

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 2014-771

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

**G01N 21/65** (2006.01)

**G01N 33/58** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**B82Y 15/00** (2011.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.11.2014**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **30.12.2015**

(Věstník č. 52/2015)

(71) Přihlašovatel:  
Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, CZ

(72) Původce:  
RNDr. Robert Pucek, Ph.D., Olbramice, CZ  
Mgr. Petr Suchomel, Letohrad, CZ  
doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc., Velký Týnec, CZ  
RNDr. Aleš Panáček, Ph.D., Uničov, CZ

(74) Zástupce:  
INVENTIA s. r. o., RNDr. Kateřina Hartvichová,  
Na Bělidle 3, 150 00 Praha 5

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Způsob přípravy vrstev koloidních částic  
stříbra na skleněném podkladu pro účely  
povrchem zesílené Ramanovy  
spektroskopie, vrstva koloidních částic  
stříbra na skleněném podkladu a použití  
této vrstvy**

(57) Anotace:  
Řešení se týká způsobu přípravy vrstev koloidních částic stříbra na skleněném podkladu pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie, vyznačený tím, že se roztok sestávající z rozpouštědla, rozpustné stříbrné soli, amoniaku a redukčního činidla podrobí působení ultrazvuku v přítomnosti podkladu ze vzniku vrstvy koloidních částic stříbra na podkladu. Dále řešení poskytuje vrstvu koloidních částic stříbra na skleněném podkladu připravitelnou tímto způsobem a její použití pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii s excitačním laserem s vlnovou délkou v rozsahu od 532 nm do 1064 nm.

CZ 2014 - 771 A3

X -1-

PV 2014-771

Způsob přípravy vrstev koloidních částic stříbra na skleněném podkladu pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie, ~~podklad a jeho použití~~ *Vrstva koloidních částic stříbra na skleněném podkladu*

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu sonochemické přípravy vrstev částic stříbra na skleněném podkladu pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie, která představuje velice slibnou a citlivou analytickou metodu. Vynález se týká i ~~podkladu~~ *podkladu* *přípravitelného* tímto způsobem.

### Dosavadní stav techniky

Fleischmannův objev povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS) v roce 1974 na stříbrné elektrodě a zejména jeho znovuzobjevení na koloidních částicích stříbra v roce 1977 Creightonem znamenal vznik nové velmi citlivé analytické metody, umožňující detekci molekul v oblasti piko až femtomolů (Doering W. E. and Nie S. M., J Phys Chem B, 106, 2002). Vysoké zesílení, dosahujících hodnot až  $10^{15}$  umožnilo dokonce detekci jediné molekuly adsorbované na jediné nanočástici stříbra (Michaels M. et al. J Am Chem Soc, 121, 1999; Nie S. and Emory S. R., Science, 275, 1997). Některé studie ukázaly, že takto vysoká hodnota zesílení je dosahována jen na částicích určitých velikostí, které se označují jako „hot particles“. Optimální velikost těchto částic závisí na vlnové délce laseru použitého k excitaci, a činí přibližně 70 až 200 nm pro excitační vlnové délky v rozmezí od 488 do 647 nm. Na základě zmíněné závislosti velikosti „hot particles“ pro danou vlnovou délku laseru lze předpokládat, že při použití laserů v červené (785 nm) a blízké infračervené oblasti (1064 nm), bude největší zesílení Ramanova signálu dosahováno na částicích stříbra s velikostí 300 až 400 nanometrů. Bohužel částice těchto rozměrů nejsou v roztoku stabilní a během několika hodin sedimentují. Nanočástice stříbra o rozměrech několika jednotek až desítek nanometrů již stabilní obvykle bývají, a to po dobu i několika roků. Tyto nanočástice stříbra však samy o sobě většinou neposkytují povrchové zesílení Ramanova signálu a za tímto účelem musejí být aktivovány. K tomu se často využívá přídavku roztoku anorganických iontů. (Leopold, N. and Lendl, B. J Phys Chem B 107, 2003; Michaels A. et al., J Am Chem Soc 121, 1999; Leng W. N. et al., J Raman Spectrosc 37, 2006; Zhang P. X. et al., J Raman Spectrosc 21, 1990; Campbell M. et al., J Raman Spectrosc 30, 1999; Doering W. E. and Nie S. M., J Phys Chem B 106, 2002). V těchto případech však dochází k nereprodukovatelné a pomalé agregaci nanočástic stříbra, což se projevuje nereprodukovatelností Ramanova signálu a poměrně dlouhou dobou aktivace.

Nevýhodu časové nestability částic stříbra kvůli jejich agregaci či sedimentaci lze překonat použitím vrstev kovu či vrstev nanočástic (Van Duyne, R. P., et al., J Chem Phys, 99, 1993) na vhodném podkladu (např. křemen či sklo). (Heas, A. J., et al., J Am Chem Soc, 128, 2006) Nejpoužívanějšími materiály pro účely SERS jsou stříbro a zlato. Stříbro má oproti zlatu výhodu jak z hlediska ceny, tak i jeho vhodnějších optických vlastností potřebných pro aplikaci v oblasti SERS (Endo, T. et al., Anal Chem 78, 2006).

Metody ukládání vrstev lze obecně rozdělit na depozici z plynné fáze a na metody růstu vrstev z kapaliny. Do fyzikálních technik depozice z plynné fáze patří metody napařování, epitaxe z molekulárních svazků, naprašování. Do chemických metod pak chemická depozice z plynné fáze, či metody růstu vrstev z kapaliny, kam se řadí elektrochemická depozice, chemická depozice z roztoku, Langmuir-Blodgett metoda ukládání vrstev a samovolně organizované vrstvy (Cao, G., Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications, Imperial College Press, Londýn, 2004). K přípravě vrstev nanočástic na skleněném podkladu lze také použít litografickou metodu spočívající v prvotním kroku na vytvoření samo-organizované vrstvy polystyrenových částic. Tato matrice pak slouží jako litografická maska, kdy po depozici ušlechtilého kovu (nejčastěji stříbro či zlato) jsou polystyrenové částice odstraněny za využití organického rozpouštědla (Hicks, E. M., J Phys Chem B 109, 2005; Meli, M.V. and Lennox, R.B., J Phys Chem C 111, 2007; Stranik, O., et al., Sensor Actuat B-Chem 107, 2005; Haes, A. J., et al., J Phys Chem B 108, 2004; Hicks, E. M., et al., J Phys Chem C 111, 2007). Nevýhodou většiny výše uvedených metod jsou jednak jejich ekonomické nároky na instrumentální vybavení či případně časová zdlouhavost přípravy vrstev.

Další možností je použití metody postupného ukládání jedné či více vrstev nanočástic za využití polyelektrolytů, jako například polydiallyldimethylammonium chloridu (PDPA). V těchto případech jsou vrstvy částic vytvářeny prostřednictvím elektrostatické interakce mezi jednotlivými vrstvami. Tuto techniku lze použít pro nanášení nanočástic stříbra na i jiné podklady než je sklo či křemen. Nevýhodou této techniky je však její zdlouhavost, nutnost dokonalého očištění skleněného podkladu a dokonalého promytí během jednotlivých kroků přípravy vrstvy (Chapman, R. and Mulvaney, P., Chem Phys Lett, 349, 2001).

Mimoto přítomnost značného množství polyelektrolytu v připravené vrstvě nanočástic může negativně ovlivňovat její efektivitu při použití v rámci SERS. Jako další příklad jiné polymerní látky použité k přípravě vrstev nanočástic stříbra může sloužit polyethylenimin (PEI) (Michna, A., et al., J Colloid Interf Sci, 345, 2010).

Jinou alternativou tvorby vrstev nanočástic stříbra je využití 3-aminopropyltriethoxysilanu (APTES). Tato látka je schopna se kovalentně navázat po hydrolýze ethoxylových skupin na

povrch skleněného či křemenného podkladu. Amino skupina uvedené molekuly je pak skrze volný elektronový pár schopna vázat nanočástice stříbra. (Kim, J., et al., Surf Sci, 602, 2008). Tato technika však vyžaduje důkladné očištění skleněného či křemenného podkladu, poté jeho následnou aktivaci v roztoku 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) nebo 5:1:1  $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}/30\%\text{H}_2\text{O}_2$ . Navíc je nutno předem nanočástice stříbra připravit samostatnou metodou pro jejich následné nanášení na vrstvu 3-aminopropyltriethoxysilanu zachycenou na skleněném či křemenném podkladu. Celý tento proces vytvoření vrstvy nanočástic je poměrně časově náročný a zabere několik hodin.

Prostřednictvím sonochemické přípravy byly připraveny vrstvy částic stříbra na skleněném podkladu, u nichž byla testována jejich antibakteriální aktivita. Připravené vrstvy za použití stabilizátoru (PVP) obsahovaly však značně polydisperzní směs částic v rozsahu od jednotek do stovek či tisíců nanometrů (Perkas N. et al. Nanotechnology 19, 2008). Velká polydisperzita nanosených částic výrazně snižuje reprodukovatelné použití vrstvy částic v oblasti SERS.

Předmětem US 2014017448 je příprava vrstev stříbra pro aplikaci v SERS pomocí tisku disperze obsahující stabilizované částice stříbra na vhodný podklad. Po nanesení vrstvy je však nutné tento podklad nechat projít tepelnou úpravou pro odstranění zbytkového organického stabilizátoru. Taktéž vzniklá vrstva sestává ze značně polydisperzních částic stříbra.

CN102628809 se týká tvorby vrstev částic drahého kovu na filtrační papír prostřednictvím fyzikální depozice kovu z plynné fáze.

Předmětem CN101566571 je poměrně experimentálně náročná příprava vrstev nanočástic stříbra, kdy je nejprve polyanilin rozpuštěn v N-methylpyrrolidonu, poté je tento roztok nanesen na skleněný podklad, následně je vytvořena vrstva zlata a teprve poté se vytváří vrstva nanočástic stříbra.

Podstatou CN101492254 je poměrně zdoluhavá a náročná příprava vrstev za využití polyelektrolytů - polydipropylen dimethyl amonium chloridu. Jedná se o obdobu přípravy vrstev uvedené v Chapman, R. and Mulvaney, P., Chem Phys Lett, 349, 2001.

Předmětem patentu US6406777 je v prvním kroku leptání povrchu skleněného podkladu pro dosažení jeho zdrsnění, poté následuje tvorba adhezni vrstvy, na kterou jsou finálně agregované částice stříbra, zlata či mědi. Povrch uvedených částic je finálně modifikován thiolem.

#### Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je způsob přípravy vrstev koloidních částic stříbra na skleněném podkladu pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie, při němž se roztok sestávající z rozpouštědla, rozpustné stříbrné soli, amoniaku a redukčního činidla podrobí

působení ultrazvuku v přítomnosti podkladu za vzniku vrstvy koloidních částic stříbra na podkladu. Za využití sonochemické redukce je tak možné v krátkém čase (jednotky minut) připravit homogenní vrstvu nanočástic stříbra aplikovatelnou jako efektivní podklad pro SERS.

Způsob se s výhodou provádí tak, že se v nádobě, v níž je vložen podklad, připraví roztok stříbrné soli (rozpuštědlem je s výhodou voda) a přidá se redukční činidlo, poté se začne provádět sonikace, přičemž ihned po zahájení sonikace se do reakční směsi přidá amoniak. S výhodou je během reakce sonikace alespoň jednou přerušena. Ve výhodném provedení se sonikace provádí po dobu 3 až 7 minut.

Koncentrace stříbrných iontů v reakčním systému je v rozmezí  $0,005$  až  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ , výhodněji  $0,005$  až  $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$ , nejvýhodněji  $0,005$  až  $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Rozpustná stříbrná sůl je taková, jejíž rozpustnost dovoluje dosáhnout uvedené koncentrace stříbrných iontů v rozpuštědle, s výhodou ve vodě.

Redukčním činidlem je s výhodou glycerol, etylenglykol, nebo redukující sacharid, jako je glukóza nebo maltóza.

S výhodou se provádí sonochemická příprava vrstev nanočástic stříbra v plastových (a ne skleněných) reakčních nádobkách kvůli vyšší výtěžnosti nanosení stříbra na skleněný podklad v plastových nádobkách.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále vrstva koloidních částic stříbra na skleněném podkladu připravitelná způsobem podle předkládaného vynálezu, kde velikost koloidních částic stříbra je v rozmezí  $25 \text{ nm}$  až  $1000 \text{ nm}$ , s výhodou  $25 \text{ nm}$  až  $250 \text{ nm}$ .

Předmětem předkládaného vynálezu je i použití vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu připravitelné způsobem podle vynálezu pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii s excitačním laserem s vlnovou délkou v rozsahu od  $532 \text{ nm}$  do  $1064 \text{ nm}$ .

Výhodou způsobu podle předkládaného vynálezu oproti stavu techniky je to, že jím lze připravit vrstvu koloidních částic stříbra, jež jsou použitelné pro aplikaci v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii se

značným rozsahem vlnových délek laseru používaného k excitaci a to ve velkém rozsahu od 532 nm do 1064 nm.

### Seznam vyobrazení

Obr. 1 zobrazuje fotografický snímek (a), snímek se skenovacího elektronového mikroskopu (b) a záznam UV-vis absorpčních spekter (c) vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu připravených dle Příkladu 1.

Obr. 2 zobrazuje fotografický snímek (a), snímek se skenovacího elektronového mikroskopu (b) a záznam UV-vis absorpčních spekter (c) vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu připravených dle Příkladu 2.

Obr. 3 souhrn zaznamenaných UV-vis absorpčních spekter vrstev nanočástic stříbra na skleněném podkladu opakovaně připravených dle Příkladu 2.

Obr. 4 zobrazuje fotografický snímek (a), snímek se skenovacího elektronového mikroskopu (b) vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu připravených dle Příkladu 4.

Obr. 5 zobrazuje fotografický snímek (a), snímek se skenovacího elektronového mikroskopu (b) vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu připravených dle Příkladu 5.

Obr. 6 zobrazuje fotografický snímek (a), snímek se skenovacího elektronového mikroskopu (b) vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu připravených dle Příkladu 6.

Obr. 7 zobrazuje povrchem zesílená Ramanova spektra adeninu o koncentraci  $10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$  (aplikace 20  $\mu\text{l}$  roztoku adeninu na povrch vrstvy nanočástic stříbra na skleněném podkladu připraveném dle Příkladu 6) za použití laseru s vlnovou délkou 532 nm (a), 785 nm (b) a 1064 nm (c).

### Příklady provedení vynálezu

Jako výchozí látka pro přípravu nanočástic stříbra byl použit dusičnan stříbrný (p.a., Tamda), který byl redukován etylenglykolem, glycerolem (p.a., Fluka), glukózou nebo maltózou (p.a., Sigma-Aldrich) za účinku sonikace, jejíž délka a intenzita měla vliv na velikost vznikajících nanočástic a formování vrstvy nanočástic. Další reakční komponentou byl amoniak (vodný roztok, 28 až 30 %, Sigma-Aldrich).

Koloidní částice stříbra byly připravovány a deponovány na krycích mikroskopických sklíčkách od firmy Fisher Scientific. Ta byla před procesem přípravy a depozice koloidních částic zbavena nečistot a mastnoty omytím vodou se saponátem a důkladně opláchnuta nejprve vodovodní a

následně destilovanou vodou. Pro účely depozice byla sklíčka pomocí drátěných držáků umístěna ve vertikální pozici 1 cm od sonikačního hrotu. Přípravy byly prováděny pomocí sonikátoru Qsonica Q700 (Qsonica, USA) s výkonem 700 W a frekvencí 20 kHz opatřeným titanovým hrotem o průměru 12,7 mm.

Připravené vrstvy nanočástic stříbra byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (Hitachi SU6600 FEG, Německo) a pomocí záznamu jejich UV-Vis absorpčních spekter za použití spektrofotometru Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo). UV-Vis absorpční spektra byla mimo jiné k vyhodnocení homogenity připravených vrstev nanočástic stříbra.

Povrchem zesílená Ramanova spektra byla měřena pomocí DXR Raman Microscope (Thermo Scientific, USA) vybaveného termoelektricky chlazeným (-50 °C) CCD detektorem a za využití laseru s vlnovou délkou 532 nm. Doba záznamu spekter činila 5 s, počet akumulací byl 16, výkon laseru 10 mW.

Povrchem zesílená Ramanova spektra při použití laserů s vlnovými délkami 785 nm a 1064 nm byla měřena za využití přenosných Ramanovských spektrometrů iRaman Plus od firmy BWTek, Inc. (USA). Doba záznamu spekter činila 5 s, počet akumulací byl 5, výkon laseru 200 mW.

Měření povrchem zesílených Ramanových spekter na vrstvách nanočástic stříbra na skleněném podkladu bylo prováděno za použití adeninu o koncentraci  $10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup> jakožto modelového analytu. Měření probíhalo po nanesení 20 µl výše zmíněného roztoku adeninu na povrch skleněného podkladu s deponovanými nanočásticemi stříbra.

#### Příklad 1

Příprava vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu z roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,05 mol·dm<sup>-3</sup>, a za použití intenzity sonikace o hodnotě 30 % maximálního výkonu.

Do skleněné kádinky o objemu 50 ml byla do drátěné konstrukce vertikálně umístěna 4 krycí mikroskopická sklíčka. Kádinka byla upevněna do držáku a ponořena do kádinky o objemu 600 ml, ve které byla voda o laboratorní teplotě, jež zpomalovala ohřívání systému vlivem sonikace. Chladicí voda byla promíchávána pomocí elektromagnetické míchačky. Do skleněné kádinky bylo automatickou pipetou odměřeno 5 ml roztoku AgNO<sub>3</sub> o koncentraci 0,25 mol·dm<sup>-3</sup> a 16 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku AgNO<sub>3</sub> přidáno 2,5 ml ethylenglykolu. Následně byl doprostřed kádinky umístěn sonikační hrot tak, aby byl do reakční směsi ponořen 1 cm. Intenzita sonikátoru byla nastavena na hodnotu 30 % a časovač byl nastaven na 5 minut. Ihned po zahájení sonikace bylo do reakční směsi automatickou pipetou vpraveno 1,5 ml 3% roztoku amoniaku. Po

5 minutách byla sonikace pozastavena a po dalších 30 sekundách opět zahájena na dobu 2 minut. Okamžitě po ukončení sonikace byl ze vzniklé disperze vytažen sonikační hrot a kádinka s disperzí byla nechána v klidu stát. Po 2 minutách byla disperze slita. Sklíčka byla opláchnuta destilovanou vodou a poté byla volně na vzduchu usušena. Velikost takto připravených částic stříbra deponovaných na mikroskopických sklíčkách (Obr. 1a) stanovených metodou SEM se pohybovala kolem 100 nm s distribucí velikostí částic 50 až 200 nm (Obr. 1b). Homogenitu připravené vrstvy částic stříbra dokládají spektra absorpance zaznamenaná na 4 různých místech skleněného podkladu (Obr. 1c).

### Příklad 2

Příprava vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu z roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a za použití intenzity sonikace o hodnotě 30% maximálního výkonu.

Do skleněné kádinky o objemu 50 ml byla do drátěné konstrukce vertikálně umístěna 4 krycí mikroskopická sklíčka. Kádinka byla upevněna do držáku a ponořena do kádinky o objemu 600 ml, ve které byla voda o laboratorní teplotě, jež zpomalovala ohřívání systému vlivem sonikace. Chladicí voda byla promíchávána pomocí elektromagnetické míchačky. Do skleněné kádinky bylo automatickou pipetou odměřeno 5 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$  o koncentraci  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 17,2 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku  $\text{AgNO}_3$  přidán 2,5 ml glycerolu. Následně byl doprostřed kádinky umístěn sonikační hrot tak, aby byl do reakční směsi ponořen 1 cm. Intenzita sonikátoru byla nastavena na hodnotu 30 % a časovač byl nastaven na 5 minut. Ihned po zahájení sonikace bylo do reakční směsi automatickou pipetou vpraveno 0,3 ml 3% vodného roztoku amoniaku. Po 4 minutách byla sonikace pozastavena a po dalších 30 sekundách opět zahájena na dobu 1 minuty. Okamžitě po ukončení sonikace byl ze vzniklé disperze vytažen sonikační hrot a po 2 minutách byla disperze slita. Sklíčka byla opláchnuta destilovanou vodou a poté byla volně na vzduchu usušena. Velikost takto připravených částic stříbra deponovaných na mikroskopickém sklíčku (Obr. 2a) a stanovených metodou SEM se pohybovala kolem 120 nm s distribucí velikostí částic 25 až 150 nm (Obr. 2b). Homogenitu připravené vrstvy částic stříbra dokládají spektra absorpance zaznamenaná na 4 různých místech skleněného podkladu (Obr. 2c).

### Příklad 3

Ukázka opakovatelnosti přípravy vrstev částic koloidních stříbra připravená podle postupu uvedeného v Příkladu 2 dokumentovaná záznamem UV-vis spekter.



Do skleněné kádinky o objemu 50 ml byla do drátěné konstrukce vertikálně umístěna 4 krycí mikroskopická sklíčka. Kádinka byla upevněna do držáku a ponořena do kádinky o objemu 600 ml, ve které byla voda o laboratorní teplotě, jež zpomalovala ohřívání systému vlivem sonikace. Chladicí voda byla promíchávána pomocí elektromagnetické míchačky. Do skleněné kádinky bylo automatickou pipetou odměřeno 1 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$  o koncentraci  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 22,7 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku  $\text{AgNO}_3$  přidán 1 ml etylenglykolu. Následně byl do prostřed kádinky umístěn sonikační hrot tak, aby byl do reakční směsi ponořen 1 cm. Intenzita sonikátoru byla nastavena na hodnotu 30 % a doba sonikace činila 5 minut. Ihned po zahájení sonikace bylo do reakční směsi automatickou pipetou vpraveno 0,3 ml 3% vodného roztoku amoniaku. Po 4 minutách byla sonikace pozastavena a po dalších 30 sekundách opět zahájena na dobu jedné minuty. Okamžitě po ukončení sonikace byl ze vzniklé disperze vytažen sonikační hrot a po 2 minutách byla disperze slita. Sklíčka byla opláchnuta destilovanou vodou a poté byla volně ponechána vyschnout. Podle tohoto postupu byly podklady 6 krát nezávisle připraveny a byly charakterizovány pomocí záznamu absorpčních spekter (Obr. 3) částic stříbra nanesených na skleněném podkladu.

#### Příklad 4

Příprava vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu z roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a za použití intenzity sonikace o hodnotě 30% maximálního výkonu.

Do plastové kádinky o objemu 50 ml byla do drátěné konstrukce vertikálně umístěna 4 krycí mikroskopická sklíčka. Kádinka byla upevněna do držáku a ponořena do kádinky o objemu 600 ml, ve které byla voda o laboratorní teplotě, jež zpomalovala ohřívání systému vlivem sonikace. Chladicí voda byla promíchávána pomocí elektromagnetické míchačky. Do plastové kádinky bylo automatickou pipetou odměřeno 0,5 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$  o koncentraci  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 23,9 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku  $\text{AgNO}_3$  přidáno 0,5 ml glycerolu. Následně byl do prostřed kádinky umístěn sonikační hrot tak, aby byl do reakční směsi ponořen 1 cm. Intenzita sonikátoru byla nastavena na hodnotu 30 % a časovač byl nastaven na 5 minut. Ihned po zahájení sonikace bylo do reakční směsi automatickou pipetou vpraveno 0,1 ml 3% vodného roztoku amoniaku. Po 4 minutách byla sonikace pozastavena a po dalších 30 sekundách opět zahájena na dobu 1 minuty. Okamžitě po ukončení sonikace byl ze vzniklé disperze vytažen sonikační hrot a po 2 minutách byla disperze slita. Sklíčka byla opláchnuta destilovanou vodou a poté byla volně na vzduchu usušena. Velikost takto připravených částic stříbra deponovaných na mikroskopickém sklíčku (Obr. 4a) stanovených metodou SEM se pohybovala v rozmezí 100 až

1000 nm (Obr. 4b). V tomto případě byla vytvořena silnější vrstva koloidních částic stříbra, a proto nemohla být následně charakterizována pomocí záznamu absorpčních spekter.

#### Příklad 5

Příprava vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu z roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a za použití intenzity sonikace o hodnotě 30% maximálního výkonu.

Do plastové kádinky o objemu 50 ml byla do drátěné konstrukce vertikálně umístěna 4 krycí mikroskopická sklíčka. Kádinka byla upevněna do držáku a ponořena do kádinky o objemu 600 ml, ve které byla voda o laboratorní teplotě, jež zpomalovala ohřívání systému vlivem sonikace. Chladicí voda byla promíchávána pomocí elektromagnetické míchačky. Do plastové kádinky bylo automatickou pipetou odměřeno 1 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$  o koncentraci  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 22,7 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku  $\text{AgNO}_3$  přidán 1 ml glukózy. Následně byl doprostřed kádinky umístěn sonikační hrot tak, aby byl do reakční směsi ponořen 1 cm. Intenzita sonikátoru byla nastavena na hodnotu 30 % a časovač byl nastaven na 5 minut. Ihned po zahájení sonikace bylo do reakční směsi automatickou pipetou vpraveno 0,3 ml 3% vodného roztoku amoniaku. Po 3 minutách byla sonikace pozastavena a po dalších 30 sekundách opět zahájena po dobu jedné minuty. Okamžitě po ukončení sonikace byl ze vzniklé disperze vytažen sonikační hrot a po 2 minutách byla disperze slita. Sklíčka byla opláchnuta destilovanou vodou a poté byla volně na vzduchu usušena. Velikost takto připravených částic stříbra deponovaných na mikroskopickém sklíčku (Obr. 5a) stanovených metodou SEM se pohybovala v rozmezí 40 až 200 nm (Obr. 5b). V tomto případě byla vytvořena silnější vrstva koloidních částic stříbra, a proto nemohla být následně charakterizována pomocí záznamu absorpčních spekter.

#### Příklad 6

Příprava vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu z roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a za použití intenzity sonikace o hodnotě 30% maximálního výkonu.

Do plastové kádinky o objemu 50 ml byla do drátěné konstrukce vertikálně umístěna 4 krycí mikroskopická sklíčka. Kádinka byla upevněna do držáku a ponořena do kádinky o objemu 600 ml, ve které byla voda o laboratorní teplotě, jež zpomalovala ohřívání systému vlivem sonikace. Chladicí voda byla promíchávána pomocí elektromagnetické míchačky. Do plastové kádinky bylo automatickou pipetou odměřeno 1 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$  o koncentraci  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 22,7 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku  $\text{AgNO}_3$  přidán 1 ml maltózy. Následně byl doprostřed

kádinky umístěn sonikační hrot tak, aby byl do reakční směsi ponořen 1 cm. Intenzita sonikátoru byla nastavena na hodnotu 30 % a časovač byl nastaven na 5 minut. Ihned po zahájení sonikace bylo do reakční směsi automatickou pipetou vpraveno 0,3 ml 3% vodného roztoku amoniaku. Po 3 minutách byla sonikace pozastavena a po dalších 30 sekundách opět zahájena po dobu jedné minuty. Okamžitě po ukončení sonikace byl ze vzniklé disperze vytažen sonikační hrot a po 2 minutách byla disperze slita. Sklíčka byla opláchnuta destilovanou vodou a poté byla volně na vzduchu usušena. Velikost takto připravených částic stříbra deponovaných na mikroskopickém sklíčku (Obr. 6a) stanovených metodou SEM se pohybovala v rozmezí 30 až 150 nm (Obr. 6b). V tomto případě byla vytvořena silnější vrstva koloidních částic stříbra, takže nemohla být charakterizována pomocí záznamu absorpčních spekter.

#### Příklad 7

Použití připravených vrstev nanočástic stříbra podle postupu uvedeného v Příkladu 6 v oblasti povrchem zesílené Ramanovy spektroskopii pro různé vlnové délky excitačního laseru.

Měření povrchem zesílených Ramanových spekter na vrstvách nanočástic stříbra na skleněném podkladu bylo prováděno za použití adeninu o koncentraci  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  jakožto modelového analytu. Měření probíhalo po nanesení 20  $\mu\text{l}$  výše zmíněného roztoku adeninu na povrch skleněného podkladu s deponovanými nanočásticemi stříbra. Pro zhodnocení efektivity povrchového zesílení Ramanova signálu na připravených vrstvách nanočástic stříbra byl proveden, za stejných podmínek, záznam Ramanova spektra adeninu o koncentraci  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  na skleněném podkladu bez přítomnosti deponovaných nanočástic stříbra. Měření byly provedeny pro vlnové délky laserů 532 nm, 785 nm a 1064 nm (Obr. 7). Faktor zesílení Ramanova signálu na základě porovnání intenzity Ramanova spektra adeninu o koncentraci  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a povrchem zesílených Ramanových spekter adeninu o koncentraci  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  se pohyboval nad hodnotou  $10^5$ .

## PATENTOVÉ NÁROKY

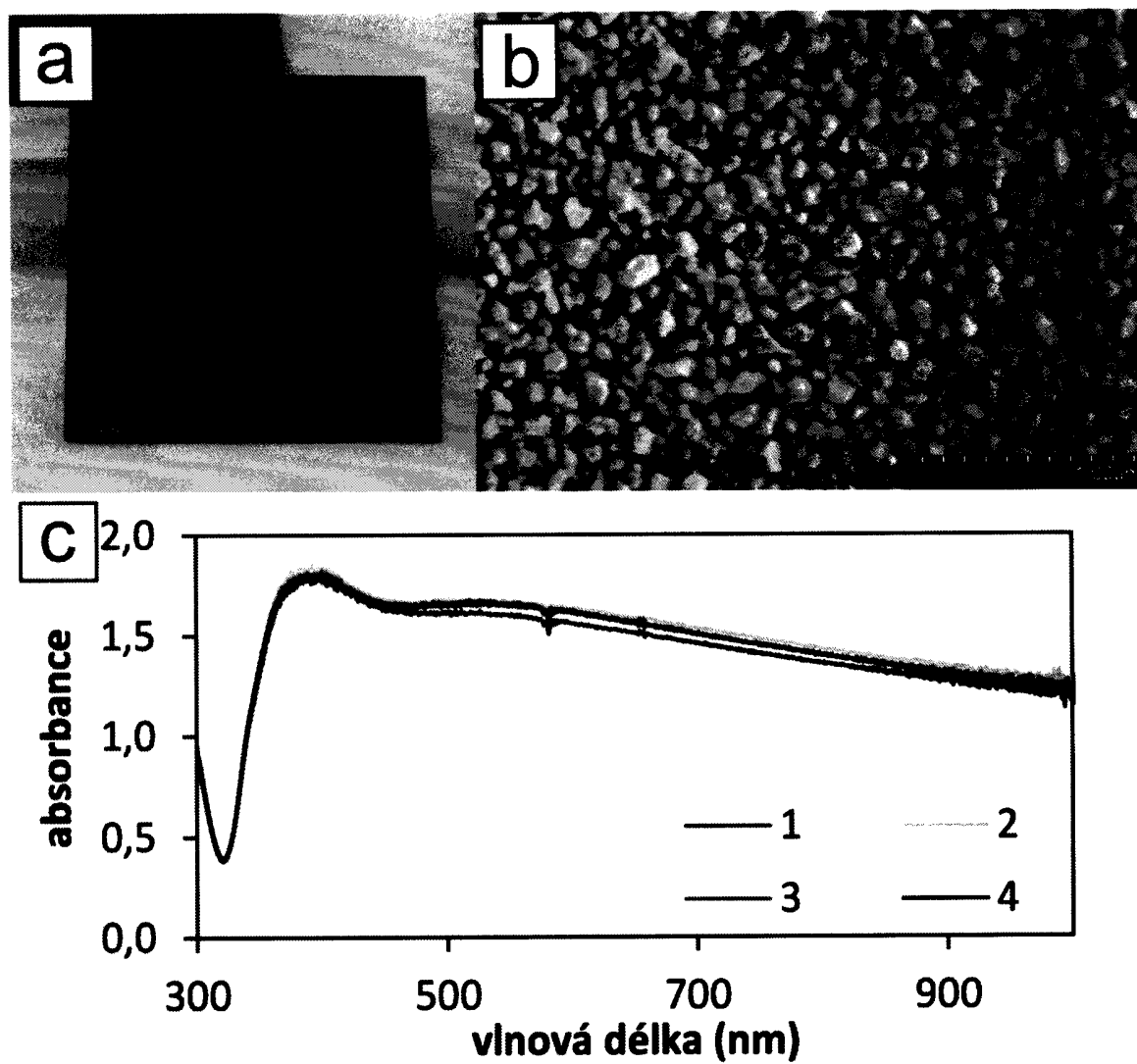
1. Způsob přípravy vrstev koloidních částic stříbra na skleněném podkladu pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie, vyznačený tím, že se roztok sestávající z rozpouštědla, rozpustné stříbrné soli, amoniaku a redukčního činidla podrobí působení ultrazvuku v přítomnosti podkladu za vzniku vrstvy koloidních částic stříbra na podkladu, přičemž koncentrace stříbrných iontů v reakčním systému je s výhodou v rozmezí  $0,005$  až  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ .
2. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že se v nádobě, v níž je vložen podklad, připraví roztok stříbrné soli a přidá se redukční činidlo, poté se začne provádět sonikace, přičemž ihned po zahájení sonikace se do reakční směsi přidá amoniak.
3. Způsob podle nároku 2, vyznačený tím, že se během reakce sonikace alespoň jednou přeruší.
4. Způsob podle nároku 2 nebo 3, vyznačený tím, že se sonikace provádí po dobu 3 až 7 minut.
5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, vyznačený tím, že redukční činidlo je vybráno ze skupiny zahrnující glycerol, ethylenglykol a redukující sacharid, jako jsou maltóza, glukóza.
6. Vrstva koloidních částic stříbra na skleněném podkladu připravitelná způsobem podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, kde velikost koloidních částic stříbra je v rozmezí 25 nm až 1000 nm, s výhodou 25 nm až 250 nm.
7. Použití vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu podle nároku 6 pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii s excitačním laserem s vlnovou délkou v rozsahu od 532 nm do 1064 nm.

10.11.14

1 / 5

Pl. 6.14-771

Obr. 1

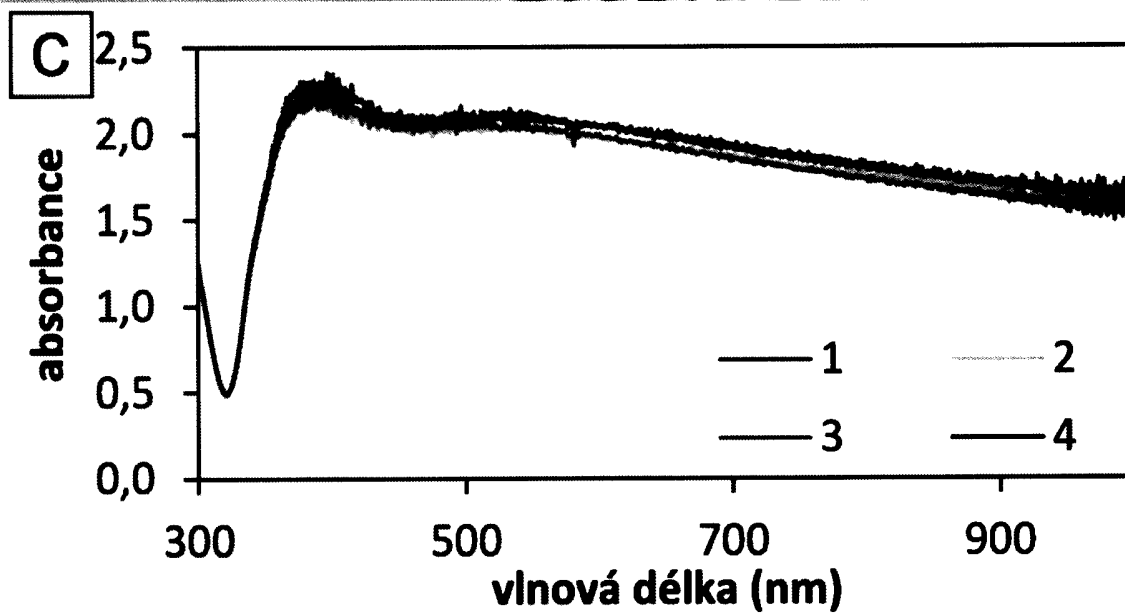
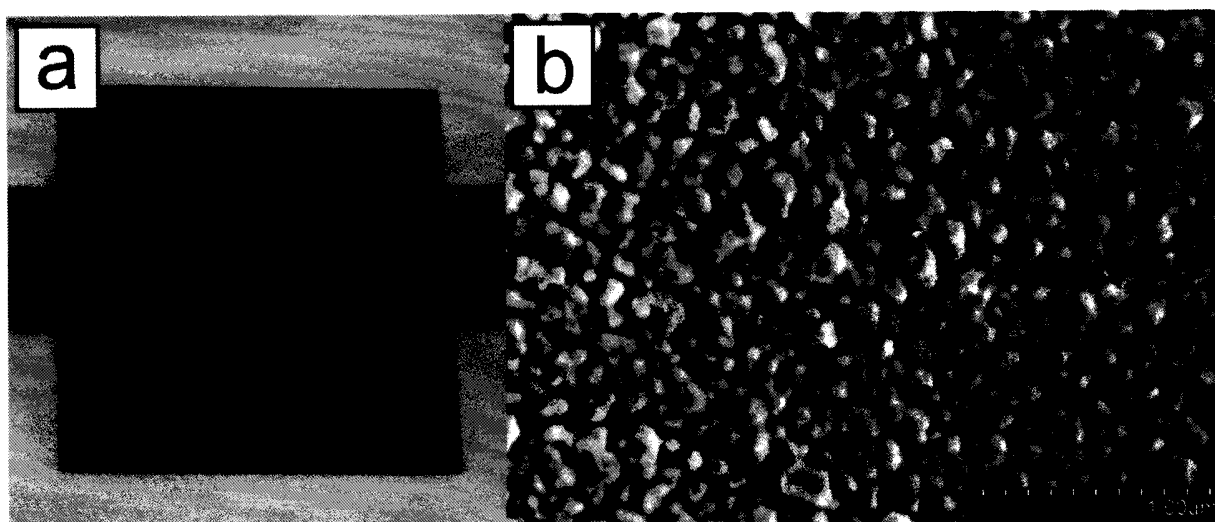


10.11.14

2 / 5

PV 2014-77-1

Obr. 2

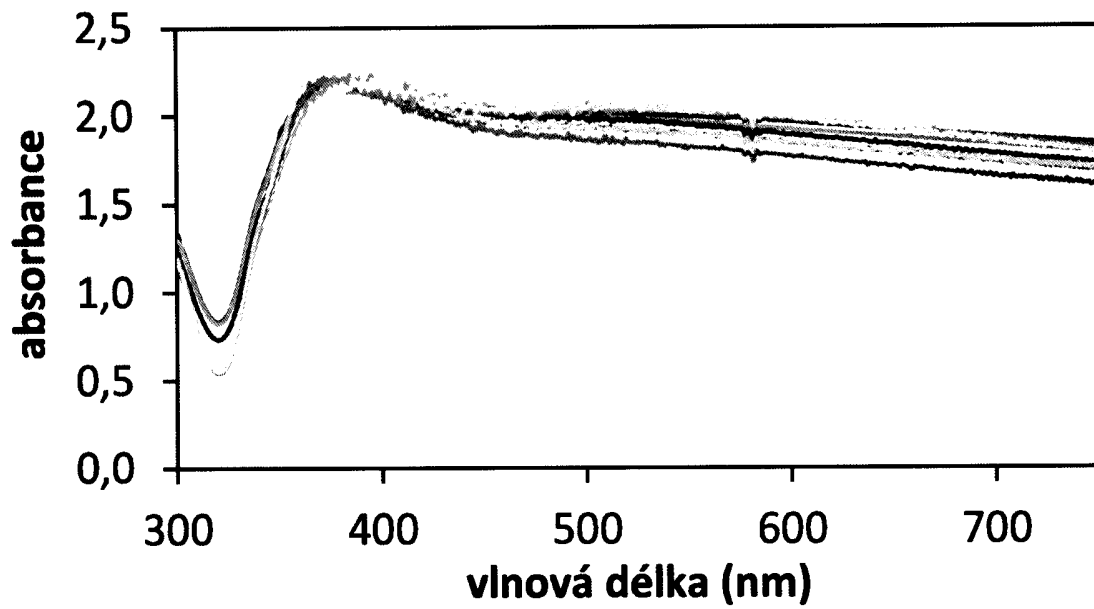


10.11.14

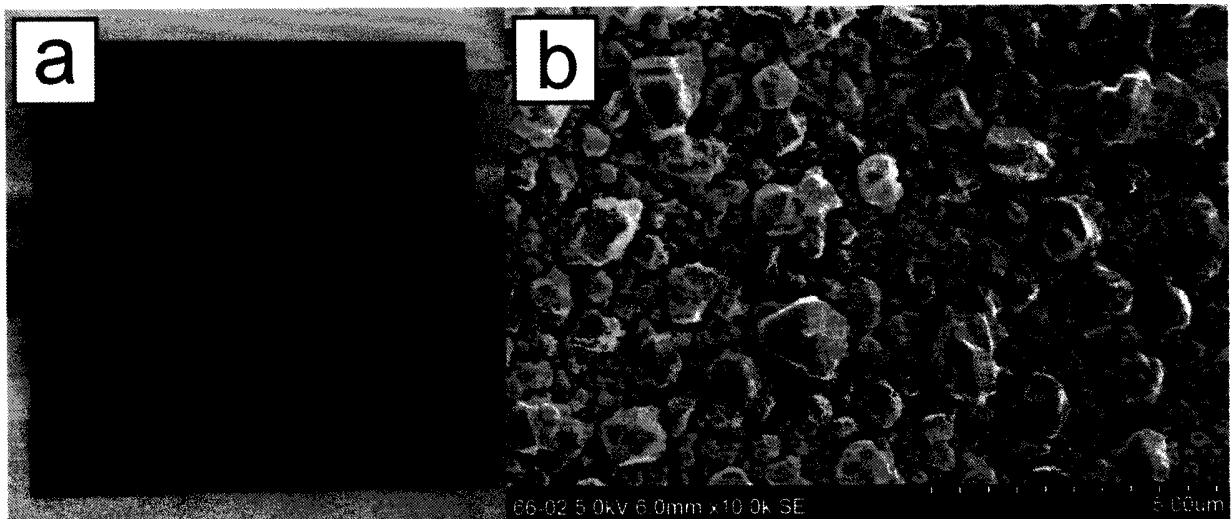
3/5

Pr 16.14-771

Obr. 3



Obr. 4

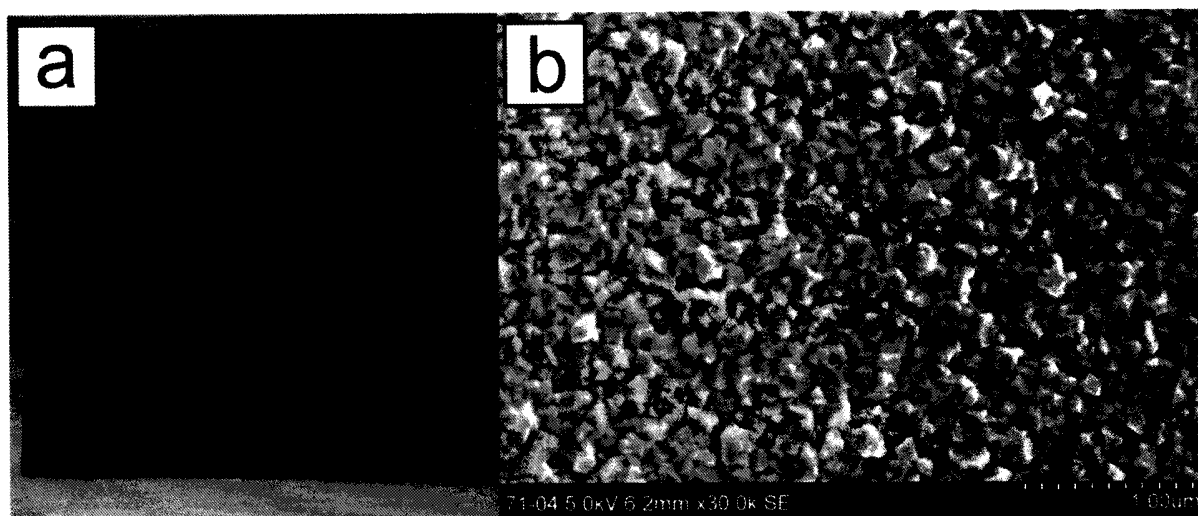


10.11.14

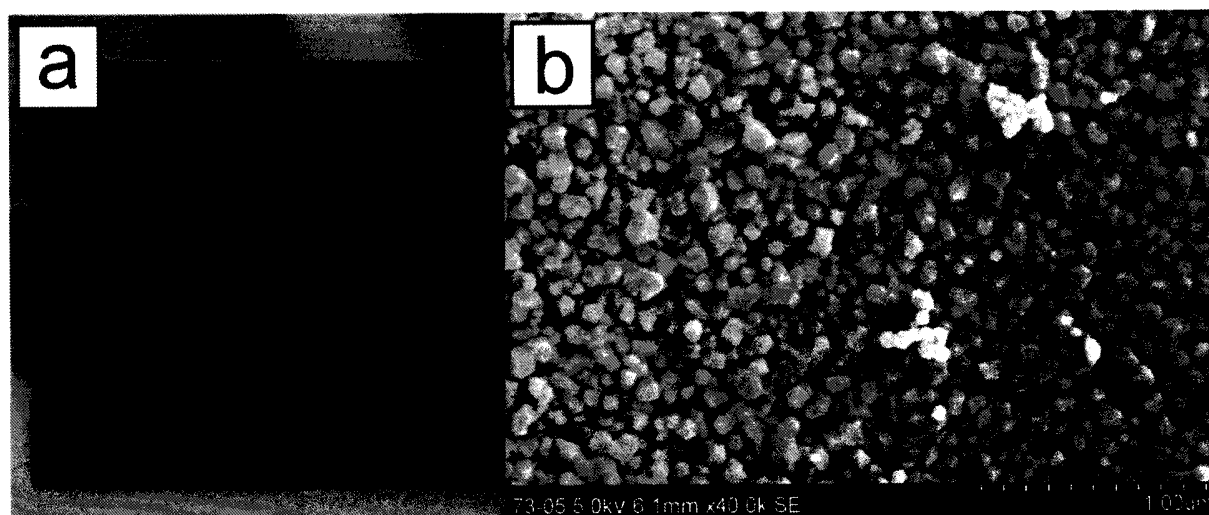
4 / 5

Pl 10.14-77d

Obr. 5



Obr. 6





10.11.14

5 / 5

PV 2.14-77.1

Obr. 7

