



**TURUN  
YLIOPISTO**

# **Luminoivat lyijyperovskiitit ja niiden hyödyntäminen lyijyn detektiossa**

Max Mäkilä

LuK-tutkielma

Älykkäiden  
materiaalien kemian  
tutkimusryhmä

Kemian laitos

Turun Yliopisto

22.12.2025

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

**Pääaine:** Kemia

**Tekijä:** Max Mäkilä

**Otsikko:** Luminoivat lyijyperovskiitit ja niiden hyödyntäminen lyijyn detektiossa

**Ohjaaja:** Prof. Mika Lastusaari

**Sivumäärä:** 24 sivua

**Päivämäärä:** 22.12.2025

---

Lyijyä on käytetty historian saatossa monessa eri käyttökohteessa, ja sitä käytetään edelleen esimerkiksi lyijyakuissa, patruunoissa ja säteilysuojana esimerkiksi röntgenmittauksissa. Lyijyä päätyy elimistöömme monista eri lähteistä kuten juomavedestä. Lyijy on hermomyrky ja aiheuttaa pieninäkin pitoisuuksina vauriota hermostoon ja aivoihin. Lisäksi lyijy vähentää ihmisten älyllisiä toimintoja, kuten vähentää älykkyysosamäärää.

Lyijyn detektoimiseen on vuosien varrella kehitetty erilaisia pikatestejä ja laboratoriomenetelmiä. Erilaisia laboratoriomenetelmiä on kehitetty varsinkin viime aikoina runsaasti. Suurin osa näistä laboratoriomentelmistä kärsii samasta ongelmasta eli lyijyn detektoimiseksi lyijyn tulee yleensä olla liuenneina  $Pb^{2+}$ -ioneina. Tämä tekee mittauksen suorittamisesta työläämpää, koska lyijy-yhdisteet ovat yleensä veteen ja muihin liuottimiin liukenemattomia. Lyijy-yhdisteet eivät myöskään liukene kaikkiin happoihinkaan kovin hyvin.

Lyijypikatestit ovat yleisesti olleet epäluotettavia ja epäherkkiä. Viime vuosina kiinnostusta ovat herättäneet lyijyhalogenidiperovskiitit erityisesti aurinkokennojen materiaalina. Näitä luminoivia perovskiitteja voidaan aurinkokennojen lisäksi hyödyntää esimerkiksi lyijyn pikatesteissä. Nämä perovskiitit muodostuvat, kun jokin lyijyioneja sisältävä yhdiste reagoi perovskiittirakenteen muodostavien reagenssien kanssa. Lyijydetektio kannalta eniten kiinnostusta ovat herättäneet reagenssit, jotka muodostavat lyijyn kanssa näkyvän valon alueella luminoivan perovskiittirakenteen.

Tätä lyijyperovskiitin muodostumista voidaan hyödyntää sekä lyijypikatesteissä että lyijydetektio laboratoriomenetelmänä. Sen hyödyntämisessä laboratoriomenetelmänä on kuitenkin jonkin verran haasteita. Lyijyperovskiittien avulla saataisiin helpotettua ja siten nopeutettua lyijyn detektointia sekä luotua lyijypikatesteistä luotettavampia.

---

**Avainsanat:** Lyijydetektio, lyijyperovskiitti, luminesenssi

# Sisällysluettelo

Lyhenteet .....	1
1. Johdanto .....	2
2. Lyijyperovskiittirakenne.....	3
3. Käytettävät reagenssit ja niiden ominaisuudet.....	4
4. Lyijyn detektio pikatesteillä.....	7
4.1. Natriumroditsonaattiin perustuva lyijyn pikatesti.....	7
4.2. Natriumsulfidiin perustuva lyijyn pikatesti.....	8
4.3. Muihin reagensseihin perustuvia lyijyn pikatestejä.....	8
4.4. Lyijyperovskiittiin perustuva lyijyn pikatesti.....	9
5. Lyijyn detektio laboratoriomenetelmillä.....	11
5.1. Atomiabsorptiospektroskopian hyödyntäminen lyijydetektiossa.....	11
5.2. XRF-spektroskopian hyödyntäminen lyijydetektiossa.....	12
5.3. ICP-MS:n ja ICP-AES:in hyödyntäminen lyijydetektiossa.....	13
5.4. Muiden menetelmien hyödyntäminen lyijydetektiossa.....	13
5.5. Lyijyperovskiitin hyödyntäminen lyijydetektiossa.....	14
6. Lyijyperovskiittiin perustuvan lyijydetektion kehittämiskohteita.....	17
7. Yhteenveto.....	18
Viiteluettelo.....	21

## Lyhenteet

ADHD	Eng. Attention deficit hyperactivity disorder, tarkkavaisuus- ja ylilvilkkaushäiriö.
FABr	Formamidiniumbromidi
FACl	Formamidiniumkloridi
FAI	Formamidiniumjodidi
MABr	Metyyliammoniumbromidi
MACl	Metyyliammoniumkloridi
EDTA	Eng. Ethylenediaminetetraacetic acid, etyleenidiamiinitetraetikkahappo
S9b	(1-amino-4-[(E)-2-(8-hydroksikinolin-5-yyli)diatseen-1-yyli]-9,10-dihydroantraseeni-9,10-dioni
UV	Ultravioletti
FAAS	Eng. Flame Atomic Absorption Spectrometry, liekkiatomiabsorptiospektrometria
GFAAS	Eng. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, grafiittiuuni atomiabsorptiospektrometria
XRF	Eng. X-ray fluorescence, röntgenfluoresenssi
HDXRF	Eng. High Definition X-ray Fluorescence, teräväpiirto röntgenfluoresenssi
ICP-AES	Eng. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria
ICP-MS	Eng. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometria
MOF	Eng. Metal-Organic Framework, metalli-orgaaninen runkorakenne
DOD	1,2-dioksetaanidioni

# 1. Johdanto

Lyijyä on historian saatossa käytetty monissa eri käyttökohteissa. Lyijyä ja lyijy-yhdisteitä on käytetty esimerkiksi putkistoissa, maaleissa, kristallilaseissa, akuissa ja polttoaineen lisäaineena [1]. Vaikka lyijyn käyttöä on rajoitettu, lyijyä käytetään nykyään silti melko runsaasti esimerkiksi lyijyakuissa, patruunoissa sekä säteilyn käytössä säteilysuojamateriaalina. Toisaalta vaikka lyijyn käyttöä on rajoitettu esimerkiksi putkistoissa ja maaleissa, lyijyä esiintyy silti runsaasti ympäristössä, ja siten sitä päätyy ihmiskehoon esimerkiksi juomavedestä ja ravinnosta [1].

Lyijylle altistuminen aiheuttaa erityisen paljon haittaa erityisesti nuorissa kehittyvissä lapsissa. Lyijy aiheuttaa pieninäkin pitoisuuksina vauriota hermostoon ja aivoihin ja esimerkiksi laskee älykkyydosamäärää, joka toisaalta vaikuttaa lasten kykyyn oppia. Lisäksi on esitetty, että lyijyaltistus on yhteydessä ADHD:hen sekä aggressiiviseen – ja rikolliseen käyttäytymiseen [2,3].

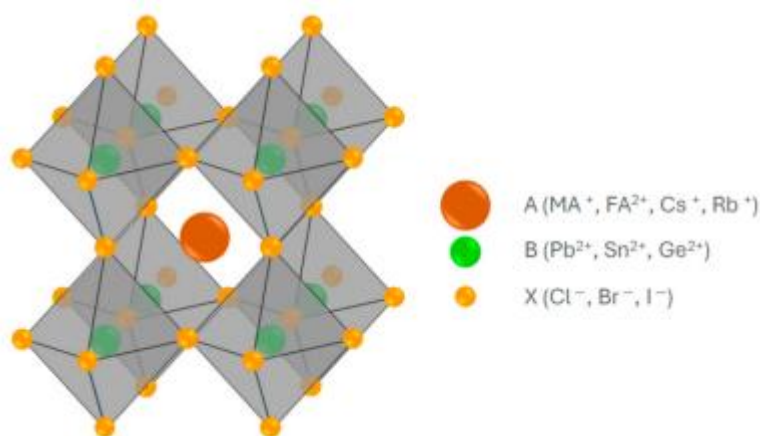
Näiden syiden takia on tärkeää, että lyijyn pitoisuuksia pystytään määrittämään. On myös tärkeää, että pystytään helposti määrittämään, mitkä pinnat ovat lyijyn ja lyijy-yhdisteiden saastuttamia. Siten halpojen, yksinkertaisten ja tehokkaiden lyijyn pikatestien kehittäminen on erityisen tärkeää. Näillä pikatesteillä pystytään havaitsemaan esimerkiksi pintojen lyijykontaminaatiota tai onko esimerkiksi remontoitavassa talossa käytetty lyijymaalialia, ovatko käytetyt putket lyijyputkia, ja onko johdoissa käytetty lyijyvaippaa häiriönsuojaajana. Näin lyijylle altistuminen pystyttäisiin tiedostamaan, ja siten välttämään.

Lyijyn muodostamaa lyijyperovskiittirakennetta ja sen hyödyntämistä on tutkittu viime vuosina runsaasti erityisesti aurinkokennoissa [4]. Näissä perovskiittiaurinkokennoissa on kuitenkin jonkin verran haasteita erityisesti käytettävän lyijyperovskiitin myrkyllisyydessä ja stabiilisuudessa. Lyijyperovskiittirakennetta voidaan myös hyödyntää lyijyn detektiossa [5].

Tämän tutkielman tarkoituksena on tarkastella luminoivien lyijyperovskiittien, erityisesti MABr:n ja lyijyn muodostamaa metyylIAMMONIUMlyijybromidin rakennetta ja hyödyntämistä sekä reagenssien, kuten metyylIAMMONIUMBROMIDIN ominaisuuksia. Tutkielmassa on myös tarkoitus tarkastella erityyppisiä lyijyn pikatestejä sekä yleisimpiä lyijyn laborioriodetektointimenetelmiä. Tutkielmassa myös käsitellään, miten lyijyperovskiittirakenteen muodostumista voidaan hyödyntää pikatesteissä ja laborioriodetektoinnissa, sekä sen käytön hyödyistä ja haasteista.

## 2. Lyijyperovskiittirakenne

Perovskiitit ovat materiaaleja, joilla on samanlainen kiderakenne kuin kalsiumtitaanioksidilla  $\text{CaTiO}_3$ . Täten perovskiittien yleinen rakennekaava kirjoitetaan muodossa  $\text{ABX}_3$  [4]. Perovskiittien rakenteessa A kuvaa kationia, joka voi olla esimerkiksi metyylIAMMONIUM- eli  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ -ioni [4]. Perovskiittien rakenteessa B kuvaa kationia, joka on yleensä jokin metalli-ioni [4]. Lyijyperovskiittirakenteessa B-kationina on lyijy. X kuvaa perovskiittien rakenteessa anionia, joka voi olla happi tai halogeeni, kuten jodi, kloori tai bromi [4]. Perovskiittien yleinen rakenne on esitetty kuvassa 1. Perovskiitit voidaan niiden kiderakenteen perustella lajitella kaksiulotteisiin (2D) ja kolmiulotteisiin (3D). Kolmiulotteisilla perovskiiteilla on oktaedrinen hilarakenne [4].



**Kuva 1** Perovskiitin yleinen rakenne [45]. Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut Energies, ja jota voidaan jatkolevittää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0-lisenssillä (CC BY) [45].

Suurin osa tunnetuista perovskiittirakenteen omaavista yhdisteistä on oksideja, joilla esiintyy puolijohteille sekä eristeille tyypillisiä ominaisuuksia [4]. Osalla perovskiiteilla, kuten lyijyhalidiperovskiiteilla esiintyy luminesenssia. Perovskiittien kiderakenteella on erityinen sopeutumiskyky, jolloin se pystyy mukautumaan moniin alkuaineyhdistelmiin. Tämän sopeutumiskyvyn ansiosta perovskiiteille saa muokattua monia erilaisia ominaisuuksia [4].

### 3. Käytettävät reagenssit ja niiden ominaisuudet

Lyijyperovskiittipohjaiseen lyijydetektiin käytettäväksi reagensseiksi on ehdotettu formamidiniumbromidia (FABr), formamidiniumkloridia (FACl), formamidiniumjodidia (FAI), metyyliammoniumbromidia (MABr) ja metyyliammoniumkloridia (MACl) [6]. Lyijyn ja näiden reagenssien muodostaman lyijyperovskiittirakenteen emissioaallonpituus on näkyvän valon alueella [6].

Formamidiniumbromidin ja lyijyn muodostaman perovskiittirakenteen emissioaallonpituus on vihreän valon alueella [6]. FABr on reagenssina melko turvallinen ajatellen kaupallista käyttöä, vaikkakin se ärsyttää silmiä, ihoa ja hengitysteitä ja on vaarallista nieltynä [7]. Täten sen käyttö esimerkiksi kaupallisissa lyijyn pikatesteissä on hieman kyseenalainen, vaikka laboratoriomittakaavassa se on melko turvallinen. FABr:n synteesi on melko yksinkertainen. Sitä voidaan syntetisoida esimerkiksi vetybromidiliuoksen ja jonkun formamidiniumsuolan, kuten formamidiniumasetaatin kanssa [8]. Reaktioajaksi on ehdotettu vähintään yhtä tuntia ja reaktiolämpötilaksi 70 °C [8]. FABr on ioninen yhdiste, jolloin sen erottaminen liuoksesta on erittäin yksinkertaista eli sen pystyy erottamaan haihduttamalla liuottimen pois, jolloin liuoksesta voidaan kiteyttää FABr-kiteitä. Verrattuna muihin lyijyperovskiittireagensseihin, FABr on melko kallista, jolloin sen käyttö suuremmissa mittakaavassa on haastavaa [9].

FACl:n ja lyijyn muodostaman perovskiittirakenteen emissioaallonpituus on noin 400 nm paikkeilla, joka on näkyvän valon aallonpituuden rajalla [10]. Tämä tekee luminesenssin havaitsemisesta haastavaa, mutta perovskiittirakenteen muodostamiseksi voidaan käyttää myös FABr:n ja FACl:n seoksia [6]. Tämän avulla emissioaallonpituutta voidaan säätää. Esimerkiksi formamidinium-seoksen, jossa kloori- ja bromiatomien molaarinen suhde Cl:Br on 6:4, havaitaan sininen emissio [6]. FABr:n verrattuna FACl:iin on vaarallisuudeltaan samaa luokkaa, joten sen käyttö esimerkiksi kaupallisissa lyijyn pikatesteissä on kyseenalaista, mutta laboratoriokäyttö on suhteellisen turvallista [11]. FACl:a voitaisiin oletettavasti syntetisoida samalla tavalla kuin FABr:a käyttäen vetybromidin sijasta vetykloridia eli suolahappoa. Hintatasoltaan FACl on edullisempaa kuin FABr, jolloin se on parempi vaihtoehto lyijydetektioon [12].

FAI:n ja lyijyn muodostaman perovskiittirakenteen emissioaallonpituus on 816 nm, joka on IR-alueella eli emissiota ei voida havaita ihmissilmällä [13]. Kuitenkin tässä voidaan hyödyntää FAI:n ja FABr:n seoksia, joiden avulla emissioaallonpituutta pystytään säätämään [6]. Kun käytetään formamidinium-seosta, jossa bromi- ja jodiatomien molaarinen suhde Br:I on 2:8, emissioaallonpituus on punaisen valon alueella [6]. FAI on vaarallisuudeltaan FABr:n ja FACl:n kanssa samaa luokkaa eli sen käyttö laboratoriossa on melko turvallista, mutta kaupallisessa käytössä esimerkiksi lyijyn pikatesteissä sen käyttö on hieman kyseenalaista [14]. Sitä voitaisiin oletettavasti syntetisoida samalla tavalla kuin FABr:a ja FACl:a käyttämällä vetybromin sijasta vetyjodidia. Hintatasoltaan FAI on kalliimpaa kuin FABr ja FACl eli sen käyttö lyijydetektiossa ei ole taloudellinen [15].

MABr:n ja lyijyn muodostaman perovskiittirakenteen emissioaallonpituus on vihreän valon alueella [6]. MABr on vaarallisuudeltaan samaa luokkaa formamidinium suolojen kanssa eli sen käyttö laboratoriossa on melko turvallista, muttei niinkään kaupallisessa käytössä [16]. FABr:n tavoin se ärsyttää silmiä, ihoa ja hengityselimiä ja on nieltynä myrkyllistä [16]. Sen synteesi on melko yksinkertainen ja sitä voidaan syntetisoida esimerkiksi metyyliamiinin ja vetybromidin reaktiolla [17]. Reaktioajaksi on ehdotettu vähintään kahta tuntia ja reaktiolämpötilaksi 0 °C johtuen siitä, että metyyliamiinin liuos on erittäin helposti haihtuva yhdiste [17].

Hintatasoltaan MABr:n on verrattain alhainen verrattuna formamidiniumsuoloihin, mutta silti se on melko kallista, joka tekee sen hyödyntämisestä lyijydetektiossa haastavampaa [18].

MACl:n ja lyijyn muodostaman perovskiittirakenteen emissioaallonpituus on FACl:n tavoin sinisen aallonpituuden alueella ja melko lähellä 400 nm:ä [19]. Tämä tekee luminesenssin havaitsemisesta haastavaa, mutta perovskiittirakenteen muodostamiseksi voidaan käyttää MABr:n ja MACl:n seoksia [6]. Tämän avulla emissioaallonpituutta voidaan säätää. Esimerkiksi seoksen, jossa klooriatomien ja bromiatomien suhde Cl:Br on 6:4 muodostaa lyijyn kanssa perovskiittirakenteen, jonka emissioaallonpituus on enemmän sinisen valon aallonpituuden alueella [6]. MACl on vaarallisuudeltaan samaa luokkaa kuin MABr ja muut esitetyt formamidiniumsuolat, ja aiheuttaa samoja vaikutuksia esimerkiksi iholle joutuessaan [20]. Siten myös sen käyttö kaupallisissa lyijyn pikatesteissä on hieman kyseenalaista [20]. MACl:a voitaisiin oletettavasti syntetisoida samalla tavalla kuin MABr:a käyttäen vetybromidin tilalla vetykloridia eli suolahappoa. Hintaluokaltaan MACl on halvinta verrattuna formamidiniumsuoloihin ja MABr:iin [21].

MABr:n ja FAI:n seosta voidaan myös hyödyntää lyijyperovskiittirakenteen muodostamisessa [6]. Esimerkiksi MABr:n ja FAI:n seoksen, jossa bromiatomien ja jodiatomien suhde Br:I on 2:8 havaitaan emissio, jonka aallonpituus on punaisen valon aallonpituuden alueella [6]. Näistä eri reagensseista ja niiden seokseista parhaimmaksi osoittautuu MABr ja MACl erityisesti niiden hinnan takia, mutta myös niiden emissioaallonpituuden takia. MABr on paras vaihtoehto erityisesti lyijyn pikatesteissä käytettäväksi, koska sen muodostaman perovskiittirakenteen emissio on vihreän valon aallonpituuden alueella, jonka ihmissilmä havaitsee parhaiten ja toisaalta se on verrattain edullista.

## 4. Lyijyn detektio pikatesteillä

### 4.1. Natriumroditsonaattiin perustuva lyijyn pikatesti

Natriumroditsonaatti on yksi yleisimmistä reagensseista, joita käytetään lyijyn pikatesteissä. Se perustuu siihen, että lyijy muodostaa natriumroditsonaatin kanssa sinivioletta tai kirkkaanpunaista lyijyroditsonaattia [22]. Lyijyn detektio perustuu tässä havaittavaan värinmuutokseen [22].

Natriumroditsonaattipikatesteissä haasteena on, että näytteen sisältämät lyijyionien tulee olla liuenneessa muodossa, jotta testi toimisi [22]. Testi siis perustuu yksinkertaiseen saostumisreaktioon, jossa vesiliukoinen natriumroditsonaatti saostaa liuenneita lyijyioneja lyijyroditsonaattina. Tämän takia liukenemattomia lyijy-yhdisteitä käsitellään viinihappo-bitartraattipuskurilla tai hapolla kuten suolahapolla, jotta saataisiin tarpeeksi paljon liuenneita lyijyioneja [22]. Kuitenkin jos pH on liian alhainen, testi ei toimi kunnolla [22]. Eli jos happoa lisätään liikaa, testi ei toimi kunnolla. Suolahapon käyttämisessä haasteena on myös se, että muodostuvan lyijykloridin liukoisuus on huoneenlämpöisessä liuoksessa alhainen.

Värillisen lyijyroditsonaatin muodostuminen onnistuu parhaiten neutraaleissa tai lievästi happamissa olosuhteissa, minkä takia viinihappo-bitartraattipuskuria suositetaan [22]. Natriumroditsonaattitestien toisena haasteena on, että barium- ja strontiumionit muodostavat väriltään samankaltaisia roditsonaattiyhdisteitä. Natriumroditsonaattitestien avulla pystytään havaitsemaan alhaisimmillaan 2 ppm:n lyijypitoisuuksia [22].

## 4.2. Natriumsulfidiin perustuva lyijyn pikatesti

Natriumsulfidin käyttö reagenssina lyijyn pikatesteissä on myös melko yleistä. Natriumsulfidin käyttö perustuu siihen, että lyijyionien kanssa se muodostaa niukkaliukoista mustaa lyijysulfidia [23]. Lyijyn detektio perustuu tämän mustan värinmuodostuksen havaitsemiseen. Natriumsulfidin haasteena on sama kuin natriumroditsonaatin kanssa eli jotta testi toimisi, tulee havaittavan lyijyn olla liuenneessa muodossa. Täten liukenemattomat lyijy-yhdisteet tulee ennen natriumsulfidilla käsittelyä liuottaa esimerkiksi suolahapossa, etikkahapossa tai typpihapossa.

Toinen natriumsulfidin käytön haaste on, että lyijyn hapetusluku voi vaikeuttaa testin toimivuuteen. Lyijy esiintyy pääosin hapetusluvuilla +2 ja +4, joista +2 on yleisin ja toimii natriumsulfiditestissä hyvin [23]. Kuitenkin +4-lyijy-yhdisteet eivät välttämättä toimi natriumsulfiditesteissä kunnolla johtuen korkeammasta hapetustilasta. Natriumsulfidiin perustuvia lyijyn pikatestejä on käytetty erityisesti havaitsemaan lyijykontaminaatiota esimerkiksi lyijytyöntekijöiden käsistä tai muista ruumiinosista [24]. On esitetty, että iholla oleva lyijykontaminaatio reagoisi natriumsulfidin kanssa muodostaen lyijysulfidia. Kuitenkin yleisesti testin onnistumiseksi lyijyn tulisi olla liuenneessa muodossa, mikä on ristiriidassa testin toimivuuden kannalta. Ja toisaalta natriumsulfidiliuoksen käyttö iholla on kyseenalaista, koska natriumsulfidi on myrkyllistä iholle joutuessaan [25]. Natriumsulfidiin perustuvalla lyijyn pikatestillä pystytään alhaisimmillaan havaitsemaan lyijyä noin 0,5 %:n lyijypitoisuuksilla [23].

## 4.3. Muihin reagensseihin perustuvia lyijyn pikatestejä

Lyijyn pikatesteissä voidaan myös hyödyntää muita yhdisteitä, jotka muodostavat lyijyn kanssa värikkäitä yhdisteitä. Yksi esimerkki tällaisista yhdisteistä on eräät sulfonoidut atsoväriaineet, kuten atsoväriaine S9b [26]. S9b on hyvin selektiivinen  $Pb^{2+}$ -ioneille, ja muodostaa kellertävän kompleksin. S9b:n liuoksen väri on ruskea, eikä liuoksen väri vaihdu muiden metalli-ionien kanssa [26]. Natriumsulfidin ja natriumroditsonaatin tavoin S9b vaatii toimiakseen lyijyioneja liuenneessa muodossa sekä hapetustilassa +2 [26].

S9b:n avulla pystytään alhaisimmillaan havaitsemaan lyijyä  $1,55 \mu\text{g ml}^{-1}$  eli 1,55 ppm:n lyijypitoisuuksilla [26]. Atsoväriaine S9b on erittäin uusi, ja se ei tiedettävästi ole vielä kaupallisessa käytössä, vaan sitä tutkitaan edelleen [26].

Lyijyn pikatesteissä on myös käytetty dititsonia, joka muodostaa käytetyn liuottimen mukaan joko vihreän kompleksin tai punaisen tai vaaleanpunaisen kompleksin [27]. Dititsoniin perustuvassa lyijyn detektiossa on ennen käytetty pääosin kaliumsyanidia, joka on erittäin myrkyllistä [27], ja sen käyttöä tulisi välttää varsinkin kaupallisissa sovelluksissa. Syanidisuola toimii detektiossa peiteaineena eli se muodostaa monien eri metalli-ionien kanssa vakaita syanidikomplekseja, jolloin ne eivät vaikuta lyijyn detekointiin [28]. Nykyään kuitenkin dititsonitesteissä käytetään peiteaineena EDTA:ta, jolloin sen käyttö on paljon turvallisempaa [28]. Dititsonilla pystytään alhaisimmillaan havaitsemaan lyijyä  $0,027 \mu\text{g ml}^{-1}$  eli 0,027 ppm:n lyijypitoisuuksilla [29].

#### **4.4. Lyijyperovskiittiin perustuva lyijyn pikatesti**

Lyijyn muodostamia luminoivia lyijyperovskiittirakenteita voidaan hyödyntää lyijyn pikatesteissä. Esimerkiksi metyyliammoniumbromidin ja lyijyn muodostamaa perovskiittirakennetta hyödynnetään uudenlaisissa lyijyn pikatesteissä [5]. Poiketen muista lyijyn pikatesteistä, jotka perustuvat lyijyn ja reagenssin muodostamaan värilliseen kompleksiin, perovskiitteihin perustuvissa testeissä hyödynnetään lyijyn ja reagenssin muodostaman yhdisteen luminesenssia [5].

Edellä esitetyissä lyijyn pikatesteissä suurimpana ongelmana oli, että lyijyn havaitsemiseksi lyijyn tulee olla liuenneessa muodossa ja yleensä hapetusilassa +2 hapetusilassa. Kuitenkin lyijyperovskiitin kanssa lyijy ja MABr muodostavat perovskiittirakenteen myös liukenemattomista lyijy-yhdisteistä ilman ylimääräisiä toimenpiteitä [5]. Tämä on suuri etu, koska se tekee testeistä paljon yksinkertaisempia [5]. Toinen suuri etu lyijyperovskiitilla on se, että testiä tehdessä testajaan ei tarvitse altistua liuenneille lyijyioneille.

Yleisesti ottaen lyijy-yhdisteet ovat liuenneessa muodossa paljon vaarallisempia terveydelle kuin niukkaliukoisina yhdisteinä, koska liuenneessa muodossa lyijyionit pystyvät imeytymään kehoon joutuessaan paljon paremmin ja nopeammin.

Lyijyperovskiittiin perustuvassa pikatestissä alhaisin lyijypitoisuus, mitä voidaan määrittää on 1 ng/mm<sup>2</sup>, jota ei voida suoraan verrata muihin lyijypikatesteihin, joiden alhaisin määritettävä lyijypitoisuus on esitetty konsentraationa [5]. Kuitenkin se on kilpailukykyinen verrattuna muihin pikatesteihin.

Lyijyperovskiittipikatestin iso haaste on se, että se perustuu muodostuvaan luminoivaan perovskiittirakenteeseen. Haaste tässä on se, että lyijyn havaitsemiseksi tarvitaan UV-lamppua, joka osaltaan nostaa pikatestien hintaa sekä mahdollisesti luo lisää elektroniikkaromun määrää. Toinen iso haaste lyijyperovskiiitissa on myös se, että se hydrolysoituu vesiliuoksessa, jolloin sitä ei voida hyödyntää kovin luotettavasti lyijyn detektioon vedestä tai vesiliuoksista [30].

Lumetallix -yritys on lanseerannut lyijyn pikatestin, joka perustuu luminoivan perovskiittirakenteen muodostumiseen [31]. Kyseisessä pikatestissä tulee mukana UV-lamppu, jonka aallonpituus on 365 nm sekä metyyliammoniumbromidia sisältävä suihkupullo ja tippapullo [32]. Kuitenkin 365 nm:n UV-lamppujen myyminen kuluttajille on hieman kyseenalaista, koska 365 nm:n UV-säteily on vaarallista esimerkiksi silmille ja aiheuttaa syöpää. Yleisesti kuluttajille myytävien UV-lamppujen aallonpituus on 395 nm. Tämä on hieman vaarallista varsinkin, kun kyseinen lamppu on taskulampun tapainen lamppu, jolla pystyy helposti osoittamaan vahingossa omaan tai toisten silmään.

Edellä mainittujen lyijypikatestien ongelma on se, että ne ovat oikeastaan vain kvalitatiivisia testejä eli niiden avulla voidaan osoittaa sisältääkö näyte lyijyä vai ei. Täten näiden testien avulla ei voida määrittää luotettavasti, kuinka paljon lyijyä näyte sisältää.

## 5. Lyijyn detektio laboratorimenetelmillä

### 5.1. Atomiabsorptiospektroskopian hyödyntäminen lyijydetektiossa

Atomiabsorptiospektroskopiaa (AAS) hyödynnetään lyijyn laboriodetektiossa. Se perustuu siihen, että lyijyatomit absorboivat valoa tietyillä aallonpituuksilla, ja tämä absorptio on verrannollinen lyijyatomien määrään näytteessä [1]. Lyijyn tapauksessa valonlähteenä käytetään katodilamppua, joka sisältää lyijyä. Tämä katodilamppu säteilee lyijyn ominaisilla aallonpituuksilla. Kun näytteen sisältämät lyijyionit sumutetaan, ne absorboivat katodilampusta tulevaa valoa, joka vähentää detektorille tulevan valon määrää [1].

Lyijydetektiossa hyödynnetään erityisesti liekkiatomiabsorptiota (FAAS), jossa lyijyatomit sumutetaan asetyleeni-ilmaliekkiin, jonka lämpötila on noin 2100-2400 °C [1]. FAAS:in yksi haaste on, että havaittavan lyijyn tulee olla liuenneessa muodossa, mikä vaatii veteen liukenemattoman yhdisteen liuottamista happoon. Yleisesti käytetään varsinkin lyijyn kanssa typpihappoa, koska muodostuva lyijynitraattisuola on hyvin liukeneva verrattuna esimerkiksi rikkihapolla muodostuvaan lyijysulfaattiin [33]. Ja toisaalta nitraattisuolat varmistavat hyvän palamisen eivätkä häiritse mittausta juurikaan [33].

Toinen haaste FAAS:issa on, että jos esimerkiksi vesinäytteestä määritetään lyijypitoisuutta, pitää näyte silti preparoida eli suodattaa, tarvittaessa laimentaa ja käsitellä hapolla, jotta näytteestä ei saostu ioneja ulos [33]. FAAS:illa pystytään määrittämään näytteestä lyijyä alhaisimmillaan noin 100 ppm:n lyijypitoisuuksilla. Kuitenkin osassa laboratorioista on kehitetty metodeja, joilla pystytään FAAS:illa mittaamaan jopa 40 ppm:n pitoisuuksia [1].

Lyijyn detektoimiseen voidaan myös hyödyntää GFAAS:ia, jossa asetyleeniliikin tilalla käytetään valokaarta ja grafiittiputkea lyijynäytteen sumuttamiseksi korkeissa lämpötiloissa. GFAAS:in avulla pystytään alhaisimmillaan havaitsemaan lyijyä 0,7 ppb:n lyijypitoisuuksilla [34].

## 5.2. XRF-spektroskopian hyödyntäminen lyijydetektiossa

Röntgenfluoresenssispektroskopiaa voidaan myös hyödyntää lyijydetektiossa. XRF-spektroskopia perustuu siihen, että korkeaenergiset röntgensäteet virittävät atomin sisemmän kuoren elektronin. Tällöin atomista tulee epävakaa, jolloin korkeaenergisempi kuori luovuttaa elektronin muodostuneelle aukolle. Samalla muodostuu röntgenfluoresenssia, jonka aallonpituus on kullekin atomille omalaatuinen [1].

Yleisesti ottaen XRF-laitteistoa on muihin käytettyihin lyijyn detektiotapoihin verrattuna helpointa käyttää eikä se vaadi esimerkiksi ulkoista kaasulähdettä. XRF-spektroskopian suurin haaste on vesi, koska näytteessä oleva vesi esimerkiksi kosteutena voi absorboida röntgensäteitä, joka vaikuttaa mittauksen tarkkuuteen [35]. XRF-laitteistoja löytyy erilaisia, kuten perinteisiä XRF-laitteistoja, käsikäyttöisiä XRF-laitteistoja sekä HDXRF-laitteistoja. HDXRF-laitteistot ovat perinteisten XRF-laitteistoihin verrattuna enemmän edistyneistä, ja niissä käytetään monimutkaista optiikkaa röntgensäteiden kohdistamiseen [36]. Tämän takia HDXRF-laitteistot ovat tarkempia ja pystyvät havaitsemaan matalampia pitoisuuksia kuin perinteiset XRF-laitteistot [1].

XRF:n avulla alhaisin lyijypitoisuuden raja, joka voidaan havaita, riippuu hyvin paljon käytettävästä XRF-laitteistosta sekä mittausajasta. XRF:n avulla voidaan havaita lyijyä jopa 1 ppm:n lyijypitoisuuksilla, mutta yleisesti ottaen XRF-laitteistojen luotettava analyttinen mittausalue on 30–450 ppm:a [1].

### 5.3. ICP-MS:n ja ICP-AES:n hyödyntäminen lyijydetektiossa

ICP-MS:a ja ICP-AES:a molemmat hyödyntävät ICP:tä eli induktiivisesti kytkettyä plasmaa, jonka avulla näytteen sisältämät atomit sumutetaan, viritetään ja ionisoidaan. Nämä menetelmät eroavat siinä, mitä sumutetuista atomeista mitataan [1]. ICP-MS:ssä sumutettuja atomeja johdetaan massaspektrometriin, jossa eri massaiset atomit erotetaan ja detektoidaan. Sumutetut ja viritetyt atomit emittoivat valoa tietyillä aallonpituuksilla. ICP-AES:ssa valon emissiota mitataan detektorilla, ja sen avulla pystytään määrittämään näytteen lyijypitoisuus [1].

ICP-MS:ssä ja ICP-AES:ssä suurena haasteena on, että käytettävät laitteistot ovat kalliita ja monimutkaisia huoltaa. Vaikka esimerkiksi ICP-MS on erittäin tarkka, se on erittäin kallis varsinkin, jos sitä tarvitaan pääosin lyijyn ja muiden raskasmetallien detektoimiseen vedestä. ICP-AES-laitteisto on ICP-MS:ään verrattuna hieman edullisempi [37]. ICP-MS-laitteistolla pystytään havaitsemaan lyijyä alhaisimmillaan 0,01 µg/l eli  $5 \cdot 10^{-5}$  ppm:n eli 0,01 ppb:n lyijypitoisuuksilla [38]. ICP-AES-laitteistolla pystytään alhaisimmillaan havaitsemaan lyijyä 42 ppb:n lyijypitoisuuksilla [34].

### 5.4. Muiden menetelmien hyödyntäminen lyijydetektiossa

Lyijyn detektioon on ehdotettu sähkökemiallista detektiotapaa, joka hyödyntää MOF-materiaaleja. Esimerkiksi MOF-808-rakennetta on ehdotettu tehokkaaksi elektrodimateriaaliksi  $\text{Pb}^{2+}$ -ionien detektiossa. Tällä menetelmällä on alhaisimmillaan pystytty määrittämään lyijypitoisuuksia  $1,12 \cdot 10^{-10}$  mol l<sup>-1</sup>  $\text{Pb}^{2+}$ -ionille eli noin 0,0231 ppb:n lyijypitoisuuksilla [39].

Lyijyn detektioon on myös ehdotettu fluoresoivien pigmenttien ja kultananopartikkelien väliseen energiansiirtoon perustuvaa menetelmää. Tällä menetelmällä pystytään alhaisimmillaan havaitsemaan 10 nM:n  $Pb^{2+}$ -ionien konsentraatiota eli 2,072 ppb:n lyijypitoisuutta [40].

Lyijyn detektioon on myös ehdotettu fluoresoivaa biosensoria, jonka toiminta perustuu CdSe/ZnS-kvanttipisteiden ja grafeenioksidin (GO) väliseen energian siirtoon. Tällä menetelmällä pystytään alhaisimmillaan havaitsemaan lyijyä 0,019 ppb:n lyijypitoisuuksilla [41].

## 5.5. Lyijyperovskiitin hyödyntäminen lyijydetektiossa

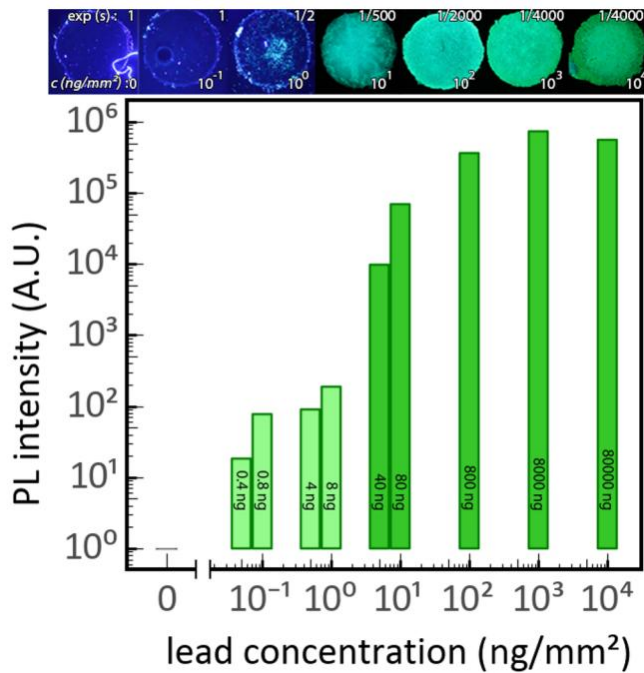
Lyijyperovskiittirakenteen hyödyntämistä lyijydetektiossa laboratoriomenetelmänä on jonkin verran haasteita, mutta se tarjoaa melko hyvän tavan lyijyn detektointiin silloin, kun lyijy on veteen liukenemattomassa muodossa. Verrattuna muihin lyijydetektion laboratoriomenetelmiin, joissa havaittava lyijy piti olla liuenneessa muodossa, ei perovskiittiin perustuvassa detektiossa vaadita, että lyijy olisi liuenneessa muodossa. Tämä osaltaan helpottaisi näytteiden lyijypitoisuuksien määrittämistä, jos lyijy on niissä liukenemattomassa muodossa. Täten lyijyn detektoimiseksi ei tarvitsisi näytettä liuottaa esimerkiksi typpihapossa ennen mittauksen suorittamista. Tämä osaltaan helpottaisi lyijyn detektiota esimerkiksi sellaisista näytteistä, joissa lyijy esiintyy kompleksissa yhdisteissä tai esimerkiksi polymeerimatriisissa, kuten maaleissa.

Lyijyperovskiittirakennetta ei kuitenkaan voi niinkään hyödyntää suoraan esimerkiksi veden lyijypitoisuuksien määrittämisessä johtuen lyijyperovskiitin vesiherkkydestä [30]. Tätä kuitenkin voitaisiin kiertää imeyttämällä vesinäyte esimerkiksi piimaahan, jonka on osoitettu olevan sopiva matriisimateriaali [5]. Piimaalla on todettu olevan korkea pinta-tilavuussuhde lyijyn imeytymiseen ja piimaa on myös optisesti läpinäkyvä. Kuitenkin vesinäytteen imeyttäminen piimaahan saattaa vaikuttaa saatavan signaalin intensiteettiin, ja siten saatu tulos saattaa heittää jonkin verran todellisesta lyijypitoisuudesta [5].

Isoin haaste lyijyperovskiitin hyödyntämisessä on se, että lyijypitoisuuden määrittämiseksi mitataan luminesenssin intensiteettiä. Saadusta intensiteetistä pystytään määrittämään lyijyn konsentraatio käyttämällä referenssikuvaa [5]. Lyijypitoisuuden ilmoittamiseksi yleisesti käytettävissä yksiköissä eli esimerkiksi ppm:ssä tulee saatavan intensiteetin lisäksi tietää mitattavan näytteen pinta-ala, tiheys sekä näytekerroksen paksuus. Tämä osaltaan vaatii mittaajalta tarkkuutta näytteen preparoinnissa, koska näytteen rajoittama pinta-ala ja paksuus tulee olla aina sama ja tiheys tulee olla tunnettu.

Lyijyn konsentraatio tätä mittausta hyödyntäen saatetaan sen takia ilmoittaa esimerkiksi yksikössä  $\text{ng}/\text{mm}^2$ , joka on hieman harhaanjohtava eikä sitä voida suoraan verrata lyijypitoisuuksiin, jotka on ilmoitettu ppm:ssä [5]. Tämä johtuu siitä, että yksikkö  $\text{ng}/\text{mm}^2$  ilmoittaa lyijypitoisuuden neliömillimetriä kohden ja sen muuntamiseksi ppm:ään tulee myös tietää näytteen paksuus ja tiheys.

Toinen iso haaste lyijyperovskiitin hyödyntämisessä on se, että mitattava intensiteetti lyijyn konsentraation funktiona ei ole lineaarinen, kun mitattavan näytteen pinta-ala on vakio. Saatava käyrä on silloin sigmoidaalisen käyrän kaltainen. Kuvasta 2 nähdään, että intensiteetti nousee lineaarisesti noin  $1 \mu\text{g}/\text{mm}^2$  saakka, ja sen jälkeen se hieman laskee [5]. Tämä lasku saattaa johtua siitä, että kyseisessä mittauksessa lyijyasetaattia imeytettiin piimaahan melko paljon, jolloin suuremmalla konsentraatiolla kaikki lyijyasetaatista ei imeytynyt kunnolla. Tällöin ylimääräinen lyijyasetaatti saattoi vaikuttaa mitattavaan intensiteettiin. Tämä intensiteetin ja lyijykonsentraation käyrän käyttäytyminen on kuitenkin haaste, koska suuremmilla konsentraatioilla se saattaa käyttäytyä arvaamattomasti.



**Kuva 2** Lyijyperovskiitin ja piimaahan imeytetyn lyijyasetaatin mitatun luminesenssin intensiteetti lyijyn konsentraation funktiona [5]. Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut Environmental Science & Technology, ja jota voidaan jatkelevittää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0-lisenssillä (CC BY) [5].

Tätä ongelmaa voisi kuitenkin kiertää siten, että näytettä laimennettaisiin. Esimerkiksi piimaahan imeytettyjen liuenneiden lyijyionien mittauksessa näytettä laimennettaisiin liuottimella, joka olisi muu kuin vesi kuten metanoli. Kiinteän näytteen tapauksessa näytettä voisi laimentaa jollain toisella kiinteällä aineella, joka olisi optisesti läpinäkyvää eikä reagoisi käytettävän reagenssin kanssa.

Lyijyperovskiitin avulla on pystytty määrittämään alhaisimmillaan lyijyä 1 ng/mm<sup>2</sup> lyijypitoisuuksilla [5]. Tätä ei kuitenkaan voi suoraan verrata muihin lyijydetektion laboratoriomenetelmien määritettävien lyijypitoisuuksien alarajoihin, koska ne on ilmoitettu konsentraationa ppm:ssa tai ppb:ssa. 1 ng/mm<sup>2</sup> kertoo lyijypitoisuuden pinta-ala yksikköä kohden ja sen muuttaminen konsentraatioksi vaatii myös näytteen paksuuden, jota ei ole esitetty ko. artikkelissa. Myös lyijypitoisuuden määrittämiseksi tulisi tietää myös näytteen tiheys.

Lyijyperovskiittirakennetta voidaan siis hyödyntää lyijydetektiossa, mutta sillä on jonkin verran haasteita, jotta sitä voitaisiin hyödyntää laboratoriomenetelmänä. Lyijyperovskiitin käyttämisellä saadaan enemmänkin tietoa sisältääkö näyte lyijyä vai ei. Eli testi on enemmän kvalitatiivinen kuin kvantitatiivinen. Sen hyödyntämisellä lyijypitoisuuksien määrittämisessä on paljon haasteita, kuten intensiteetin ja lyijykonsentraation käyrän ei-lineaarisuus sekä se, että lyijypitoisuuden määrittämiseksi tulee näytteestä tietää näytteen rajoittama pinta-ala, sen paksuus ja sen tiheys.

## **6. Lyijyperovskiittiin perustuvan lyijydetektioin kehittämiskohteita**

Iso haaste lyijyperovskiittirakenteeseen perustuvassa lyijydetektiossa esimerkiksi lyijyn pikatesteissä on se, että niissä lyijyn havaitsemiseksi vaaditaan UV-lamppua. Tämä osaltaan nostaa näiden testien hintaa [31]. Ja toisaalta lyijyperovskiitin luminesenssin ja UV-lampusta tulevan näkyvän valon aallonpituuksien erottaminen toisistaan voi tavalliselle kuluttajalle olla haastavaa. Tätä ongelmaa voisi korjata käyttämällä testeissä hyväksi peroksioksalattiinperusteista kemiluminesenssisysteemiä.

Peroksioksalattiin perustuvassa kemiluminesenssissä peroksioksalattiesteri hapetetaan esimerkiksi vetyperoksidin avulla, jolloin muodostuu epävakaa DOD-intermediaatti [42]. Tämä intermediaatti hajoaa vapauttaen systeemiin kemiallista energiaa, joka voidaan siirtää fluoroforille, joka yleensä on jokin fluoresoiva väriaine [43]. Kuitenkin on ehdotettu, että fluoroforina voisivat toimia esimerkiksi hiili-kvanttipisteet [44]. Täten voisi olettaa, että fluoroforina voisi toimia myös lyijyperovskiittirakenteen. Täten voitaisiin havaita muodostuvan lyijyperovskiitin luminesenssia ilman UV-valoa. Toisaalta tämä lisäisi testin suorittamisen vaiheita ja siten tekisi testin tekemisestä monimutkaisempaa.

Toinen iso haaste lyijyperovskiitin hyödyntämisessä on sen vesiherkkyys [30]. Jos lyijyä halutaan havaita esimerkiksi vesiliuoksesta, ei lyijyperovskiittia voida hyödyntää kovinkaan luotettavasti, koska muodostuva rakenne hydrolysoituu vedessä. Tätä voitaisiin parantaa löytämällä sellaisia luminoivia lyijyperovskiittirakeita, jotka kestäisivät vettä paremmin.

Kolmas iso haaste lyijyperovskiitin hyödyntämisessä on käytettävien reagenssien korkeahko hintataso. Yleisesti ehdotettu luminoivan lyijyperovskiitin muodostava reagenssi on MABr, joka on muihin käytettäviin ja tunnettuihin reagensseihin verrattuna edullinen. Kuitenkin sen hintataso on sen verran korkea, esimerkiksi Lumetallix-yrityksen lanseeraama lyijypikatesti on verrattain kallis muun tyyppisiin lyijypikatesteihin verrattuna. Tässä myytävässä testissä reagenssia on kuitenkin ylimäärin reagenssia, jolloin se riittää moneen testiin. Tämä osaltaan johtuu siitä, että testin mukana tulee UV-lamppu, joten runsas reagenssin määrä oikeuttaa sen, että testin mukana tulee UV-lamppu.

Tätä ongelmaa voisi korjata jo edellä mainitulla peroksioksalaaatin hyödyntämisellä, jolloin UV-lamppua ei tarvittaisi ja siten reagenssia ei tarvitsisi tulla testin mukana niin paljoa. Toisaalta myös uusien lyijyperovskiittirakenteen muodostavien reagenssien löytäminen, joiden hintataso olisi MABr:a alempi, voisi myös korjata testien korkeaa hintaa.

## **7. Yhteenveto**

Kaiken kaikkiaan lyijyperovskiittirakennetta voidaan hyödyntää muiden käyttökohteidensa lisäksi myös lyijyn detektiossa. Erityisesti lyijyn pikatesteissä lyijyperovskiitit ovat erityisen lupaavia. Niiden avulla voidaan määrittää lyijypitoisuuksia nanogrammasensitiivisyydellä. Niiden etu muihin pikatesteihin verrattuna on, etteivät ne vaadi sitä, että havaittava lyijy olisi liuenneessa muodossa, vaan ne pystyvät havaitsemaan lyijyä liukenemattomista lyijy-yhdisteistä. Tämä tekee testeistä luotettavampia, koska lyijyä pystytään siten havaitsemaan esimerkiksi maaleista ilman, että näytteen sisältämän lyijyn liuottamista liukoiseen muotoon.

Lyijyperovskiitin hyödyntäminen lyijydetektion laboratoriomenetelmässä on mahdollista, mutta sen hyödyntämisessä on jonkin verran haasteita. Haasteena lyijyperovskiidissa on esimerkiksi, että sen luminesenssin tuottama intensiteetti ei ole lineaarinen verrattuna lyijyn konsentraatioon. Täten sen hyödyntämistä lyijydetektion laboratoriomenetelmänä vaatii lisää tutkimusta. Muut laboratoriomenetelmät ovat silti relevantteja esimerkiksi lyijypitoisuuksien määrittämisestä vesinäytteistä, koska lyijyperovskiitti on liian vesiherkkä, jotta sitä voitaisiin hyödyntää vesinäytteiden lyijypitoisuuden määrittämisessä.

Lyijyn laboratoriomenetelmistä FAAS:sta ja XRF:stä saattaa tulla tulevaisuudessa vanhanaikaisia johtuen niiden melko korkeasta alarajasta, jolla ne pystyvät havaitsemaan lyijyä. Erityisesti GFAAS, ICP-MS ja ICP-AES saattavat olla tulevaisuuden uusi normi lyijypitoisuuksien määrittämisessä esimerkiksi vesinäytteistä. ICP-MS on tällä hetkellä yksi herkkimmistä lyijydetektioon käytettävistä menetelmistä ja sillä pystytään havaitsemaan lyijyä jopa 0,01 ppb:n pitoisuudella. Myös GFAAS on erittäin herkkä menetelmä, ja sillä pystytään havaitsemaan lyijyä noin 0,7 ppb:n pitoisuudella. ICP-AES sekä uudet menetelmät, kuten MOF:ejä hyödyntävät menetelmät ovat myös suhteellisen tarkkoja, ja niillä pystytään detektoimaan lyijyä ppb:n tarkkuudella. Jos tätä vertaa FAAS:iin ja XRF:ään, joilla pystyttiin alhaisimmillaan havaitsemaan ppm:n tarkkuudella, on ne suhteessa muihin menetelmiin melko epäherkkiä. Myös uudenlaiset detektiomenetelmät, kuten MOF:ja hyödyntävät lyijyn detektiomenetelmät saattavat yleistyä tulevaisuudessa.

Lyijyn pikatesteissä perovskiidirakenteen hyödyntäminen tulee luultavasti yleistymään. Natriumsulfidiin ja natriumroditsonaattiin perustuva lyijypikatestit luultavasti tulevat vähenemään ja niiden tilalle saattaa lyijyperovskiitin lisäksi tulla atsoväriaineisiin perustuvia lyijypikatestejä. Erityisesti natriumsulfidi on erittäin epäherkkä menetelmä lyijyn havaitsemiseen, joten sen käyttö tulee vähenemään todennäköisemmin. Ditiitoniin perustuva lyijypikatesti tulee kuitenkin pysymään relevanttina tulevaisuudessa sen hyvän herkkyuden vuoksi, koska se pystyy havaitsemaan lyijyä pienistä pitoisuuksista verrattuna muihin detektiomenetelmiin. Ja toisaalta se on perovskiidirakenteeseen perustuvaa testiä halvempi tällä hetkellä.

Lyijyperovskiittirakenteeseen perustuvassa lyijydetektiossa on paljon parannettavaa, ja sen hyödyntäminen lyijydetektiossa on tutkimuksen arvoista. Esimerkiksi peroksioksalaattiin perustuvan kemiluminesenssin hyödyntäminen voisi olla merkittävä parannus nykyiseen UV-valon hyödyntämiseen verrattuna. Perinteiset lyijyn detektioavat tulevat pysymään relevanttina vielä jonkin aikaa, mutta lyijypitoisuuksien tiukemman säätelyn seurauksena herkemät menetelmät tulevat yleistymään tulevaisuudessa. Ja täten epäherkemmistä menetelmistä tulee tulevaisuudessa vanhanaikaisia, ja siten ne tulevat vähitellen poistumaan.

## Viiteluettelo

[1] Brief Guide to Analytical Methods for Measuring Lead in Paint: Second Edition. 2nd ed. World Health Organization, 2020.

[2] Wigg, Nr. "Low-level Lead Exposure and Children". *Journal of Paediatrics and Child Health* 37, nro 5 (2001): 423–25. <https://doi.org/10.1046/j.1440-1754.2001.00683.x>.

[3] Wright, John Paul, Bruce P. Lanphear, Kim N. Dietrich, ym. "Developmental Lead Exposure and Adult Criminal Behavior: A 30-Year Prospective Birth Cohort Study". *Neurotoxicology and Teratology* 85 (2021): 106960. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2021.106960>.

[4] Zhan, Yiqiang, Mohammad Khalid, Paola Vivo, ja Numan Arshid, toim. *Low-dimensional halide perovskites: structure, synthesis, and applications*. Elsevier, 2023. <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.utu.fi:2443/book/edited-volume/9780323885225/low-dimensional-halide-perovskites>

(Viitattu 3.12.2025)

[5] Helmbrecht, Lukas, Sjoerd W. Van Dongen, Arno Van Der Weijden, Christiaan T. Van Campenhout, ja Willem L. Noorduin. "Direct Environmental Lead Detection by Photoluminescent Perovskite Formation with Nanogram Sensitivity". *Environmental Science & Technology* 57, nro 49 (2023): 20494–500. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c06058>.

[6] Helmbrecht, Lukas, Sjoerd W. Van Dongen, Arno Van Der Weijden, Christiaan T. Van Campenhout, ja Willem L. Noorduin. "Direct Environmental Lead Detection by Photoluminescent Perovskite Formation with Nanogram Sensitivity". *Environmental Science & Technology* 57, nro 49 (2023) Supporting information: 20494–500. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c06058>

[7] Sigma-Aldrich. *Formamidinium bromide Safety Data Sheet*. 2025. Merck. <https://www.sigmaaldrich.com> (Viitattu 3.12.2025)

[8] Jarmouni, Nabila, Marco Tomaiuolo, Alessio Gabbani, ym. "Synthesis of Brightly Luminescent Colloidal Formamidinium Lead Bromide Perovskite FAPbBr<sub>3</sub> Nanoplatelets with Tunable Emission". *MATEC Web of Conferences* 348 (2021): 01015. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134801015>.

[9] Ossila. (n.d.). *Formamidinium bromide (FABr), >99 % purity – perovskite precursor material*. Ossila. <https://www.ossila.com/products/formamidinium-bromide-fabr> (Viitattu 3.12.2025)

[10] Braddock, Isabel H. B., Maya Al Sid Cheikh, Joydip Ghosh, ym. "Formamidinium Lead Halide Perovskite Nanocomposite Scintillators". *Nanomaterials* 12, nro 13 (2022): 2141. <https://doi.org/10.3390/nano12132141>.

[11] Sigma-Aldrich. *Formamidinium chloride Safety Data Sheet*. 2025. Merck. <https://www.sigmaaldrich.com> (Viitattu 3.12.2025)

[12] Sigma-Aldrich. n.d. "Formamidinium Hydrochloride, 97% (Product No. 268607)." Merck. [https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/268607?srsId=AfmBOoo\\_jUbjHt4EIw4erpNaPGr-F1rNbauHiktctANGba8uVbvo\\_8t-](https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/268607?srsId=AfmBOoo_jUbjHt4EIw4erpNaPGr-F1rNbauHiktctANGba8uVbvo_8t-) (Viitattu 3.12.2025)

[13] Khan, Mohd Taukeer, Muhammed P. U. Haris, Baraa Alhoury, Samrana Kazim, ja Shahzada Ahmad. "Optical Constants Manipulation of Formamidinium Lead Iodide Perovskites: Ellipsometric and Spectroscopic Twiggig". *Energy Advances* 3, nro 10 (2024): 2512–19. <https://doi.org/10.1039/D4YA00339J>.

[14] Sigma-Aldrich. *Formamidinium iodide Safety Data Sheet*. 2025. Merck. <https://www.sigmaaldrich.com> (Viitattu 3.12.2025)

- [15] Ossila. n.d. "Formamidinium Iodide (FAI), >99.995% Purity – Perovskite Precursor Material." Ossila. [https://www.ossila.com/products/formamidinium-iodide-fai?\\_pos=1&\\_sid=f5aec198e&\\_ss=r](https://www.ossila.com/products/formamidinium-iodide-fai?_pos=1&_sid=f5aec198e&_ss=r) (Viitattu 3.12.2025)
- [16] Sigma-Aldrich. *Methylammonium bromide Safety Data Sheet*. 2025. Merck. <https://www.sigmaaldrich.com> (Viitattu 3.12.2025)
- [17] Singh, Rajan Kumar, Ranveer Kumar, Amit Kumar, Neha Jain, Rajiv Kr. Singh, ja Jai Singh. "Novel Synthesis Process of Methyl Ammonium Bromide and Effect of Particle Size on Structural, Optical and Thermodynamic Behavior of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Organometallic Perovskite Light Harvester". *Journal of Alloys and Compounds* 743 (2018): 728–36. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.355>.
- [18] Ossila. n.d. "Methylammonium Bromide (MABr), Perovskite Precursor." Ossila. [https://www.ossila.com/products/methylammonium-bromide-mabr?\\_pos=1&\\_sid=fb0e5fb0&\\_ss=r](https://www.ossila.com/products/methylammonium-bromide-mabr?_pos=1&_sid=fb0e5fb0&_ss=r) (Viitattu 3.12.2025)
- [19] Maculan, Giacomo, Arif D. Sheikh, Ahmed L. Abdelhady, ym. "CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector". *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6, nro 19 (2015): 3781–86. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01666>.
- [20] Thermo Fisher Scientific. *Methylamine hydrochloride Safety Data Sheet*. 2025. <https://www.thermofisher.com/fi/en/home.html> (Viitattu 3.12.2025)
- [21] Sigma-Aldrich. n.d. "Formamidine Hydrochloride, 97% (Product No. 268607)." Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/268607?srsId=AfmBOorpRN-OIvHbwuJlqWlZr53EaKDzxE1O--Ly4OCghJ0FUfsiu0l8> (Viitattu 3.12.2025)
- [22] Feigl, F.; Suter, H. A. Analytical Use of Sodium Rhodizonate. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 1942, 14, 840– 842.
- [23] Byrd, W. Eric, and Mary E. McKnight. 1990. *Potential Methods for Measuring and Detecting Lead in Existing Paint Films: A Literature Review*. NIST IR 89-4205. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.6028/NIST.IR.89-4205>.
- [24] Sato, Mikiya, ja Eiji Yano. "The Association between Lead Contamination on the Hand and Blood Lead Concentration: A Workplace Application of the Sodium Sulphide (Na<sub>2</sub>S) Test". *Science of The Total Environment* 363, nro 1–3 (2006): 107–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.07.009>.
- [25] Sigma-Aldrich. *Sodium sulfide Safety Data Sheet*. 2025. Merck. <https://www.sigmaaldrich.com> (Viitattu 3.12.2025)
- [26] Olaleye, S. O., ja U. Bibi. "A New Azo Dye for Colorimetric Determination of Lead(II) Ions." *RSC Advances* 15 (2025): 20770–20780. <https://doi.org/10.1039/D5RA02486B>.
- [27] Bambach, Karl. "Determination of Lead by Dithizone". *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 11, nro 7 (1939): 400–403. <https://doi.org/10.1021/ac50135a024>.
- [28] Kayal, Nijhuma, ja Nahar Singh. "Selective Masking and Demasking for the Stepwise Complexometric Determination of Aluminium, Lead and Zinc from the Same Solution". *Chemistry Central Journal* 2, nro 1 (2008): 4. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-2-4>.
- [29] Ruengsitagoon, Wirat, Alberto Chisvert, ja Saisunee Liawruangrath. "Flow Injection Spectrophotometric Determination of Lead Using 1,5-Diphenylthiocarbazone in Aqueous Micellar". *Talanta* 81, nro 1–2 (2010): 709–13. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.001>.

- [30] Jong, Un-Gi, Chol-Jun Yu, Gum-Chol Ri, ym. "Influence of Water Intercalation and Hydration on Chemical Decomposition and Ion Transport in Methylammonium Lead Halide Perovskites". *Journal of Materials Chemistry A* 6, nro 3 (2018): 1067–74. <https://doi.org/10.1039/C7TA09112E>.
- [31] Lumetallix. n.d. "Lumetallix — Rare-earth, Luminescent and Specialty Materials Distributor." <https://www.lumetallix.com/> (Viitattu 3.12.2025)
- [32] Lumetallix. n.d. "FAQ – Frequently Asked Questions." Lumetallix. <https://lumetallixusa.com/pages/faq-frequently-asked-questions#:~:text=The%20UV%20flashlight%20in%20the,not%20guesswork%20or%20weak%20lighting> (Viitattu 3.12.2025)
- [33] Temminghoff, Erwin J. M., ja Ivo Novozamsky. "Determination of Lead in Plant Tissues: A Pitfall Due to Wet Digestion Procedures in the Presence of Sulfuric Acid". *The Analyst* 117, nro 1 (1992): 23. <https://doi.org/10.1039/an9921700023>.
- [34] Deibler, Kristine, ja Partha Basu. "Continuing Issues with Lead: Recent Advances in Detection". *European Journal of Inorganic Chemistry* 2013, nro 7 (2013): 1086–96. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200997>.
- [35] Tighe, Meghanne, Margaret Bielski, Mark Wilson, George Ruscio-Atkinson, Graham F. Peaslee, ja Marya Lieberman. "A Sensitive XRF Screening Method for Lead in Drinking Water". *Analytical Chemistry* 92, nro 7 (2020): 4949–53. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05058>.
- [36] Wang, Yifan, Sizhe Dong, Jinrong Xiao, Qiuhui Hu, ja Liyan Zhao. "A Rapid and Multi-Element Method for the Determination of As, Cd, Ni, Pb, Sn, and Zn in Scallops Using High Definition X-Ray Fluorescence (HDXRF) Spectrometry". *Food Analytical Methods* 15, nro 10 (2022): 2712–24. <https://doi.org/10.1007/s12161-022-02323-1>.
- [37] Agilent Technologies. n.d. "ICP-OES vs ICP-MS: Choosing the Right Instrument for Elemental Analysis." Agilent Technologies. [https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/icp-oes-vs-icp-ms?Campaign\\_Source=PAN\\_PSM\\_AtomicSpec\\_G&gclid=aw.ds&gad\\_source=1&gad\\_campaignid=22038921732&gbraid=0AAAAADSHcWdzkRHJJ61t7MbJKMbWBNPCO&gclid=CjwKCAiA3L\\_JBhAIEiwAlcWO5-cRAjVPWSj68g8WUUltGjn6iKUhAyg4zg0AbznwoYk4iDZnmNd-zBoCzdQQA\\_VD\\_BwE](https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/icp-oes-vs-icp-ms?Campaign_Source=PAN_PSM_AtomicSpec_G&gclid=aw.ds&gad_source=1&gad_campaignid=22038921732&gbraid=0AAAAADSHcWdzkRHJJ61t7MbJKMbWBNPCO&gclid=CjwKCAiA3L_JBhAIEiwAlcWO5-cRAjVPWSj68g8WUUltGjn6iKUhAyg4zg0AbznwoYk4iDZnmNd-zBoCzdQQA_VD_BwE) (Viitattu 3.12.2025)
- [38] Bonnefoy, C., A. Menudier, C. Moesch, G. Lachâtre, ja J.-M. Mermet. "Validation of the Determination of Lead in Whole Blood by ICP-MS". *J. Anal. At. Spectrom.* 17, nro 9 (2002): 1161–65. <https://doi.org/10.1039/B201889F>.
- [39] Jiokeng, Sherman Lesly Zambou, Tobie J. Matemb Ma Ntep, Marcus N. A. Fetzer, ym. "Efficient Electrochemical Lead Detection by a Histidine-Grafted Metal–Organic Framework MOF-808 Electrode Material". *ACS Applied Materials & Interfaces* 16, nro 2 (2024): 2509–21. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c15931>.
- [40] Liu, Chun, ja Cheng-Zhi Huang. "Detection of Lead Ions in Water Based on the Surface Energy Transfer between Gold Nanoparticles and Fluorescent Dyes". *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 42, nro 8 (2014): 1195–98. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(14\)60760-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(14)60760-X).

- [41] Li, Ming, Xuejiao Zhou, Shouwu Guo, ja Nianqiang Wu. "Detection of Lead (II) with a "Turn-on" Fluorescent Biosensor Based on Energy Transfer from CdSe/ZnS Quantum Dots to Graphene Oxide". *Biosensors and Bioelectronics* 43 (2013): 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.11.039>.
- [42] Luo, Yuanjian, Yuanqiang Hao, Peisheng Zhang, ym. "Chemiluminescence-driven Photoelectrochemical Sensor: A Mini Review". *Electroanalysis* 36, nro 1 (2024): e202300257.  
<https://doi.org/10.1002/elan.202300257>.
- [43] Ding, Xiangdong, Ping Wang, ja Guoquan Liu. "A New Chemiluminescence Analysis Apparatus by Means of a Solid-State Peroxyoxalate and Immobilized Fluorophores". *Journal of Luminescence* 40–41 (1988): 844–45. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(88\)90464-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(88)90464-4)
- [44] Nakano, Koji, Takayuki Honda, Kanako Yamasaki, ym. "Carbon Quantum Dots as Fluorescent Component in Peroxyoxalate Chemiluminescence for Hydrogen Peroxide Determination". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 91, nro 7 (2018): 1128–30. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180095>.
- [45] Kuo, Meng-Hsueh, Neda Neykova, ja Ivo Stachiv. "Overview of the Recent Findings in the Perovskite Type Structures Used for Solar Cells and Hydrogen Storage". *Energies* 17, nro18 (2024): 4755. <https://doi.org/10.3390/en17184755>