

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

28 304

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

G01J 3/44 (2006.01)

G01N 21/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2014-30235**

(22) Přihlášeno: **10.11.2014**

(47) Zapsáno: **16.06.2015**

(73) Majitel:
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
prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D., Olomouc, CZ

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

(54) Název užitého vzoru:
**Skleněný podklad s vrstvou koloidních
částic stříbra pro účely povrchem zesílené
Ramanovy spektroskopie**

CZ 28304 U1

Skleněný podklad s vrstvou koloidních částic stříbra pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie

Oblast techniky

Technické řešení se týká podkladu pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie, která představuje velice slibnou a citlivou analytickou metodu.

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, dosahující 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 excitaci 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 dosaženo 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; Měli, 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 (PDDA). 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 hydrolyze 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% H_2O_2 a H_2SO_4 (1:3) nebo 5:1:1 $H_2O/NH_4OH/30\%H_2O_2$. 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. CNIO2628809 se týká tvorby vrstev částic drahého kovu na filtrační papír prostřednictvím fyzikální depozice kovu z plynné fáze.

Předmětem CNIOI566571 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 CNIOI492254 je poměrně zdlouhavá 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 US 6406777 je v prvním kroku leptání povrchu skleněného podkladu pro dosažení jeho zdrsnění, poté následuje tvorba adhezivní vrstvy, na kterou jsou finálně agregované částice stříbra, zlata či mědi. Povrch uvedených částic je finálně modifikován thiolem.

Podstata technického řešení

Předmětem předkládaného technického řešení je skleněný podklad s vrstvou koloidních částic stříbra připravitelný postupem, při němž se roztok obsahující rozpustnou stříbrnou sůl, amoniak a redukční činidlo podrobí působení ultrazvuku v přítomnosti skleněného podkladu, kde velikost koloidních částic stříbra je v rozmezí 25 nm až 1000 nm, s výhodou 25 nm až 250 nm.

Za využití sonochemické redukce je tak možné připravit homogenní vrstvu koloidních částic stříbra s vhodnou velikostí a strukturou pro aplikaci jako efektivní podklad pro SERS.

Příprava se s výhodou provádí tak, že se v nádobě, v níž je vložen podklad, připraví roztok stříbrné soli (rozpouštědlem 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.

- 5 Koncentrace stříbrných iontů v reakčním systému je s výhodou 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 rozpouštědle, s výhodou ve vodě.

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

- 10 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.

Podklad je vhodný pro použití pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii s excitačním laserem s vlnovou délkou v rozsahu od 532 nm do 1064 nm .

15 Objasnění výkresů

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.

- 20 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.

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

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

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

- 30 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 uskutečnění technického řešení

- 35 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).

- 40 Nanočástice stříbra byly připravovány na krycích mikroskopických sklíčkách od firmy Fisher Scientific. Ta byla před procesem přípravy a depozice koloidních částic stříbra 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 $12,7 \text{ mm}$.
- 45

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.

- 5 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.

- 10 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.

- 15 Měření povrchem zesílených Ramanových spekter na vrstvách nanočástic stříbra na skleněném podkladu bylo prováděno za použití adeninu o koncentraci 10^{-6} mol.dm⁻³ 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⁻³, a za použití intenzity sonikace o hodnotě 30 % maximálního výkonu.

- 20 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 AgNO₃ o koncentraci 0,25 mol.dm⁻³
25 a 16 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku AgNO₃ 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
30 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). Homoge-
35 nitu připravené vrstvy částic stříbra dokládají spektra absorbance zaznamenaná na 4 různých místech skleněného podkladu (Obr. 1c).

Příklad 2

- 40 Příprava vrstvy koloidních částic stříbra na skleněném podkladu z roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,05 mol.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 AgNO₃ o koncentraci 0,25 mol.dm⁻³
45 a 17,2 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku AgNO₃ 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
50 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 absorpce zaznamenané 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 AgNO_3 o koncentraci $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 22,7 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku AgNO_3 přidán 1 ml etylenglykolu. Následně byl doprostřed 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 vytážen 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 AgNO_3 o koncentraci $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 23,9 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku AgNO_3 přidáno 0,5 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 0,1 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 vytážen 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 ká-

dinky bylo automatickou pipetou odměřeno 1 ml roztoku AgNO_3 o koncentraci $0,25 \text{ mol.dm}^{-3}$ a 22,7 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku AgNO_3 přidán 1 ml glukózy. Následně byl 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 0,3 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 $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$, 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 AgNO_3 o koncentraci $0,25 \text{ mol.dm}^{-3}$ a 22,7 ml destilované vody. Dále bylo do roztoku AgNO_3 přidán 1 ml maltózy. Následně byl 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 0,3 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.

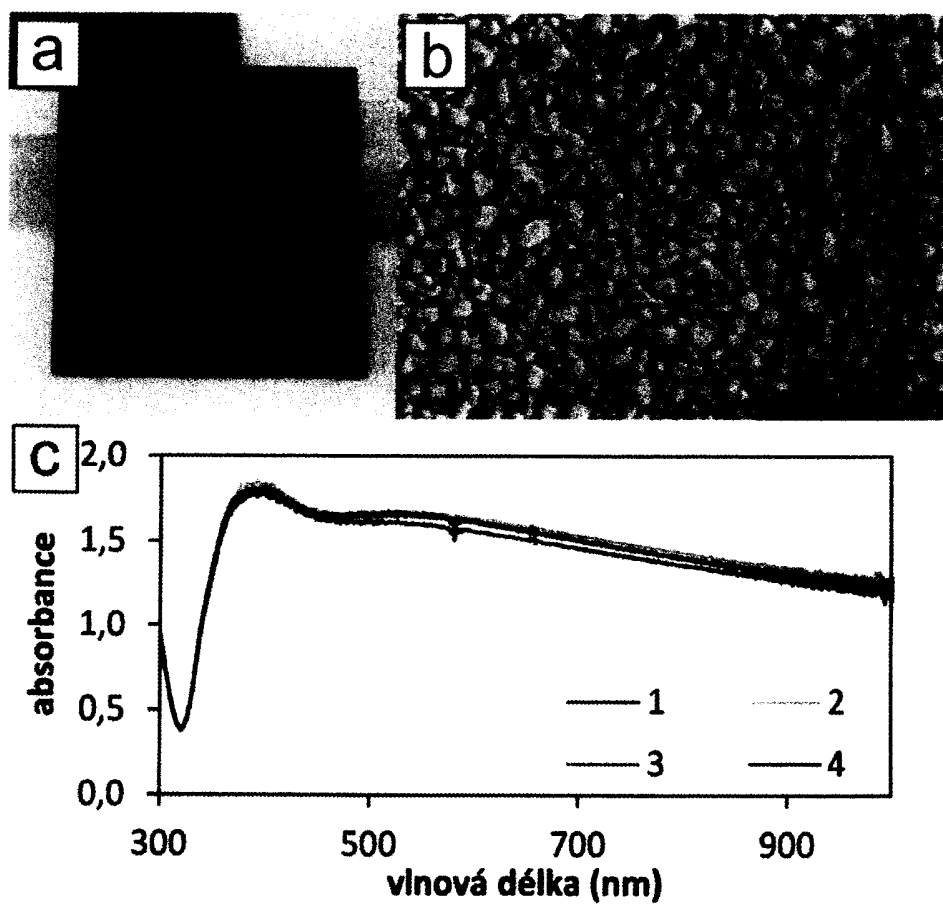
Měření povrchem zesílených Ramanových spekter na vrstvách nanočástic stříbra na skleněném podkladu bylo prováděno za použití adeninu o koncentraci $10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ jakožto modelového analytu. Měření probíhalo po nanesení 20 μl výše zmíněného roztoku adeninu na povrch skleněného podkladu 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 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ 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 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ a povrchem zesílených Ramanových spekter adeninu o koncentraci $10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ se pohyboval nad hodnotou 10^5 .

N Á R O K Y N A O C H R A N U

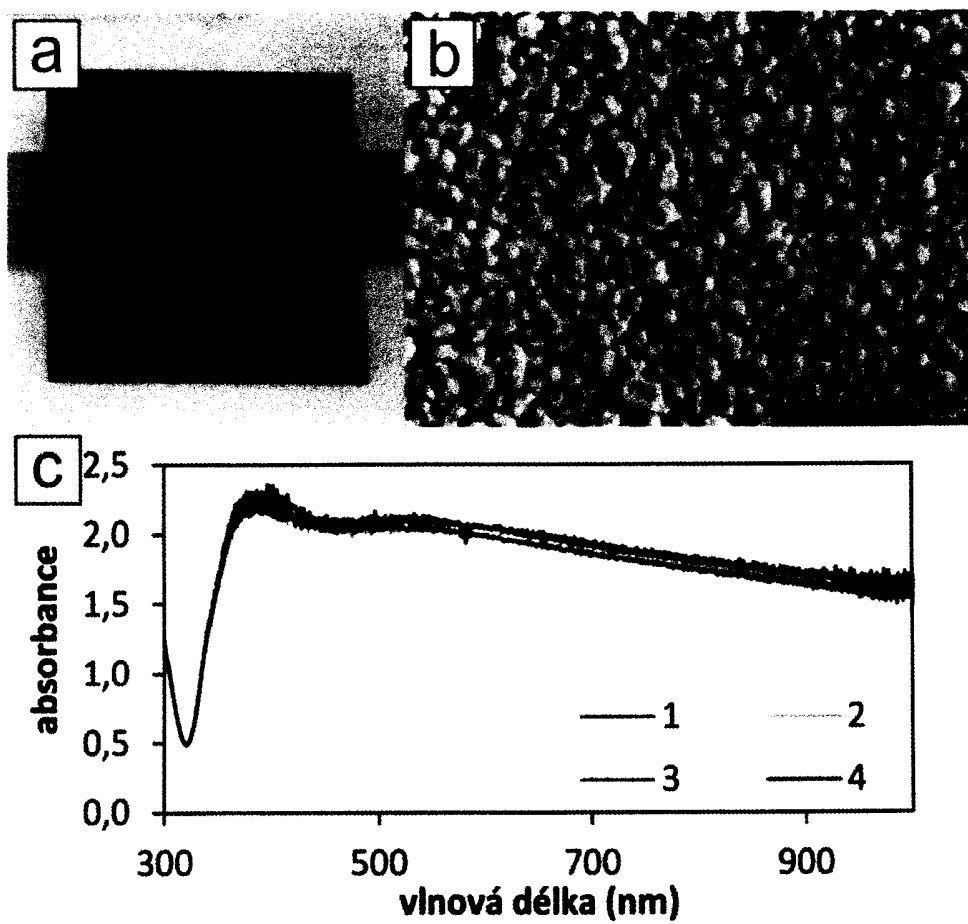
1. Skleněný podklad s vrstvou koloidních částic stříbra, připravitelný postupem, při němž se roztok obsahující rozpustnou stříbrnou sůl, amoniak a redukční činidlo podrobí působení ultrazvuku v přítomnosti skleněného podkladu, přičemž velikost koloidních částic stříbra je v rozmezí 25 nm až 1000 nm, s výhodou 25 nm až 250 nm.
- 5

5 výkresů

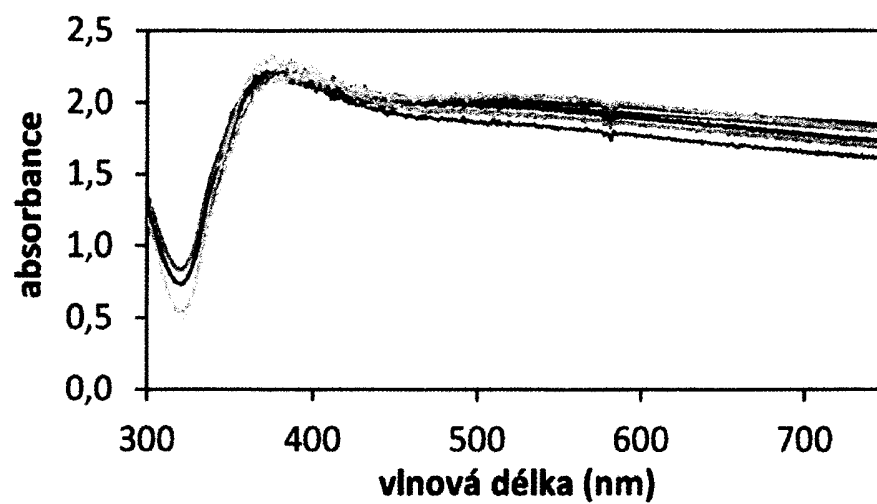
Obr. 1



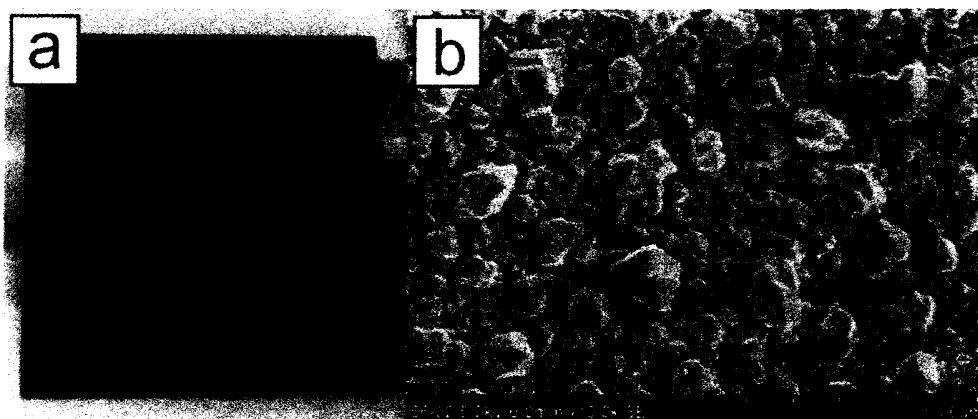
Obr. 2



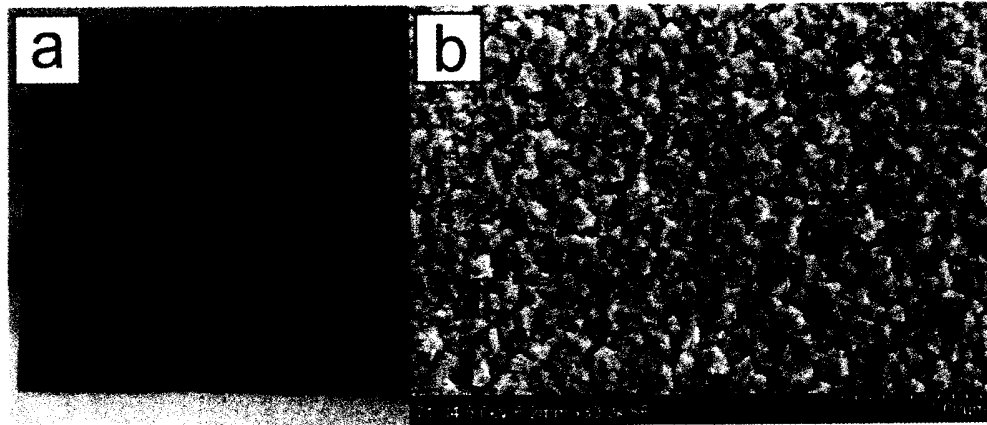
Obr. 3



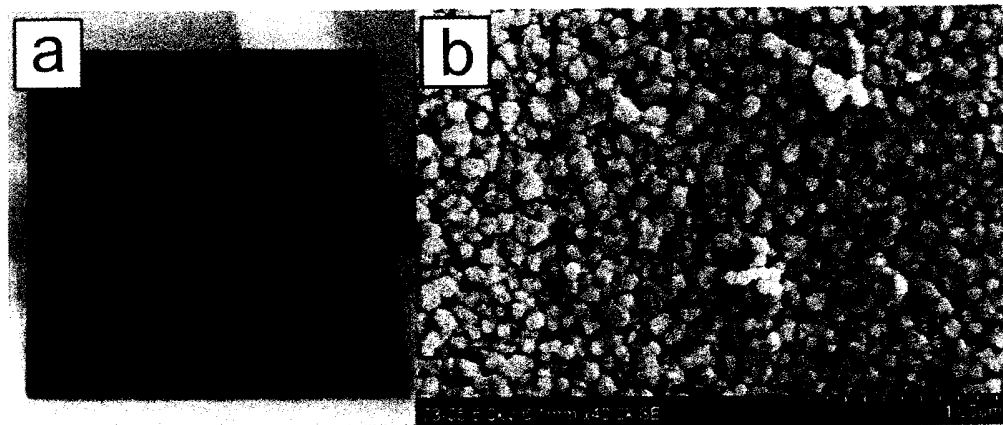
Obr. 4



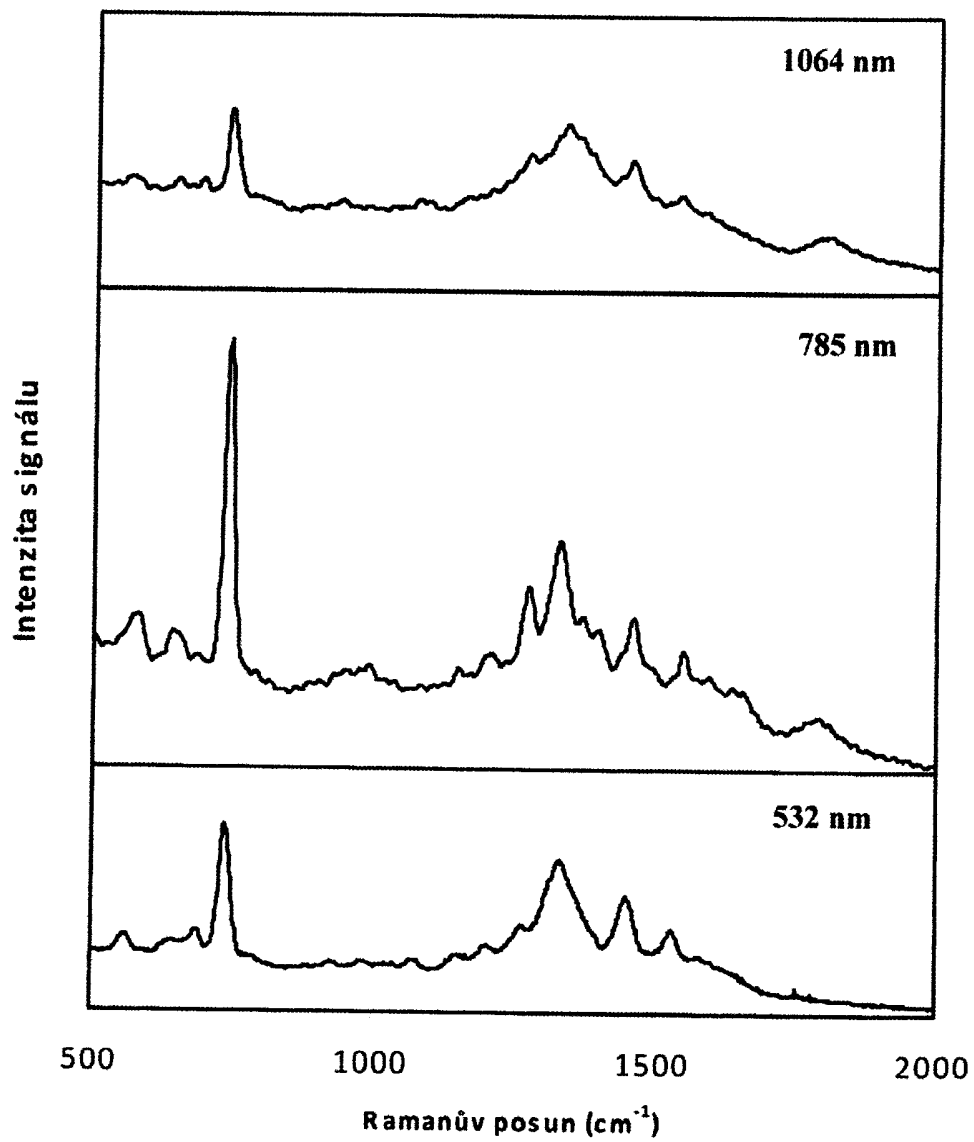
Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7



Konec dokumentu
