

УДК 535.333

ВОЗМОЖНОСТИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ ДЛЯ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПИГМЕНТОВ В СЛОЖНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ

© 2023 г. Е. А. Олейник^{1, 3, *}, Е. П. Кожина², С. А. Бедин^{2, 3}, А. В. Наумов^{2, 3}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук”, Троицкое обособленное подразделение,
Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский педагогический государственный университет”,
Лаборатория физики перспективных материалов и наноструктур, Москва, Россия

*E-mail: mickjaggernaut@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Предложен способ высокочувствительной идентификации состава красок, применяемых в живописи, при помощи метода гигантского комбинационного рассеяния света с использованием усиливающих сигнал подложек с массивом вертикально-стоящих серебряных нанопроволок. На примере модельной темперной краски, на основе яичного белка с неорганическим пигментом (сурик свинцовый, массикот, изумрудный зеленый) показано, что при уменьшении концентрации пигмента применение подложек позволяет значительно повысить чувствительность при обнаружении пигмента в более низкой концентрации вплоть до 0.01 г, по сравнению с сигналом комбинационного рассеяния света на фольге. Использование усиливающих подложек позволяет повысить чувствительность метода, благодаря чему можно точно идентифицировать используемые компоненты не только по отдельности, но и в виде смеси.

DOI: 10.31857/S0367676523703118, EDN: QJNECE

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря развитию методов синтеза усиливающих поверхностей низкоинтенсивный по своей природе метод комбинационного рассеяния (КР) света расширяет свою функциональность и выходит на большой спектр прикладных задач за счет явления гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [1–9]. Одним из ярких применений метода ГКР является анализ состава красок при изучении произведений искусства [10–18]. Наиболее важным вопросом при таком анализе является создание эффективного неразрушающего метода для определения состава красок в сложных комплексных смесях, способного заменить собой комплекс методов, используемых в лабораториях в настоящее время. Использование усиливающих поверхностей, так называемых ГКР-подложек, открывает перспективы для адаптации, методики усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния для анализа следовых концентраций компонентов в смесях.

В настоящее время датировка картин проводится благодаря анализу связующих в краске, т.к. эволюция связующих является причиной эволюции красок. На эволюцию связующего влияли несколько факторов, таких как доступность и стоимость ингредиентов, развитие технологий и научных исследований, изменение моды и вкусов заказчиков [19]. Самыми простыми и доступными всегда были натуральные связующие, такие как яичный желток, молоко, растительные масла, животный жир и смола [20]. Такие компоненты были доступны всегда, но были не особенно устойчивы к воздействию времени и окружающей среды. В Средние века и эпоху Возрождения художники стали экспериментировать с более стойкими связующими, такими как животный клей или масляная основа, которые позволяли создавать более стойкие и долговечные краски, которые могли сохранять свою яркость и красоту на протяжении многих лет. В 19 и 20 веках появились новые технологии и химические связующие, такие как синтетические смолы, акрил и латекс,

которые позволили создавать более высококачественные и прочные краски, которые устойчивы к погодным условиям, механическим воздействиям и износу [21].

Исследование пигментов и компонентов краски позволяет установить, какие материалы использовал художник [22]. Это же может помочь определить возраст или происхождение картины [23]. В практике применяется несколько методов анализа красок, чаще всего – совокупность этих методов. Наиболее распространенный – радиоуглеродная датировка, основанная на углеродном анализе, которая позволяет установить время создания картины за счет измерения содержания радиоактивного изотопа углерода C-14 (этот метод, однако, дает точность в сотни-тысячи лет). Еще один метод анализа состава красок – это хроматография. Этот метод анализа заключается в разделении компонентов, составляющих краски, и определении их химического состава. Таким образом, можно определить, были ли использованы современные химические соединения, которых не было на момент создания картины, что может свидетельствовать о подделке. Хроматография может также помочь определить происхождение красок, что может помочь установить, где была создана картина и кем, что в свою очередь также поможет и при реставрации картин. В последнее время активно развиваются методы неразрушающего анализа, такие как ИК-спектроскопия и КР-спектроскопия [24–26]. Эти методы позволяют быстро определить состав пигментов и связующих веществ, используемых при написании картины.

Метод КР-спектроскопии не эффективен при изучении малого количества исследуемого вещества, а также при наличии сильной флуоресценции пигментов. Для усиления слабоинтенсивных спектров, получаемых методом КР-спектроскопии, используют метод ГКР на плазмонных наноструктурах. Поверхности с плазмонными наноструктурами позволяют повысить чувствительность и точность анализа, позволяя зарегистрировать спектры молекул, которые невозможно выделить при обычных условиях [27]. Существуют два фактора, объясняющих усиление сигнала КР вблизи плазмонных наноструктур: химический и электродинамический, основанный на локализации электромагнитного поля вблизи острий и шероховатостей плазмонных наноструктур, а также в нанометровых зазорах между ними [28]. Химический же эффект связывают с особым механизмом сцепления вещества с ГКР-подложкой, а также с увеличением концентрации молекул изучаемого вещества в локальной области, что характерно для гидрофобных ГКР-подложек [29]. Отдельно стоит отметить факт тушения флуоресценции изучаемого вещества вблизи плазмонных нано-

структур, что также расширят границы применения метода ГКР [30].

Самым простым и доступным методом получения ГКРС спектров с использованием плазмонных структур является использование коллоидных растворов наночастиц благородных металлов в качестве усиливающих поверхностей [31]. В этом случае раствор с коллоидными частицами наносится на исследуемую поверхность или смешиваются с маленькими фрагментами соскобов [32]. Недостатком такого подхода является проблема сильной агломерации наночастиц и, как результат, нестабильность получаемого сигнала.

Одним из вариантов решения проблемы агломерации является внесение наночастиц внутрь полимерной матрицы. Например, в работе [33] детализируется разработка и синтез специально изготовленной активной пленки метилцеллюлозы с включением наночастиц серебра. Такой подход позволил авторам формировать твердую подложку на исследуемой поверхности и минимизировать процесс агломерации наночастиц. Благодаря тому, что пленка из метилцеллюлозы прозрачна, она не мешает проведению анализа. Кроме того, после полного высыхания пленка с легкостью снимается с исследуемой поверхности не повреждая ее.

Указанной выше проблемы агломерации также лишены подложки с массивом упорядоченных наноструктур. В этом случае фрагменты проб наносится на поверхность подложки в виде измельченного порошка или в виде раствора.

В работе [34] был продемонстрирован потенциал подложки, основанной на наночастицах серебра, которые образуются внутри матрицы из гидроксипропилцеллюлозы (HPC). Была протестирована процедура SERS с различными подходами, а именно прямое нанесение, замачивание (инкубация) образца в субстрате и гидролиз парами плавиковой (HF) кислоты. Субстрат SERS (AgHPC1) готовили добавлением водного раствора нитрата серебра (15 г 2% AgNO₃) к раствору HPC (15 г 1.2% HPC), в весовом соотношении 1.0 : 0.6. Раствор перемешивался при комнатной температуре в течение не менее 15 мин перед облучением. Образцы облучали в течение 24 ч. Для облучения две лампы с доминирующим спектральным пиком при 365 нм были помещены в ультрафиолетовые настольные лампы (UVP LLS, США). Подложки в закрытых кварцевых стаканах помещали на подставки на достаточном расстоянии от ламп, а интенсивность излучения устанавливали и усредняли до 15 Вт/м².

В работе [35] сообщается о примерно 100-кратном усилении комбинационного рассеяния света микрокристаллами ультрамарина при взаимодействии с наночастицами серебра в пленках и порошках. Теоретическое моделирование предсказывает максимальное усиление в 10¹⁰ раз в

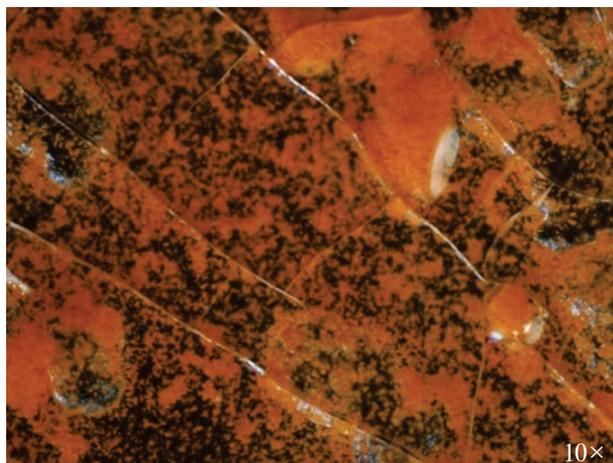


Рис. 1. Фотография смеси под микроскопом.

непосредственной близости от сферической наночастицы серебра (0.24 нм) с быстрым уменьшением коэффициента усиления до 1 в диапазоне приблизительно 50 нм. Результаты рассматриваются как важное расширение традиционной ГКР-спектроскопии в направлении более крупных неорганических зондов.

В данной работе мы предлагаем применение новых подложек с массивом серебряных нанопроволок для получения ГКР спектров модельной темперной краски на основе яичного белка и желтка с неорганическими пигментами. Задача, поставленная перед нами, заключалась в анализе сложной органической смеси, состоящей из различных пигментов, смешанных с белковой основой, с целью отработки методики нанесения краски на твердую подложку и демонстрации возможностей усиливающих наноструктурированных подложек с ансамблями нанопроволок, в т. ч. изучение спектров белка в малых концентрациях на ГКР-подложках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления ГКР подложек в нашей работе был использован метод шаблонного синтеза [36–38]. Описание метода можно разбить на несколько шагов. Первым шагом является нанесение на одну из сторон трековой мембраны (ТМ) из полиэтилентерефталата с диаметром пор 100 нм слоя серебра в качестве проводящего слоя методом резистивного напыления с последующим укреплением слоем меди до толщины 10–15 мкм. На следующем этапе проводили гальваническое осаждение серебра в поры трековой мембраны. Перед использованием подложки полимерную ТМ растворяли в 6М растворе гидроксида натрия при температуре 85°C в течение двух часов. В результате получали ГКР-подложки с ансамблем верти-

кально-стоящих серебряных нанопроволок на ее поверхности.

Спектры КР и ГКР снимали с помощью портативного КРС-спектрометра TruScan (Thermo Fisher) с лазером с длиной волны 785 нм и максимальной мощностью 265 мВт. Диаметр пятна лазерной засветки составляет 110 микрон. Полученные спектры анализировали с помощью программных пакетов Spectrogyph [39] и Origin.

В качестве объекта модельной краски использовали темперу – смесь яичного белка и трех пигментов – сурика свинцового, изумрудного зеленого и массикота. Было приготовлено три образца, два из которых представляли из себя отдельный пигмент с яичным белком для получения эталонных спектров. На фольге были рассмотрены эталонные образцы, а также образцы с концентрацией пигмента выше 0.1 г. Для анализа образцов с меньшим содержанием пигментов использовались ГКР-подложки. Концентрации белка – от 1.5 до 3 г на фольге для снятия спектров КР, от 0.337 до 3 г на подложке для снятия ГКР спектров. Время снятия КР спектра составляло до 10 мин, на ГКР подложке порядка нескольких секунд.

Образцы готовились путем смешивания пигментов и белка с пятью миллилитрами воды, после чего образцы сушили при 100°C. Для проверки однородности смеси использовали оптический микроскоп Nikon Eclipse LV 100 с программным обеспечением NIS-Elements D (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым этапом работы было получение спектров КР белка и трех пигментов по-отдельности, для выявления “характеристических” пиков, которые потом использовались для анализа спектров смесей (рис. 2). Для белка наиболее интенсивный характерный пик находится на 1006 см^{-1} , для сурика свинцового – 548 см^{-1} , для массикота – 389 см^{-1} , для изумрудного зеленого – $644, 748, 1143, 1338$ и 1527 см^{-1} .

После измерений отдельных спектров пигментов и белка мы перешли к анализу смеси. Однако, при смешивании белка с пигментом большой концентрации, определение белка в спектре становится практически невозможным, из-за того, что интенсивность спектра пигмента намного больше, чем интенсивность спектра белка. Для решения этой проблемы мы перешли от базового метода спектроскопии комбинационного рассеяния, к ГКРС с использованием наноструктурированных усиливающих подложек. Нужно отметить, что для того, чтобы возник эффект усиления, необходимо наносить образец на подложку тонким слоем. В противном случае усиление спектров не будет, так как эффективное усиление сигнала до-

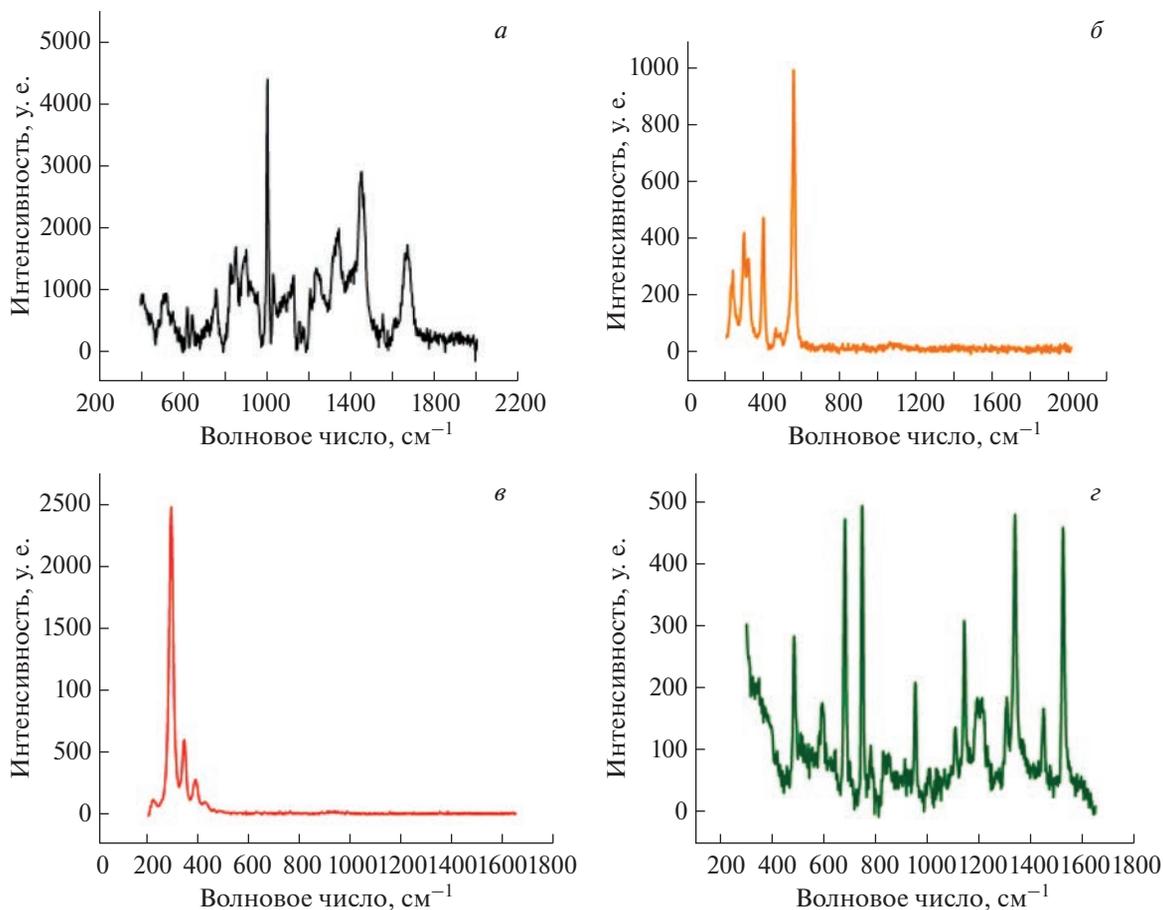


Рис. 2. Спектры составляющих: яичный белок (а), сурик свинцовый (б), массикот (в), изумрудный зеленый (з).

стигается на расстояниях до десяти нанометров от наноструктур.

Для определения концентрационной зависимости были приготовлены образцы краски с суриком свинцовым. При использовании КР, минимальная фиксируемая концентрация пигмента была 0.1 г. На ГКР-подложках с нанопроволоками минимальная концентрация регистрируемого пигмента была на порядок меньше – 0.01 г.

На рис. 3 представлены спектры разных концентраций белка на фольге и на подложке и хорошо видны его характерные пики [40, 41]. Для определения видимости белка, а также сравнения интенсивности сигнала в чистом виде и на ГКР подложках мы сравнивали интенсивность пика в области 1006 см⁻¹ (характерный пик фенилаланина содержащегося в яичном белке) [42] для каждого спектра.

Необходимо отметить, что время накопления спектров с поверхности образцов с разной концентрацией белка различалось (для 3 г – 5 мин, для 1.5 г – 10 мин), так как на портативном спектрометре, который использовали данной работе нет возможности выставления одного времени де-

тектирования для всех образцов. После получения спектров белка с использованием ГКР-подложек (рис. 3б), при сравнении спектров одной концентрации (1.5 г) на фольге и подложке, заметно увеличение интенсивности сигнала в два раза.

Далее мы смешали белок с одним из пигментов – суриком свинцовым. На этом этапе мы пытались найти минимальные концентрации составляющих краски, которые можно обнаружить с использованием ГКР, для определения возможностей данного метода. На рис. 3 показаны спектры смесей с разными концентрациями пигмента, полученные на фольге (в) и подложке (з). При данных концентрациях пигмента (0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 г), везде различимы пики, принадлежащие и пигменту, и белку, что показывает, что ГКР позволяет зафиксировать концентрации в 150 раз меньше, чем используя базовый метод комбинационного рассеяния.

Последней была исследована смесь, состоящая из трех пигментов. Так как они обладают различной дисперсностью, пигменты использовались в разных количествах: сурик свинцовый – 0.5 г, массикот – 2 г, изумрудный зеленый – 0.01 г (рис. 4). Пигмент “изумрудный зеленый” обладает

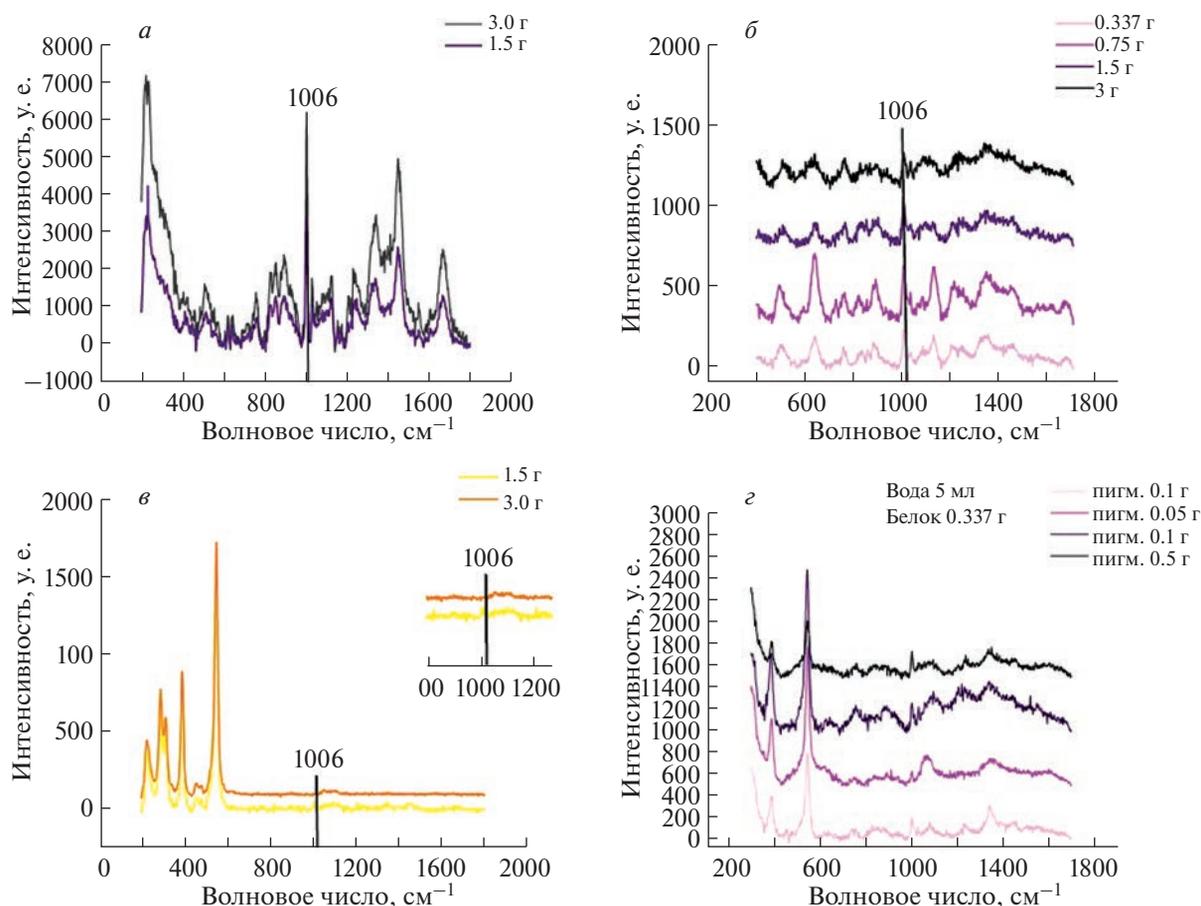


Рис. 3. Спектры белка на фольге (а), белка на подложке (б), белка с пигментом на фольге (в), белка с пигментом на подложке (г).

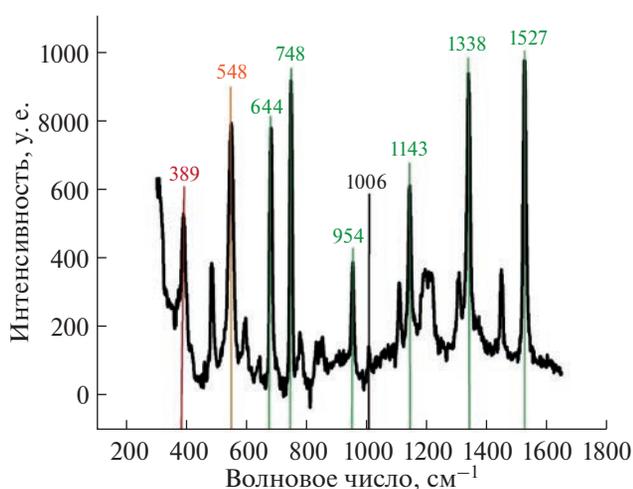


Рис. 4. Спектр смеси: 1) массикот (красный), 2) сурик свинцовый (оранжевый), 3) изумрудный зеленый (зеленый), 4) белок (черный).

большим количеством пиков, чем другие составляющие краски. Наиболее интенсивные из них расположены на 644, 748, 1143, 1338 и 1527 см^{-1} .

Для массикота и сурика свинцового, в смеси наблюдаются только наиболее интенсивные пики — 389 и 548 см^{-1} соответственно. Белок в смеси слабо различим. Данные результаты открывают перспективы для изучения состава сложных красок с большим количеством пигментов при помощи метода гигантского комбинационного рассеяния света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследована возможность использования техники ГКРС (с использованием специально изготовленных металлических нанопроволочных поверхностях — подложках) для многокомпонентной идентификации пигментов в смесях красок органического происхождения для приложений искусствоведения.

По результатам анализа спектров мы выяснили, что пигмент “изумрудный зеленый” обладает наибольшей интенсивностью среди всех компонентов, однако благодаря применению ГКР-подложек в смеси различимы спектры всех трех пигментов, а также, белка. Использование

ГКР-подложек при измерениях увеличивает интенсивность получаемого спектра при более низких концентрациях, вплоть до 0.01 г. Кроме того сокращается время накопления полезного сигнала, что значительно упрощает анализ.

Было показано, что с использованием ГКР-подложки с нанопроволоками, усиление сигнала достигает нескольких порядков, по сравнению с сигналом комбинационного рассеяния света, снятого на фольге, а также появляется возможность детектировать пигменты в белке с соотношением концентраций 30 к 1. Это открывает перспективы для реставрации картин, путем детального повторения изначального состава красок.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Московского педагогического государственного университета “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9). Кожина Е.П., Бедин С.А. и Наумов А.В. являются членами ведущей научной школы РФ (проект НШ-776.2022.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khatoun U.T., Rao G.V.S.N., Mantravadi K.M., Oztekin Y.* // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 19739.
2. *Кукушкин В.И., Кирпичев В.Е., Морозова Е.Н. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 1–2(7). С. 38; *Kukushkin V.I., Kirpichev V.E., Morozova E.N. et al.* // JETP Lett. 2020. V. 112. No. 1. P. 31.
3. *Ковалец Н.П., Кожина Е.П., Долуденко И.М. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 8. С. 1097; *Kovalec N.P., Kozhina E.P., Razumovskaya I.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 8. P. 854.
4. *Kovalets N.P., Razumovskaya I.V., Bedin S.A. et al.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. No. 3. Art. No. 034902.
5. *Кожина Е.П., Андреев С.Н., Тараканов В.П. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1725; *Kozhina E.P., Andreev S.N., Tarakanov V.P. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1465.
6. *Горбачев А.А., Ходасевич И.А., Третинников О.Н.* // Журн. прикл. спектроскоп. 2020. Т. 87. № 2. С. 233; *Gorbachev A.A., Khodasevich I.A., Tretinnikov O.N.* // J. Appl. Spectrosc. 2020. V. 87. No. 2. P. 249.
7. *Chen C., Zhang Q., Lu D. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2022. V. 89. No. 5. P. 879.
8. *Yang H., Zhang M.L., Yao L.H. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. No. 6. P. 1077.
9. *Yu M., Wang J., Chen J. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. No. 2. P. 328.
10. *Гапоненко С.Н., Шабуня-Клячковская Е.В., Бельков М.В.* // Журн. прикл. спектроскоп. 2023. Т. 90. № 2. С. 156; *Garonenko S.V., Shabunya-Klyachkovskaya E.V., Belkov M.V.* // J. Appl. Spectrosc. 2023. V. 90. No. 2. P. 156.
11. *Milekhin I.A., Anikin K.V., Rahaman M. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. No. 16. Art. No. 164708.
12. *Тюгаев М.Д., Харитонов А.В., Газизов А.Р. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 12. С. 772; *Tyugaev M.D., Kharitonov A.V., Gazizov A.R. et al.* // JETP Lett. 2019. V. 110. No. 12. P. 766.
13. *Chen K., Leona M., Vo-Dinh T.* // Sensor Rev. 2007. V. 27. No. 2. P. 109.
14. *Klyachkovskaya E.V., Guzatov D.V., Strekal N.D. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. P. 741.
15. *Гладышев Е.С., Куценко С.А., Храмов В.Н.* // Фотофика. 2009. № 6. С. 22.
16. *Шабуня-Клячковская Е.В., Гапоненко С.В., Ващенко С.В. и др.* // Журн. прикл. спектроскоп. 2014. Т. 81. № 3. С. 378; *Shabunya-Klyachkovskaya E.V., Garonenko S.V., Vashchenko S.V. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2014. V. 81. No. 3. P. 399.
17. *Turkevich J., Cooper Stevenson P., Hillier J.* // Discuss. Faraday Soc. 1951. V. 11. P. 55.
18. *Гренберг Ю.И.* Технология станковой живописи: История и исследования. М.: Изобразит. искусство, 1982. 336 с.
19. *Бартенева Ю.В., Петрикеева Е.Н., Изотова Е.* // Коллекция гуманитарных иссл. 2018. № 3. С. 42.
20. *Фейнберг Л.Е., Гренберг Ю.И.* Секреты живописи старых мастеров. М.: Изобразительное искусство, 1989. 368 с.
21. *Vandenabeele P.* // J. Raman Spectrosc. 2004. V. 35. No. 8. P. 607.
22. *Navas N., Romero-Pastor J., Manzano E., Cardell C.* // J. Raman Spectrosc. 2010. V. 41. No. 11. P. 1486.
23. *Guglielmi V., Comite V., Andreoli M. et al.* // Appl. Sciences. 2020. V. 10. No. 20. P. 7121.
24. *Брандт Н.Н., Ребрикова Н.Л., Чикишев А.Ю.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2009. Т. 64. № 6. С. 600.
25. *Смит А.* Прикладная ИК спектроскопия. М.: “Мир”, 1982. 327 с.
26. *Vogt H.* // Topics Appl. Phys. 1982. V. 50. P. 208.
27. *Le Ru E.C., Blackie E., Meyer M., Etchegoin P. G.* // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. No. 37. P. 13794.
28. *Le Ru E.C., Etchegoin P.G.* // MRS Bull. 2013. V. 38. No. 8. P. 631.
29. *Raikar U.S., Tangod V.B., Mastiholi B.M., Fulari V.J.* // Opt. Commun. 2011. V. 284. No. 19. P. 4761.
30. *Saviello D., Alyami A., Trabace M.* // RSC Advances. 2018. V. 8. No. 15. P. 8365.
31. *Кировская И.А.* Химия. Коллоидные растворы. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2003. 199 с.
32. *Galloway T.A., Cabo-Fernandez L., Aldous I.M. et al.* // Faraday Discuss. 2017. V. 205. P. 469.
33. *Reiko K., Legan L., Ropret P.* // J. Raman Spectrosc. 2020. V. 52. No. 1. P. 130.
34. *Lin X.-M., Cui Y., Xu Y.-H. et al.* // Analyt. Bioanalyt. Chem. 2009. V. 394. No. 7. P. 1729.
35. *Doherty B., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Miliani C.* // J. Raman Spectrosc. 2011. V. 42. No. 11. P. 1932.
36. *Кожина Е.П., Бедин С.А., Андреев С.Н., Наумов А.В.* Гигантское комбинационное рассеяние света на

- серебряных нанопроволочных метаповерхностях. Москва: Тривант, 2022. 59 с.
37. *Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L. et al. // Appl. Sciences. 2021. V. 11. No. 4. P. 1375.*
38. *Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В. и др. // Мембр. и мембр. технол. 2019. Т. 1. № 2. С. 59; ApeI P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V. et al. // Membr. Technol. 2019. V. 1. No. 2. P. 45.*
39. *Menges F. Spectragryph – optical spectroscopy software. Oberstdorf: Optical Spectroscopy Software, 2020.*
40. *Painter P.C., Koenig J.L. // Biopolymers. 1976. V. 15. No. 11. P. 2155.*
41. *Osticioli I., Nevin A., Anglos D. et al. // J. Raman Spectrosc. 2008. V. 39. No. 2. P.307.*
42. *Dingar N.C., Horowitz G.L., Kang J.W. et al. // PLoS ONE. 2012. V. 7. No. 2. Art. No. e32406.*

Capabilities of surface enhanced Raman spectroscopy for the identification of multiple pigments in a complex organic mixture

E. A. Oleynik^{a, c, *}, E. P. Kozhina^b, S. A. Bedin^{b, c}, A. V. Naumov^{b, c}

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^b*Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Troitsk Division, Moscow, 108840 Russia*

^c*Moscow State Pedagogical University, Laboratory of Physics of Advanced Materials and Nanostructures, Moscow, 119435 Russia*

**e-mail: mickjaggernaut@mail.ru*

We proposed a method for identifying the composition of paints used in painting using the method of Surface Enhanced Raman Spectroscopy using signal-amplifying substrates with an array of vertically standing silver nanowires. Using the example of a model tempera paint based on egg white with an inorganic pigment (red lead, massicot, emerald green), it is shown that with a decrease in the concentration of pigment, the use of substrates can significantly increase the sensitivity when detecting pigment in a lower concentration up to 0.01 g, compared with the signal of Raman scattering of light on foil. The use of reinforcing substrates makes it possible to increase the sensitivity of the method, so that it is possible to accurately identify the components used not only individually, but also as a mixture.

Keywords: Surface Enhanced Raman Spectroscopy, nanowires, protein, pigment