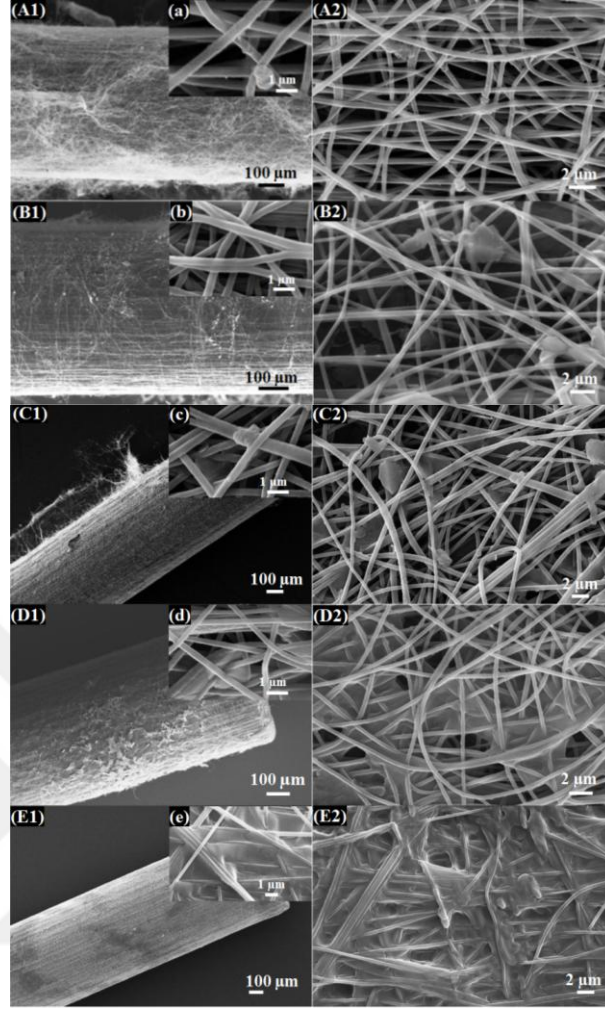
biçimde ağ yapısı içerisinde oryente olmuşlardır. PANi nin katılımı nanolif üniformitesini bozmuş ve nanolifler üzerinde “bead-on-a string” diye adlandırılan boncuklu yapıların oluşmasına sebep olmuştur (Şekil 4.2. C ve D). PANi nanorod lar açık bir şekilde yüksek oranda PANi nin olduğu PAN/PAni nanoliflerden oluşan web yapısında görülmektedir (Şekil 4.2. D). Kristalin PANi nin büyük bir kısmı PAN/DMF elektro çekim solüsyonunda çözülmüş ve elektro çekim esnasında nanolif yapısına katılmıştır, çözünmemiş olan ve halen kristalin formdaki PANi nanorodlar PAN/PAni kompozit nanoliflerin arasında görülmektedir. Diğer taraftan PANi nin eklenmesi ortalama nanolif çapında önce hafif bir artışa (düşük PANi katılımında) daha sonra düşüşe neden olduğu gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlar Kizildağ ve arkadaşlarının PAN-PAni kompozit nanolifler üzerine yaptıkları çalışmada da gözlemlenmiştir (Kizildağ ve ark. 2016). Çap değerindeki bu dalgalanma PANi nin katılımıyla çözeltilinin elektrik iletkenliğindeki artıştan ve viskozitedeki değişimden kaynaklanmaktadır (Angamma ve Jayaram 2011, Qavannia ve Nasouri 2015).



Şekil 4.2. Nanoliflerin SEM resimleri ve nanolif çap dağılımları: (A) saf PAN, (B) PAN/PAni (10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içerisinde 0.01 gr PAni), c)PAN/PAni(10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içerisinde 0.02 gr PAni), and d) PAN/PAni (10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içerisinde 0.05 gr PAni) nanolifler.

4.2. PAN Yüzeyinde PANi Sentezlenmiş Nanoliflerin Taramalı Elektron Mikroskopuyla Morfoloji Analizleri

PAni direk PAN nanoliflerle kaplı olan silindirik kalem grafit üzerinde de sentezlenmiştir. Bunun için her bir PAN nanolif kaplı kalem grafit numuneler önce analin monomeri ardından ise $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /HCl/su solüsyonu içerisine daldırılmıştır ve akabinde buzdolabının dondurucu kısmında numune grubuna göre 1, 2, 3, 4 ve 7 gün sürelerinde bekletilmiştir. Her bir numunenin düşük ve yüksek çözünürlüklü SEM resimleri Şekil 4.3'te görülmektedir. Kalem grafit üzerindeki PAN nanoliflerin üzerinde ve arasında oluşan PANi partiküller 1, 2 ve 3. gün numuneleri için Şekil 4.3. A, B ve C' de görülmektedir. 4.günden sonra PANi nin nanoliflerin arasında da oluştuğu görülmektedir ve oluşan PANi, nanolifleri birbirine bağlayarak nanolifler arasındaki boşlukların kapanmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.3. D ve E). 7. Günden sonra nanolifler arasında oluşan PANi 3D nanolif yapısını neredeyse tamamen kapatarak film tipi bir yapının oluşmasına neden olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.3. E). Oluşan bu morfolojik farklılıklar direk olarak ölçülen DNA biyosensör sonuçlarına etki etmektedir.

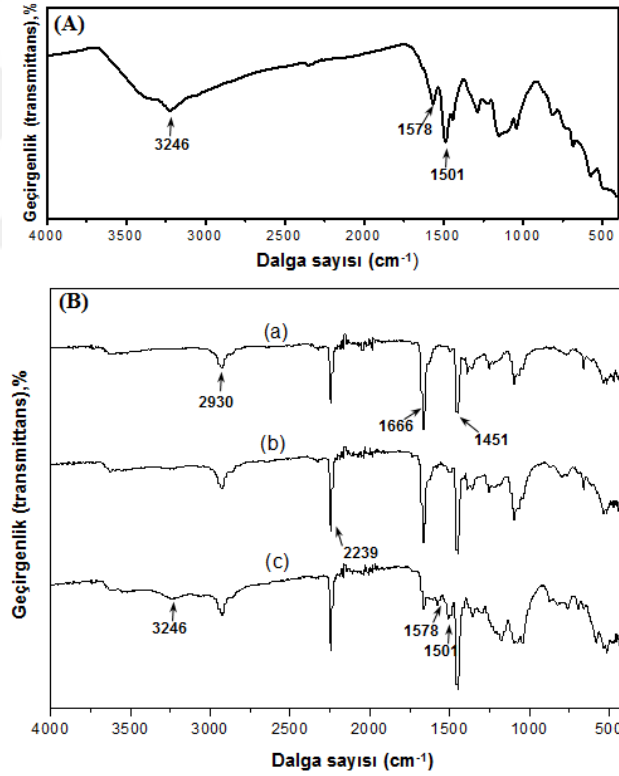


Şekil 4.3. Daha önceden kalem grafit üzerinde toplanmış PAN nanolifler üzerinde sentezlenen PANi'lerin SEM resimleri. Numuneler üretildikten sonra (-18°C)' de (A1, A2, a) 1, (B1, B2, b) 2, (C1, C2, c) 3, (D1, D2, d) 4, and (E1, E2, e) 7 gün bekletilmiştir.

4.3. Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FTIR) Yöntemiyle Nanoliflerin Kimyasal Analizleri

Sentezlenen toz formundaki PANi nin ve saf PAN ve PAN/PAni kompozit nanoliflerin ATR-FTIR spectral analiz sonuçları Şekil 4.4.'de verilmiştir. PAN ın karakteristik titreşim bantları 2930, 2239 ve 1451 cm^{-1} da tespit edilmiştir (Aykut ve ark. 2013). Bu bantlar C-H gerilme, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme ve C-H eğilme titreşimlerine tekabül etmektedir. PAN/PAni kompozit nanolif yapısının ATR-FTIR spectral analiz sonuçları yapıda PANi bulunduğunun ıspatıdır. Örneğin, yapıya PANi nin

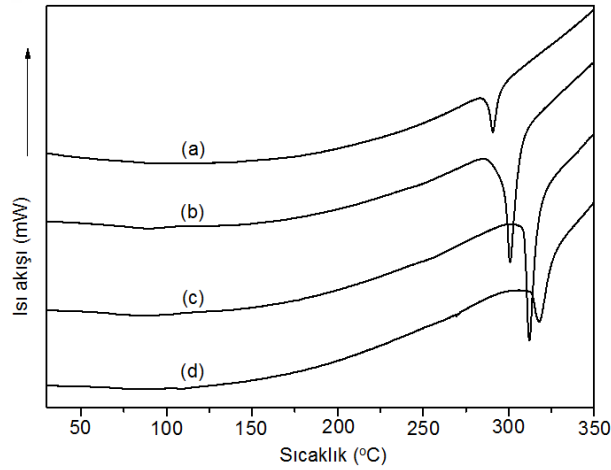
katılımıyla 3246, 1578 ve 1501 cm^{-1} de yeni bantlar görülmektedir. Bu bantlar sentezlenen toz PANi ATR-FTIR analiz sonuçlarında da görülmektedir. Bu bantlar N-H gruplarının, quinoid ve benzenoid halkalarının gerilme titreşimlerine tekabül etmektedir. Elde edilen ATR-FTIR sonuçları literatürle örtüşmektedir (Khan ve Khalid 2010; Bayramoğlu ve ark. 2009; Bao ve ark. 2014; Vulpe ve ark. 2006) Sonuç olarak PANi den gelen piklerin şiddeti PAN/PAni kompozit nanolif yapısındaki PANi oranı arttıkça artış göstermektedir. Diğer taraftan 1666 cm^{-1} da tespit edilen pik C=O gerilme titreşimine tekabül etmektedir ve bu pik nanolifler üzerinde kalan DMF den gelmektedir (Cetiner ve ark. 2010, Darsy ve ark. 2015). Bu pikin şiddetinin kompozit PAN/PAni nanoliflerde PANi miktarının artmasıyla azalması DMF in PANi varlığında daha kolay elektro çekim esnasında uzaklaştığının bir sonucudur.



Şekil 4.4. Nanoliflerin ATR-FTIR ile kimyasal analiz sonuçları: ((A) PANi toz), ((B) PAN/PAni kompozit nanolifler: a) saf PAN, b) PAN/PAni (10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içerisinde 0.02 gr PANi), c) PAN/PAni (10 ml %8 wt PAN/DMF solüsyonu içerisinde 0.05 gr PANi) nanolifler).

4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Yöntemiyle Nanoliflerin Termal Analizleri

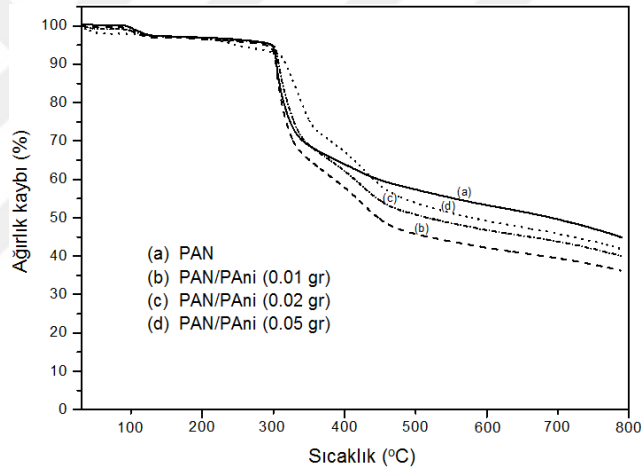
Saf PAN ve farklı oranlarda PANi içeren PAN/PAni kompozit nanoliflerin termal analizleri DSC ve TGA cihazlarıyla analiz edilmiştir. DSC analizleri 25 ile 350 °C arasında yapılmıştır (Şekil 4.5.). Saf PAN nanoliflerin DSC analizinde yaklaşık 290 °C de güçlü bir ekzotermik pik tespit edilmiştir, bu pik PAN ın ısıl işlemi esnasında gerçekleşen kompleks reaksiyonlara (dehidrasyon, halka kapanma ve çapraz bağlanma) tekabül etmektedir. (Ji ve ark. 2008) PANi nin PAN nanoliflerinin yapısına katılmasıyla bu pik genişleyerek daha yüksek bir sıcaklık değerine (310 °C) çıkmıştır. PANi oranı arttıkça bu pikin daha yüksek bir sıcaklık değerine çıkması (290 dan 310, 312, 316 °C ye) PANi nin halka kapanma yolundaki serbest radikal oluşumunu engelleyici özellik göstermesiyle açıklanmaktadır (Ji ve ark. 2009). Pikin şiddetinin PANi katılımıyla önce artıp PANi miktarının artmasıyla azalmaktadır. Yüksek PANi katılımında pikin azalması sıcaklığın artmasıyla PAN ve PANi arasında güçlü etkileşim olduğunun bir sonucudur (Ji ve ark. 2009).



Şekil 4.5. NANoliflerin DSC analizleri: a)saf PAN, b) PAN/PAni (0.01), c) PAN/PAni (0.05), ve d) PAN/PAni (0.2) nanolifler.

4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemiyle Nanoliflerin Sıcaklık Altındaki Ağırlık Kayıplarının Analizi

PAN/PAni nanoliflerin termogravimetri analizleri azot gazı ortamında incelenmiş ve grafikler Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekildeki eğrilerden de görüldüğü gibi PAN nanoliflerin bozunması ağırlıklı olarak 295-450 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir, sürekli bir ağırlık kaybı gerçekleşiyor olması bozunmayla sistemden sürekli olarak uçucu maddelerin uzaklaştırılmasının bir sonucudur. TGA analizleri sonucunu PAN/PAni kompozisyonuna bağlı olarak ve PAni miktarı arttırıldıkça sistemde kalan numunelerin miktarları yaklaşık %44.75, %36.21, %40.08, ve %41.93 civarındadır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi PAN/PAni oranından bağımsız olarak kalıntı miktarında dalgalanma söz konusudur.

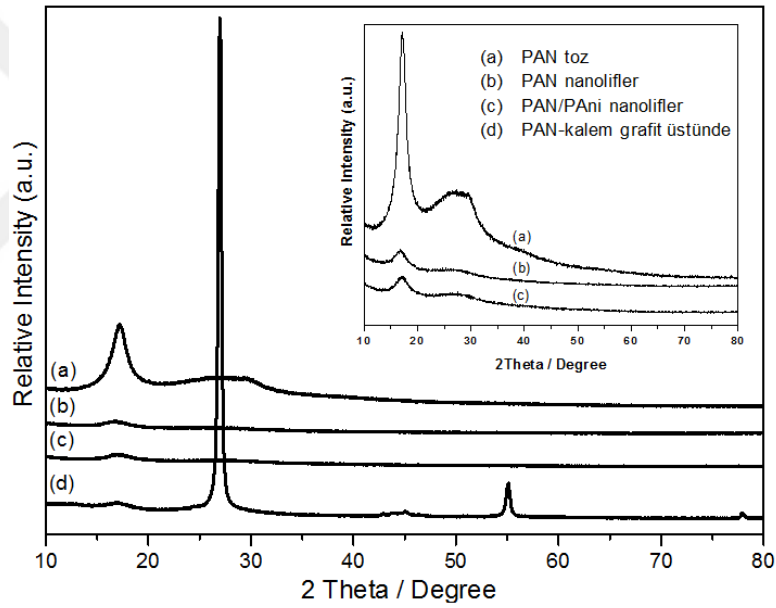


Şekil 4.6. Nanoliflerin TGA analizleri: a) saf PAN, b) PAN/PAni (0.01),c) PAN/PAni (0.05), ve d) PAN/PAni (0.2) nanolifler.

4.6. X-Ray Difraksiyon Yöntemiyle Nanoliflerin Mikroyapı Analizleri

Toz formundaki PAN, nanolif formundaki saf PAN ve PAN/PAni nanolifler ve PAN nanolif kaplı kalem grafitin mikro yapı analizleri X-Ray difraktometre ile yapılmıştır ve elde edilen grafikler Şekil 4.7'de verilmiştir. Toz halindeki PAN ın karakteristik kristalin pikleri $2\theta = 17.26^\circ$, 27.24° ve 29° de tespit edilmiştir (Kizildag ve ark. 2016). Bu pikler PAN ın nanolif formuna dönüşmesinden sonra daha düşük bir açı değerine ($2\theta = 16.75^\circ$ and 26°) kaymıştır. Whipping olarak

adlandırılan kamçılamanın stabilitesinin az olması elektro çekim esnasında düzgün kristal oluşumuna mücadele etmemesinden kaynaklanmaktadır ve sonuç olarak piklerin şiddetinde de azalmaya neden olmaktadır. (Andrady 2008, Qavamnia ve Nasouri 2015). PANi nin eklenmesinden sonra toz halindeki PAN ın piklerine benzer pikler gözlemlenmiştir ($2\theta = 17^\circ$ and 26°) (Qavamnia ve Nasouri 2015). PANi nin katılımıyla PAN nanoliflere kıyasla pik şiddetinde hafif artma meydana gelmektedir, bu PANi nin molekül zincir yapısının uzun, rijit ve aromatik halka içeriyor olması elektro çekim esnasında saf PAN'a kıyasla bir miktar daha iyi kristal oluşumuna yardım ediyor olmasından kaynaklanmaktadır (Kizildag ve ark. 2016). PAN nanolif kaplı kalem grafitte keskin grafit piki $2\theta = 26.7^\circ$ de tespit edilmiştir ve bu pik (002) düzlemine tekabül etmektedir (Sudhakar ve ark. 2015).

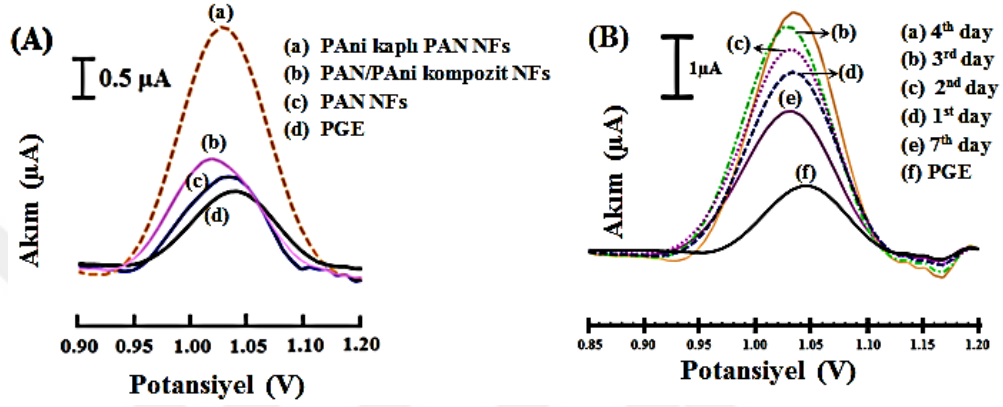


Şekil 4.7. X-Ray difraksiyon metoduyla mikroyapı analizleri: (a) toz PAN (b) PAN nanolifler, (c) PAN/PANI nanolifler and (d) kalem grafit üzerinde toplanmış PAN nanolifler.

4.7. Diferansiyel Darbe Voltametresi (DPV) ile Guanin Oksidasyon Sinyali Ölçümü

Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi diğer bazlara kıyasla ölçülebilir en belirgin elektrokimyasal sinyal guanin bazından oksidasyonundan elde edilebilmektedir (Halliwell 2000). Bu nedenle yapılan çalışmalarda guanin oksidasyon pikine odaklanılmıştır. Üretilen numuneler üzerine immobilize edilmiş ssDNA'lardaki guanin oksidasyonunun elektrokimyasal tespiti şekil 4.8. de verilmiştir. Diferansiyel Darbe Voltametresi (DPV) ölçümleri ABS çözeltisi içerisinde +0.9 ve +1.2 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8. A da görüldüğü gibi, PANi kaplı kalem grafitin PAN nanoliflerle kaplanmasıyla sinyalin şiddetinde artma meydana gelmektedir. PANi in elektrik iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı önceden sentezlenip PAN/DMF solüsyonu içerisine atılmış olan PANi nin elektro çekimle nanolif formunda kalem grafit üzerine sarılarak üretilip kullanımı sinyal şiddetini bir miktar daha arttırmıştır. Diğer taraftan aynı test protokolü PANi in kalem grafitte sarılı PAN üzerinde sentezlenmesiyle elde edilen yapıda uygulanmıştır ve guanin oksidasyon sinyalinin daha fazla arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.8.B). Bu çalışmaya bağlı olarak kalem grafitte sarılı PAN üzerinde sentezlenen PANi sentezleme işlemi tamamlanmadan -18 °C de bekletilerek aynı test prosedürü uygulanmıştır. Numuneler -18 °C 1, 2, 3, 4 ve 7 gün bekletilerek deneyler yapılmıştır. Her günün sonunda deneyler yapıp elde edilen sonuçlar incelendiğinde 4. güne kadar guanin oksidasyon sinyalinin düzgün bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. 7. Gün sonunda yapılan testte sinyal şiddetinin önceki günlere kıyasla azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonucu yorumlayabilmek için SEM görüntülerine başvurulmuştur (Şekil 4.3.). SEM resimlerinde görüldüğü gibi oluşan PANi partükelleri PAN nanolifleri arasında 1. 2. ve 3. gün sonunda alınan numunelerde açıkça görülmektedir (Şekil 4.3. A, B, C). 4. günden sonra PAN nanoliflerin arası PANi ile iyice dolduğu (Şekil 4.3. D) ve 7. Günde alınan SEM resminde PAN nanolifleri arasındaki PANi oluşumu neredeyse film formuna dönüşerek bütünleşik bir yapının oluşumuna neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.3. E). Guanin oksidasyon sinyalindeki azalma oluşan bu morfolojik değişimden kaynaklandığı speküle edilmektedir. Ayrıca, spesifik yüzey alanının azalması da sonucu etkilemektedir. PAN nanoliflerin

kaplanmadığı kalem grafitler üzerinde PANi direk olarak sentezlenerekte deney protokolü tekrarlanmıştır ve guanin sinyali tespit edilememiştir. Ek olarak, PANi nin PAN kaplı kalem grafit üzerinde sentezlenip -18°C de HCL/APS içerisinde bekletilmesinden sonra da yapılan ölçümlerde guanin oksidasyon sinyali tespit edilememiştir.



Şekil 4.8. Numunler üzerine immobilize edilmiş ssDNA'lardaki guanin oksidasyonunun elektrokimyasal tespiti: (A) PGE, PAN ve PAN/PANi kompozit ve PANi kaplı PAN nanolifler, (B) PANi kaplı PAN nanoliflerin -18°C de günlere göre bekletildikten sonra alınan sonuçlar.

5. SONUÇ

Ultra incelikteki PAN, PAN/PAni ve PAni kaplanmış PAN hibrit nanolif yapılar elektro çekim yöntemiyle üretilmiştir. Bu kapsamda iki farklı yol izlenmiştir. Birinci metotta önceden sentezlenen PAni elektro çekim PAN/DMF solüsyonu içerisine katılarak nanolifler üretilmiş, ikinci yöntemde ise önce PAN nanolifler üretilmiş ardından PAni PAN nanolifleri yüzeyinde sentezlenmiştir. Her iki yöntemde de elektrokimyasal ölçümler için nanolifler silindirik kalem grafit yüzeyinde üretilmiştir. Birinci yöntemde PAni nin PAN/DMF solüsyonuna katılarak nanoliflerin üretiminde nanolif üniformitesinde bozulma ve ortalama çapında artma ve azalma yönünde dalgalanma gözlemlenmiştir. Nanorod formundaki PAni üretilen nanoağ içerisinde gözlemlenmiştir. İkinci yöntemde üretilen nanolif numuneleri -18 °C de belirli zaman diliminde bekletilmiştir. Her iki yöntemde de üretilen numuneler yüzeyine tek sarmal DNA molekülleri immobilize edilerek DNA'daki guanin bazının oksidasyonu elektrokimyasal olarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda PAN nanoliflerinin kullanımında toplam yüzey alanındaki artıştan dolayı sinyal şiddetinde bir miktar artış olduğu gözlemlenmiştir. PAN nanoliflerin yapısına PAN'nin katılımıyla PAni nin iletken karakterinden dolayı sinyal şiddeti bir miktar daha artmıştır. İkinci yöntemde üretilen nanolifler -18 °C de bekletildiğinde sinyal şiddeti 4. güne kadar artış göstermiş 4. günden sonraki numunelerde azalma eğilimine girmiştir. Sinyal şiddetindeki bu azalmanın SEM resimleri incelendiğinde 4. günden sonraki numunelerde nanoliflerin arasının kapandığı, web yapının neredeyse film formuna döndüğü, bunda toplam yüzey alanının azalmaya sebep olduğundan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Hazırlanan bu sistem verimli, hızlı ve ucuz bir metot olduğu için DNA biyosensör uygulamalarının çevre, gıda, tıbbi tanı ve klinik gibi kullanım alanlarında gelecek vaatmektedir.

KAYNAKLAR

Akçay, B.K. 2015. İvabradin etkin maddesinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve voltametrik yöntemler ile tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Erzurum.

Aladağ, N. 2010. Voltammetric study of aminopurines on pencil graphite electrode in the presence of copper ions. *Electroanalysis*, 22(15): 1675–1681.

Aladağ, N. 2008. Elektrokimyasal DNA biyosensörleri ile vitamin D reseptör genindeki polimorfizmlerin saptanması. *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, İzmir.

Aladağ, N. 2016. Nanolif kaplı kalem grafit biyosensör yüzeyinde spesifik nükleik asit dizilerinin hibridizasyonunun elektrokimyasal olarak tespiti. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Bursa.

Lam, H.L. 2004. Electrospinning of single wall carbon nanotube reinforced aligned fibrils and yarns, *PhD Thesis*, Materials Science and Engineering, Drexel University, USA.

Andrady, A.L. 2008. Science and technology of polymer nanofibers. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 403.

Angamma, C.J., Jayaram, S.H. 2011. Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 47(3): 1109–1117.

Anonim, 2017a. Çeşitli materyallerin nano ölçekte gösterimi. <http://www.ntnutechzone.no/en/2016/02/did-you-know-that-the-north-sea-is-full-of-half-eaten-apples/> (Erişim tarihi: 21.06.2017).

Anonim, 2017b. İnsan saç telinin nano boyutla kıyaslanması. <https://nanomedicine.mit.edu/what-nanotechnology> (Erişim tarihi: 21.06.2017).

Anonim, 2017c. Çeşitli bikomponent liflerin enine kesit görüntüleri. <http://www.nonwoventechnology.com/tr/custom-lightbox-click-the-image/> (Erişim tarihi: 21.06.2017).

Anonim, 2017d. Biyosensörlerin genel çalışma yapısı. <https://www.foodelphi.com/biyosensor-kavrami/> (Erişim tarihi: 21.06.2017).

Anonim, 2017e. DNA nın moleküler yapısının şematik gösterimi. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/nucacids.htm> (Erişim tarihi: 21.06.2017).

Anonim, 2017f. Akrilonitril monomeri ve Poliakrilinitril'in kimyasal yapıları. <http://pslc.ws/macrog/pan.htm> (Erişim tarihi: 21.06.2017).

Aşkın, G. 2008. İlaç ve bazı meyvelerdeki askorbik asit miktarının voltametrik tekniklerle belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale.

Aykut, Y., Saquing, D.C., Pourdeyhimi, B., Parsons, N.G., Khan. S.A. 2012. Templating quantum dot to phase-transformed electrospun TiO₂ nanofibers for enhanced photo-excited electron injection. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(8).

Aykut, Y., Parsons, G.N., Pourdeyhimi, B., Khan. S.A. 2013. Synthesis of mixed ceramic Mg_xZn_{1-x}O nanofibers via Mg²⁺ doping using Sol-Gel electrospinning. *Langmuir*, 29(12).

Aykut, Y., Pourdeyhimi, B., Khan, S.A. 2013. Effects of surfactants on the microstructures of electrospun polyacrylonitrile nanofibers and their carbonized analogs. *Journal of Applied Polymer Science*, 130 (5): 3726–3735.

Bao, S. Du, M. Zhang, M. Zhu, H. Whang, P. Yang, T. Zou, M. 2014. Facile fabrication of polyaniline nanotubes/gold hybrid nanostructures as substrate materials for biosensors. *Chemical Engineering Journal*, 258: 281–289.

Bayramoğlu, G. Karakışla, M. Altıntaş, B. Metin, U.A. Saçak, M. Arıca, Y.M. 2009. Polyaniline grafted polyacrylonitrile conductive composite fibers for reversible immobilization of enzymes: Stability and catalytic properties of invertase. *Process Biochemistry*, 44(8): 880–885.

Bhardwaj, N., Kundu, S.C., 2010. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28: 325-347.

Bhat, G. 2015. Meltblown Submicron Fibers for Filter Media and Other Applications, *Fiber Journal*, 4.

Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y. Martin, D. C. 1999. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40(26), 7397–7407.

Celep, Ş. 2007. Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.

Cetiner, S., Karakaş, H., Ciobanu, R., Olariu, M., Kaya, U.N., Unsal, C., Kalaoğlu, F., Saraç, S.A. 2010. Polymerization of pyrrole derivatives on polyacrylonitrile matrix, FTIR-ATR and dielectric spectroscopic characterization of composite thin films. *Synthetic Metals*, 160(11–12): 1189–1196.

Chang, H., Yuan, Y., Shi, N., Guan, Y. 2007. Electrochemical DNA Biosensor Based on Conducting Polyaniline Nanotube Array. *Analytical Chemistry*, 79(13): 5111–5115.

Chen, L.J., Liao, J.D., Chuang, Y.J., Hsu, K.C., Chiang, Y.F., Fu, Y.S. 2011. Synthesis and characterization of PVP/LiCoO₂ nanofibers by electrospinning route. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(1): 154–160.

Cheng, C.C., Goll, J.G., Neyhart, G.A., Welch, T.W., Singh, P., Thorp, H.H. 1995. Relative rates and potentials of competing redox process during DNA cleavage: oxidation mechanism and sequence specific catalysis of the self inactivation of oxometal oxidants by DNA. *J.A.M.Chem. Soc.*, 117: 2970-2980.

Darsy, G., Bouzat, F., Munoz, M., Lucas, R., Foucaud, S., Diogo, C. C., Maître, A. 2015. Monitoring a polycycloaddition by the combination of dynamic rheology and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 79:283-289.

Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Tan N.C., 2001. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1): 261–272.

Demir, A., Kozanoğlu, G.S., Daşdemir, M. 2007. Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim teknolojisi. İ.T.Ü.&Tubitak Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

Dhand, C., Das, M., Datta, M., Malhotra, B.D. 2011. Recent advances in polyaniline based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 26: 2811–2821.

Mello, L., D., Kubota, L., T. 2001. Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries. *Food Chemistry*, 77: 237-256.

Brett, C.M.A., Brett, A.M.O. 1992, *Electrochemistry*, Oxford University Press, 3. Baskı.

Fridrikh, S. V., Yu, J. H., Brenner, M. P., Rutledge, G. C., 2003. Controlling the fiber diameter during electrospinning. *Physical Review Letters*, 90(14), 144502, 1-4.

Göktaş, A. 2008. Electrospinning of polystyrene/butyl rubber blends: a parametric study. *Bitirme Tezi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Ankara.

Göver, T. 2011. 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün altın elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal etkisinin ve özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya.

Hallaj, R., Salimi, A., Akhtari, K., Soltanian, S., Mamkhezri, H. 2009. Electrodeposition of guanin oxidation product onto zinc oxide nanoparticles: Application to nanomolar detection of l-cysteine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(2) :632–641.

Halliwell, B., 2000. Why and how should we measure oxidative DNA damage in nutritional studies? How far have we come? *The American journal of clinical nutrition*, 72(5): 1082–7.

Hekmati, A. H., Rashidi, A., Ghazisaeidi, R., Drean, J. Y. 2013. Effect of needle length, electrospinning distance and solution concentration on morphological properties of polyamide 6 electrospun nanowebs. *Textile Research Journal*, 83(14): 1452-1466.

Huang, J., Virji, S., Weiller, B.H., Kaner, R.B. 2004. Nanostructured polyaniline sensors. *Chemistry*, 10(6): 1314–1319.

Ifuku, S., Nogi, M., Yoshioka, M., Morimoto M., Yano, H., Saimoto, H. 2010. Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions. *Carbohydrate Polymers*, 81: 134-139.

Ji, L., Saquing, C., Khan, S.A., Zhang, X. 2008. Preparation and characterization of silica nanoparticulate-polyacrylonitrile composite and porous nanofibers. *Nanotechnology*, 19(8): 85605.

Ji, L., Medford, A.J., Zhang, X. 2009. Electrospun polyacrylonitrile/zinc chloride composite nanofibers and their response to hydrogen sulfide. *Polymer*, 50(2): 605–612.

Jiang, T., Carbone, E.J., Lo, K.W., Laurencin, C.T. 2015. Electrospinning of polymer nanofibers for tissue regeneration. *Progress in Polymer Science*, 46: 1–24.

Kadayıfçılar, Pınar. 2003. Çeşitli bulaşıcı ve kalıtsal hastalıklara neden olan gen dizilerini içeren pcr ürünü örnekler kullanılarak elektrokimyasal dna biyosensörleriyle bu hastalıkların saptanması. *Yüksek Lisans Tezi*. Ege

Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, İzmir.

Kanvah, S., Joseph, J., Schuster, G.B. 2010. Oxidation of DNA: Damage to Nucleobases. *Accounts of Chemical Research*, 43(2): 280–287

Karabudak, F. 2013. Voltametrik yöntemler ve uygulamaları. *Bitirme Tezi*, Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Kayseri.

Karimi-Maleh, H., Tahernejad-Javazmi, F., Atar, N., Yola, M.L., Gupta, V.K., Ensafi, A.A. 2015. A novel DNA biosensor based on a pencil graphite electrode modified with polypyrrole/functionalized multiwalled carbon nanotubes for determination of 6-mercaptopurine anticancer drug. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(14): 3634–3639.

Kataphnan, W. 2004. Electrospinning and potential applications, *PhD Thesis*, The Graduate Faculty Of The University Of Akron, Akron, USA.

Khan, A.A., Khalid, M. 2010. Preparation, FTIR spectroscopic characterization and isothermal stability of differently doped conductive fibers based on polyaniline and polyacrylonitrile. *Synthetic Metals*, 160(7–8): 708–712.

Kim, I.-D., Hong, J.-M., Lee, B.H., Kim, D.Y. 2007. Dye-sensitized solar cells using network structure of electrospun ZnO nanofiber mats. *Applied Physics Letters*, 91(16): 163109.

Kizildag, N., Ucar, N., Karacan, I. 2016. The effect of the dissolution process and the polyaniline content on the properties of polyacrylonitrile–polyaniline composite nanoweb. *Journal of Industrial Textiles*, 45(6): 1548–1570.

Kizildag, N., Ucar, N., Onen, A., Karacan, İ. 2016. Polyacrylonitrile/polyaniline composite nanofiber webs with electrostatic discharge properties. *Journal of Composite Materials*, 50(28): 3981–3994.

Kon'kin, A. L., Shtyrlin, V. G., Garipov, R. R., Aganov, A. V., Zakharov, A. V., Krinichnyi, V. I., ... & Monkman, A. P. 2002. EPR, charge transport, and spin dynamics in doped polyanilines. *Physical Review B*, 66(7):075203.

Kozanoğlu, G.S. 2006. Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim teknolojisi. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Labuda, J., Brett, A.M.O., Evtugyn, G., Fojta, M., Mascini, M., Ozsoz, M., Palchetti, I., Palecek, E., Wang, J. 2010. Electrochemical nucleic

acid-based biosensors: Concepts, terms, and methodology (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*, 82(5): 1161–1187.

Lu, Y., Sun, Q., She, X., Xia, Y., Liu, Y., Li, J., Yang, D. 2013. Fabrication and characterisation of α -chitin nanofibers and highly transparent chitin films by pulsed ultrasonication. *Carbohydrate Polymers*, 98(2):1497-504.

Ma, Z., Kotaki, M., Yong, T., He, W., Ramakrishna, S. 2005. Surface engineering of electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering. *Biomaterials*, 26(15): 2527–2536.

Macossay, J., Marruffo, A., Rincon, R., Eubanks, T., Kuang, A. 2007. Effect of needle diameter on nanofiber diameter and thermal properties of electrospun poly(methyl methacrylate). *Polym. Adv. Technol.*, 18: 180–183.

Melekoğulları, T. 2014. Kare dalga sıyırma voltametriyi kullanılarak melittinin tayini ve arı zehirine uygulanması. *Yüksek Lisans Tezi*, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Nevşehir.

Mello, D.F., Kubota, L.T. 2001. Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries. *Food Chemistry*, 77(2): 237–256.

Mi, H., Zhang, X., Yang, S., Ye, X., Luo, J. 2008. Polyaniline nanofibers as the electrode material for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 12(1): 127-131.

Nataraj, S.K., Yang, K.S., Aminabhavi, T.M. 2011. Polyacrylonitrile-based nanofibers. *Progress in Polymer Science* 37: 487–513.

Oktay, O. 2006. Metal iyonları varlığında ve yokluğunda rubeanik asitin voltametrik davranışlarının incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.

Oliveira-Brett, A., Diclescu, V., Piedade, J.A., 2002. Electrochemical oxidation mechanism of guanin and adenine using a glassy carbon microelectrode. *Bioelectrochemistry*, 55(1–2): 61–62.

Özcan, A., Şahin, Y., Özsöz, M., Turan, S. 2007. Electrochemical Oxidation of ds-DNA on Polypyrrole Nanofiber Modified Pencil Graphite Electrode. *Electroanalysis*, 19(21): 2208–2216.

Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N. 2006. Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3: 159-168.

Paipitak, K., Pornprac, T., Mongkotalang, P., Techitdheera, W., Pecharapa, W. 2011. Characterization of PVA-chitosan nanofibers prepared by electrospinning. *Proceeding Engineering*, 8: 101–105.

Piunno, P., Krull, U., Hudson, R., Damha, M., Cohen, H. 1995. Fiber-Optic DNA Sensor for Fluorometric Nucleic Acid Determination. *Anal. Chem.*, 67(15): 2635-2643.

Prabhakar, N., Sumana, G., Arora, K., Singh, H., Malhotra, B.D. 2008. Improved electrochemical nucleic acid biosensor based on polyaniline-polyvinyl sulphonate. *Electrochimica Acta*, 53(12): 4344–4350.

Qavamnia, S.S., Nasouri, K. 2015. Conductive polyacrylonitrile/polyaniline nanofibers prepared by electrospinning process. *Polymer Science Series A*, 57(3): 343–349.

Qin, X.H., Yang, E.L., Li, N., Wang, S.Y. 2007. Effect of different salts on electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) polymer solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6): 3865–3870.

Rahy, A., Sakrout, M., Manohar, S., Cho, S. J., Ferraris, J., Yang, D. J. 2008. Polyaniline nanofiber synthesis by co-use of ammonium peroxydisulfate and sodium hypochlorite. *Chemistry of Materials*, 20(15):4808-4814.

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., Ma, Z. 2005. An introduction to electrospinning and nanofibers, *World Scientific Publishing, Singapur*, 396.

Rao, C.N.R., Cheetham, A.K. 2001. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects, *Journal of Materials Chemistry*, 11(12): 2887-2894.

Reneker, D.H , Yarin, A.L., Koombhongse, S. and Fong, H. 2000. Bending instability of electrical charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning., *Journal of Applied Physics*, 87(9): 4531-4547.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. 1998. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Editörler: Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık, Ankara: 563-670.

Skoog, D. A., West, D. A., Holler, F. J., 1996. Analitik Kimyanın Temelleri, Editörler: Kılınç E., Köseoğlu, F., Bilim Yayıncılık, Ankara: 303-495.

Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S. 2005. Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 557–569.

Sudhakar, Y.N., Smitha, V., Poornesh, P., Ashok, R., Selvakumar, M. 2015. Conversion of pencil graphite to graphene/polypyrrole nanofiber composite electrodes and its doping effect on the supercapacitive properties. *Polymer Engineering & Science*, 55(9): 2118–2126.

Su, L., Jia, W., Hou, C., Lei, Y. 2011. Microbial biosensors: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 26: 1788-1799.

Tanveer, N., Mobin, M. 2014. Corrosion performance evaluation of chemically synthesized polyaniline and its Co-and Ter-polymer coatings on mild steel in different media. *Chem Sci Rev Lett*, 3:14-32.

Taylor, G. 1964. Disintegration of water drops in an electric field. *Proc. R. Soc. A*. 280, 383-397.

Topkaya, S.N., Aydınlık, S. Aladag, N., Ozsoz, M., Ozkan-Ariksoysal, D. 2010. Different DNA immobilization strategies for the interaction of anticancer drug irinotecan with DNA based on electrochemical DNA biosensors. *Comb Chem High Throughput Screen*, 13(7): 582–589.

Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N. 2006. Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler. Ege Üniversitesi Yayınları Fen Fakültesi Yayın No:186, 2. Baskı :131-206.

Vulpe, S., Nastase, F., Nastase, C., Stamatin, I. 2006. PAN-PAni nanocomposites obtained in thermocentrifugal fields. *Thin Solid Films*. 495(1-2): 113–117.

Wang, X., Wang, H., Ge, T., Yang, T., Luo, S., Jiao, K. 2015. Chemically modified graphene and sulfonic acid-doped polyaniline nanofiber composites: Preparation routes, characterization, and comparison of direct DNA detection. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(17): 9076–9084.

Wang, J. 2002. Electrochemical nucleic acid biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 469:63–71.

Wongsasulak, S., Kit, K.M., McClements, D.J., Yoovidhya, T., Weiss, J. 2007. The effect of solution properties on the morphology of ultrafine electrospun egg albumen-PEO composite fibers. *Polymer*, 48(2): 448–457.

Wu, H., Hu, L., Rowell, M.W., Kong, D., Cha, J.J., McDonough, J.R., Zhu, J., Yang, Y., McGehee, M.D., Cui, Y. 2010. Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode. *Nano Letters*, 10(10): 4242–4248.

Yacoob, C., Liu, W., Adanur, S. 2010. Properties and Flammability of Electrospun PVA and PVA/Laponite(R) Membranes. *Journal of Industrial Textiles*, 40(1): 33–48.

Yalçınkaya, B. 2012. İğneli ve iğnesiz elektro lif çekim yöntemleri ile nanolif üretiminde taylor koni yapısı ve fıskiye ömrünün analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.

Yang, T., Zhou, N., Zhang, Y., Jiao, K., Li, G. 2009. Synergistically improved sensitivity for the detection of specific DNA sequences using polyaniline nanofibers and multi-walled carbon nanotubes composites. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(7): 2165–2170.

Yener, F. 2010. Klasik ve iğnesiz elektrospinning yöntemleriyle elde edilen nano liflerin kıyaslanması ve bu yöntemlerdeki sistem parametrelerin lif üzerindeki etkileri. *Yüksek Lisans Tezi*, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

Yıldız, A., Genç, Ö. 1993. Enstrümental Analiz, Hacettepe Yayınları, A-64 :289-384

Zhai, J., Cui, H., Yang, R. 1997. DNA based biosensors. *Biotechnology Advances*, 15(1): 43–58.

Zhang, X., Goux, W.J., Manohar, S.K. 2004. Synthesis of Polyaniline Nanofibers by “Nanofiber Seeding”. *J. AM. CHEM. SOC.* 126: 4502-4503

Zhang, X., Lu, Y. 2014. Centrifugal Spinning: An Alternative Approach to Fabricate Nanofibers at High Speed and Low Cost. *Polymer Reviews*, 54(4): 677-701.

Zhang, Y., Rutledge, G.C. 2012. Electrical conductivity of electrospun polyaniline and polyaniline-blend fibers and mats. *Macromolecules*, 45(10): 4238–4246.

Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.S., Chu, B. 2002. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* 43: 4403-4412.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Ezginur YILMAZ
Doğum Yeri ve Tarihi	Gölcük, Kocaeli, 20.6.1992
Yabancı Dili	İngilizce, İspanyolca
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	Kocaeli Anadolu Lisesi (2006-2010)
Lisans	Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü (2010-2015)
Yüksek Lisans	Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı (2015-2017)
İletişim (e-posta)	camezginur@gmail.com@gmail.com