

## XIX a. ikonų gruntinio sluoksnio kiekybinė analizė taikant Ramano mikrospektroskopijos metodą

### Quantitative analysis of 19th century icons' ground layers using Raman microspectroscopy.

Ieva Neimantaitė<sup>1</sup>, Valdemaras Aleksa<sup>2</sup>, Jurga Bagdzevičienė<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, 10222, Vilnius

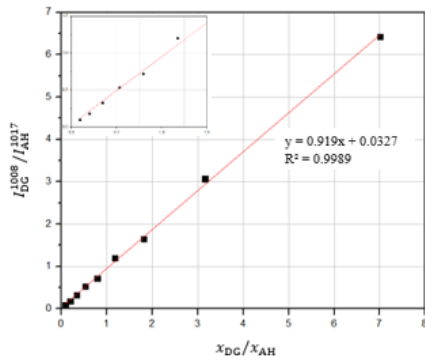
<sup>2</sup>Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio al. 3, 10257, Vilnius

[valdemaras.aleksa@ff.vu.lt](mailto:valdemaras.aleksa@ff.vu.lt)

Šiuo metu Vilniuje įsikūrusiame LDM Prano Gudyno restauravimo centre restauruojamos trys XIX a. ikonos: „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“, „Viešpats visagalis“ ir „Dievo motina“. Restauruojant meno kūrinius labai svarbu tiek kokybiškai įvertinti medžiagas, tiek ir kiekybiškai tiksliai nustatyti sudedamųjų medžiagų proporcijas, kad gruntas būtų kiek įmanoma panašios sudėties ir savybių kaip naudotas originalo autoriaus. Siekiant tiksliai nustatyti ikonų gruntinio sluoksnio užpildo sudėtį, tyrimams panaudotas virpesinės spektroskopijos metodas – Ramano sklaidos mikrospektroskopija.

Ramano sklaidos spektrai registruoti naudojant S&I GmbH konfokalinį Ramano gardelinį spektrometrą su mikroskopu „MonoVista CRS“. Pasirinkta 785 nm bangų ilgio žadinančioji spinduliuotė, kurios galia 2,8 mW. Matavimai atlikti naudojant 1500 rėžių/mm difrakcinę gardelę, parinktas įėjimo plyšio plotis 100 μm, skiriamoji geba 2 cm<sup>-1</sup>.

Pirminiuose ikonų gruntinio sluoksnio tyrimuose nustatyta, kad užpildus sudaro anhidritas II (β-CaSO<sub>4</sub>) ar jo mišiniai su dihidračiu gipsu (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). Siekiant nustatyti anhidrito II (AHII) bei dihidračio gipso (DG) kiekį ikonose, buvo paruošti mišiniai su skirtingais AHII ir DG kiekiais juose, bei užregistruotos šių bandinių DG Ramano sklaidos spektrinės juostos ties 1008 cm<sup>-1</sup> (simetriniai valentiniai SO<sub>4</sub> virpesiai) ir AH II Ramano sklaidos spektrinės juostos ties 1017 cm<sup>-1</sup> (simetriniai valentiniai SO<sub>4</sub> virpesiai) intensyvumų koncentracinės priklausomybės. Gauti rezultatai atitiko teoriją [1], kad Ramano sklaidos integrinis juostos intensyvumas yra proporcingas analitės koncentracijai mišinyje. Tuomet apskaičiuota integrinių intensyvumų santykio priklausomybė nuo dihidračio gipso ir anhidrito II koncentracijų santykio ( $x_{DG}/x_{AH}$ ) mišiniuose (1 pav).



1 pav. Ramano sklaidos juostų intensyvumų santykio  $I_{DG}^{1008} / I_{AH}^{1017}$  priklausomybė nuo  $x_{DG}/x_{AH}$  mišinyje.

Iš  $I_{DG}^{1008} / I_{AH}^{1017}$  tiesinės priklausomybės nuo  $x_{DG}/x_{AH}$  nustatytas koeficientas  $K = 0,919$  ir koreliacijos koeficientas  $R^2 = 0,9989$ , kurie tenkina kiekybinei analizei keliamus patikimumo reikalavimus

Remiantis literatūroje [2] aprašyta metodika, išvesta formulė (1), pagal kurią, laikant, kad  $x_{DG} + x_{AH} = 1$ , gali būti randama dihidračio gipso ir anhidrito dalis mišinyje:

$$\frac{I_{DG}^{1008}}{I_{AH}^{1017}} = 0,919 \times \frac{x_{DG}}{x_{AH}} \quad (1)$$

Užregistruoti trijų restauruojamų ikonų gruntinio sluoksnio Ramano sklaidos spektrai simetrinių valentinių SO<sub>4</sub> virpesių srityje. Pagal (1) apskaičiuoti DG ir AHII kiekiai tirtų ikonų grunte. Nustatyta, kad gruntinio sluoksnio užpildą ikonoje „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“ sudaro anhidritas II, o kitose dviejose ikonose („Viešpats visagalis“, „Dievo motina“) gruntinio sluoksnio užpildą sudaro dihidračio gipso ir anhidrito II mišinys: 63 % (DG) ir 33 % (AHII) ir atitinkamai 88 % (DG) ir 10 % (AHII). Vidutinė kvadratinė prognozavimo paklaidos (RMSEP) skaitinė vertė 3,9 %.

*Reikšminiai žodžiai: gruntinis sluoksnis, kiekybinė analizė, anhidritas, dihidratis gipsas, Ramano mikrospektroskopija.*

#### Literatūra

- [1] M. J. Pelletier, "Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry," *Appl. Spectrosc.* 57, 20A-42A (2003).
- [2] Kontoyannis, C. et al. "Quantitative Analysis of Sulfated Calcium Carbonates Using Raman Spectroscopy and X-ray Powder Diffraction." *Analyst* 122 (1997): 33-38.