ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 67. С. 80–100
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 67. P. 80–100

Аналітична хімія

УДК **543.3:544.6:902/904**

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ ДЛЯ АРХЕОЛОГІЇ ТА МИСТЕЦТВОЗНАВСТВА (КОРОТКИЙ ОГЛЯД)

В. Рибак[*], Л. Дубенська[*]

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
[*]e-mail: viktoriia.rybak@lnu.edu.ua;
[*]e-mail: liliya.dubenska@lnu.edu.ua

Огляд присвячено застосуванню вольтамперометричного методу аналізу для дослідження археологічних і мистецьких об’єктів (датуванню та ідентифікації барвників, пігментів, мінералів, металів, сплавів та продуктів їхньої корозії, визначення технологічних характеристик артефактів тощо). З цією метою зараз використовують чимало інструментальних методів, які коротко згадано в огляді, серед яких вольтамперометричний аналіз починає набувати популярності. Для аналізу мистецьких та археологічних артефактів придатним є сучасний різновид вольтамперометрії – метод іммобілізованих частинок (VIMP), на якому в цій праці зосереджено особливу увагу. Зокрема, описано принципи методу, особливості підготовки проб і різновиди індикаторних електродів, які використовують для аналізу зразків культурної спадщини. Розглянуто приклади застосування VIMP для якісного та кількісного аналізу, автентифікації й датування пам’яток різного походження. Обґрунтовано перспективи розвитку VIMP як мікродеструктивного інструменту археометрії та мистецтвознавства.

Перша авторка – студентка Вікторія Рибак, ініціаторка та головна виконавиця написання цього огляду, – надихнулася до цієї праці дисципліною вільного вибору “Аналіз хімічний для археологів та мистецтвознавців”. Дисципліну викладають на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету, вона є відкритою для відвідування студентами всіх факультетів Університету. Тематика праці має міждисциплінарний характер та буде корисною для ознайомлення причетним до хімії, історії, археології, мистецтвознавства, а також усім охочим, адже автори мали намір доступно та стисло викласти інформацію з предмета, що є дуже обширним. Окрім того, наголошуємо на дефіциті літератури українською мовою, присвяченої суміжним тематикам.

Огляд містить понад дев’яносто літературних посилань щодо хімічного аналізу в археології та мистецтвознвстві, зокрема використання вольтамперометричного методу аналізу, серед них монографії, оглядові статті та оригінальні праці.

Ключові слова: вольтамперометричний аналіз, електрохімія, археологія, мистецтвознавство, артефакт.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6701.080

1. Вступ

Дослідження археологічних артефактів та об’єктів мистецтва традиційно викликає значний інтерес серед науковців, однак не тільки археологів та істориків.

© Рибак В., Дубенська Л., 2026

Хіміки та матеріалознавці – незамінні учасники аналізу кожного об'єкта культурної спадщини. Фізичні та фізико-хімічні методи відіграють вирішальну роль у вивченні таких об'єктів: дають змогу визначити дату створення та автентичність артефактів, ідентифікувати матеріали й технології виготовлення, визначити стан та причини руйнування. На основі отриманих даних розробляють ефективні методи збереження (консервування) та відновлення (реставрації), а також контролюють умови зберігання (температуру, вологість) та рівня забруднення [1]. Збереження культурної спадщини є важливим завданням сучасного суспільства, адже вона відображає надбання нашої цивілізації та є основою історичної пам'яті для майбутніх поколінь.

Для хіміків дослідження археологічних та мистецьких зразків супроводжуються низкою труднощів, пов'язаних із збереженням цілісності аналізованих об'єктів. Відомо, що відбір проб може бути руйнівним, тому будь-яке втручання потрібно виконувати з дозволу осіб чи органів, які мають право власності на об'єкт, та після погодження процедури аналізу з ними. Оскільки об'єкти аналізу наявні, здебільшого, в єдиному примірнику, мають велику культурну та матеріальну цінність, то для їхнього аналізу використовують неруйнівні або малоруйнівні методи, з попереднім погодженням про міру руйнування якої допустимо завдати об'єкту під час виконання аналізу.

Узагальнену схему аналітичного процесу дослідження об'єкта культурної спадщини показано на рис. 1 [1], яка загалом є відображенням будь-якого хімічного аналізу.

Рис. 1. Узагальнена схема процесу аналізу об'єктів історичної та культурної спадщини
Fig. 1. Generalized scheme of the process of analyzing objects of historical and cultural heritage

Для аналізу археологічних та мистецьких артефактів зараз використовують низку сучасних методів аналізу, серед них радіовуглецевий та інші види ізотопного аналізу для датування об'єктів [2], різновиди Х-променевої флуоресценції (Х-променевий фуоресцентний аналіз (XRF) [3–4], енергодисперсійний Х-променевий фуоресцентний аналіз (ED-XRF) [5], хвиледисперсійний Х-променевий фуоресцентний аналіз (WD-XRF) [6]); Х-променева дифракція (XRD) [7]; нейтронно-активаційний аналіз (NA) [8]; інфрачервона спектроскопія Фур'є (FTIR) [9]; різновиди комбінованих з хроматографією методів для ідентифікації відносно малих органічних молекул, таких як жирні кислоти, ліпіди, стероли, терпеноїди, алкалоїди та вуглеводи (газова хромато-мас-спектрометрія (GC-MS) [10], рідинна хромато-мас-спектрометрія (LC-MS) [11], рідинна хроматографія

з тандемною мас-спектрометрією (LC-MS/MS) [12], високоефективна рідинна хромато-мас-спектрометрія (HPLC-MS) [13]); радіоімунний аналіз (RIA) [14] та імуноферментний аналіз (ELISA) [15] для ідентифікації більших органічних молекул, включно з пептидами, білками та нуклеїновими кислотами; різновиди спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) [16], мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою та лазерною абляцією (LA-ICP-MS) [17; 4], (ICP-OES) [18]); термогравіметричний аналіз (TGA) [19], різновиди сканувальної електронної мікроскопії (SEM-EDS) [6], Х-променева мікрокомп'ютерна томографія (μ-CT) [20] та ін. Кожен з перелічених методів має свої переваги та недоліки для застосування до різних видів археологічних матеріалів. Це, головно, залежить від характеру зразка та конкретного завдання, яке необхідно вирішити [21]. На рис. 2 у кругових діаграмах відображено методи та частоту їхнього використання для дослідження кераміки, ґрунтів та органічних залишків у археологічному аналізі [22]. Зауважимо, що на діаграмах не зазначено жодного електрохімічного методу аналізу.

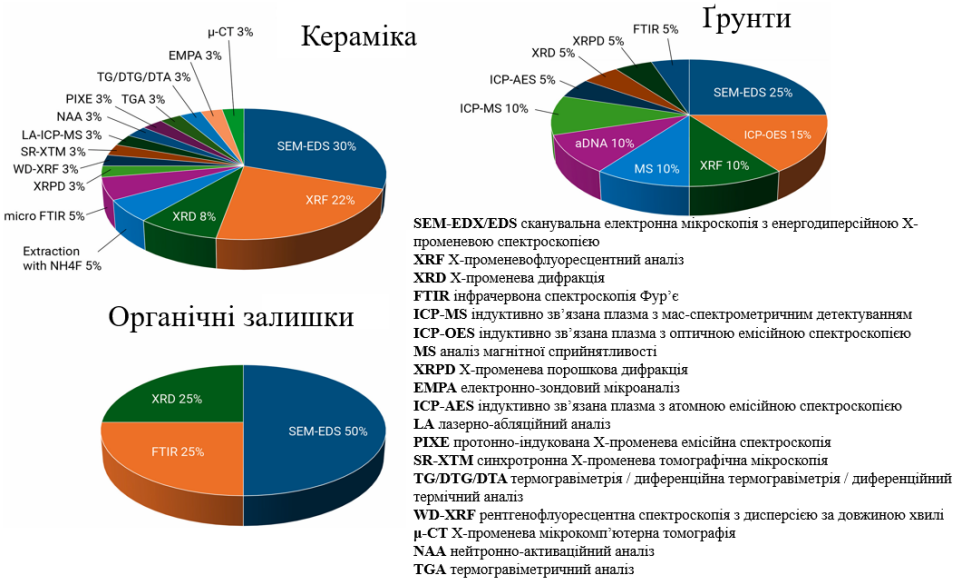


Рис. 2. Діаграми, які характеризують частоту використання інструментальних методів для аналізу кераміки, органічних залишків та ґрунту з розкопів [22]
Fig. 2. Diagrams illustrating the prevalence of instrumental methods applied to the analysis of ceramics, organic residues, and soil from archaeological excavations [22]

Попри те, що вольтамперометрію уже порівняно давно успішно використовують для аналізу, контролю якості та моніторингу об'єктів довкілля [23–25], лікарських засобів [26–28], продуктів харчування [29], у клінічному та судовому аналізі [30–32], використання методу для аналізу об'єктів культурної спадщини уявити було складно. Головною причиною є вимоги до аналізу таких об'єктів, а класичні вольтамперометричні методи потребують переведення досліджуваного

зразка у розчин. Проте ситуація змінилася із розвитком вольтамперометрії іммобілізованих частинок.

У цьому огляді ми зосередимо увагу на принципах вольтамперометрії іммобілізованих частинок та її застосуванні для аналізу об'єктів культурної спадщини. Особливою увагою будуть наділені праці Антоніо Доменека-Карбо – іспанського вченого, основоположника застосування електрохімії у сфері аналізування, датування та збереження об'єктів культурної спадщини.

2. Основи вольтамперометрії іммобілізованих частинок

Основоположником вольтамперометрії іммобілізованих частинок (мікрочастинок) (англ. *voltammetry of immobilized particles/microparticles*, VIMP) вважають видатного німецького електрохіміка Фріца Шольца (Fritz Scholz) [33, 42–44]. Спочатку метод отримав назву *абразивної вольтамперометрії* (англ. *abrasive stripping voltammetry*, AbSV) [34–37], була також назва *метод твердофазової вольтамперометрії мікрочастинок* (англ. *solid state voltammetry of microparticles*), а лише згодом – вольтамперометрія іммобілізованих частинок [38–41]. Цей вольтамперометричний метод дає змогу отримати інформацію про кількісний елементний склад, фазовий склад, реакційну здатність твердих матеріалів та їхню структуру [38, 40].

Сутність методу полягає у тому, що зразок розтирають до стану тонкої пудри, механічно наносять на твердий електрод і занурюють електрод у водний розчин електроліту [40–41]. Для дослідження можна використовувати будь-який вольтамперометричний метод – циклічну вольтамперометрію (ЦВА), диференціальну імпульсну (ДІВ) чи квадратно-хвильову (КХВ) .

Твердість поверхні електрода є одним з основних чинників, оскільки від неї залежить здатність утримувати тверді частинки на поверхні. Порівняно м'які матеріали, такі як більшість органічних речовин, найкраще закріплювати на твердих поверхнях, наприклад на поверхні скловуглецевого електрода. Навпаки, тверді речовини, такі як оксиди, руди, треба закріплювати на м'якій поверхні імпрегнованого парафіном графітового електрода (англ. *paraffin impregnated graphite electrode*, PIGE). PIGE – це дуже щільна графітова матриця з невеликою кількістю пор, які закриті твердим за кімнатної температури парафіном. Поверхня такого електрода є гідрофобною. Електрод можна легко виготовити в лабораторії з комерційних графітових стрижнів. Звичайні графітові стрижні для VIMP не застосовують через їхні високі фонові струми [40].

Закріплення сполук на поверхні електродів відбувається лише механічно, шляхом розтирання. Речовини, які можна досліджувати методом VIMP, повинні бути нерозчинними в розчині використаного електроліту та електроактивними, тобто відновлюватися чи окиснюватися в межах робочих потенціалів електрода. Після кожного вимірювання поверхню електрода треба очистити, натираючи електрод до гладкого фільтрувального чи звичайного офісного паперу. Ця методика забезпечує велике співвідношення аналітичного сигналу до фонового сигналу та чудову відтворюваність [1].

Альтернативним способом прикріплення твердих мікрочастинок до поверхні електрода є формування полімерних покриттів (полімерні плівкові електроди) [45–46], а також виготовлення композитних графітово-полімерних електродів [47–48].

Попри те, що спосіб нанесення зразка на поверхню електрода може мати вирішальне значення для перебігу електрохімічної реакції, корисної для аналітичних цілей, метод VIMP не потребує особливих реактивів чи обладнання, іншого, ніж те, яке застосовують у вольтамперометрії загалом. Це є неабиякою перевагою методу, адже робить його доступнішим. Як фонові електроліти зазвичай використовують ацетатний буферний розчин, хлоридну або сульфатну кислоти [49]. На рис. 3 [50] та 4 [51] наведено найпоширеніші електрохімічні комірки, які використовують у VIMP та її різновидах.

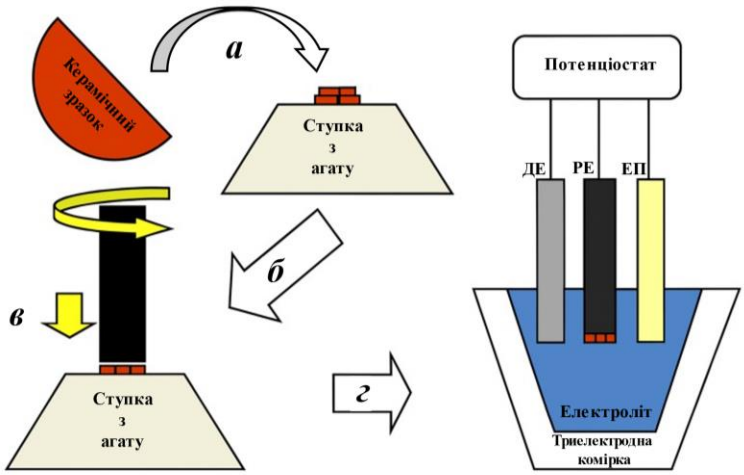


Рис. 3. Схема вольтамперометричного аналізу археологічних керамічних уламків.
а – відбір проби, її подрібнення та гомогенізація в агатовій ступці; *б, в* – "закріплення" частинок кераміки на поверхні графітового електрода – контакт з пробою під тиском;
г – електрохімічні вимірювання в триелектродній комірці [50]
Fig. 3. Schematic representation of the voltammetric analysis of archaeological ceramic fragments.
a – sampling, grinding, and homogenization in an agate mortar; *b, c* – "fixation" of ceramic particles on the surface of the graphite electrode by press contact with the sample;
d – electrochemical measurements in a three-electrode cell [50].

Більш того, нещодавно повідомлено про надруковану на 3D-принтері методом пошарового наплавлення (англ. *fused deposition modeling*, FDM) готову до використання електрохімічну комірку спеціально для VIMP [52]. Комірку надруковано з акрилонітрилобутадієнстиролу (англ. *acrylonitrilebutadienestyrene*, ABS) в один крок, без необхідності обробки та складання частин, а її орієнтовна вартість становить приблизно 2 дол.

Метод VIMP вважають мікродеструктивним і малоінвазивним, який також можна виконувати *in situ* [53]. Метод порівняно швидкий і чутливий, діапазон визначуваної кількості від 10 нмоль до 5 мкмоль. Кількості зразка, які використовують, – мінімальні (можуть бути на рівні нанограмів) [54], зразки не треба ніяк попередньо обробляти, до того ж, можливе часткове відновлення зразка та використання для багаторазового аналізу [55]. Ці характеристики методу VIMP роблять його особливо корисним для аналізу творів мистецтва та археологічних артефактів [56].

Вольтамперометрія мікрочастинок може дати якісну, кількісну та структурну інформацію про малорозчинні матеріали, потребуючи для цього достатньо малі кількості досліджуваного зразка (нг-мкг) [49].

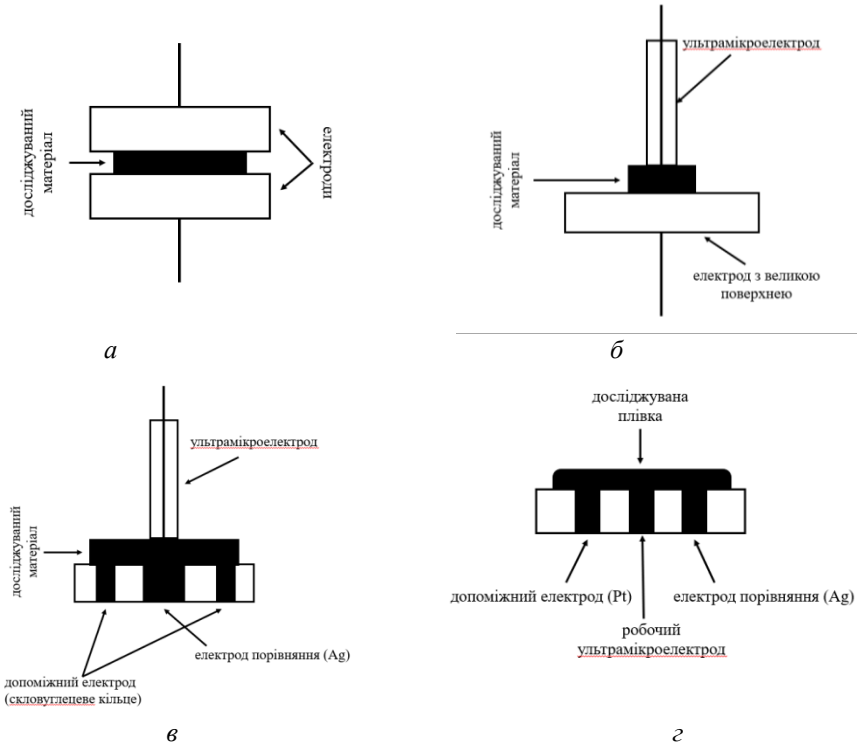


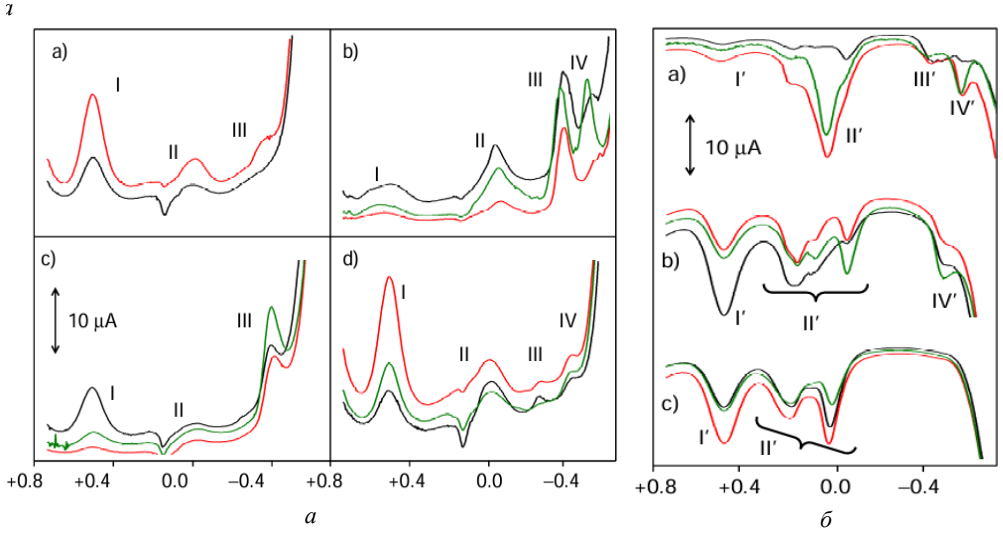
Рис. 4. Найпоширеніші комірки для твердофазної вольтамперометрії: *а* – проста двоелектродна комірка у формі сендвіча; *б* – двоелектродна комірка з ультрамікродисковим робочим електродом; *в* – плоска триелектродна мікрокомірка; *г* – триелектродна комірка з ультрамікроелектродом для пористих матеріалів [51]

Fig. 4. The most common cells used for solid-state voltammetry: *a* – a simple sandwich-type two-electrode cell; *b* – a two-electrode cell with an ultramicrodisk working electrode; *c* – a planar three-electrode microcell; *d* – a three-electrode cell with an ultramicroelectrode for porous materials [51]

3. Вольтамперометрія іммобілізованих частинок в аналізі артефактів

Вольтамперограми твердих речовин – це специфічні "відбитки пальців", навіть якщо природа сигналів не є очевидною [40, 57–58]. Електрохімічні (вольтамперометричні) відбитки (англ. *electrochemical (voltammetric) fingerprints*) визначають як унікальний електрохімічний сигнал (профіль, вольтамперограму), який можна використовувати для ідентифікації, напівкількісного або кількісного визначення за певних обставин [59]. На рис. 5 показано приклад вольтамперометричних відбитків, отриманих для різних ділянок поверхні монети (позначено літерами *a*–*d*) кородованого євроцента (монета номіналом 5 центів) у коричневій ділянці монети.

Зразки було закріплено до поверхні графітового електрода (PIGE), електрод занурено в 0,10 М водний розчин $HClO_4$. Електрод порівняння – насичений аргентумхлоридний. Вольтамперограми отримано методом КХВ. Накладено дві або три повторювані вольтамперограми для різних ділянок поверхні монети. На рис. 5, *а* потенціал накладали від +0,75 В у негативному напрямку, а на рис. 5, *б* – від −0,75 В у позитивному напрямку. Автори інтерпретували всі сигнали, характерні для різних продуктів корозії Cu і Pb. На вольтамперограмах піки, які позначено I і II, ідентифіковано як сигнали відновлення куприту, піки III і IV – як сигнали відновлення тенориту і продуктів корозії свинцю, відповідно. Піки II' і IV' відповідають, окиснювальному розчиненню відкладень Cu і Pb, утворених внаслідок попереднього відновлення продуктів їхньої корозії, відповідно. Піки I' і III' знову відповідають відновленню куприту і тенориту [60].



а *б*

Рис. 5. КХВ коричневої ділянки кородованого євроцента. Інструментальні параметри: крок потенціалу 4 мВ; амплітуда потенціалу 25 мВ; частота 5 Гц. Інші пояснення є у тексті [60]
Fig. 5. SWV of the brown area of a corroded eurocent. Instrumental parameters: potential step 4 mV; potential amplitude 25 mV; frequency 5 Hz. Further details are provided in the text [60]

На рис. 6 наведено послідовність діагностичних критеріїв для ідентифікації різних продуктів корозії свинцю у пластинах, отриманих з різних археологічних розкопок у Валенсійському регіоні (Іспанія), що відповідають іберійському періоду (IV–II ст. до н. е.), наданих колекціями Музею доісторичної епохи у Валенсії та Археологічного музею в Борріані (Кастельн) [61]. Подібні схеми існують і для ідентифікації сполук інших елементів, наприклад купруму та стануму [62].

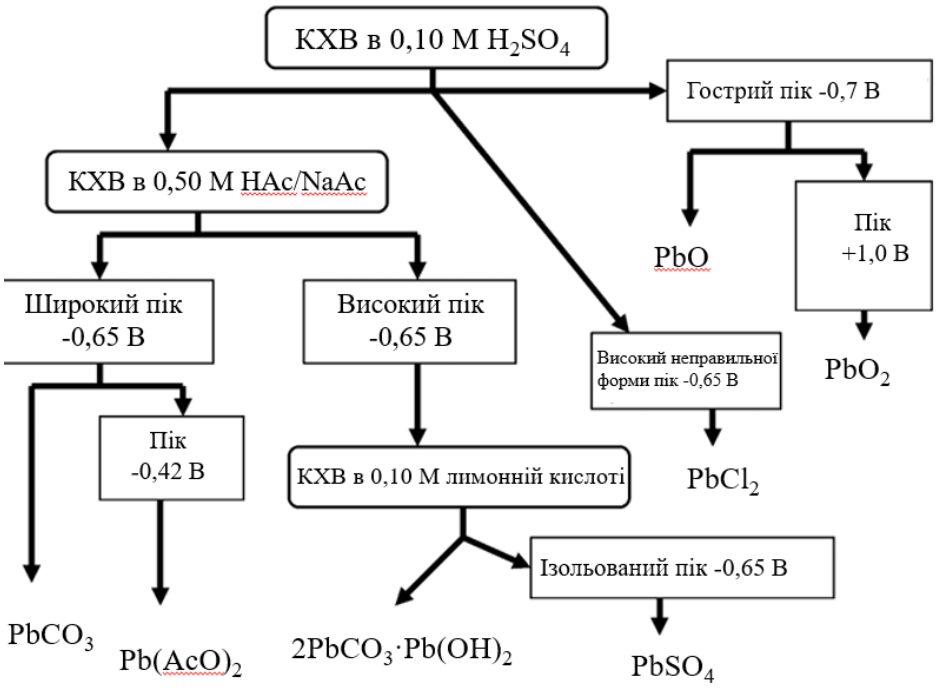


Рис. 6. Послідовні діагностичні критерії з використанням методу КХВ для ідентифікації різних продуктів корозії свинцю [61]
Fig. 6. Sequential diagnostic criteria using the SWV method for the identification of various lead corrosion products [61]

Для опрацювання масивів даних вольтамперометричних відбитків зараз все частіше використовують хемометричні методи [63–64]. Наприклад, у праці [65] використали аналіз головних компонент (англ. *principal component analysis*, PCA) для розрізнення продуктів корозії бронзової статуї. PCA провели за кількома параметрами (потенціал піку, потенціал та ширина піку на половині його висоти, нахил та ордината модифікованого графіка Тафеля (див. далі)), які отримали з вольтамперограм для модельних (стандартних) зразків та об'єкта аналізу.

Здебільшого VIMP використовували для якісного аналізу об'єктів культурної спадщини [66], оскільки головним недоліком методики є те, що кількість зразка, механічно розміщеного на поверхні електрода, майже неможливо контролювати. Унаслідок цього струми чи площі піків можуть відрізнятися від досліду до досліду, тобто відтворюваність вимірів може бути вкрай поганою [67]. Тому більшість досліджень зосереджено на відносному порівнянні кількісних параметрів [49, 68–69].

Для кількісного аналізу методом VIMP можна використовувати модифікований аналіз Тафеля (МТА) [38, 53, 61, 65, 70]. Для цього треба побудувати залежність у координатах $\log[(i_p–i)/i_p]$ від $\log(E–E_p)$, де i_p – струм у піку; i – струм, який виміряно за певного значення потенціалу E на висхідній частині вольтамперограми; E_p – потенціал піку. Результатом є лінійний графік, який відповідає профілю вольтамперометричного піку (рис. 7). Параметри цього графіка повинні бути характерними для певних речовин,

які механічно закріплено на поверхні PIGE. Наприклад, МТА було проведено для вольтамперограм відновлення іонів купруму з урахуванням п’яти точок *i* від *E* в діапазоні приблизно 100 мВ та ідентифіковано продукти корозії міді та срібла в середньовічних срібно-мідних монетах [70].

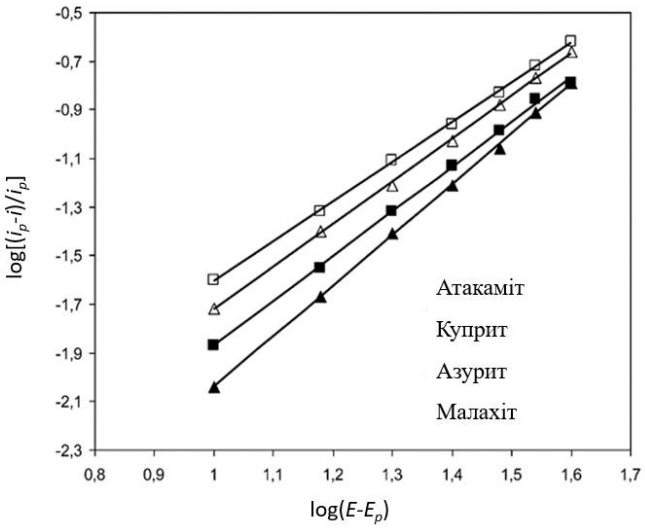


Рис. 7. Графік, одержаний з використанням модифікованого методу Тафеля, та результати КХВ мікрочастинок відкладень атакаміту, азуриту, куприту та малахіту, прикріплених до PIGE [70]
Fig. 7. Plot obtained using the modified Tafel method, along with SWV analysis of micro-particles of atacamite, azurite, cuprite, and malachite deposited on PIGE [70]

Метод VIMP з успіхом використовують у археології та мистецтвознавстві для з’ясування складу мистецьких матеріалів і продуктів, для датування та реставрації, здебільшого завдяки видатним роботам Антоніо Доменека-Карбо (Antonio Doménech-Carbó) та його співробітників [1, 47–50, 54–56, 70–89]. У таблиці подано коротку характеристику досліджень, виконаних сьогодні у цій галузі (об’єкти аналізу, матеріал робочого електрода, використаний різновид вольтамперометрії).

Застосування вольтамперометрії для аналізу реальних археологічних об’єктів та об’єктів культурної спадщини

Applications of voltammetry for the analysis of real archaeological objects and cultural heritage artifacts

Зразок	**Аналіт**	**Електрод**	**Метод**	**Посилання**
1	2	3	4	5
Глазур з середньовічної кераміки	Pb(II), Pb(IV)	Графітовий електрод та полімерний плівковий	ЦВ ДІВ	[45]
Мікрозразки з розписаних скульптур, картин, розписів стін та алтарів Іспанії, Ефіопії та Італії з XII по XX століття	Неорганічні барвники[1]	Графітово-поліестерний композитний	Лінійна ЦВ ДІВ	[47]
Скульптура “Воїн зі щитом” Генрі Мура	Сполуки Cu	PIGE	ЦВ КХВ	[53]
Археологічні свинцеві фрагменти з різних іберійських пам’яток у Валенсії (Іспанія)	Сполуки Pb	PIGE та графітовий олівцевий	ЦВ КХВ	[61]
Середньовічні срібні та мідні монети зі скарбу на вулиці Лібертад у Валенсії (Іспанія)	Cu, Ag	PIGE	КХВ ЦВ	[70]
Картини та фарбовані скульптури	Неорганічні барвники[2]	Полімерний плівковий	ЦВ ДІВ	[73]
Барокові настінні розписи	Азурит, патина та мідний резинат	Полімерний плівковий	Лінійна ЦВ	[74]
Фрагменти скла різного віку з IX різних локацій поблизу Арагону	Mn (IV)	Полімерний плівковий	Лінійна, ЦВ ДІВ	[75]
Керамічні глазурі з Валенсії XVI–XVIII століть	Co, Cu, Sb, Mn, Sn і Fe,	Графітово-поліестерний композитний	Лінійна ДІВ	[76]
Керамічні зразки з Манісеса (Іспанія), датовані XV та XVII±XVIII століттями	Fe(III), Fe(II)	Графітово-поліестерний композитний	Лінійна ЦВ ДІВ	[77]
Поліхромні ділянки на археологічних плитках XVI–XVIII століть з Валенсії (Іспанія)	Co, Cu, Sb, Sn, Fe, Zn, і Zr	Графітово-поліестерний композитний	Лінійна КХВ	[78]
Зразки текстильних виробів, знайдених у Кастельфорті (Валенсійський регіон, Іспанія), що датуються XV століттям	Флавоноїдні барвники	PIGE	Лінійна ЦВ КХВ	[79]
Керамічна глазур, вироблена в Манісесі (Валенсія, Іспанія) у першій половині XV століття	Сполуки Sn та Pb	PIGE	Лінійна ЦВ КХВ	[80]

Продовження табл.

1	2	3	4	5
У настінних розписах підземних споруд, що датуються ранньокласичним періодом (440–450 рр. н. е.), а також підземної споруди, що датується пізньодокласичним періодом (150 р. до н. е.), на археологічному місці Калакмуль (Кампече, Мексика)	Синій Майя (індиго)	PIGE	ЦВ КХВ	[81]
30 фрагментів скла з шести археологічних пам'яток, розташованих у Валенсійському регіоні, що охоплюють широкий період від римського до XIX століття	SiO_2, K_2O, CaO, Na_2O, MgO, MnO_2, SO_3,P_2O_3 і Fe_2O_3	PIGE	КХВ	[82]
Фрагменти глазурі, датовані XV століттям, Манісес (Валенсія, Іспанія)	Pb, Sn	PIGE	Лінійна, ЦВ КХВ	[83]
Сучасні маренові пігменти	Алізарин і пурпурин	PIGE	Лінійна, ЦВ КХВ	[84]
Сучасні зразки та археологічні пам’ятки з музеїв Іспанії	Сполуки Pb	PIGE	КХВ ЦВ	[85]
Різні зразки моделей палітурки та пігменту та ілюстративні зразки з колекції полотен (анонім, XVII століття) церкви Святого Джозефа в Таорміні (Італія), фрески, намальовані Антоніо Асіскло Паломіно і Веласко (1698) у склепінні церкви Сант-Джоан-дель-Меркат у Валенсії (Іспанія), та анонімна поліхромна скульптура (XVI століття), що зображує святого мученика з Алаканта (Іспанія)	Неорганічні барвники[3]	Графітова пластинка	ЦВ	[86]
Серія зразків монет з різних колекцій (Музей доісторичної епохи Валенсії, Археологічний музей Іссіви та приватна колекція Антоніо Домнек-Франка;	Cu/Бронза	Графітовий	КХВ	[87]
20 динаріїв від Болеслава Хороброго (992–1025) та Мієшко II Ламберта (1025–1034), срібні монети XIX століття	Ag, Cu	Графітовий	КХВ ЦВ	[88]
Монети різних країн походження, виготовлені між 1709 та 1962 рр.	Cu	Графітовий	КХВ	[89]
Фрагменти золотих ниток для вишивки, знайдені під час розкопок у районі Валенсії (Іспанія)	Au, Ag, Cu	Графітовий	ЦВ КХВ	[90]
Зразки паперу з Китаю, Японії та Кореї, що використовують для реставрації	Лігнінові структури	GCE	ЦВ КХВ	[91]

Закінчення табл.

1	2	3	4	5
86 Іберійських монет, номінально карбованих в містах Ілтірта, Кастуло та Обулко в II–I століттях до н. е.	Cu, Sn, Pb	Графітовий	КХВ	[92]
Скульптура “Воїн зі щитом” Генрі Мура	Сполуки Cu	PIGE	ЦВ КХВ	[53]
Греко-римські монети	Cu, Sn, Pb	Досліджуваний зразок	ЦВ	[93]
Колекція керамічних зразків з храму Венери Фізики на археологічному місці Помпеї	Fe	Графітовий	ЦВ КХВ	[94]

[1]Зелена земля, червоний оксид заліза, чорний марс, жовта охра, сієна сира, умбра сира та коричневий Ван Дейк.
[2]Азурит, кадмієвий червоний, кадмієвий жовтий, хромовий помаранчевий, хромовий жовтий, мідний резинат, свинцево-олов’яний жовтий, свинцеві білила, літарг, малахіт, неапольський жовтий, мінімум, вердигріс, вермільйон, цинкові білила.
[3]Свинець помаранчевий, свинцевий жовтий, свинцевий білий, літгаж, міній, неаполітанський жовтий та олово-свинцевий жовтий.

4. Висновки

Вольтамперометрія іммобілізованих частинок (VIMP) зарекомендувала себе як ефективний інструмент аналітичної хімії для дослідження об’єктів культурної спадщини, що поєднує високу інформативність з мінімальним рівнем деструктивного впливу на зразок. Метод дає змогу проводити аналіз без розчинення матеріалу, що є критично важливим для археологічних і мистецьких артефактів, унікальних за своєю природою та обмежених у кількості.

У галузі археології VIMP продемонструвала високу ефективність у визначенні фазового та елементного складу корозійних шарів на металах, кераміці та склі, у виявленні технологічних особливостей виготовлення предметів, а також у проведенні відносного датування артефактів за складом продуктів корозії. Методика дає змогу отримувати електрохімічні відбитки матеріалів, які можуть слугувати критерієм для автентифікації, порівняльного аналізу та реконструкції історико-технологічних процесів.

У мистецтвознавчих дослідженнях VIMP знайшла застосування для ідентифікації неорганічних пігментів, барвників, сполук металів і мінералів, які використовувались у живописі, скульптурі та декоративно-ужитковому мистецтві. Метод забезпечує можливість аналізу мікроскопічних фрагментів поліхромних шарів, даючи інформацію про стан збереження, продукти деградації та процеси старіння матеріалів.

Поєднання VIMP з хемометричними підходами значно підвищує достовірність інтерпретації результатів і сприяє розвитку стандартизованих баз даних електрохімічних характеристик матеріалів. Водночас удосконалення електродних систем, використання полімерних і композитних електродів, а також впровадження 3D-друкованих комірок розширюють можливості методу для застосування *in situ* та польових досліджень.

Отже, вольтамперометрія іммобілізованих частинок є перспективним напрямом у міждисциплінарних дослідженнях археологічних і мистецьких об’єктів.

Подальший розвиток методики, зокрема у поєднанні з іншими фізико-хімічними техніками та цифровими методами аналізу даних, сприятиме підвищенню точності, надійності та відтворюваності результатів під час збереження принципу мінімальної інвазивності досліджень.

5. Подяки

Висловлюємо щиру подяку Збройним Силам України. Саме завдяки захисникам та захисницям, які сьогодні стоять на бойовому посту, захищаючи територіальну цілісність та національні інтереси України ми маємо змогу розвивати українську науку та публікувати наші праці.

Також висловлюємо подяку фонду Саймонса (Simons Foundation), ґрант SFI-PD-Ukraine-00014574.

---

1. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Costa V.* Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration: Springer-Verlag. Berlin–Heidelberg, 2009. 166 p. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-540-92868-3
2. *Törnqvist T. E., Rosenheim B. E., Hu P., Fernandez A. B. in Shennan I., Long A. J., Horton B. P.* (Eds.) Radiocarbon Dating and Calibration. Handbook of Sea-Level Research: Wiley-Blackwell, 2015. 347–360 p. DOI: https://doi.org/10.1002/9781118452547.ch23
3. *Engi M., Cheburkin A., Köppel V.* Nondestructive chemical dating of young monazite using XRF // Chem. Geol. 2002. Iss. 191 (1). P. 225–241. DOI: https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00158-4
4. *Święcicka A., Towarek A., Strawski M. & Wagner B.* A shadow of ink: Test papers soaked in 4:7-diphenyl-1:10-phenanthroline as a carrier of elemental information for spectrochemical investigations of manuscripts by XRF, LA-ICP-MS and SIMS // Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc. 2023. Vol. 206. P. 106717. DOI: https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106717
5. *Brocchieri J., Sabbarese C., Marzaioli F., Passariello I. et al.* Elemental analysis using ED-XRF and ^{14}C dating of Cuman wall paintings samples // J. Instrum. 2018, Vol. 13. P. C04027. DOI: http://dx.doi.org/10.1088/1748-0221/13/04/C04027
6. *Kındığılı B., Kavaz E., & Öztürk N.* Investigation of medieval archaeological ceramics using XRD, WD-XRF and SEM/EDX analyses // Emerg. Mat. Res. 2021. Vol. 10, No. 3. P. 1–8. DOI: https://doi.org/10.1680/jemmr.21.00037
7. *Moon D.-H., Kim S.-J., Nam S.-W., Cho H.-G.* X-ray Diffraction Analysis of Clay Particles in Ancient Baekje Black Pottery: Indicator of the Firing Parameters // Minerals. 2021. Vol. 11, No. 11. P. 1239. DOI: https://doi.org/10.3390/min11111239
8. *Carvalho P. R., Munita C. S., Neves E. G., Zimpel C. A.* Chemical characterization of ancient pottery from the south-west Amazonia using Instrumental Neutron Activation Analysis // Braz. J. Radiat. Sci. 2019. Vol. 7. P. 1–14. DOI: https://doi.org/10.15392/bjrs.v7i2A.619
9. *Shillito L. M., Almond M. J., Wicks K., Marshall L.-J. R., Matthews W.* The use of FT-IR as a screening technique for organic residue analysis of archaeological samples // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2009. Vol 72, No.1. P. 120–125. DOI: https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.08.016

10. *Blanco-Zubiaguirre L., Olivares M., Castro K.* et al. Wine markers in archeological potteries: detection by GC–MS at ultratrace levels // Anal. Bioanal. Chem. 2019. Vol. 411. P. 6711–6722. DOI: https://doi.org/10.1007/s00216-019-02044-1
11. *La Nasa J., Modugno F., Degano I.* Liquid chromatography and mass spectrometry for the analysis of acylglycerols in art and archaeology // Mass Spectrom. Rev. 2021. Vol. 40, No. 4. P. 381–407. DOI: https://doi.org/10.1002/mas.21644
12. *Elnaggar A., Osama A., Anwar A. M.* et al. Paleoproteomic profiling for identification of animal skin species in ancient Egyptian archaeological leather using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) // Herit. Sci. 2022. Vol. 10, No. 1. P. 1–10. DOI: https://doi.org/10.1186/s40494-022-00816-0
13. *Surowiec I., Szostek B., Trojanowicz M.* HPLC-MS of anthraquinoids, flavonoids, and their degradation products in analysis of natural dyes in archeological objects // J. Sep. Sci. 2007. Vol. 30, No. 13. P. 2070–2079.
DOI: https://doi.org/10.1002/jssc.200700041
14. *Gilbert A. S., Lowenstein J. M., Hesse B. C.* Biochemical Differentiation of Archaeological Equid Remains: Lessons from a First Attempt // J. Field Archaeol. 1990. Vol. 17, No. 1. P. 39–48. DOI: https://doi.org/10.1179/009346990791548457
15. *Zhang Y., Li Q., Zhang B.* Application of ELISA in Cultural Heritage: Recent Advances and Challenges // Crit. Rev. Anal. Chem. 2024. Vol. 16. P. 1–11.
DOI: https://doi.org/10.1080/10408347.2024.2379853
16. *Golitko M., Dussubieux L. in Hunt A. (Ed.).* Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP–MS) and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA–ICP–MS). The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis: Oxford Handbooks. Oxford, 2016. 768 p.
DOI: https://doi.org/10.1093/OXFORDHB/9780199681532.013.23
17. *Wagner B., Czajka A.* Non-invasive approximation of elemental composition of historic inks by LA–ICP–MS measurements of bathophenanthroline indicators // Talanta. 2021. Vol. 222. Art. 121520.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121520
18. *Zlateva B., Djingova R., Kuleff I.* On the possibilities of ICP-AES for analysis of archaeological bones // Cent. Eur. J. Chem. 2003. Vol. 1. P. 201–221.
DOI: https://doi.org/10.2478/BF02476224
19. *Durga R., Jimenez N., Ramanathan S., Suraneni P., Pestle J. W.* Use of thermogravimetric analysis to estimate collagen and hydroxyapatite contents in archaeological bone // J. Archaeol. Sci. 2022. Vol. 145. Art. 105644.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jas.2022.105644
20. *Karjalainen V.-P., Finnilä A. J. M., Salmon P. L., Lipkin S.* Micro-computed tomography imaging and segmentation of the archaeological textiles from Valmarinniemi // J. Archaeol. Sci. 2023. Vol. 160. Art. 105871.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jas.2023.105871
21. *Nigra B. T., Faull K. F., Barnard H.* Analytical chemistry in archaeological research // Anal. Chem. 2015. Vol. 87, No. 1. P. 3–18. DOI: https://doi.org/10.1021/ac5029616
22. *Alessandri L., Sottili G., Belardelli C.* A review of available analytical methods to detect ancient salt production // Quat. Sci. Rev. 2024. Vol. 338. Art. 108809.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2024.108809

23. *Alves G. M. S., Rocha L. S., Soares H. M. V. M.* Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury-free electrodes: A review // Talanta. 2017. Vol. 175. P. 53–68. DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.077
24. *Ustabasi G. Ş., Ozcan M., Yilmaz I.* Review – Voltammetric determination of heavy metals with carbon-based electrodes // J. Electrochem. Soc. 2021. Vol. 168, No. 9. Art. 097508. DOI: https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac253e
25. *Barek J., Gajdár J., Štafurová K., Fischer J.* Retractable pen based renewable silver amalgam film electrode for microliter sample analysis of electrochemically reducible environmental pollutants // Sens. Actuators B-Chem. 2021. Vol. 333. Art. 129057. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129057
26. *Dubenska L. O., Blazhejevskyj M. Y., Plotycya S. I., Pylypets M. Y., Sarahman O. M.* Voltammetric methods for the determination of prarmaceuticals // MOCA. 2017. Vol. 12, No. 2. P. 61–75 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.17721/moca.2017.61–75
27. *Ozkan S. A., Kauffmann J.-M., Zuman P.* Monographs in Electrochemistry: Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences: Voltammetry, Amperometry, Biosensors, Applications. Springer, Berlin–Heidelberg, 2015. 350 p. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-47138-8
28. *Pysarevska S., Plotycya S., Dubenska L.* Voltammetry of local anesthetics: theoretical and practical aspects // Crit. Rev. Anal. Chem. 2021. Vol. 51, No. 4. P. 339–352. DOI: https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1729691
29. *Gonçalves-Filho D., Silva C. C. G., De Souza D.* Pesticides determination in foods and natural waters using solid amalgam-based electrodes: challenges and trends // Talanta. 2020. Vol. 212. Art. 120756. DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120756
30. *Dushna O., Dubenska L., Vojs M., Marton M., Patsay I.* et al. Highly sensitive determination of atropine in pharmaceuticals, biological fluids, and beverage on planar electrochemical cell with working boron-doped diamond electrode // Electrochim. Acta. 2022. Vol. 432. Art. 141182. DOI: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141182
31. *Dushna O. M., Novozhylova M. S., Dubenska L. O.* Sample preparation of urine samples for voltamperometric determination of medicinal substances and evaluation of the method from the viewpoint of environmentally // MOCA. 2024. Vol. 19, No. 2. P. 80–93 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.17721/moca.2024.80-93
32. *Tejashwini D. M.* "An introduction to forensic electrochemistry" in forensic electrochemistry: the voltammetry for sensing and materials // ACS Symp. Ser. 2024. Vol. 1481. P. 1–16. DOI: https://doi.org/10.1021/bk-2024-1481
33. *Gulaboski R.* Visionary figures in the field of electrochemistry who revolutionized voltammetry // Maced. J. Chem. Chem. Eng. 2024. Vol. 43. P. 29–48. DOI: https://doi.org/10.20450/mjcce.2024.2847
34. *Scholz F., Nitschke L., Henrion G.* Identification of solid materials with a new electrochemical technique – the abrasive stripping analysis // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1989. Vol. 334. P. 56–58. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00481974
35. *Scholz F., Nitschke L., Henrion G., Damaschun F.* Abrasive stripping voltammetry – the electrochemical spectroscopy for solid state: application for mineral analysis // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1989. Vol. 335. P. 189–194. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00522248

36. *Scholz F., Nitschke L., Henrion G.* A new procedure for fast electrochemical analysis of solid materials // Naturwiss. 1989. Vol. 76. P. 71–72. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00396709
37. *Scholz F., Lange B.* Abrasive stripping voltammetry – an electrochemical solid state spectroscopy of wide applicability // TrAC. 1992. Vol. 11. P. 359–367. DOI: https://doi.org/10.1016/0165-9936(92)80025-2
38. *Doménech-Carbó A., Labuda J., Scholz F.* Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: characterization and classification (IUPAC Technical Report) // PAC. 2012. Vol. 85. P. 609–631. DOI: https://doi.org/10.1351/PAC-REP-11-11-13
39. *Grygar T., Marken F., Schröder U., Scholz F.* Electrochemical analysis of solids. A review // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. Vol. 67. P. 163–208. DOI: https://doi.org/10.1135/cccc20020163
40. *Scholz F. (Ed.).* Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications: Springer. Berlin–Heidelberg, 2002. 332 p.
41. *Scholz F., Schröder U., Gulaboski R., Doménech-Carbó A.* Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets: Experiments with Three-Phase Electrodes. 2nd ed.: Springer. Berlin–Heidelberg, 2015. 327 p. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-10843-8
42. *Scholz F., Meyer B.* Electrochemical solid state analysis: state of the art // Chem. Soc. Rev. 1994. Vol. 23, No. 5. P. 341–347. DOI: https://doi.org/10.1039/CS9942300341
43. *Scholz F., Nitschke L., Henrion G.* A new procedure for fast electrochemical analysis of solid materials // Naturwiss. 1989. Vol. 76. P. 71–72.
44. *Nitschke L., Henrion G., Damaschun F., Scholz F.* A new technique to study the electrochemistry of minerals // Naturwiss. 1989. Vol. 76. P. 167–168.
45. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F.* Voltammetric identification of lead(II) and (IV) in mediaeval glazes in abrasion-modified carbon paste and polymer film electrodes: application to the study of alterations in archaeological ceramic // Electroanalysis. 2000. Vol. 12, No. 2. P. 120–127. DOI: https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(200002)12:2<120::AID-ELAN120>3.0.CO;2-E
46. *Walcarius A., Mandler D., Cox J. A., Collinson M., Lev O.* Exciting new directions in the intersection of functionalized sol–gel materials with electrochemistry // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 3663–3689. DOI: https://doi.org/10.1039/B504839G
47. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F., Saurí-Peris M. C., Sánchez-Ramos S.* Electrochemistry of iron oxide pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite–polyester composite electrodes // Analyst. 2001. Vol. 126. P. 1764–1772. DOI: https://doi.org/10.1039/B100257K
48. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Saurí-Peris M. C., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F.* Electrochemical identification of anthraquinone-based dyes in solid microsamples by square wave voltammetry using graphite/polyester composite electrodes // Anal. Bioanal. Chem. 2003. Vol. 375, No. 8. P. 1169–1175. DOI: https://doi.org/10.1007/s00216-002-1742-8
49. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Costa V.* Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration: Springer-Verlag. Berlin–Heidelberg, 2009. 166 p. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-540-92868-3

50. *La-Torre-Riveros L., Doménech-Carbó A., Cabrera C. R.* et al. Solid-state electrochemical analysis of Inka pottery from Qotakalli archeological site in the Cusco (Perú) area // J. Solid State Electrochem. 2019. Vol. 23. P. 1541–1552. DOI: https://doi.org/10.1007/s10008-019-04243-3
51. *Kulesza P. J.* Solid-state voltammetry – analytical prospects // Electroanalysis. 1998. Vol. 10, No. 2. P. 73–80. DOI: https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199802)10:2<73::AID-ELAN73>3.0.CO;2-K
52. *da Silveira G. D., Quero R. F., Bressan L. P., Bonacin J. A., de Jesus D. P., da Silva J. A. F.* Ready-to-use 3D-printed electrochemical cell for in situ voltammetry of immobilized microparticles and Raman spectroscopy // Anal. Chim. Acta. 2021. Vol. 1141. P. 57–62. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.10.023
53. *Quadrini L., Salvadori E., Laschi S., Verrucchi M., Gnerucci A., Cagnini A., Palchetti I.* Characterization of corrosion products on contemporary bronze artwork by using voltammetry of microparticles and PCA // Microchem. J. 2024. Vol. 200. Art. 110330. DOI: https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110330
54. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T.* Electroanalytical techniques in archaeological and art conservation // Pure Appl. Chem. 2018. Vol. 90. P. 447–461. DOI: https://doi.org/10.1515/pac-2017-0508
55. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Valle-Algarra F. M., Gimeno-Adelantado J. V., Osete-Cortina L., Bosch-Reig F.* On-line database of voltammetric data of immobilized particles for identifying pigments and minerals in archaeometry, conservation and restoration (ELCHER database) // Anal. Chim. Acta. 2016. Vol. 927. P. 1–12. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.04.052
56. *Doménech-Carbó A.* Electrochemistry in archaeology and art conservation // Isr. J. Chem. 2021. Vol. 61. P. 113–119. DOI: https://doi.org/10.1002/ijch.202000056
57. *da Silveira G. D., Di Turo F., Dias D., da Silva J. A. F.* Electrochemical analysis of organic compounds in solid-state: applications of voltammetry of immobilized microparticles in bioanalysis and cultural heritage science // J. Solid State Electrochem. 2020. Vol. 24. P. 2633–2652. DOI: https://doi.org/10.1007/s10008-020-04720-0
58. *Doménech-Carbó A.* Voltammetry of immobilized particles for the future // J. Solid State Electrochem. 2020. Vol. 24. P. 2063–2065 DOI: https://doi.org/10.1007/s10008-020-04562-w
59. *Moro G., Barich H., Driesen K., Felipe Montiel N., Neven L., Domingues Mendonça C., Thiruvottriyur Shanmugam S., Daems E., De Wael K.* Unlocking the full power of electrochemical fingerprinting for on-site sensing applications // Anal. Bioanal. Chem. 2020. Vol. 412. P. 5955–5968. DOI: https://doi.org/10.1007/s00216-020-02584-x
60. *Di Turo F., Montoya N., Piquero-Cilla J., De Vito C., Coletti F., Favero G., Doménech-Carbó A.* Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the Magna Mater temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy // Anal. Chim. Acta. 2017. Vol. 955. P. 36–47. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.12.007
61. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Peiró-Ronda M. A.* 'One-Touch' voltammetry of microparticles for the identification of corrosion products in archaeological lead // Electroanalysis. 2011. Vol. 23, No. 6. P. 1391–1400. DOI: https://doi.org/10.1002/elan.201000739

62. *Satović D., Martinez S., Bobrowski A.* Electrochemical identification of corrosion products on historical and archaeological bronzes using the voltammetry of microparticles attached to a carbon paste electrode // Talanta. 2010. Vol. 81, No. 4–5. P. 1760–1765. DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.03.037
63. *Doménech A., Doménech-Carbó M. T., de Agredos Pascual M. L.* Chemometric study of Maya Blue from the voltammetry of microparticles approach // Anal. Chem. 2007. Vol. 79, No. 7. P. 2812–2821. DOI: https://doi.org/10.1021/ac0623686
64. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Edwards H. G. M.* Identification of earth pigments by applying hierarchical cluster analysis to solid state voltammetry: application to severely damaged frescoes // Electroanalysis. 2007. Vol. 19, No. 18. P. 1890–1900. DOI: https://doi.org/10.1002/elan.200703948
65. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Redondo-Marugán J., Osete-Cortina L., Vivancos-Ramón M. V.* Electrochemical characterization of corrosion products in leaded bronze sculptures considering ohmic drop effects on Tafel analysis // Electroanalysis. 2016. Vol. 28, No. 5–6. P. 833–845. DOI: https://doi.org/10.1002/elan.201500613
66. *Di Turo F.* Limits and perspectives of archaeometric analysis of archaeological metals: a focus on the electrochemistry for studying ancient bronze coins // J. Cult. Herit. 2019. Vol. 43. P. 271–281. DOI: https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.10.006
67. *Doménech-Carbó A.* Electrochemical analysis of metallic heritage artefacts: voltammetry of microparticles (VMP) // EFC 2013. Vol. 65. P. 165–189. DOI: https://doi.org/10.1533/9781782421573.2.165
68. *Hermes M., Scholz F. In: Kharton V. V. (Ed.).* Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. 506 p.
69. *Scholz F., Lange B., Jaworski A., Pelzer J.* Analysis of powder mixtures with the help of abrasive stripping voltammetry and coulometry // Fresenius' J. Anal. Chem. 1991. Vol. 340. P. 140–144.
70. *Doménech A., Doménech-Carbó M. T., Pasíes T., Bouzas M. C.* Application of modified Tafel analysis to the identification of corrosion products on archaeological metals using voltammetry of microparticles // Electroanalysis. 2011. Vol. 23, No. 12. P. 2803–2812. DOI: https://doi.org/10.1002/elan.201100577
71. *Doménech-Carbó A., Villegas M., Agua F., Martínez-Ramírez S., Doménech-Carbó M. T., Martínez B.* Electrochemical fingerprint of archaeological lead silicate glasses using the voltammetry of microparticles approach // J. Am. Ceram. Soc. 2016. Vol. 99. P. 3915–3923. DOI: https://doi.org/10.1111/jace.14430
72. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Castelló-Palacios A., Guerola-Blay V., Pérez-Marín E.* Electrochemical identification of painters/workshops: the case of Valencian Renaissance-Baroque painters (ca. 1550–ca. 1670) // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 297. P. 685–695. DOI: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.212
73. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Moya-Moreno M., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F.* Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry // Anal. Chim. Acta. 2000. Vol. 407, No. 1. P. 275–289. DOI: https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00781-3

74. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M., Gimeno-Adelantado J.* et al. Electrochemical analysis of the alterations in copper pigments using charge transfer coefficient/peak potential diagrams: application to microsamples of baroque wall paintings attached to polymer film electrodes // Fresenius' J. Anal. Chem. 2001. Vol. 369. P. 576–581. DOI: https://doi.org/10.1007/s002160100736
75. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Osete-Cortina L.* Identification of manganese(IV) centres in archaeological glass using microsamples attached to graphite/polyester composite electrodes // Electroanalysis. 2001. Vol. 13, No. 11. P. 927–933. DOI: https://doi.org/10.1002/1521-4109(200107)13:11<927::AID-ELAN927>3.0.CO;2-9
76. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Osete-Cortina L., Gimeno-Adelantad J. V., Bosch-Reig F., Mateo-Castro R.* Electrochemical identification of metal ions in archaeological ceramic glazes by stripping voltammetry at graphite/polyester composite electrodes // Talanta. 2002. Vol. 56. P. 161–174. DOI: https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00552-5
77. *Doménech A., Sánchez S., Yusá M. D., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F., Saurí M. C.* Electrochemical determination of the Fe(III)/Fe(II) ratio in archaeological ceramic materials using carbon-paste and composite electrodes // Electroanalysis. 2002. Vol. 14, No. 10. P. 685–696. DOI: https://doi.org/10.1002/1521-4109(200205)14:10<685::AID-ELAN685>3.0.CO;2-4
78. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Gimeno-Adelantado J. V.* Quantitation of metal ions in archaeological glass by abrasive-stripping square-wave voltammetry using graphite/polyester composite electrodes // Electroanalysis. 2003. Vol. 15, No. 4. P. 295–302. DOI: https://doi.org/10.1002/elan.200302716
79. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Saurí-Peris M. C.* Electrochemical identification of flavonoid dyes in solid work of art samples by abrasive voltammetry at paraffin-impregnated graphite electrodes // Talanta. 2005. Vol. 66, No. 3. P. 769–782. DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.034
80. *Doménech A., Doménech-Carbó M. T., Osete-Cortina L.* Electrochemical characterization of archaeological tin-opacified lead-alkali glazes and their corrosion processes // Electroanalysis. 2005. Vol. 17, No. 19. P. 1959–1969. DOI: https://doi.org/10.1002/elan.200503322
81. *Doménech A., Doménech-Carbó M. T., Vazquez de Agredos Pascual M. L.* Dehydroindigo: a new piece into the Maya Blue puzzle from the voltammetry of microparticles approach // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, No. 12. P. 6027–6039. DOI: https://doi.org/10.1021/jp057301l
82. *Doménech-Carbó M. T., Doménech-Carbó A., Osete-Cortina L.*, et al. A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian region (Spain) and its consolidation treatment // Microchim. Acta. 2006. Vol. 154. P. 123–142. DOI: https://doi.org/10.1007/s00604-005-0472-y
83. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F.* H-point standard addition method applied to solid-state stripping voltammetry: quantitation of lead and tin in archaeological glazes // Anal. Bioanal. Chem. 2006. Vol. 385, No. 8. P. 1552–1561. DOI: https://doi.org/10.1007/s00216-006-0597-9

84. *Bosch-Reig F., Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Gimeno-Adelantado J. V.* H-point standard addition method applied to voltammetry of microparticles: quantitation of dyes in pictorial samples // Electroanalysis. 2007. Vol. 19, No. 15. P. 1575–1584. DOI: https://doi.org/10.1002/elan.200703869
85. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Peiró-Ronda M. A.* Dating archaeological lead artifacts from measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles // Anal. Chem. 2011. Vol. 83, No. 14. P. 5639–5644. DOI: https://doi.org/10.1021/ac200731q
86. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Mas-Barberá X.* Identification of lead pigments in nanosamples from ancient paintings and polychromed sculptures using voltammetry of nanoparticles/atomic force microscopy // Talanta. 2007. Vol. 71, No. 4. P. 1569–1579. DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.053
87. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Capelo S., Pasíes T., Martínez-Lázaro I.* Dating archaeological copper/bronze artifacts by using the voltammetry of microparticles // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2014. Vol. 53, No. 35. P. 9262–9266. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201404522
88. *Doménech-Carbó A., del Hoyo-Meléndez J. M., Doménech-Carbó M. T.* Electrochemical analysis of the first Polish coins using the voltammetry of immobilized particles // Microchem. J. 2017. Vol. 130. P. 47–55. DOI: https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.07.020
89. *Doménech-Carbó A., Donnici M., Álvarez-Romero C.*, et al. Multiple-scan voltammetry of immobilized particles of ancient copper/bronze coins // J. Solid State Electrochem. 2021. Vol. 25. P. 195–206. DOI: https://doi.org/10.1007/s10008-020-04770-4
90. *Martínez B., Piquero-Cilla J., Montoya N.*, et al. Electrochemical analysis of gold embroidery threads from archeological textiles // Solid State Electrochem. 2018. Vol. 22. P. 2205–2215. DOI: https://doi.org/10.1007/s10008-018-3927-x
91. *Di Turo F., Mai C., Haba-Martínez A., Doménech-Carbó A.* Discrimination of papers used in conservation and restoration by the means of the voltammetry of immobilized microparticles technique // Anal. Methods. 2019. Vol. 11. P. 4431–4439. DOI: https://doi.org/10.1039/C9AY00998A
92. *Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Álvarez-Romero C., Pasíes T., Buendía M.* Screening of Iberian coinage in the 2th–1th BCE period using the voltammetry of immobilized particles // Electroanalysis. 2019. Vol. 31. P. 1164–1173. DOI: https://doi.org/10.1002/elan.201900090
93. *Saleh S. M., El-Badry A. E. H. A., Abdel-Karim A. M.* Evaluation of the corrosion resistance of bronze patina or/and protective coating on the surface of the archaeological coins // Sci. Rep. 2025. Vol. 15. P. 2361. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-025-85290-x
94. *Di Turo F., De Vito C., Coletti F.* et al. Modeling solid-state reaction processes: application for the archaeometric study of potteries from Venus Fisica Temple in Pompeii (Italy) // J. Solid State Electrochem. 2025. Vol. 29. P. 41–50. DOI: https://doi.org/10.1007/s10008-024-06011-4

VOLTAMMETRIC METHOD OF ANALYSIS FOR ARCHAEOLOGY AND ART STUDIES (A BRIEF OVERVIEW)

V. Rybak*, L. Dubenska*

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
**e-mail: viktoriia.rybak@lnu.edu.ua;*
**e-mail: liliya.dubenska@lnu.edu.ua*

This review is devoted to the application of voltammetric methods of analysis to the investigation of archaeological and art objects, including dating and identification of dyes, pigments, minerals, metals, alloys, and their corrosion products, as well as the determination of technological characteristics of artifacts. A wide range of instrumental methods currently used for these purposes is briefly outlined, among which voltammetric analysis has recently been gaining increasing popularity. For the analysis of archaeological and art artifacts, a modern variant – the voltammetry of immobilized particles (VIMP) – is particularly suitable and constitutes the main focus of this work.

The principles of the method, sample preparation procedures, and the types of indicator electrodes employed for the analysis of cultural heritage materials are described. Examples of the application of VIMP for qualitative and quantitative analysis, authentication, and dating of artifacts of various origins are presented. The prospects for the development of VIMP as a microdestructive tool in archaeometry and art history are substantiated.

The first author, Viktoriia Rybak, a student and the initiator and principal contributor to this review, was inspired to undertake this work by the elective course “Chemical Analysis for Archaeologists and Art Historians”. The course is taught at the Department of Analytical Chemistry of the Faculty of Chemistry and is open to students from all faculties of the University. The topic of the paper is interdisciplinary in nature and will be useful for readers involved in chemistry, history, archaeology, and art history, as well as for a broader audience, since the authors aimed to present this extensive subject in a concise and accessible manner. In addition, attention is drawn to the scarcity of literature in Ukrainian language devoted to related topics.

The review contains more than ninety references concerning chemical analysis in archaeology and art history, including applications of voltammetric methods, comprising monographs, review articles, and original research papers.

Keywords: voltammetric analysis, electrochemistry, archaeology, art history, artefact.

Стаття надійшла до редколегії 15.11.2025
Після доопрацювання 12.01.2026
Прийнята до друку 12.02.2026
Оприлюднена онлайн 29.05.2026