



**Università  
di Genova**

**Università degli Studi di Genova**

Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di Laurea Magistrale in  
**SCIENZE CHIMICHE**

**Sviluppo di metodi di analisi elementare di  
nanocristalli colloidali mediante ICP-MS**

**Relatori**

Prof. Francisco Ardini

Prof. Liberato Manna

**Candidato**

Anna Bracco

**Correlatori**

Prof. Federico Locardi

Prof. Mauro Giovannini

**Anno Accademico  
2022/2023**

# Indice

<b>1. Scopo della tesi.....</b>	<b>4</b>
<b>2. Introduzione.....</b>	<b>6</b>
2.1 Istituto Italiano di Tecnologia.....	6
2.2 Perovskiti.....	7
2.3 Problemi chimico-fisici.....	11
2.4 Problemi analitici e stato dell'arte.....	12
<b>3. ICP-MS.....</b>	<b>15</b>
3.1 Sistema di introduzione del campione .....	16
3.1.1 Nebulizzazione pneumatica.....	16
3.2 Sorgente al plasma.....	19
3.3 Interfaccia.....	21
3.4 Ottica ionica.....	22
3.5 Analizzatore di massa .....	23
3.6 Cella di reazione/collisione .....	25
3.6.1 Interferenze spettrali.....	26
3.6.2 Cella di reazione dinamica.....	28
3.6.3 Cella di collisione multipolare.....	29
3.7 Rivelatore.....	30
<b>4. Materiali e Metodi.....</b>	<b>33</b>
4.1 Forno a microonde e bagno ad ultrasuoni .....	33
4.2 ICP-MS .....	34
4.3 Reattivi e standard.....	38
4.4 Campioni.....	39
4.5 Procedura analitica .....	41
<b>5. Risultati e discussione .....</b>	<b>43</b>
5.1 Ottimizzazione strumentale.....	43
5.1.1 Cesio .....	44
5.1.2 Bromo.....	50
5.1.3 Piombo.....	60

5.1.4 Cesio – Bromo – Piombo .....	63
<b>5.2 Ottimizzazione procedurale .....</b>	<b>63</b>
5.2.1 Analisi su CsCl e CsBr.....	64
5.2.2 Analisi su PbBr <sub>2</sub> e Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O .....	76
5.2.3 Analisi su nanocristalli colloidali .....	79
5.2.4 Analisi sui single crystals.....	89
<b>6. Conclusioni e sviluppi futuri.....</b>	<b>95</b>
<b>7. Bibliografia e sitografia.....</b>	<b>97</b>

# 1. Scopo della tesi

Il seguente elaborato è stato realizzato a seguito dell'attività svolta presso l'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), con sede a Morego, nel gruppo di ricerca di *NanoChemistry* il cui *Principal Investigator* (PI) è il Professor Liberato Manna.

L'attività da me svolta è stata inserita in questo contesto e ha avuto come obiettivo principale quello di mettere a punto un metodo analitico per la determinazione di Br, Cs e Pb nei nanocristalli colloidali utilizzando lo spettrometro di massa con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS). Ciò è stato possibile grazie al supporto del Sign. Filippo Drago, tecnico all'interno del laboratorio di ricerca di *NanoChemistry*, che mi ha insegnato e affiancato per tutto il lavoro.

La necessità di sviluppare un nuovo metodo analitico nasce dal fatto che quelli attualmente in uso come il TEM e il SEM, XRF, XPS, XRD (vedi definizioni nel paragrafo 2.4) non permettono di avere analisi composizionali accurate. Inoltre, alcune di esse, ad esempio XPS, effettuano solo analisi superficiali che danno informazioni sulla parte esterna del nanocristallo e non su quella interna che potrebbe avere una composizione differente. Altre, come XRD, invece, danno informazioni soprattutto strutturali. Avere una conoscenza completa della composizione del nanocristallo è però necessario per diversi aspetti, ad esempio per effettuare operazioni post sintesi, per caratterizzazione e per valutare cambiamenti a seguito di drogaggi. In aggiunta, può essere interessante effettuare confronti tra analisi superficiali e analisi massive, perché questo può fornire molte informazioni aggiuntive sulla struttura interna ed esterna dei nanocristalli e quindi sulle caratteristiche degli stessi.

In questi mesi, dunque, abbiamo lavorato cercando di fissare i parametri strumentali migliori per ottimizzare l'analisi e rendere la tecnica di preparazione del campione più efficiente. Per il raggiungimento dell'obiettivo siamo incorsi in non poche difficoltà, dovute proprio alla natura degli elementi da analizzare. La loro diversità chimico-fisica, infatti, influenza i comportamenti che essi hanno sia nella fase di trattamento del campione che nella successiva analisi. Il bromo soprattutto è stato quello che ha creato le maggiori difficoltà, sia perché fortemente interferito sia perché poco stabile in presenza di  $\text{HNO}_3$ , acido molto utilizzato in spettrometria di massa. Inoltre, le poche informazioni riguardo all'analisi elementare di questi composti, trovate in letteratura, non ci hanno permesso fin da subito di comprendere quali fossero i reali aspetti, dalla preparazione all'analisi, che influenzassero il risultato finale.

Il lavoro di tesi è stato dunque suddiviso in parti per avere un maggior controllo dei parametri significativi per la determinazione degli elementi di interesse. Nello specifico, inizialmente si è fatto uno studio esaustivo sull'ottimizzazione strumentale, per poi passare, solo in un secondo momento, all'ottimizzazione procedurale.

Nei capitoli successivi, quindi, vi sarà un approfondimento dello scopo della tesi inserito in un contesto più ampio dove si danno informazioni anche sui nanocristalli investigati. Inoltre, verrà illustrato in maniera più dettagliata il funzionamento dell'ICP-MS e verranno date le informazioni necessarie per comprendere i materiali che sono stati utilizzati e le procedure che sono state impiegate. Infine, verranno esposti i risultati ottenuti ed elaborati durante questo periodo di lavoro.

## 2. Introduzione

### 2.1 Istituto Italiano di Tecnologia

Come anticipato, il mio lavoro di tesi è stato svolto presso l'Istituto Italiano di Tecnologia, che nasce nel 2003 per volere degli allora ministri dell'Economia e delle Finanze Giulio Tremonti e dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca Letizia Moratti. È un grande ente di ricerca scientifica che conta quindici centri distribuiti in tutta Italia, nel quale lavorano ricercatori, dottorandi e tesisti provenienti da tutto il mondo.

Ogni sei anni viene aggiornato il piano strategico, che attualmente è diviso in quattro domini:

- *Computational Science* che si focalizza sulla simulazione di sistemi fisici basata sulla generazione e analisi di un quantitativo di dati molto ampio in modo tale da evidenziare possibili nuovi collegamenti e interazioni tra i dati raccolti;
- *Life Technologies (LifeTech)* che si incentra sullo sviluppo di tecnologie per la genetica molecolare avanzata, l'elettrofisiologia, l'analisi computazionale e per l'*imaging* con l'obiettivo di poter analizzare nel modo più dettagliato possibile i processi neurali macroscopici che determinano le funzioni cerebrali;
- *Nanomaterials* che è orientato sulla sintesi di materiali sostenibili e biodegradabili, sullo studio di materiali nanocompositi e materiali 2D nonché sullo sviluppo di nuove tecnologie di nanofabbricazione, di *nanodevices* e nuovi approcci alla chimica dei colloidali;
- *Robotics* che è orientato sullo sviluppo di nuove piattaforme robotiche sia in termini di hardware che di software con l'obiettivo di contribuire al processo scientifico.

I quattro domini, infine, si articolano in vari gruppi di ricerca (ad esempio *NanoChemistry* si trova all'interno del dominio *Nanomaterials*). Questi sono supportati dalle *facility* come la *Chemistry Facility*, cioè un laboratorio che permette ai vari gruppi di ricerca di effettuare sintesi per produrre materiali inorganici e ibridi (organici/inorganici), soprattutto su nanoscala, come le perovskiti. Oltre a quella citata sono presenti anche altre *facility*, che hanno funzioni differenti ma comunque fondamentali per il progredire della ricerca all'interno di IIT [1].

## 2.2 Perovskiti

Il termine perovskite definisce un grande gruppo di composti accomunati dalla stessa struttura cristallina. Tale gruppo può essere, infatti, descritto attraverso una struttura tridimensionale formata da ottaedri  $BX_6$  ( $B$  = catione metallico,  $X$  = anione), connessi per i vertici, e da cationi  $A$  (con  $A$  tipicamente a raggio ionico più grande di  $B$ ) posti al centro degli ottaedri. La struttura cristallina, quindi, può essere descritta dalla formula generica  $ABX_3$ , rappresentata nella figura 2.1. All'interno di questa categoria rientrano sia composti di origine naturale che composti di sintesi come il  $CsPbBr_3$ , oggetto di studio in questo lavoro di tesi [2,3,4].

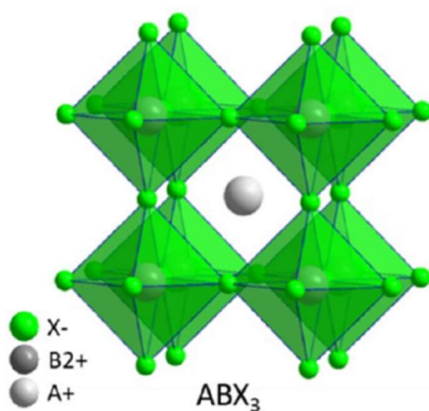


Figura 2.1: *Schema di una perovskite  $ABX_3$*  [2]

Le perovskiti si possono dividere in diversi sottogruppi che dipendono dal tipo di elementi che le compongono; il  $CsPbBr_3$ , per esempio, fa parte delle *metal halide perovskites* (MHPs) e più nello specifico delle *lead halide perovskites* (LHPs). In questo caso, facendo nuovamente riferimento alla formula sopracitata,  $A$  è il catione monovalente cesio,  $B$  è il catione bivalente piombo e  $X$  è l'anione bromuro. In generale, però,  $A$  può essere anche un catione organico come il metilammonio (MA) o formamidinio (FA) e  $X$  può essere un alogeno o una miscela di essi. Quindi LHPs e, più in generale, MHPs possono essere classificate come perovskiti inorganiche o perovskiti ibride organiche-inorganiche [2,3]. In base a ciò che le compongono le caratteristiche chimico fisiche possono variare; ad esempio, partendo da  $CsPbBr_3$  e modificando la componente alogenidrica, le lunghezze d'onda di assorbimento ed emissione variano come mostrato in figura 2.2.

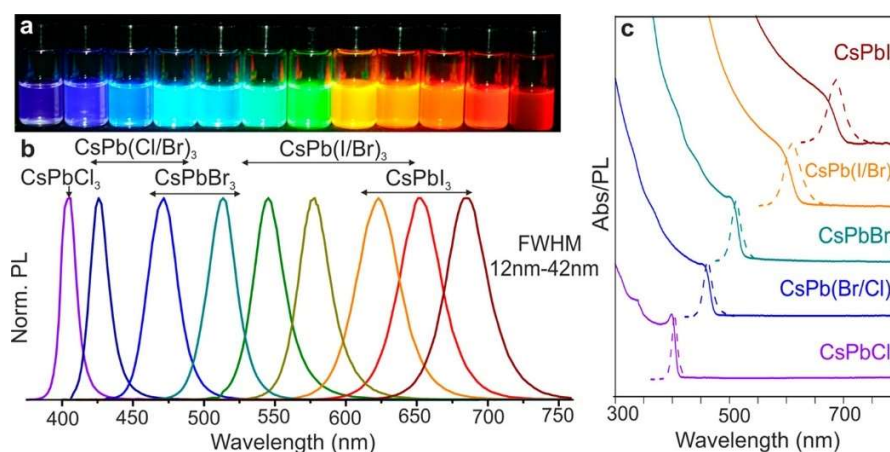


Figura 2.2: a) Soluzioni di nanocristalli colloidali di  $\text{CsPbX}_3$  (con  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in toluene sotto lampada UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ); b) spettro di fotoluminescenza al variare della composizione in  $X$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$  tranne per  $\text{CsPbCl}_3$  con  $\lambda = 350 \text{ nm}$ ); c) spettro di assorbimento e fotoluminescenza [5]

Lo studio di questi materiali negli anni ha visto una forte crescita perché essi sono semiconduttori con caratteristiche chimico-fisiche tali da poter essere utilizzati in diversi campi tecnologici, come ad esempio dispositivi optoelettronici. Grazie alle ottime proprietà come elevate rese quantiche di fotoluminescenza, alti coefficienti di assorbimento, variabilità dell'energia di emissione e spettri di fotoluminescenza con basso FWHM (*Full Width at Half Maximum*), sono stati applicati per la costruzione di celle solari e fotovoltaiche, laser, fotocatalizzatori, diodi emettitori di luce (LEDs). È importante sottolineare, però, che le proprietà chimico-fisiche dipendono fortemente dalle dimensioni e sono migliorate su nanoscala, per questo tali perovskiti vengono utilizzate come nanocristalli [3].

Come detto poco fa, esse sono dei semiconduttori, cioè materiali che hanno caratteristiche intermedie tra gli isolanti e i conduttori, dove gli elettroni si muovono grazie a stimoli esterni. Infatti, si possono distinguere due bande di interesse: la banda di valenza (VB), cioè la banda a energia maggiore ancora occupata da elettroni, e la banda di conduzione (CB), cioè la banda a energia minore non ancora occupata da elettroni. Nei semiconduttori, a differenza dei conduttori, queste bande non sono sovrapposte, quindi, non ci sono orbitali vuoti in VB tali per cui ci possa essere conducibilità. Per averla è necessario che venga fornita un'energia sufficientemente elevata da superare il *bandgap* e trasferire gli elettroni in CB, ad esempio attraverso l'impiego di fotoni. Questo fenomeno prende il nome di fotoeccitazione.

Una volta che gli elettroni sono stati eccitati essi tenderanno a ripristinare le condizioni iniziali, per il principio di minimizzazione dell'energia, attraverso processi differenti. In generale, si



avranno processi non radiativi e processi radiativi; questi ultimi portano all'emissione di fotoni, che possono avere energia diversa rispetto a quella del fotone incidente. Un esempio è la fotoluminescenza che, come visto per questo tipo di materiali, ha un'elevata resa quantica.

Un altro aspetto da considerare, già anticipato, è che la dimensione influenza le proprietà dei materiali; quindi, facendo un confronto tra il *bulk* e i nanocristalli (NCs), le proprietà sono differenti. Questo succede perché un nanocristallo si pone in una zona intermedia tra i *bulk* e le molecole dove la struttura elettronica sarà costituita sia da bande energetiche sia da livelli di energia discreti, come è riportato in figura 2.3.

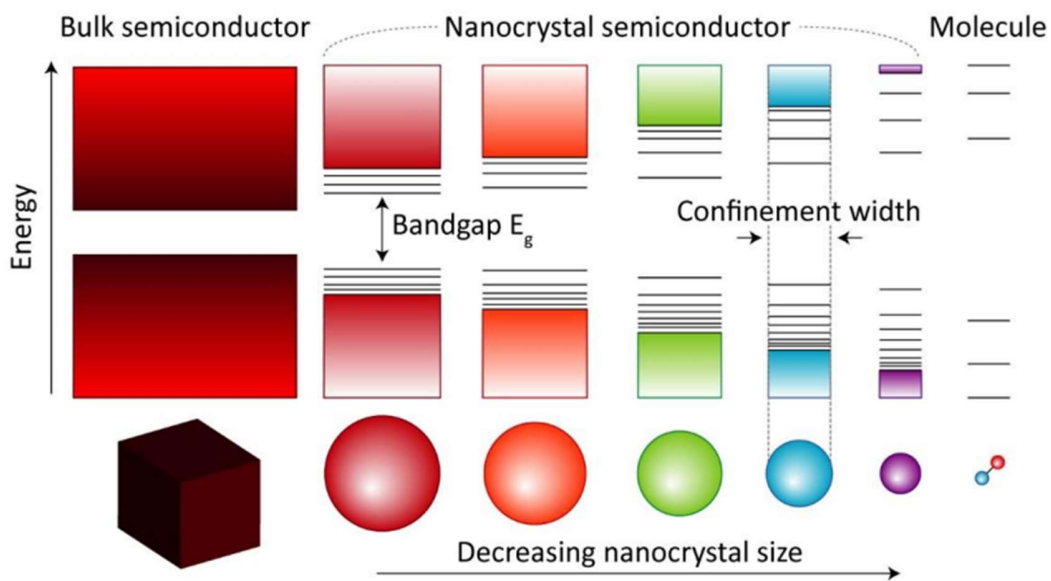


Figura 2.3: Comparazione tra bulk, NCs e molecole [2]

Proprio questa particolare condizione, chiamata confinamento quantico, fa in modo che il comportamento dei nanocristalli si sposti da quello *bulk* verso quello atomico, per cui le caratteristiche dipendono appunto dalla dimensione. Come si vede nella figura 2.3, infatti, spostandosi verso destra, il *bandgap* aumenta con un effetto sulle energie in gioco, influenzando le proprietà di assorbimento ed emissione dei nanocristalli. Nei *bulk* invece le proprietà dipendono dalla sua composizione perché i valori di energia sono intrinseci al materiale [2].

Per le ragioni sopracitate, la sintesi delle perovskiti risulta essere molto importante nella fase di controllo delle dimensioni dei cristalli. A differenza dei semiconduttori classici (come Si, GaAs, ecc.), esse possono essere preparate andando a miscelare i precursori in soluzione senza la necessità

di creare condizioni troppo drastiche. Questo avviene grazie al fatto che hanno un forte carattere ionico che facilita la sintesi.

Una delle vie di sintesi del  $\text{CsPbBr}_3$ , e più in generale delle LHPs, è la *hot injection* (schematizzata in figura 2.4). Uno dei precursori, il  $\text{PbX}_2$ , viene solubilizzato in un opportuno solvente, ad esempio 1-ottadecene (ODE), e scaldato fino alla temperatura ottimale. Una volta raggiunta la giusta temperatura viene iniettato l'altro precursore (nel caso del  $\text{CsPbBr}_3$  il cesio oleato) che porta all'istantanea formazione dei nanocristalli, perché le condizioni operative sono tali per cui il raggio critico (la dimensione dove la probabilità di crescita e la probabilità di dissoluzione sono uguali) risulta essere molto piccolo. Ciò permette di avere una formazione di particelle disperse non solo nello stesso momento ma anche alla stessa temperatura. Questo aspetto è molto importante perché proprio la temperatura influenza la dimensione delle particelle, per cui, più essa è costante e più le dimensioni delle particelle saranno simili (con conseguente influenza sulle proprietà chimico-fisiche viste in precedenza). Per le ragioni appena esposte, la *hot injection* è una delle tecniche di sintesi dei nanocristalli più utilizzate, perché il controllo della temperatura e delle dimensioni è semplice e le condizioni operative richieste non sono particolari [2,3,5,6].

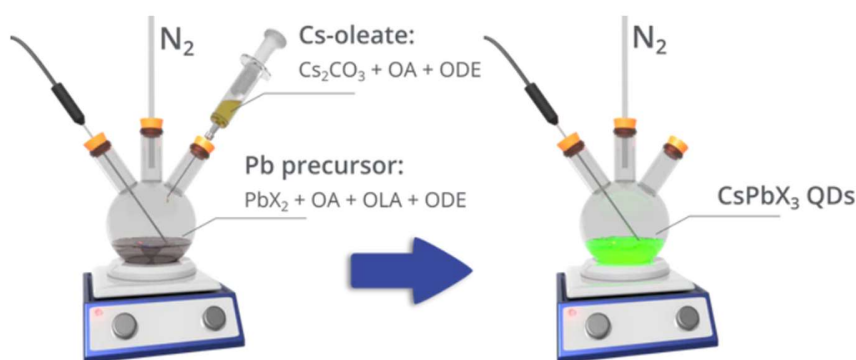


Figura 2.4: *Schema della sintesi attraverso la hot injection* [6]

Come si può vedere in figura 2.4, nel pallone di reazione sono presenti, oltre al sale a base piombo e al solvente, anche dei composti organici come acido oleico (OA) e oleilammina (OLA). Tali composti sono in realtà dei leganti che vengono aggiunti in fase di sintesi per diverse ragioni. Essi, infatti, fungono da stabilizzanti dei nanocristalli che, dispersi in solvente, possono aggregare e accrescere, permettendo così anche il controllo sulle dimensioni; inoltre, cercano di ridurre i difetti superficiali, quali ad esempio degrado dovuto all'umidità o difetti reticolari, attraverso un'azione passivante. Pertanto, un nanocristallo colloidale semiconduttore è costituito da un *core* (nucleo) inorganico e una *shell* (guscio) organica come mostrato in figura 2.5 [2].

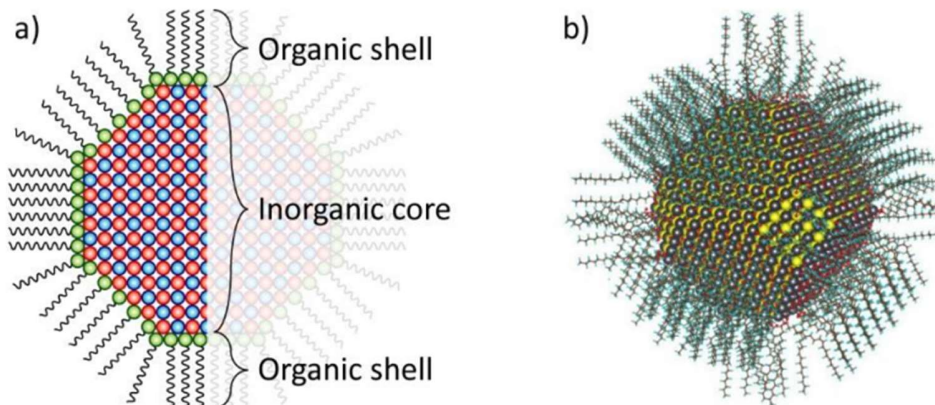


Figura 2.5: a) *Rappresentazione di un nanocristallo colloidale semiconduttore*; b) *modello realistico 3D di un nanocristallo colloidale semiconduttore* [2]

Il nucleo inorganico può essere costituito dai più svariati semiconduttori, nel caso specifico da  $\text{CsPbBr}_3$ , mentre il guscio organico può essere formato da leganti organici generalmente costituiti da una coda idrofoba, ovvero catene di atomi di carbonio che possono variare da 8 a 18, e una testa idrofila, ovvero ammine, acidi carbossilici e fosfine. Questi leganti organici possono essere sostituiti da leganti inorganici quali  $\text{SnS}^{4-}$  e  $\text{I}^{4-}$  [2].

## 2.3 Problemi chimico – fisici

A livello chimico-fisico, quando si parla di NC LHP, ci sono tre problematiche da considerare: la possibilità di avere difetti cristallini e impurezze a seguito della sintesi, l'instabilità strutturale e la difficoltà di avere un corretto rapporto stechiometrico (1:1:3). La prima risulta meno significativa in quanto i difetti in questi materiali sono maggiormente tollerati rispetto ai semiconduttori più comuni quali Si, GaAs, CdTe. La seconda, invece, ha una rilevanza maggiore. Infatti, così come risulta semplice sintetizzare questi materiali, è altrettanto facile che essi si disgreghino. Per tale ragione, ad oggi la ricerca è rivolta a trovare delle soluzioni per stabilizzare questi composti.

Questa instabilità, però, può essere sfruttata nei processi di post-sintesi che si basano sia sulla modifica che sul mantenimento della struttura cristallina con l'obiettivo di conferire al materiale delle specifiche caratteristiche che dipenderanno dal tipo di applicazione dello stesso. Inoltre, è possibile ottenere nuove strutture che attraverso una sintesi diretta non sarebbero possibili.

Infine, la terza problematica è molto importante in quanto la conoscenza della corretta stechiometria dei nanocristalli risulta essere essenziale per effettuare trattamenti su questi composti, ad esempio interventi post-sintesi. Questa necessità ha, infatti, portato la ricerca scientifica a lavorare per trovare delle tecniche analitiche affidabili [2].

## 2.4 Problemi analitici e stato dell'arte

Attualmente le tecniche maggiormente utilizzate per la determinazione della composizione elementare dei nanocristalli sono XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e XRF (*X-ray Fluorescence Spectroscopy*), a cui si aggiungono le analisi al SEM (*Scanning Electron Microscope*) e al TEM (*Transmission Electron Microscope*) con sonda EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). In generale nessuna di queste permette di fare analisi composizionali accurate. Infatti, l'XPS restituisce buoni risultati solo a livello superficiale, per cui si possono avere molte informazioni sulla stechiometria solo della parte terminale del nanocristallo. Questo può essere un problema nel momento in cui è interessante conoscere anche la composizione interna che potrebbe avere una stechiometria differente.

Anche le analisi al microscopio, sia SEM che TEM, non sono in grado di quantificare in maniera accurata gli analiti. Nello specifico, gli elementi che maggiormente hanno difficoltà ad essere determinati sono il bromo (e più in generale gli alogeni) e il piombo. Il primo tende a desorbire per interazione con il fascio elettronico, mentre il secondo può ridursi e formare dei cluster [3,7,8]. Questo comporta una variazione della stechiometria non dovuta a un problema nella sintesi ma all'analisi vera e propria. Infatti, la ricerca ha fatto progressi per ridurre tali effetti, ottimizzando i parametri strumentali come la temperatura o l'energia del fascio elettronico [7,8].

Si deve inoltre tenere in considerazione la tecnica XRD (*X-ray Diffraction*) che permette di ottenere informazioni strutturali, ma anche questa non dà informazioni composizionali accurate.

L'importanza della conoscenza composizionale è strettamente legata all'esigenza sempre maggiore di avere un modo per effettuare trattamenti post-sintesi rapidi e specifici che non si basano su semplici tentativi. Non solo, avere un metodo in grado di determinare gli elementi in maniera accurata nei nanocristalli colloidali permette di poter ampliare le applicazioni su questi materiali. Ad esempio, quando si effettuano drogaggi dei campioni, può risultare necessario conoscere come la composizione sia cambiata.

Sulla base di queste premesse è stato sviluppato il lavoro di tesi che si è incentrato sullo sviluppo di un metodo analitico in grado di fornire informazioni composizionali accurate su nanocristalli colloidali utilizzando l'ICP-MS. Questa tecnica è considerata la migliore per analisi elementari e multielementari. Tra i vantaggi si ha la possibilità di lavorare a concentrazioni molto basse (nell'ordine dei ppb e ppt), permettendo così di poter quantificare anche possibili impurezze presenti in tracce. Inoltre, ha un range di applicabilità più elevata rispetto all'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*), permettendo quindi di poter quantificare anche elementi che richiedono un'elevata energia di eccitazione come gli alogeni (e il bromo) ma con una sensibilità maggiore.

L'utilizzo della tecnica ICP-MS per queste matrici non è semplice per varie ragioni: si tratta di matrici che contengono sia sostanze organiche che sostanze inorganiche; è possibile che i leganti presenti possano fungere da interferenti; gli elementi da determinare presentano delle criticità, soprattutto il bromo.

Ad oggi non esistono procedure normate e in letteratura sono presenti pochi studi riguardo a metodi analitici per la determinazione di Br, Cs e Pb nelle perovskiti utilizzando l'ICP-MS.

Tra i tre elementi quello più difficile da analizzare è senza dubbio il bromo. In diversi lavori infatti viene riportata la difficoltà di estrazione degli elementi dalla matrice, con la conseguente sottostima in fase di analisi. Le cause imputabili sono diverse ma nessuna è stata verificata sperimentalmente. In un lavoro [9], ad esempio, si legge che CsPbBr<sub>3</sub> è stato analizzato utilizzando due strumenti differenti: l'ICP-MS per determinare Cs e Pb, e RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) per determinare Br. La ragione è legata al fatto che, facendo un'estrazione assistita da microonde in HNO<sub>3</sub>, il bromo potrebbe reagire con tale acido formando HBr volatile, che quindi si allontana con conseguente perdita di bromo. Per questo in letteratura sono state trovate soluzioni alternative. Oltre all'utilizzo di RBS, spesso si ricorre all'utilizzo della *laser ablation* come sistema di introduzione per ICP-MS (LA-ICP-MS) in modo da evitare tutta la parte di preparazione del campione con conseguente perdita del Br [10,11]. Inoltre, è possibile utilizzare la MIC (*Microwave Induced Combustion*), che prevede di inserire il campione, solubilizzato in un opportuno acido, all'interno di un vessel sigillato. In esso viene introdotto O<sub>2</sub> per far avvenire una combustione, da cui il nome della tecnica. Solitamente, per la determinazione del bromo si utilizzano soluzioni contenenti NH<sub>4</sub>OH e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> per evitare che Br venga allontanato [11,12,13,14]. Non solo, in alcuni casi si effettuano delle estrazioni (in matrici anche differenti dalle perovskiti) dove si utilizza la MAE (*Microwave Assisted Extraction*) che nuovamente non utilizza HNO<sub>3</sub> ma semplicemente acqua oppure NH<sub>4</sub>OH o TMAH (idrossido di tetrametilammonio) [15].

Un'altra problematica legata al Br sono le interferenze, che a prescindere dalla matrice sono sempre presenti. Infatti, entrambi gli isotopi di Br, cioè  $^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}$ , sono interferiti dall'argon che genera rispettivamente  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$  e  $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$ . Come verrà illustrato nel capitolo seguente, l'argon è un gas essenziale per il funzionamento dello strumento ICP-MS; quindi, tali interferenze non potranno essere eliminate in alcun modo in fase di preparazione del campione. Avendo però a disposizione una cella di reazione/collisione è possibile gestire le interferenze, riducendone in parte il loro contributo sul segnale totale. Inoltre, quando è presente il potassio è rilevante un'altra interferenza poliatomica:  $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}$  [14,16,17].

Per quanto riguarda il cesio invece, in letteratura non sono state riscontrate grosse criticità né nella fase di preparazione né nella fase di analisi [9]. Da ciò che è emerso, però, anche il cesio, come il bromo, ha degli interferenti poliatomici che possono inficiare sull'analisi. Infatti, l'indio, che può essere utilizzato come standard interno, genera un'interferenza  $^{115}\text{In}^{18}\text{O}$  che ha un  $m/z = 133$  come il Cs.

Infine, il piombo non necessita di particolari accorgimenti quando si tratta di nanocristalli. Anche questo elemento, però, potrebbe essere interferito dal rodio usato come standard interno. Esso potrebbe formare  $^{103}\text{Rh}_2\text{H}_2^+$  con un rapporto  $m/z = 208$ , pari alla massa dell'isotopo del piombo che solitamente viene monitorato perché è il più abbondante.

Per quanto riguarda le concentrazioni alle quali si può lavorare non ci sono molte informazioni al riguardo.

Concludendo, il lavoro di tesi è stato diviso in due parti: ottimizzazione strumentale e ottimizzazione procedurale. Nella prima si è cercato di trovare le condizioni strumentali migliori per la determinazione degli elementi, nella seconda invece si è lavorato sulla preparazione dei campioni. Avendo poche informazioni dalla letteratura si è cercato di lavorare per fasi partendo da sistemi più semplici per poi arrivare a sistemi complessi come le perovskiti. In questo modo, abbiamo avuto il controllo sulle variabili che potevano influenzare la procedura. Infatti, partendo dall'ottimizzazione strumentale abbiamo trovato le condizioni migliori per la determinazione degli elementi indipendentemente dalla matrice di partenza. Una volta ottimizzato lo strumento abbiamo effettuato un'ottimizzazione procedurale usando in un primo momento dei semplici sali contenenti Cs, Pb o Br. Infine, dopo aver compreso il comportamento degli elementi nei sali si è passati alle perovskiti colloidali, che sono matrici più complesse nelle quali, oltre agli elementi di interesse, sono presenti leganti e solventi organici che possono influenzare l'analisi.

### 3. ICP-MS

ICP-MS è l'acronimo inglese di *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, cioè spettrometria di massa atomica con sorgente a plasma accoppiato induttivamente. Essa rientra nel gruppo della spettrometria di massa atomica e si contraddistingue per la sorgente di ionizzazione, cioè il plasma ad accoppiamento induttivo.

La spettrometria di massa, in generale, è un insieme di tecniche che si basano sulla generazione, trasporto, selezione e rivelazione di ioni generati grazie a un'opportuna sorgente di ionizzazione, e si differenziano proprio per il tipo di sorgente. Si hanno, infatti, oltre alla sorgente al plasma (ICP), tecniche come la SS-MS (*Spark Source Mass Spectrometry*) che usano una scintilla, la TIMS (*Thermal Ionization Mass Spectrometry*) che invece è formata da una sorgente di ionizzazione termica, la GDMS (*Glow Discharge Mass Spectrometry*) che sfrutta la scarica a bagliore, nonché la SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) che utilizza un fascio ionico. Una volta generati, gli ioni vengono trasportati, grazie alla presenza dell'ottica ionica, nell'analizzatore di massa che li seleziona sulla base del loro rapporto massa carica ( $m/z$ ). Infine, gli ioni selezionati vengono rivelati e misurati da un opportuno rivelatore (o detector). Grazie alla presenza di specifici software i segnali rilevati dal rivelatore vengono convertiti in modo tale da riportare l'intensità ionica in funzione del rapporto  $m/z$ .

Ad oggi l'ICP-MS permette di effettuare analisi di campioni che contengono elementi a livelli di tracce e ultra-tracce in quanto, oltre ad avere un'elevata accuratezza e precisione, ha un'elevata sensibilità, con limiti di rilevabilità che vanno oltre il  $\text{ng L}^{-1}$ . Inoltre, può essere accoppiata a tecniche di separazione come la cromatografia liquida (HPLC-ICP-MS) e la gascromatografia (GC-ICP-MS) permettendo l'analisi elementare di matrici complesse e l'analisi di speciazione. Infine, si può utilizzare la *laser ablation* (LA-ICP-MS) come sistema di introduzione del campione; questo estende la tecnica all'analisi diretta di campioni solidi, che vengono analizzati tal quali, senza necessità di pre-trattamenti [18].

Uno spettrometro ICP-MS è formato da diverse componenti, riportate in figura 3.1:

- Il sistema di introduzione del campione
- La sorgente ICP
- L'interfaccia
- L'ottica ionica
- L'analizzatore di massa

- Il rivelatore

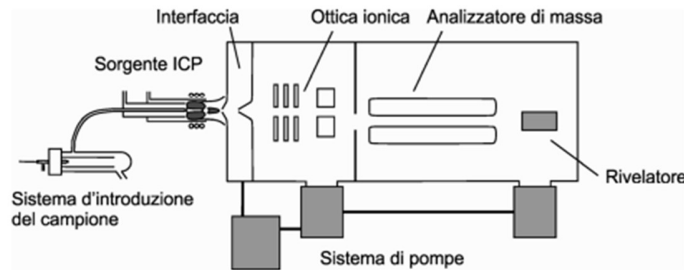


Figura 3.1: *Schema di uno spettrometro ICP-MS [18]*

### 3.1 Sistema di introduzione del campione

Il sistema di introduzione del campione è il primo comparto presente in uno spettrometro ICP. La scelta del tipo di sistema è molto importante perché il segnale analitico è fortemente dipendente dalle sue caratteristiche, soprattutto dalla sua riproducibilità e dalla sua efficienza.

Ci sono diverse tipologie di questi sistemi che permettono l'introduzione di soluzioni o di campioni solidi e che hanno caratteristiche differenti. Ovviamente, a seconda delle necessità si sceglierà un sistema piuttosto che un altro. Va però sottolineato che questa tecnica è utilizzata soprattutto con soluzioni; dunque, i sistemi di introduzione per i liquidi, come i nebulizzatori pneumatici, sono maggiormente diffusi. Inoltre, per avere un sistema molto efficiente si può ricorrere a particolari tecniche basate sulla generazione di idruri gassosi, che però possono essere usate solo per pochi elementi (ad esempio As, Bi, Sb, Ge, Sn, Se, Te). Infine, è possibile usare uno ICP-MS come rivelatore per le tecniche cromatografiche [18].

#### 3.1.1 Nebulizzazione pneumatica

La nebulizzazione pneumatica si basa sulla formazione di piccole goccioline grazie alla disgregazione del campione liquido per interazione con un gas di nebulizzazione che solitamente è argon; ciò che si forma viene chiamato *aerosol*.

Esistono diversi tipi di nebulizzatori pneumatici usati per l'introduzione di soluzioni. Questi hanno caratteristiche differenti ma sono tutti accumulati dallo stesso principio di funzionamento: il gas di trasporto viene fatto fluire a velocità molto elevata intorno al campione liquido creando una bassa pressione. Tale pressione e la variazione di velocità favoriscono la frammentazione del



campione con conseguente formazione di goccioline di dimensioni diverse (*aerosol primario*). Alcuni esempi di nebulizzatori pneumatici usati nella tecnica ICP-MS sono: nebulizzatori concentrici, nebulizzatori microconcentrici, nebulizzatori a flusso incrociato.

Il primo, forse il più diffuso e quello utilizzato in questo lavoro di tesi, è costituito da tubi concentrici posti come mostrato in figura 3.2. Questo nebulizzatore è conosciuto anche come *nebulizzatore concentrico*, o *Meinhard*.

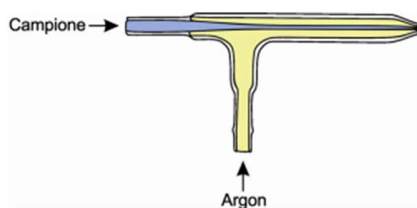


Figura 3.2: *Nebulizzatore concentrico Meinhard [18]*

Esso può essere in vetro o quarzo (il che non lo rende compatibile con HF e lo rende fragile), la pressione di ingresso varia tra 30 e 50 psi, la velocità di aspirazione della soluzione varia da 0,5 a 4 mL min<sup>-1</sup>, la velocità di aspirazione naturale è 1 mL min<sup>-1</sup> (con un flusso di Ar di 1 L min<sup>-1</sup>). Inoltre, questo nebulizzatore ha una buona efficienza e buona stabilità a lungo termine, ma avendo un diametro del capillare molto piccolo, che può variare da 10 a 25 µm, può otturarsi molto facilmente, ad esempio in presenza di soluzioni ricche di sali che possono depositarsi.

Oltre al *nebulizzatore concentrico di Meinhard* si possono usare anche nebulizzatori microconcentrici o quelli a flusso incrociato. Tra i principali vantaggi troviamo la possibilità di utilizzare materiali compatibili con HF.

Sia i nebulizzatori concentrici che quelli a flusso incrociato potrebbero aspirare la soluzione in maniera naturale ma, poiché questa non garantirebbe un flusso costante, viene comunque utilizzata una pompa peristaltica (figura 3.3), che applicando il principio di peristalsi è in grado di prelevare le soluzioni da analizzare. Inoltre, il suo utilizzo favorisce il drenaggio dello scarico della camera di nebulizzazione e va a ottimizzare i tempi di lavaggio e aspirazione riducendo, nel complesso, i tempi di analisi.



Figura 3.3: *Pompa peristaltica dell'ICP-MS iCAP TQ Thermo Fischer Scientific*

Oltre al nebulizzatore è necessaria la presenza di una camera di nebulizzazione, che ha la funzione di selezionare le particelle di aerosol più fini, cioè con un diametro inferiore ai 10  $\mu\text{m}$ . Tali particelle verranno introdotte nel sistema di atomizzazione mentre quelle più grosse mandate allo scarico. Il motivo per cui si fa questa selezione è legato al fatto che per le particelle più fini i fenomeni che avvengono nella sorgente al plasma sono più efficienti.

Esistono due tipi di camera di nebulizzazione: a *doppio passo tipo Scott* e *ciclonica*.

La prima (figura 3.4) seleziona le particelle più fini poiché l'aerosol è costretto a un percorso forzato in cui le particelle più grosse, aventi maggiore inerzia, impattano contro le pareti e vengono scaricate, mentre quelle più fini riescono a raggiungere l'atomizzatore.

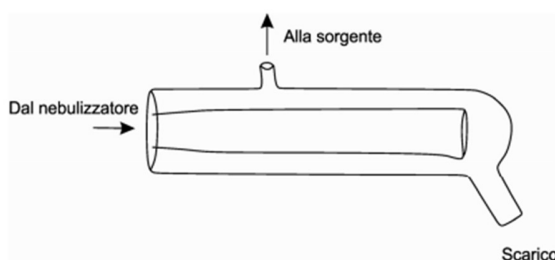


Figura 3.4: *Camera di nebulizzazione a doppio passo tipo Scott [18]*

La seconda (figura 3.5), usata per questo lavoro di tesi, seleziona invece le particelle più fini sfruttando il moto vorticoso; infatti, le particelle più grosse, avendo una forza centrifuga maggiore, impattano contro le pareti e vengono scaricate, mentre quelle più fini, con una minore forza centrifuga, arrivano all'atomizzatore.

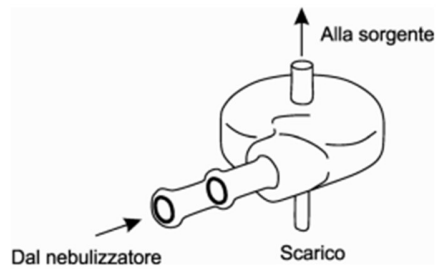


Figura 3.5: Camera di nebulizzazione ciclonica [18]

Queste due camere di nebulizzazione, basandosi su principi di separazione diversi, hanno caratteristiche distinte. A parità di condizioni la tipo Scott genera un *aerosol* più fine, mentre la ciclonica ha una velocità di trasporto dell'analita e del solvente maggiore, produce segnali più intensi, ha LOD (limiti di rilevabilità) più bassi, ha una maggiore precisione ed è soggetta a minori effetti memoria ed è per queste ragioni che è la più diffusa [18].

### 3.2 Sorgente al plasma

La sorgente al plasma nell'ICP-MS costituisce il sistema di atomizzazione e ionizzazione. Essa viene posta tra il sistema di introduzione del campione e l'interfaccia, come mostrato in figura 3.6, con una configurazione che nella tecnica ICP-MS può essere solo assiale (a differenza della tecnica spettroscopia di emissione atomica con sorgente ICP in cui può avere anche una configurazione radiale).

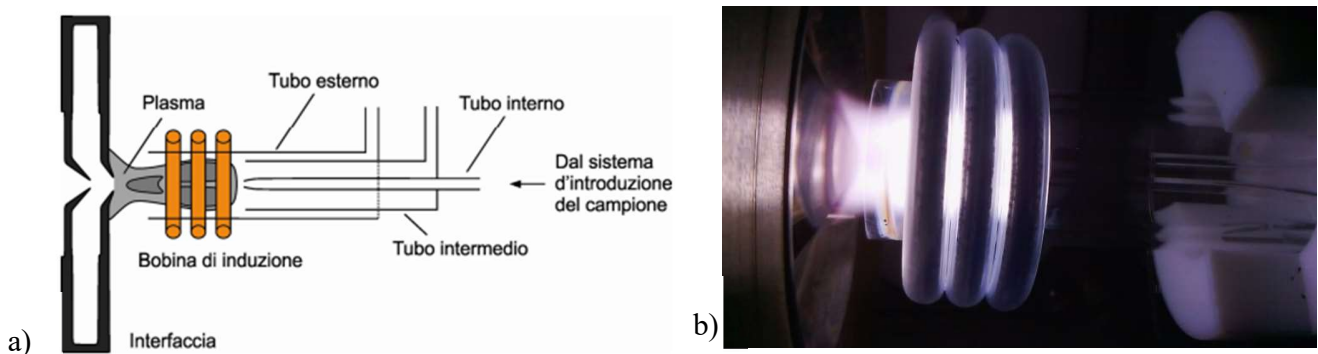


Figura 3.6: a) sorgente ICP [18]; b) immagine della torcia dell'ICP-MS iCAP TQ Thermo Fischer Scientific

Nella figura 3.6 si può vedere che tale sorgente è costituita da tre tubi concentrici che possono avere due strutture: un unico blocco dove i tubi sono saldati insieme oppure tubi smontabili; nel primo caso il materiale è quarzo, nel secondo invece le parti possono essere in materiali diversi rendendole compatibili con l'acido fluoridrico (nello strumento utilizzato, ad esempio, è presente la seconda struttura tutta in quarzo).

Nella torcia si vengono a creare tre flussi. Tra il tubo esterno e quello intermedio viene introdotto il gas, solitamente argon, che alimenta il plasma, generando un flusso ( $7 - 15 \text{ L min}^{-1}$ ) che viene chiamato principale o esterno. Lo spazio che intercorre tra i due tubi è molto piccolo e la velocità di flusso aumenta; inoltre, il gas fluisce seguendo un particolare percorso a spirale. Il flusso principale ha anche un'altra funzione, ovvero raffreddare la torcia, che nel cuore può raggiungere temperature di circa  $10\,000 \text{ K}$ .

Tra il tubo intermedio e il tubo iniettore invece viene introdotto un gas (sempre argon) che genera il flusso ausiliario o intermedio. La sua velocità è minore rispetto a quella del flusso principale, in questo caso infatti si parla di circa  $1 \text{ L min}^{-1}$ , che in casi particolari può raggiungere i  $2 - 3 \text{ L min}^{-1}$ . La sua funzione è quella di ridurre la formazione di particelle carboniose, molto importante soprattutto quando sono presenti solventi organici; inoltre può favorire l'introduzione dell'aerosol quando si hanno soluzioni acquose.

Infine, nel tubo più interno, chiamato tubo iniettore, è presente il gas di trasporto che arriva direttamente dal sistema di introduzione del campione, dove si trova oltre al gas (argon) il campione sotto forma di aerosol. Il diametro del tubo iniettore è molto più piccolo degli altri (circa  $2 - 3 \text{ mm}$ ), questo fa sì che le velocità raggiunte permettano di attraversare il plasma anche a flussi inferiori a  $1 \text{ L min}^{-1}$ . La dimensione del diametro dell'iniettore influenza il tempo di residenza all'interno dell'atomizzatore e, quindi, i fenomeni di atomizzazione e ionizzazione. Maggiore sarà il tempo in cui l'analita resta nell'atomizzatore e più efficiente sarà la ionizzazione.

Nella figura 3.6 si vede inoltre che in testa ai tubi è presente una bobina di induzione, che serve per la generazione del plasma. La bobina è alimentata da un generatore di radiofrequenze che fornisce la potenza del plasma, compresa tra i  $700$  e  $1500 \text{ W}$ , fondamentale per generare e mantenere il plasma. Applicando una radiofrequenza alla bobina di induzione, all'interno della stessa fluisce una corrente alternata avente la stessa frequenza di quella del generatore. L'oscillazione della corrente porta alla formazione di un campo magnetico oscillante intorno alla bobina. Questo campo magnetico induce un campo elettrico all'estremità della torcia e, grazie all'innesco dato da una scintilla, si verifica la ionizzazione di alcuni atomi di argon i quali, come visto, vengono fatti fluire nei tubi. La ionizzazione porta alla formazione di elettroni liberi che,

accelerati grazie alle forze presenti, vanno a collidere con altri atomi di argon producendo un effetto a cascata, nonché la generazione del plasma vero e proprio, il quale si autoalimenta finché verrà introdotto argon. Dato che l'energia è stata trasferita dal generatore di radiofrequenze agli elettroni, questo fenomeno viene chiamato accoppiamento induttivo (da cui deriva l'acronimo ICP), che genera un plasma accoppiato induttivamente costituito sia da ioni che da elettroni liberi.

Dopo la generazione del plasma, l'aerosol che viene introdotto nella sorgente subirà processi di desolvatazione, vaporizzazione, atomizzazione e ionizzazione. Gli ioni formati andranno all'interfaccia continuando così il loro percorso per poi raggiungere il rivelatore.

Nella tecnica ICP-MS, a differenza della tecnica ICP-AES, ci sono due aspetti di cui si deve tenere conto. Il primo è l'efficienza di ionizzazione che, a parità di condizioni operative, dipende dall'energia di ionizzazione; essendo molto più elevata per i metalli, la tecnica risulta, per gli elementi appartenenti a questa categoria, più efficiente. Il secondo aspetto da considerare è la formazione di scariche secondarie tra la sorgente e l'interfaccia. Queste scariche si generano perché l'accoppiamento elettrostatico tra la bobina di induzione e il plasma crea una d.d.p. di circa 100 – 200 V che produce una scarica elettrica in quella regione, chiamata scarica secondaria. Tale fenomeno causa effetti indesiderati: maggiore dispersione di energia cinetica degli ioni con conseguente degradazione della risoluzione, formazione di specie a doppia carica, estrazione di ioni dal cono con conseguente rapido degrado dello stesso. Per eliminare questi effetti sono state sviluppate opportune modifiche strumentali, ma, nonostante ciò, non sempre è possibile azzerare tali fenomeni [18].

### 3.3 Interfaccia

L'interfaccia è la parte della strumentazione posizionata subito dopo la torcia, ed è costituita da due coni metallici posti in un alloggiamento opportuno all'interno del quale viene applicato un vuoto di circa 2 torr. Il primo cono viene chiamato *sampler*, ha un orifizio con diametro di circa 0,8 – 1,2 mm (maggiore rispetto al secondo) ed è rivolto verso la torcia. Il secondo, invece, inserito all'interno dell'alloggiamento, è chiamato *skimmer*, ha un orifizio più piccolo, che va da 0,4 – 0,8 mm, e un angolo più acuto. Il materiale con cui sono fatti può variare, solitamente sono rivestiti in nichel o in platino (più prestanti) mentre l'alloggiamento può essere in rame o alluminio per dissipare facilmente il calore date le elevate temperature raggiunte.

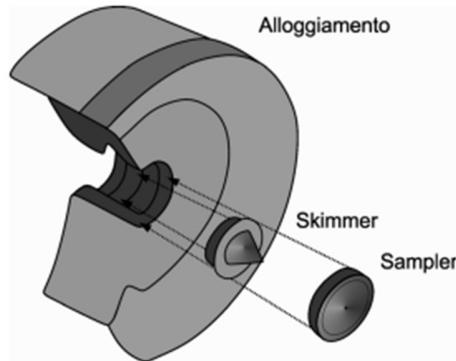


Figura 3.7: *Schema dell'interfaccia ICP-MS [18]*

L'interfaccia mostrata nella figura 3.7 ha il compito di trasportare gli ioni dalla sorgente ICP allo spettrometro di massa garantendo il trasferimento del maggior numero possibile degli stessi (efficienza) senza alterarne le caratteristiche come l'energia cinetica (consistenza). Di fatto, gli ioni provenienti dal plasma, arrivando all'interfaccia risentono dell'abbassamento della pressione perché passano da circa 760 torr a  $10^{-4}$  torr. Questo comporta un'espansione del fascio ionico e, se il potenziale del plasma è mantenuto nullo (vedi scariche secondarie paragrafo precedente), l'unica forza che agisce sul processo di trasferimento è la dinamica di espansione di un gas, che conserva la distribuzione delle energie cinetiche con vantaggi sulla risoluzione (consistenza). In termini di efficienza, se non si formano scariche secondarie, circa l'1% degli ioni attraversano l'interfaccia [18].

### 3.4 Ottica ionica

L'ottica ionica si trova tra l'interfaccia e l'analizzatore di massa, ed è costituita da barre, piatti o cilindri metallici posizionati in modo tale da:

- rimuovere le specie neutre per evitare che esse arrivino al rivelatore innalzando il rumore di fondo;
- collimare il fascio ionico per evitare la repulsione degli ioni positivi che tenderanno a respingersi con un grado differente in base all'energia cinetica e alla massa. Questo causa una stratificazione del fascio al cui centro si troveranno gli ioni più pesanti mentre all'esterno quelli più leggeri (effetto spazio-carica).

Di fatto, per raggiungere questi obiettivi le componenti dell'ottica ionica vengono posizionate in modo da generare ostacoli fisici per le specie neutre, mentre alle lenti vengono applicati opportuni potenziali che garantiscono la focalizzazione del fascio che poi verrà inviato all'analizzatore di massa.

Nella figura 3.8 viene rappresentato un esempio nel quale si vede che il fascio è fuori asse (geometria *off-axis*); questo garantisce l'abbattimento delle specie neutre mentre quelle cariche, grazie alle lenti multicomponente, sono in grado di deviare il proprio percorso in modo che questo possa condurre all'analizzatore. Tale configurazione è molto simile a quella presente nello strumento utilizzato [18].

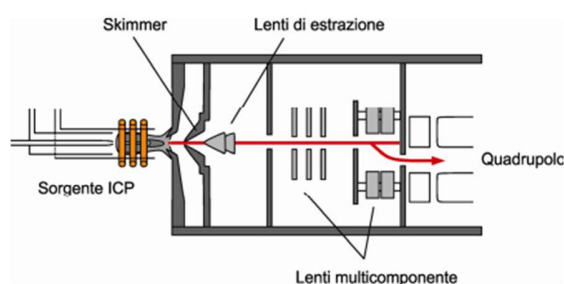


Figura 3.8: Schema dell'ottica ionica multicomponente [18]

### 3.5 Analizzatore di massa

L'analizzatore di massa è la parte dello spettrometro posta tra l'ottica ionica e il rivelatore. Ha come compito quello di andare a separare gli ioni sulla base del relativo rapporto massa su carica ( $m/z$ ) e inviarli al detector. Ci sono diversi tipi di analizzatori che si possono trovare in uno spettrometro di massa, ed esempio:

- Quadrupolo (Q)
- Tempo di volo (TOF)
- Settore magnetico a doppia focalizzazione
- Triplo quadrupolo

Ovviamente, le prestazioni e i costi sono estremamente differenti, pertanto il tipo di analizzatore verrà scelto sulla base del budget a disposizione e a seconda delle esigenze. Le performance possono essere definite in termini di:

- Risoluzione o Potere risolvante (R), che definisce la capacità di differenziare ioni vicini, è rappresentata dalla seguente equazione:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (\text{eq. 3.1})$$

Dove m indica la massa nominale del picco e  $\Delta m$  la differenza di massa tra due picchi vicini e risolti, cioè se l'altezza alla valle tra essi è inferiore del 10 % dell'altezza;

- Trasmissione ionica, che influenza la sensibilità analitica
- Velocità di scansione, che influenza la possibilità di acquisire segnali transienti generati ad esempio dalle tecniche cromatografiche

Degli analizzatori sopracitati si ha ad esempio il quadrupolo che fa parte degli spettrometri a bassa risoluzione mentre il tempo di volo e il settore magnetico a doppia focalizzazione rientrano in quelli ad alta risoluzione. Uno strumento ad alta risoluzione ha una minore velocità di scansione.

Ovviamente, aumentando le prestazioni dello strumento anche i costi sono decisamente più elevati, quindi un quadrupolo sarà più economico di un TOF, ma senza considerare l'aspetto economico, la scelta del tipo di analizzatore dipende esclusivamente dal tipo di analita e dal tipo di misure che si vogliono effettuare.

Uno degli analizzatori di massa più diffusi negli spettrometri ICP-MS è senza dubbio il quadrupolo, perché, nonostante la sua bassa risoluzione ( $R = 300$ ), è molto economico, ha un'elevata velocità di scansione (3000 uma al secondo) e un'elevata sensibilità; inoltre, è possibile migliorare le sue prestazioni accoppiando due quadrupoli e una cella di reazione/collisione creando quello che viene chiamato triplo quadrupolo (analizzatore presente nello strumento utilizzato per questo lavoro di tesi).



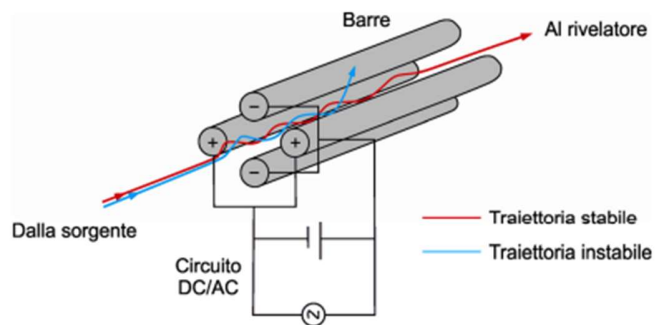


Figura 3.9: *Schema di un analizzatore di massa a quadrupolo [18]*

Nella figura 3.9 è rappresentato schematicamente un quadrupolo. Come si può vedere esso è costituito da quattro barre metalliche (che possono diventare sei o otto e allora si parlerà di esapolo o ottapolo) connesse a un circuito DC/AC (corrente continua + corrente alternata). Queste barre sono accoppiate a due a due; due barre opposte, infatti, sono connesse al polo positivo del generatore di corrente e le altre due al polo negativo.

Gli ioni vengono separati grazie al potenziale applicato. Infatti, quelli che hanno un determinato rapporto  $m/z$ , all'interno di uno specifico campo elettrico quadrupolare a radiofrequenza, percorrono traiettorie oscillanti stabili e riescono a raggiungere la fine dell'analizzatore, arrivando al detector; tutti gli altri invece si andranno a scaricare sulle barre del quadrupolo. Chiaramente, la separazione avviene facendo una scansione nella quale il potenziale viene variato in modo da far uscire dall'analizzatore, in sequenza, tutti gli ioni.

Altri analizzatori, invece, vanno a separare gli ioni basandosi su differenti principi chimico-fisici; ad esempio, il TOF sfrutta il fatto che a parità di energia cinetica gli ioni con  $m/z$  più elevati raggiungeranno il rivelatore più lentamente degli ioni più leggeri. Il settore magnetico a doppia focalizzazione invece applica un campo magnetico che influenza la traiettoria degli ioni; quindi, in base al campo magnetico presente, solo gli ioni con un determinato  $m/z$  giungeranno al rivelatore [18].

### 3.6 Cella di reazione/collisione

Come già detto nel paragrafo precedente, per migliorare le prestazioni del quadrupolo sono stati sviluppati dei sistemi ibridi come il triplo quadrupolo (utilizzato per questo lavoro di tesi). Il nome deriva dal fatto che erroneamente si parla di tre quadrupoli posti in serie; in realtà il primo e il

terzo (rispettivamente Q1 e Q3) sono effettivamente dei quadrupoli che fungono da filtro di massa, mentre quello centrale è una cella di reazione/collisione (che verrà descritta in seguito), costituita da un multipolo pressurizzato con un gas che può essere gas di reazione o di collisione. Esistono diversi tipi di celle: celle di reazione, celle di collisione e celle che possono lavorare in entrambe le modalità. Queste ultime sono le più performanti e presenti anche nello strumento da noi utilizzato. La cella, inoltre, può operare come semplice guida ionica.

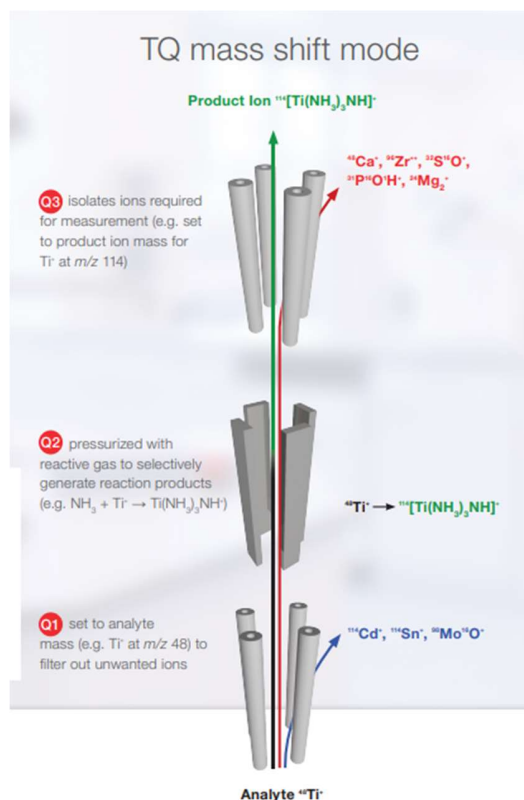


Figura 3.10: *Schema di un analizzatore a triplo quadrupolo [19]*

I vantaggi di utilizzare questa tipologia di strumentazione sono molteplici: si può aumentare la sensibilità e la selettività grazie alla possibilità di utilizzare due filtri di massa; inoltre, si possono eliminare alcune interferenze spettrali sopprimendo al grosso limite del quadrupolo, ovvero la bassa risoluzione [18].

### 3.6.1 Interferenze spettrali

Prima di spiegare come funziona la cella di reazione/collisione è opportuno fare un breve cenno sulle interferenze spettrali. Si definiscono tali quando il segnale relativo alla specie interferente si sovrappone a quello analitico perché manca un'efficace separazione degli ioni da

parte dell'analizzatore di massa. Questo fenomeno si può verificare, ad esempio, quando si hanno analizzatori a bassa risoluzione che non sono in grado di distinguere i segnali dell'analita e dell'interferente aventi la stessa massa nominale.

Le interferenze spettrali possono essere raggruppate in tre categorie:

- Interferenze isobariche
- Specie a doppia carica
- Interferenze poliatomiche

Le prime sono relative agli isotopi, e si verificano quando l'isotopo di un analita viene interferito da un isotopo di un elemento vicino nel sistema periodico. Queste possono essere facilmente corrette sfruttando opportune equazioni matematiche, che si basano sull'abbondanza isotopica e sulla misura di isotopi non interferiti dell'elemento interferente.

Dato che molte interferenze sono ormai note, ad oggi, la maggior parte dei software di gestione dello strumento ha dei database con le equazioni matematiche pronte per essere applicate. L'operatore, sulla base degli elementi da determinare e sulle possibili interferenze presenti nella matrice, sceglierà le equazioni più opportune.

Ad esempio,  $^{114}\text{Sn}$  può interferire su  $^{114}\text{Cd}$ , quindi il segnale a  $m/z = 114$  sarà dato dalla somma di entrambi dato che l'analizzatore di massa a bassa risoluzione non è in grado di distinguerli, come riportato nella seguente equazione:

$$I(114) = I(^{114}\text{Sn}) + I(^{114}\text{Cd}) \quad (\text{eq. 3.2})$$

Lo stagno però ha diversi isotopi, dunque, considerando ad esempio l'isotopo 118, si può dedurre il contributo del  $^{114}\text{Sn}$  sul totale sfruttando l'abbondanza isotopica riportata nella seguente equazione.

$$I(^{114}\text{Sn}) = I(118) * ^{114}\text{Sn}/^{118}\text{Sn} = I(118) * 0,65/24,23 = 0,0268 * I(118) \quad (\text{eq. 3.3})$$

Andando poi a sostituire nell'equazione (eq. 3.2), si ottiene:

$$I(^{114}\text{Cd}) = I(114) - 0,0268 * I(118) \quad (\text{eq. 3.4})$$

Questa rappresenta l'equazione correttiva che può essere utilizzata per rimuovere l'interferenza isobarica.

Le seconde si manifestano quando sono presenti delle specie a doppia carica (la cui formazione è stata trattata nel paragrafo 3.2), che hanno una massa e una carica doppia rispetto all'analita, questo porta alla sovrapposizione del loro segnale su quello analitico, generando l'interferenza. La rimozione di queste è più difficoltosa rispetto al caso precedente: infatti, è necessario minimizzare la formazione di tali specie modificando le condizioni operative della sorgente di ionizzazione come la potenza RF e il flusso del gas di nebulizzazione. Un esempio può essere lo ione  $^{138}\text{Ba}^{2+}$  che interferisce nella determinazione dello ione  $^{69}\text{Ga}^+$  perché il rapporto  $m/z$  di entrambi è uguale.

Le terze sono le più complesse da gestire. Riguardano l'interferenza di specie poliatomiche non distinguibili dall'analita senza un analizzatore di massa ad alta risoluzione. Alcune di esse sono generate dal solvente o dal plasma, altre per la presenza di acidi inorganici, o per la presenza nella matrice di carbonio o elementi alcalini e alcalino-terrosi, e infine alcune interferenze riguardano la formazione di ossidi, idrossidi e idruri che interferiscono rispettivamente alla massa +16, +17, +1 rispetto all'analita. Queste ultime si formano solitamente nelle zone più fredde del plasma, cioè nelle zone più vicine all'interfaccia quindi, come per le specie a doppia carica, è possibile in parte ridurle ottimizzando le condizioni operative quali la potenza RF e il flusso del gas di nebulizzazione. Negli altri casi, a meno che non si utilizzi un selettore di massa ad alta risoluzione, sono stati sviluppati dei metodi per ridurre e, a volte, eliminare tali interferenze. Un esempio è la tecnica del plasma freddo, che consiste nella generazione di un plasma con una potenza più bassa di circa 500 – 800 W e un flusso del gas di nebulizzazione più elevato di circa 1,5 – 1,8 L min<sup>-1</sup>, in modo tale da ridurre l'efficienza di ionizzazione della sorgente e quindi sfavorire la formazione degli interferenti. Questo metodo va bene però solo per casi semplici, quindi sono state sviluppate altre tecniche più efficaci. Un esempio è la rimozione della specie interferente prima che questa arrivi al plasma, effettuando una separazione in fase di preparazione del campione con una precipitazione o un'estrazione, oppure durante la fase di introduzione del campione usando tecniche come la *flow injection*, la vaporizzazione elettrotermica o le tecniche cromatografiche. Infine, un altro metodo efficace sviluppato è la tecnologia della cella di reazione/collisione, il cui funzionamento verrà trattato nei sottoparagrafi seguenti [18].

### 3.6.2 Cella di reazione dinamica

La cella di reazione dinamica è costituita da un quadrupolo e un gas reattivo che viene pressurizzato all'interno della cella. Si possono utilizzare diversi gas, quelli più comuni sono NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>. Quest'ultimo è anche quello utilizzato per questo lavoro di tesi. I principi su cui si basa la cella e con cui è possibile eliminare le interferenze poliatomiche sono: la reattività ione-molecola e

la discriminazione di massa. Il gas reattivo reagisce con una molecola, che può essere sia l'interferente che l'analita, generando una nuova specie. Questa nuova specie formatasi avrà un rapporto  $m/z$  diverso rispetto a quello iniziale; quindi, non ci sarà più l'interferenza sia che la reazione avvenga tra il gas e l'analita sia che avvenga tra il gas e l'interferente. Si deve però tenere presente la possibilità che all'interno della cella ci possono essere altri elementi che potrebbero reagire con il gas formando nuove specie. Qualora tali specie generate abbiano un rapporto  $m/z$  pari a quello dell'analita, si possono ottimizzare i parametri quadrupolari per stabilizzare solo alcuni ioni (di interesse) ed evitare la possibile formazione di nuovi interferenti (discriminazione di massa).

Si considerino ora due esempi relativi alle due possibili applicazioni della cella di reazione dinamica. Prendendo in esame lo ione  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  e lo ione  $^{56}\text{Fe}^+$ : il primo interferisce sull'analita perché entrambi hanno un rapporto  $m/z = 56$ . Per rimuovere l'interferenza poliatomica si può utilizzare  $\text{NH}_3$  come gas di reazione che, reagendo con l'interferente, rompe il legame tra Ar e O e così l'interferenza poliatomica stessa. Il gas però non reagisce con il ferro, quindi a  $m/z = 56$ , dopo l'introduzione dell'ammoniaca, si avrà solo il contributo dell'analita [18].

La situazione opposta invece si è verificata in questo lavoro di tesi dove, ad esempio, lo ione  $^{81}\text{Br}^+$  è interferito da  $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$ : per rimuovere tale interferenza, è stata sfruttata la reazione tra  $^{81}\text{Br}^+$  con  $\text{O}_2$  (reattività ione-molecola) che porta alla formazione di un ossido che ha come  $m/z$   $81+16$ . L'interferente, per contro, non è in grado di formare un ossido con  $\text{O}_2$ , perché la reazione è termodinamicamente sfavorita. Per l'analisi, poi, si è deciso di monitorare  $m/z = 81+16$  (discriminazione di massa) in modo che si avesse solo il segnale dell'analita reagito, rimuovendo quindi il problema dell'interferenza.

### 3.6.3 Cella di collisione multipolare

La cella di collisione multipolare è costituita da un multipolo in modalità *RF-only* (focalizza gli ioni senza analizzarli) e un gas a bassa reattività che solitamente è He, ma si possono usare anche Xe o  $\text{H}_2$ . Per rimuovere le interferenze possono avvenire due fenomeni: la frammentazione collisionale (CID) e la discriminazione di energia cinetica (KED).

Il primo si basa sulla frammentazione dello ione poliatomico a seguito delle collisioni con il gas: è un effetto che avviene raramente ma noto, perché riscontrato grazie a calcoli teorici. Nel secondo lo ione poliatomico collide con il gas senza frammentarsi, ma, perdendo parte della propria energia cinetica, viene rallentato. Applicando una barriera di potenziale opportuna prima dell'analizzatore solo gli ioni di interesse riusciranno a passare mentre gli interferenti resteranno come intrappolati nella cella [18].

Quest'ultimo fenomeno è stato utilizzato nel lavoro di tesi per eliminare le potenziali interferenze di  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$  su  $^{79}\text{Br}^+$ , di  $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$  su  $^{81}\text{Br}^+$ , di  $^{115}\text{In}^{18}\text{O}^+$  su  $^{133}\text{Cs}^+$  e di  $^{103}\text{Rh}_2^1\text{H}_2^+$  su  $^{208}\text{Pb}^+$ .

### 3.7 Rivelatore

Il rivelatore, anche noto comunemente come detector, è posto dopo l'analizzatore di massa, e ha il compito di generare un segnale proporzionale agli ioni che vi arrivano. Un buon rivelatore, per essere tale, deve possedere diversi requisiti: un elevato rapporto segnale/rumore, un ampio intervallo di linearità, un tempo di risposta rapido, un'elevata sensibilità e indipendenza della risposta dalla massa. I rivelatori attualmente in commercio si possono classificare in tre categorie:

- Rivelatori digitali
- Rivelatori analogici
- Rivelatori a doppio stadio (*dual-stage*)

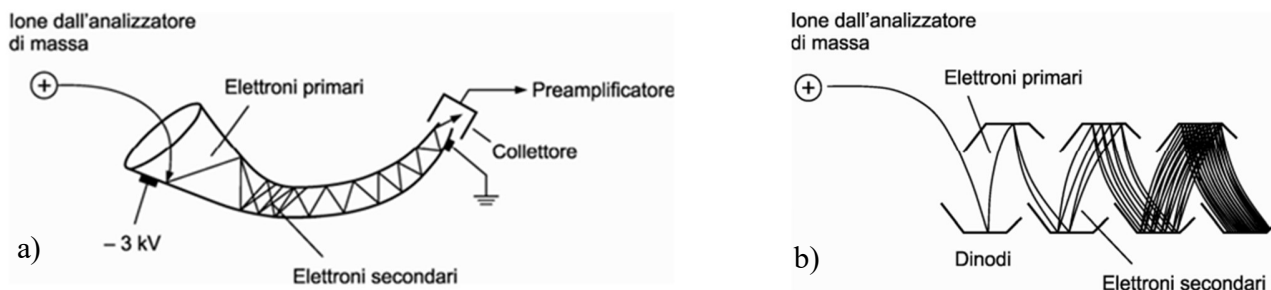


Figura 3.11: *a) Schema del moltiplicatore di elettroni a dinodo continuo [18]; b) Schema del moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto [18]*

I rivelatori digitali si basano sulla moltiplicazione degli elettroni generati a seguito della collisione dello ione con la parete del rivelatore. I più importanti, descritti nella figura 3.11, sono il moltiplicatore di elettroni a dinodo continuo e il moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto.

Il principio di funzionamento è analogo per entrambi: dopo che lo ione impatta le pareti del detector, perché attratto dal potenziale negativo, si generano degli elettroni (detti elettroni primari) che a loro volta impattano le pareti, poiché attratti dal potenziale positivo. Questo genera nuovi

elettroni (detti elettroni secondari) che si comporteranno come gli elettroni primari, formando così un effetto a cascata. Il fenomeno si ripete un certo numero di volte, in modo tale da generare una moltiplicazione di elettroni di un fattore di circa  $10^8$ . Infine, in fondo al tubo è presente un elettrodo collettore che acquisisce l'impulso generato dagli elettroni prodotti, che viene poi elaborato dalla componente elettronica del sistema.

Ciò che differenzia i due rivelatori è la loro struttura: infatti, come si può vedere anche nella figura 3.11, il primo ha un unico dinodo, mentre il secondo è suddiviso in frazioni poste in serie, in modo da poter modulare i potenziali singolarmente ottimizzando il processo di moltiplicazione degli elettroni.

Tali dispositivi sono caratterizzati da un'elevata sensibilità, dovuta alla fotomoltiplicazione, e da un basso rumore di fondo, con un guadagno sul rapporto segnale/rumore; lo svantaggio invece è legato alla possibilità di saturazione. Non è possibile, infatti, usare questi rivelatori quando il numero di ioni è molto elevato, solitamente superiore a  $10^6$ , perché il tempo morto, cioè il tempo impiegato dagli elettroni per essere misurati dal detector, è di circa 30-50 ns. Per questa ragione, quando le concentrazioni in gioco sono molto elevate si devono usare i detector analogici che, per contro, hanno una sensibilità minore.

Un esempio di detector analogico è la coppa di Faraday, mostrata nella figura 3.12, che riesce a rilevare fino a circa  $10^9$  ioni/s. È costituito da tre componenti: la coppa di Faraday vera e propria, l'amplificatore e il convertitore. Lo ione che arriva al rivelatore genera un segnale analogico che viene amplificato, per migliorare la sensibilità, e poi convertito in segnale digitale.

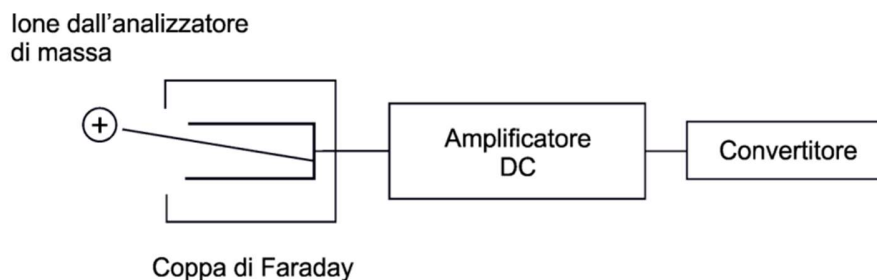


Figura 3.12: *Schema della coppa di Faraday [18]*

Infine, ci sono i rivelatori a doppio stadio che sono costituiti dall'unione dei primi due per migliorare le prestazioni in termini di sensibilità e intervallo di linearità. Questo permette di poter lavorare sia a basse concentrazioni, nell'ordine dei ppt, sia ad elevate concentrazioni, nell'ordine dei

ppm. Per queste ragioni, ad oggi sono i rivelatori più diffusi, e infatti nello strumento utilizzato per questo lavoro di tesi era presente uno di questi dispositivi.

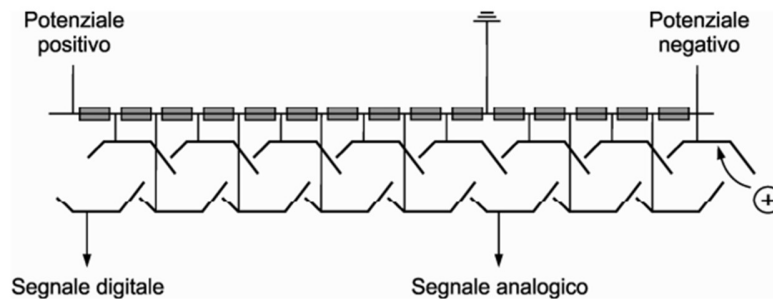


Figura 3.13: *Schema del rivelatore dual-stage [18]*

Come si può vedere nella figura 3.13, il segnale viene rilevato due volte: al centro e alla fine. In questo modo, se al centro il segnale è superiore alla soglia si passa alla rivelazione in analogico, altrimenti il segnale viene ulteriormente amplificato e rilevato alla fine del detector in modalità digitale. Tutto ciò avviene in maniera automatica [18].

Nello specifico, il rivelatore da noi utilizzato ha una particolare configurazione perché non è in asse con il quadrupolo, in modo da minimizzare il background. Inoltre, è dotato di un sistema di correzione in quanto il numero di ioni rilevati è minore dal numero di ioni effettivamente presenti; infatti, se un secondo ione colpisce la faccia del rivelatore mentre l'impulso di uno ione precedente sta ancora attraversando il sistema di rilevamento, il suo segnale non verrà rilevato e quindi conteggiato.

Tale sistema si basa sul calcolo del tasso di perdita di conteggio utilizzando un'equazione preimpostata nel software.

$$I_t = \frac{I_0}{(1 - I_0 t)} \quad (\text{eq 3.5})$$

Dove  $I_t$  indica il numero vero di ioni,  $I_0$  il numero di ioni osservato e  $t$  il tempo morto espresso in secondi [20].



## 4. Materiali e Metodi

L'attività di tesi ha previsto l'utilizzo di diversa strumentazione, tra cui l'ICP-MS, il bagno ad ultrasuoni, il forno a microonde, *gloves box* nonché differente vetreria di laboratorio, micropipette, bilance analitiche. Parte di essa è stata utilizzata per la preparazione del campione mentre altra è stata utilizzata per l'analisi.

### 4.1 Forno a microonde e bagno ad ultrasuoni

Durante la preparazione del campione è stato impiegato il forno a microonde MARS 6, (CEM, Charlotte, NC, Stati Uniti) mostrato in figura 4.1, fondamentale per la digestione acida di sali di CsCl e CsBr. Questo dispositivo è costituito, oltre che dal generatore di microonde, da un sistema di riscaldamento, da sensori di temperatura e da un portacampione rotante nel quale vengono inseriti i *vessel* sigillati contenenti il campione e l'acido (o la miscela di acidi) necessari per la dissoluzione di metalli. La digestione è facilitata dalla presenza delle microonde in quanto è possibile arrivare ad elevate temperature in tempi molto brevi perché l'energia viene trasferita a tutte le molecole in soluzione in modo simultaneo. Inoltre, grazie alla presenza di un software, è possibile impostare dei programmi termici specifici per i campioni in modo da lavorare con tempi e temperature ottimali a seconda delle esigenze. In aggiunta ci sono altri vantaggi nel suo utilizzo: si evita la perdita di elementi volatili grazie al fatto che i *vessel* sono sigillati; sono richieste quantità di acido minori; è un metodo riproducibile.



Figura 4.1: MARS 6 CEM

Un altro dispositivo utilizzato nel lavoro di tesi è stato il bagno ad ultrasuoni mostrato in figura 4.2 (USC 500 THD, VWR, Radnor, PA, Stati Uniti), che nello specifico è stato impiegato per il trattamento di alcuni sali a base Pb e per le perovskiti. È costituito da una vasca riempita di acqua

nella quale vengono immersi i campioni. Questo strumento favorisce l'estrazione di analiti dalla matrice grazie all'impiego di rapide vibrazioni che formano microscopiche bolle di vapore all'interno del liquido. Queste, per effetto di variazioni alternate di pressione, cambiano dimensioni, prima crescendo poi rimpicciolendo fino a implodere, generando onde d'urto che frantumano le particelle, favorendo così l'estrazione.



Figura 4.2: USC 500 THD VWR

## 4.2 ICP-MS

La determinazione del cesio, del piombo e del bromo nei sali (usati per l'ottimizzazione del trattamento del campione) e, poi, nelle perovskiti è avvenuta grazie all'impiego dell'ICP-MS iCAP TQ della Thermo Fischer Scientific (Waltham, MA, Stati Uniti) mostrato in figura 4.3.



Figura 4.3: ICP-MS iCAP TQ Thermo Fischer Scientific

Lo strumento è costituito da un triplo quadrupolo, con una cella che può lavorare sia in modalità reazione che in modalità collisione. Per questo, oltre alle più classiche funzionalità che possono essere ottimizzate in un ICP-MS, nella prima parte del lavoro di tesi ci si è concentrati proprio sull'ottimizzazione strumentale dei parametri dei quadrupoli per trovare le condizioni operative migliori per determinare gli elementi di interesse.

Di seguito vengono riportate le condizioni operative utilizzate per la determinazione dei vari elementi (tabella 4.1).

Tabella 4.1: *Condizioni operative dell'ICP-MS iCAP TO Thermo Fischer Scientific*

<b>Sistema di introduzione</b>	Flusso di aspirazione campione	0,134 mL min <sup>-1</sup>
	Flusso di aspirazione dello standard interno	0,075 mL min <sup>-1</sup>
	Flusso del gas di nebulizzatore	0,9357 L min <sup>-1</sup>
	Materiale nebulizzatore	Vetro
	Materiale camera di nebulizzazione ciclonica	Quarzo
<b>Sorgente al plasma</b>	Potenza RF	1550 W
	Flusso gas principale	14,000 L min <sup>-1</sup>
	Flusso gas ausiliario	0,8000 L min <sup>-1</sup>
	Posizione orizzontale della torcia	-0,17 mm
	Posizione verticale della torcia	-1,22 mm
	<i>Sampling depth</i>	5,00 mm
	Iniettore	Quarzo smontabile 2,0 mm
<b>Interfaccia</b>	<i>Cono sampler</i>	Ni 0,5 mm i.d.

	<i>Cono skimmer</i>	Ni 0,5 mm i.d.
<b>Ottica ionica</b>	Voltaggio lenti	Sistema di ottimizzazione automatizzato
<b>Analizzatore (triplo quadrupolo)</b>	Q1 RF DC <i>Offset</i>	0,000 V
	Q3 RF DC <i>Offset</i>	0,000 V
<b>Rivelatore (a doppio stadio)</b>	Voltaggio rivelatore ( <i>analog</i> )	-1825,0 V
	Voltaggio rivelatore ( <i>counting</i> )	1375,0 V
<b>Cella di reazione/collisione</b>	Flusso massimo He (collisione)	12,00 mL min <sup>-1</sup>
	Flusso massimo O <sub>2</sub>	1,2 mL min <sup>-1</sup>

Ogni elemento, però, ha comportamenti diversi quindi le condizioni operative dello strumento variano a seconda che si determini il bromo, il piombo e il cesio (tabelle 4.2, 4.3 e 4.4).

Tabella 4.2: *Parametri di acquisizione per l'analisi del bromo*

<b>Isotopi</b>	<sup>79</sup> Br; <sup>81</sup> Br
<b>Modalità di analisi</b>	SQ – KED (He 2,2 mL min <sup>-1</sup> )
	TQ – O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> 0,3 mL min <sup>-1</sup> )
<b>Uptake time</b>	70 s
<b>Washing time</b>	30 s
<b>Stabilization time</b>	15 s
<b>Dwell time</b>	0,2 s
<b>Sweeps</b>	16
<b>Repliche</b>	5
<b>Punti della retta di calibrazione</b>	0 – 100 – 200 – 300 ppb

Tabella 4.3: *Parametri di acquisizione per l'analisi del cesio*

<b>Isotopi</b>	$^{133}\text{Cs}$
<b>Modalità di analisi</b>	SQ – KED ( $\text{He } 2,2 \text{ mL min}^{-1}$ )
	TQ – $\text{O}_2$ ( $\text{O}_2 0,3 \text{ mL min}^{-1}$ )
<b>Uptake time</b>	65 s
<b>Washing time</b>	10 s
<b>Stabilization time</b>	15 s
<b>Dwell time</b>	0,1 s
<b>Sweeps</b>	16
<b>Repliche</b>	5
<b>Punti della retta di calibrazione</b>	0 – 2 – 4 – 6 ppb

Tabella 4.4: *Parametri di acquisizione per l'analisi del piombo*

<b>Isotopi</b>	$^{208}\text{Pb}$
<b>Modalità di analisi</b>	SQ – KED ( $\text{He } 2,2 \text{ mL min}^{-1}$ )
<b>Uptake time</b>	70 s
<b>Washing time</b>	10 s
<b>Stabilization time</b>	15 s
<b>Dwell time</b>	0,1 s
<b>Sweeps</b>	16
<b>Repliche</b>	5
<b>Punti della retta di calibrazione</b>	0 – 2 – 4 – 6 ppb

### 4.3 Reattivi e standard

Durante la tesi è stato utilizzato acido nitrico, che favorisce il flusso delle soluzioni all'interno dello strumento, sia per la preparazione delle soluzioni per la retta di calibrazione (ad eccezione del bromo) sia per la preparazione dei campioni; per tale ragione la maggior parte del lavoro è stata svolta sotto la cappa acidi. Inoltre, per ogni preparazione è stata impiegata acqua Milli-Q purificata con resina a scambio ionico che opera per osmosi inversa (Biopak Merck, Darmstadt, Germania). Infine, sono stati usati reagenti e standard con elevato grado di purezza riportati di seguito:

- acido nitrico 67 – 69% Tracemetal Grade (Fisher Chemical, Loughborough, Regno Unito);
- ammoniaca acquosa 25% Suprapur (Sigma Aldrich, Steinheim, Germania);
- perossido di idrogeno 25 – 35% for Ultratrace Analysis (Sigma Aldrich);
- soluzione standard Br  $1002 \pm 4$   $\mu\text{g/mL}$  in acqua (Inorganic Ventures, Christiansburg, VA, Stati Uniti);
- soluzione standard Pb  $1000 \pm 2$   $\text{mg/L}$  in  $\text{HNO}_3$  2%, TraceCert (Sigma Aldrich);
- soluzione standard Rh  $1002 \pm 6$   $\text{mg/L}$  in  $\text{HCl}$  2%, TraceCert (Sigma Aldrich);
- soluzione standard Cs  $1000$   $\text{mg/L}$  in  $\text{HNO}_3$  2 – 3%, Certipur (Sigma Aldrich);
- soluzione standard In  $1000 \pm 0,002$   $\text{g/L}$  in  $\text{HNO}_3$  2% (Carlo Erba Reagenti, Rodano (MI) Italia);
- CsBr al 99,999% Trace Metals Basis, perovskite grade (Sigma Aldrich);
- $\text{PbBr}_2$  al 99,999% Trace Metals Basis, perovskite grade (Sigma Aldrich);
- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  al 99,999% Trace Metals Basis (Sigma Aldrich).

Oltre ai reagenti e agli standard sono stati usati diversi gas per il funzionamento dello strumento e per la cella di reazione/collisione:

- Ar con purezza 99.996% (Rivoira, Milano, Italia), per alimentare il plasma e come gas di trasporto;

- He con purezza 99.999% (Rivoira), per la modalità KED;
- O<sub>2</sub> con purezza 99.999% (Rivoira), per la modalità di reazione.

## 4.4 Campioni

I campioni analizzati in questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati nel laboratorio di Nanostrutture per l'Energia e Ambiente presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale (DCCI) dell'Università degli Studi di Genova e dal gruppo di ricerca *NanoChemistry* presso l'IIT. Nello specifico, presso l'IIT sono stati sintetizzati nanocristalli colloidali di CsPbBr<sub>3</sub> dispersi in toluene mentre presso l'università i *single crystal* di CsPbBr<sub>3</sub> e i nanocristalli dispersi in esano.

È possibile dividere i campioni di CsPbBr<sub>3</sub> analizzati in due gruppi: nanocristalli colloidali e *single crystal*. Quest'ultimi si differenziano perché rispetto ai primi non sono dispersi in soluzione (toluene o esano) grazie all'effetto complessante di leganti organici (acido oleico e oleilammina), ma si trovano sotto forma di polvere.

I nanocristalli colloidali sono stati sintetizzati attraverso la tecnica *hot injection* (vedi paragrafo 2.2), dove i precursori sono PbBr<sub>2</sub> e cesio oleato, il solvente ottadecene, i leganti acido oleico e oleilammina. I *single crystals* sono stati sintetizzati a partire da CsBr e PbBr<sub>2</sub> che sono prima solubilizzati in dimetilsolfossido (DMSO), e poi riprecipitati come CsPbBr<sub>3</sub> grazie alla diminuzione di solubilità indotta da vapori di isopropilalcol. La tecnica prende il nome di *vapor assisted antisolvent recrystallization* e si basa sulla solubilizzazione dei sali precursori in un solvente "buono" seguito dall'aggiunta (sotto forma di liquido o per diffusione di vapori) di un così detto antisolvente. Quest'ultimo ha il compito di ridurre la solubilità dei sali di partenza portando alla formazione del composto desiderato. Nella tabella di seguito sono riportate le informazioni sui campioni.

Tabella 4.5: *Informazioni sui campioni*

<b>Campione</b>	<b>Caratteristiche</b>	<b>Data di preparazione</b>	<b>Provenienza</b>
<b>NCC1</b>	Tipologia: CsPbBr <sub>3</sub> colloidale Solvente: toluene Leganti: OA, OLA Struttura: nanocubi Dimensione: 12 nm	27/11/23	IIT
<b>NCC2</b>	Tipologia: CsPbBr <sub>3</sub> colloidale Solvente: esano Leganti: OA, OLA Struttura: nanocubi Dimensione: 12 nm	18/12/23	DCCI
<b>NCC3</b>	Tipologia: CsPbBr <sub>3</sub> colloidale Solvente: esano Leganti: OA, OLA Struttura: nanocubi Dimensione: 12 nm	23/01/24	DCCI
<b>SC1</b>	CsPbBr <sub>3</sub> <i>single crystal</i>	05/12/23	DCCI
<b>SC2</b>	CsPbBr <sub>3</sub> <i>single crystal</i>	17/01/24	DCCI



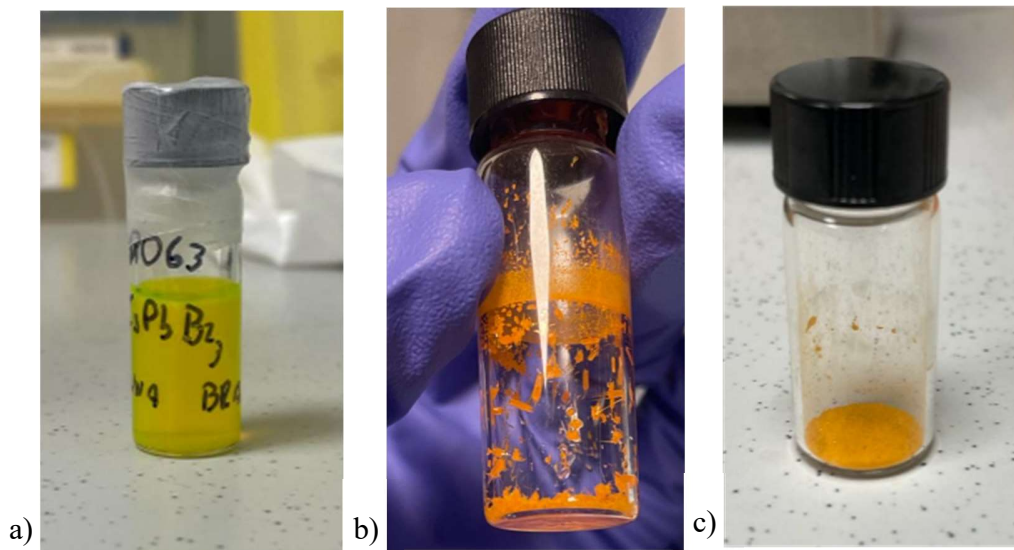


Figura 4.2: *a) NCC2; b) SC2; c) SC2 macinato*

## 4.5 Procedura analitica

La procedura analitica proposta è stata ottimizzata durante il lavoro di tesi ed è valida per i nanocristalli colloidali. Essa prevede di:

1. prelevare 20  $\mu\text{L}$  di campione con una micropipetta e trasferirli in una provetta pulita;
2. far evaporare il solvente con flusso di  $\text{N}_2$ ;
3. aggiungere 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizzando una micropipetta;
4. sonicare per 30 minuti a  $65^\circ\text{C}$  in un bagno ad ultrasuoni;
5. aggiungere 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{HNO}_3$  utilizzando una micropipetta;
6. filtrare con filtro in PTFE con porosità di 0,45  $\mu\text{m}$  in un matraccio da 100 mL;
7. portare a volume il matraccio da 100 mL con acqua Milli-Q;
8. diluire opportunamente per rientrare nel range di linearità dello strumento;
9. analizzare il campione diluito con l'ICP-MS.

Questa procedura presenta dei passaggi fondamentali che richiedono particolare cura. Il primo è l'evaporazione del solvente, che dev'essere rimosso completamente perché, essendo una sostanza organica, formerebbe una fase immiscibile e non permetterebbe di estrarre tutti gli elementi con il bagno ad ultrasuoni. Inoltre, la presenza di una fase organica potrebbe generare delle interferenze poliatomiche (vedi paragrafo 3.6). Per questo motivo, l'evaporazione del solvente viene effettuata usando un flusso di N<sub>2</sub> sufficiente per allontanare il solvente in tempi molto brevi, ma non troppo vigoroso da evitare possibili schizzi con conseguente perdita di campione.

Un altro passaggio critico è la diluizione per rientrare nel range di linearità dei singoli elementi. Con il Pb e il Cs, infatti, si lavora a concentrazioni più basse rispetto al Br (circa 2 – 3 ppb contro 100 – 150 ppb), per questo motivo si dovranno preparare due aliquote con due fattori di diluizione diversi. Inoltre, la diluizione dipenderà dal campione di partenza, per questo motivo, non è possibile stabilire apriori il fattore di diluizione nella procedura.

## 5. Risultati e Discussione

Il progetto del lavoro di tesi è nato dalla necessità di trovare un metodo analitico per la determinazione di Cs, Pb e Br in CsPbBr<sub>3</sub> colloidale. Nel capitolo di introduzione sono state messe in luce tutte le problematiche riguardo alla preparazione e determinazione di tali elementi, a partire dal fatto che la letteratura è povera di materiale in questo campo. Non solo, tra gli analiti il bromo, richiedendo un'elevata energia di eccitazione, non è facilmente analizzabile usando la tecnica ICP-MS. Ci sono inoltre diverse interferenze poliatomiche da tenere in considerazione. Infine, la procedura di preparazione dei campioni non è ancora assodata e può presentare delle criticità. Infatti, dalla letteratura vengono proposte diverse soluzioni di preparazione del campione, ma nessuna di queste è considerata risolutiva (paragrafo 2.4).

La sfida, quindi, è stata quella di comprendere quali fossero i parametri strumentali e procedurali che influenzassero la determinazione di tali elementi. Per questa ragione, il lavoro è stato sviluppato in più fasi per capire se il problema fosse di natura strumentale oppure legato alla preparazione del campione, o se dipendesse da entrambi gli aspetti: la prima fase si è quindi focalizzata sull'ottimizzazione strumentale; la seconda, invece, si è incentrata sulla preparazione del campione partendo da matrici più semplici, come CsBr e PbBr<sub>2</sub>, per poi arrivare alle perovskiti.

### 5.1 Ottimizzazione strumentale

La prima fase si è focalizzata sull'ottimizzazione strumentale, nella quale sono state impiegate le soluzioni standard di Pb, Br e Cs. Con queste soluzioni sono state effettuate prove in diverse condizioni strumentali considerando che si aveva la possibilità di lavorare in *single quadrupole* (modalità SQ) o *triple quadrupole* (modalità TQ). Inoltre, era possibile utilizzare la cella in modalità reazione impiegando O<sub>2</sub>, in modalità collisione impiegando He oppure lavorando in *modalità none* dove la cella fungeva solo da guida ionica.

Per tale ragione, consultando anche i manuali informativi forniti dalla Thermo Fisher [21], sono state effettuate varie prove combinando le differenti condizioni strumentali con l'obiettivo di trovare le migliori per i tre elementi. Per facilitare il lavoro, però, si è deciso di operare per singolo elemento per passare, solo in un secondo momento, a effettuare delle analisi multielementari.

### 5.1.1 Cesio

Il cesio è stato il primo elemento preso in considerazione. Partendo dalle soluzioni standard, infatti, si è verificato quali fossero le condizioni strumentali migliori considerando che l'indio, utilizzato come standard interno, interferisce formando un addotto con l'ossigeno ( $^{115}\text{In}^{18}\text{O}$ ) che ha  $m/z = 133$  come il cesio. Per questo motivo si è deciso, anche a seguito dei consigli reperibili nel manuale di consulto della Thermo Fischer [21], di operare in modalità SQ-KED (*Single Quadrupole – Kinetic Energy Discrimination*) per abbattere l'interferente.

In generale, per visualizzare il comportamento dell'interferente sul segnale totale in funzione del flusso di gas vengono analizzate due soluzioni:

- Soluzione contenente solo l'interferente;
- Soluzione contenente sia l'interferente che l'analita.

Dall'analisi delle soluzioni si costruisce la curva di reazione che riporta sull'asse delle ordinate l'intensità (in scala logaritmica) e sulle ascisse la variazione di flusso espressa in  $\text{mL min}^{-1}$ . Nel caso specifico, sono state costruite due curve variando il flusso del gas (elio), ad ogni valore di flusso è stato registrato il segnale (monitorando  $m/z = 133$ ) prima di una soluzione contenente solo acqua Milli-Q e lo standard interno (In) e poi una soluzione contenente lo standard interno e il cesio a 1 ppb (figura 5.1).

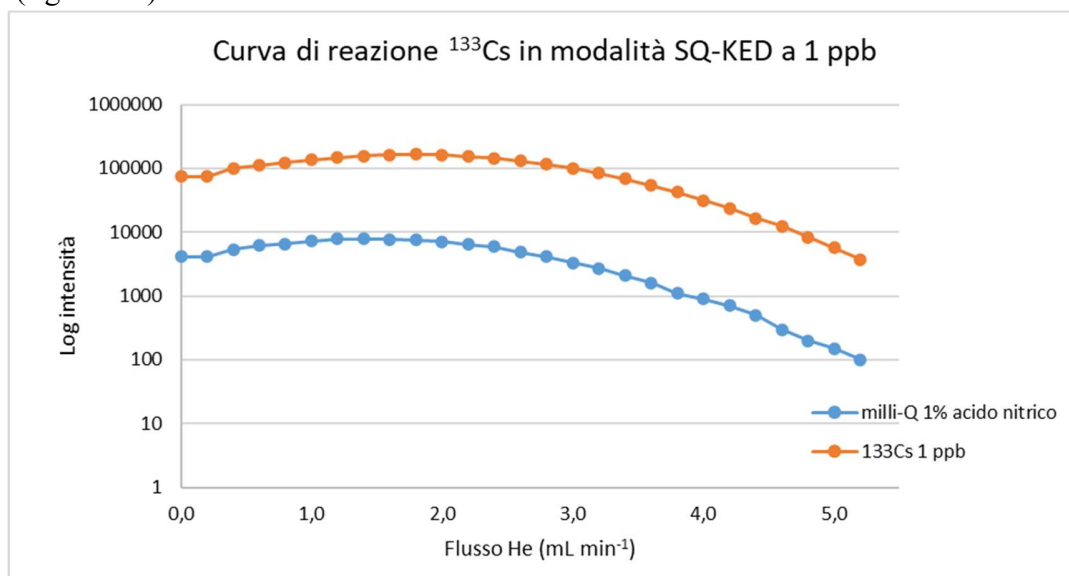


Figura 5.1: Curva di reazione per  $^{133}\text{Cs}$  a 1 ppb con He. Azzurro: In 10 ppb; arancione: Cs 1 ppb + In 10 ppb.

Osservando la figura 5.1 si può vedere come l'andamento del segnale azzurro (interferente) e quello arancione (soluzione contenente cesio a 1 ppb e interferente) siano molto simili. Questo vuol dire che l'impiego della cella di collisione è poco efficace nell'abbattimento della specie interferente ( $^{115}\text{In}^{18}\text{O}$ ), anche se si ha un leggero miglioramento a valori di flusso maggiori di  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$ . Questo è confermato facendo il rapporto percentuale tra il segnale della soluzione senza analita e il segnale totale mostrato nella figura sottostante che riporta appunto il rapporto percentuale tra i segnali al variare del flusso, calcolato secondo la seguente formula:

$$R\% = \frac{\text{segnale interferente (bianco)}}{\text{segnale interferente+analita (totale)}} \cdot 100 \quad \text{eq. 5.1}$$

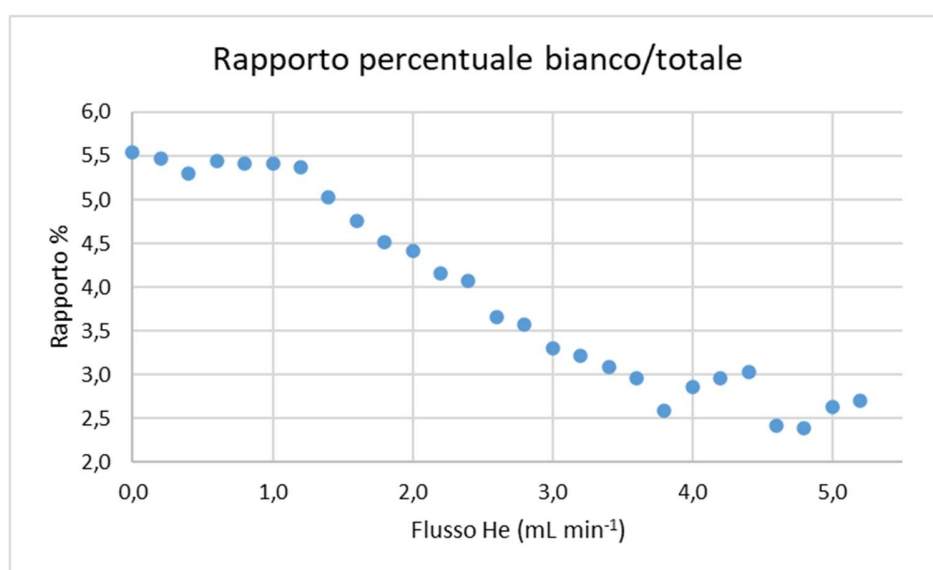


Figura 5.2: Percentuale bianco/totale con Cs 1 ppb in presenza di He

Dalla figura 5.2 si possono osservare come a valori di flusso maggiori di  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$  R% diminuisca. Infatti, si passa da 5,5% per bassi flussi a 2,5% per alti flussi. Dai dati mostrati, si potrebbe pensare, quindi, di lavorare a flussi maggiori, ma bisogna tenere presente che aumentando il flusso del gas non diminuisce solo R% ma anche le intensità dei segnali (con conseguente perdita di sensibilità). Cercando di lavorare in condizioni dove R% sia sotto il 5% e avendo delle intensità dei segnali abbastanza alte, è necessario aumentare le concentrazioni di cesio. Questa opzione potrebbe essere però uno svantaggio perché le concentrazioni minime operative si alzerebbero e si perderebbe uno dei punti forti della tecnica ICP-MS, ovvero i bassi LOD. Un'altra possibilità potrebbe essere quella di cambiare lo standard interno, utilizzandone uno che non interferisca. Tra le varie possibilità si è scelto di utilizzare Rh.

Prima di sostituire lo standard interno si è deciso di fare una misura usando sia In sia Rh lavorando in due modalità: SQ-KED e SQ-NONE. L'analisi è stata fatta su dei campioni di circa 0,1 g di CsCl digeriti in microonde usando 1 mL di HNO<sub>3</sub> e poi opportunamente diluiti con acqua Milli-Q. I risultati ottenuti dall'analisi sono stati confrontati facendo un *two sample t-test* con l'obiettivo di verificare se ci fossero differenze significative tra le due modalità e l'utilizzo dei due standard. Nello specifico, sono state confrontate:

- modalità SQ-KED con Rh – modalità SQ-NONE con Rh
- modalità SQ-KED con In – modalità SQ-NONE con In
- modalità SQ-KED con In – modalità SQ-KED con Rh
- modalità SQ-NONE con In – modalità SQ-KED con Rh

I t-test (effettuati con  $n = 4$  e con un livello di confidenza pari a 95%) hanno evidenziato che le differenze tra le concentrazioni non sono significative; quindi, si può concludere che per il cesio è possibile lavorare anche in modalità SQ-NONE, dove la cella funge solo da guida ionica, utilizzando l'indio, anche se interferisce generando con l'ossigeno una specie poliatomica. Nonostante ciò, però, si è ritenuto più opportuno cambiare lo standard interno.

Effettuando però le prove sul bromo per abbattere le interferenze (illustrate nel sottoparagrafo successivo) è stato osservato che il segnale a  $m/z = 133$ , monitorato durante le prove stesse, aveva un andamento particolare in funzione del flusso. Ci si è quindi chiesti se si formasse un addotto in presenza di bromo e rodio (usato come standard interno) che potesse interferire sul cesio. Per avere una completezza di informazioni, non conoscendo quale fosse realmente l'interferente e soprattutto se effettivamente si formasse una specie poliatomica, si è deciso di preparare diverse soluzioni di cesio, variandone la concentrazione, e di studiarne il comportamento in presenza di He e O<sub>2</sub>. La scelta di utilizzare O<sub>2</sub> è nata dalla possibilità di usare questa modalità per la determinazione del bromo; cercando di avere un metodo che fosse simile per tutti gli elementi di interesse, nell'ottica di ottimizzare il tempo di preparazione del campione e di analisi, si è deciso quindi di fare delle valutazioni anche in presenza di ossigeno. Nello specifico sono state preparate soluzioni a 1 ppb, a 5 ppb e a 10 ppb, e per ognuna di esse è stata costruita la curva di reazione vista precedentemente. La differenza in questo caso è stata la presenza di rodio come standard interno e dell'ossigeno come gas (oltre all'elio) che ha permesso di fare studi con la cella anche in reazione. Quindi le modalità in cui si è operato sono state: SQ-KED e TQ-O<sub>2</sub>. Per entrambe è stato monitorato il segnale a  $m/z = 133$ .

La prima prova è stata fatta alla concentrazione di 5 ppb di cesio (valore scelto perché in linea con quello del bromo), ma non si evidenzia un significativo abbattimento delle interferenze come si può vedere nella figura 5.3 dove sono stati registrati per la modalità SQ-KED valori in un range di flusso più ridotto rispetto a 1 ppb con In. Le curve, infatti, sono state costruite considerando solo l'intervallo 1,0 – 3,0 mL min<sup>-1</sup>. La scelta è dipesa da diversi fattori, tra cui il fatto che i valori di segnale sono più elevati in questo range.

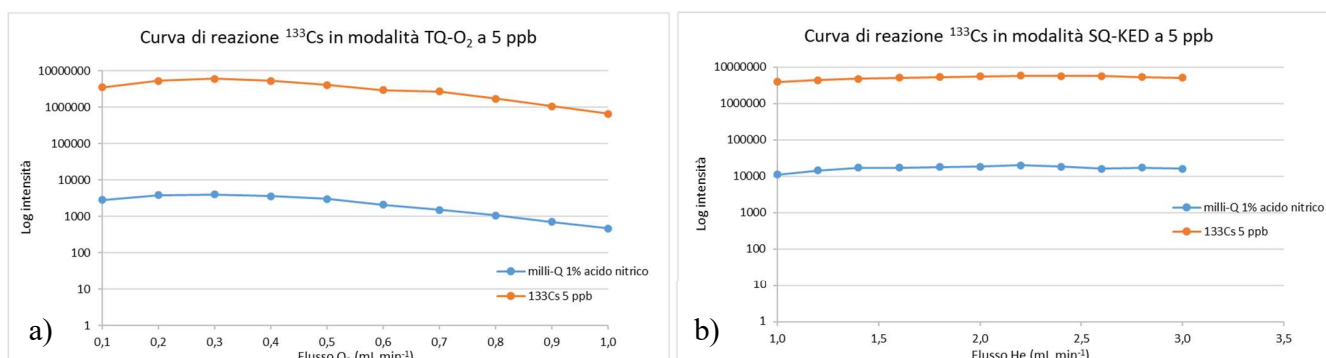


Figura 5.3: *a) Curva di reazione per <sup>133</sup>Cs a 5 ppb con O<sub>2</sub>. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: Cs 5 ppb + Rh 10 ppb;*  
*b) Curva di reazione per <sup>133</sup>Cs a 5 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: Cs 5 ppb + Rh 10 ppb.*

È opportuno sottolineare, però, che lavorando a una concentrazione di 5 ppb il rapporto percentuale tra segnale del solo interferente e il segnale totale (interferente + analita) è quasi trascurabile. Infatti, come mostra la figura 5.4, che riporta R% in funzione del flusso di gas (elio o ossigeno), i valori sono molto bassi. Nello specifico, in modalità TQ-O<sub>2</sub> si hanno valori di R% compresi tra 0,08% e 0,05% ma cambiando il flusso di ossigeno non si osservano grandi variazioni. In modalità SQ-KED si hanno, invece, valori più elevati, ma comunque trascurabili, in un range compreso tra 0,28 e 0,36%; anche in questo caso l'impiego del gas (elio) non comporta una variazione di R% in funzione del flusso. Da questi risultati, inoltre, si può concludere che nel caso specifico la cella di reazione è più efficace di quella di collisione, anche se, è importante sottolineare che, per la modalità SQ-KED, i valori di R% sono comunque accettabili perché inferiori alla soglia del 5%.

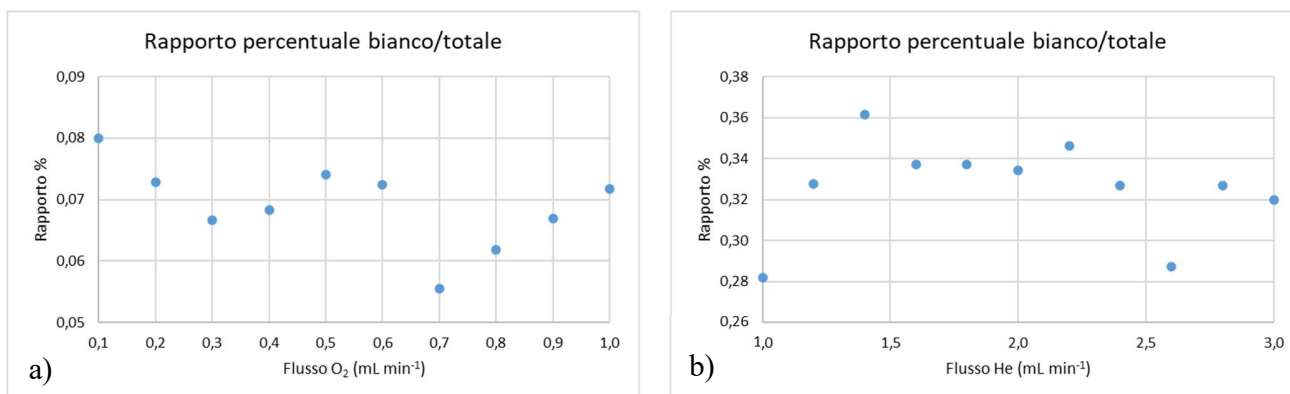


Figura 5.4: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con Cs 5 ppb in presenza di O<sub>2</sub>; b) Rapporto percentuale bianco/totale con Cs 5 ppb in presenza di He*

Aumentando la concentrazione a 10 ppb non sono stati evidenziati significativi miglioramenti riguardo l’abbattimento delle interferenze. I valori di R%, invece, sono più bassi rispetto a 5 ppb in accordo con il fatto che, aumentando la concentrazione, al detector arriva più analita che contribuisce all’aumento del segnale stesso. Confrontando infatti la figura 5.4 con la figura 5.5 si vede come R% passi da valori di circa 0,07% a valori di 0,04% in modalità TQ-O<sub>2</sub> e da circa 0,32% a 0,17% in modalità SQ-KED.

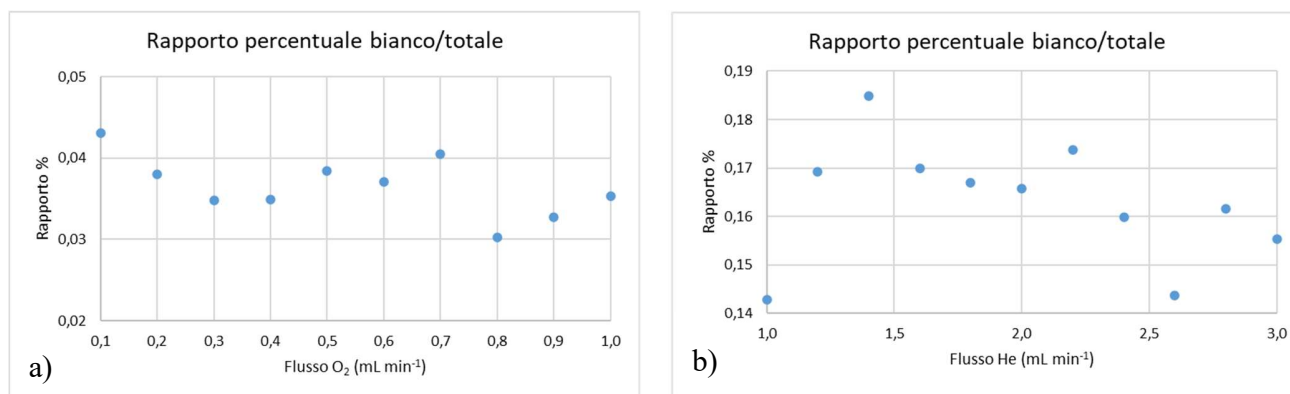


Figura 5.5: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con Cs 10 ppb in presenza di O<sub>2</sub>; b) Rapporto percentuale bianco/totale con Cs 10 ppb in presenza di He*

Considerando che, lavorando a 5 ppb, sono stati ottenuti R% molto buoni in entrambe le modalità è risultato interessante valutare a quale concentrazione fosse possibile spingersi per mantenere valori al di sotto della soglia del 5%. Per questa ragione è stata preparata una soluzione a 1 ppb di cesio. In questo caso, lo studio è stato sviluppato considerando un intervallo di flusso più ampio (0,0 – 5,4 mL min<sup>-1</sup>); infatti, dato che la concentrazione in gioco era più bassa rispetto alle



prove precedenti, si è deciso di conoscere tutto il profilo dei segnali come mostrato in figura 5.6. Dalla figura, inoltre, si evidenzia che nuovamente l'impiego della cella di reazione/collisione non ha portato a una significativa riduzione del segnale dell'interferente.

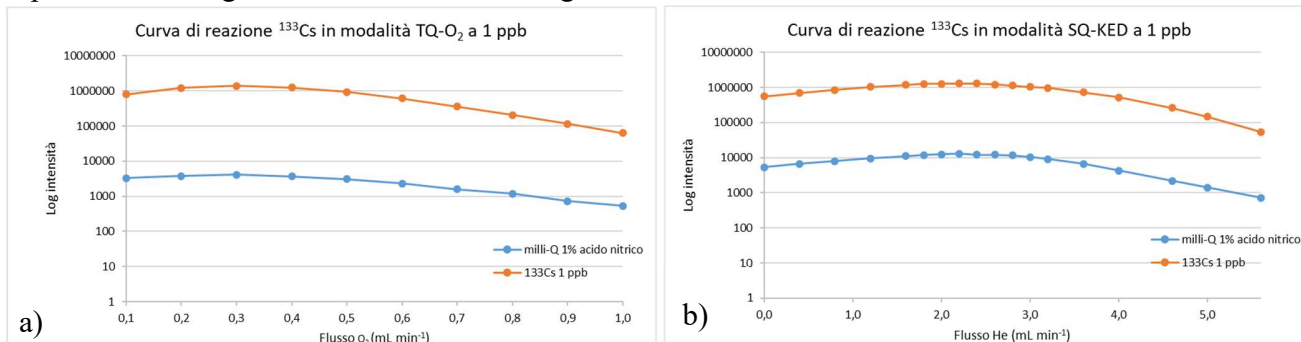


Figura 5.6: *a) Curva di reazione per  $^{133}\text{Cs}$  a 1 ppb con  $\text{O}_2$ . Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: Cs 1 ppb + Rh 10 ppb; b) Curva di reazione per  $^{133}\text{Cs}$  a 1 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: Cs 1 ppb + Rh 10 ppb.*

Osservando però la figura 5.7 è chiaro che l'impiego dell'ossigeno in modalità TQ- $\text{O}_2$  favorisce una riduzione del contributo dell'interferente per flussi intorno a 0,3  $\text{mL min}^{-1}$  dove si ha un minimo di R% (0,3%). Per quanto riguarda la modalità SQ-KED, invece, l'andamento di R% è piuttosto regolare con valori intorno a 0,9 – 1%, salvo abbassarsi leggermente (tra 0,8 – 0,9%) a flussi superiori a 3,5  $\text{mL min}^{-1}$ . È da sottolineare, però, che questi valori sono complessivamente molto bassi, praticamente trascurabili.

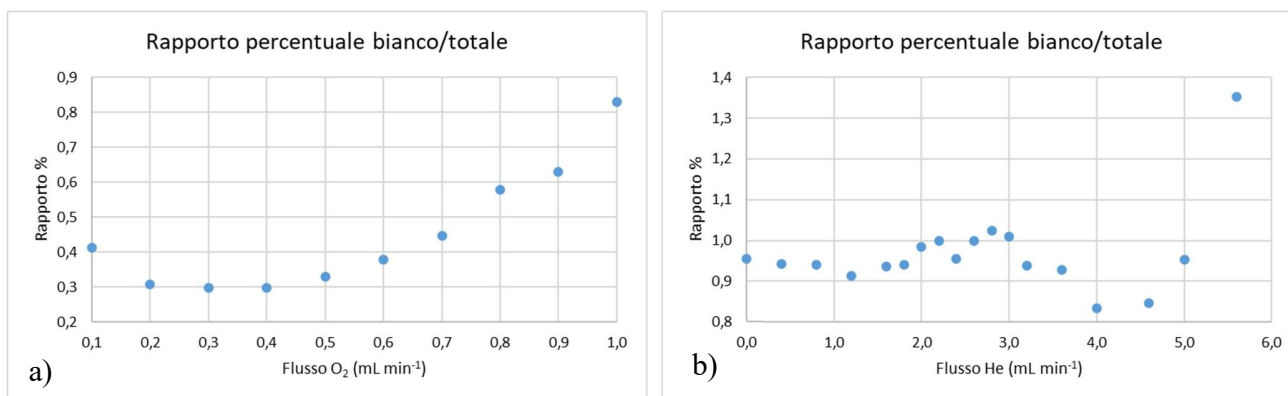


Figura 5.7: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con Cs 1 ppb in presenza di  $\text{O}_2$ ; b) Rapporto percentuale bianco/totale con Cs 1 ppb in presenza di He*

Non conoscendo la natura dell'interferente è stato complicato comprendere le ragioni per cui la cella di collisione e di reazione non sia stata in grado di abbattere le interferenze in maniera significativa. È importante sottolineare che non sempre la cella apporta benefici riguardo al controllo

delle interferenze, di conseguenza bisognerebbe ricorrere ad altre soluzioni. Nel caso specifico, però, avendo valori di R% inferiori al 5% possiamo trascurare la presenza di queste interferenze poliatomiche e lavorare anche a 1 ppb. Inoltre, è opportuno tenere presente che, proprio perché si hanno R% così bassi, non si sa effettivamente quale possa essere la specie poliatomica formata, non è da escludere che l'innalzamento del segnale sia dato dal background.

Concludendo dunque, le condizioni migliori per il cesio sono:

- utilizzare Rh come standard interno;
- in modalità SQ-KED usare un flusso di circa  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$  per avere la maggiore sensibilità (dato che il contributo dell'interferente è basso);
- in modalità TQ-O<sub>2</sub> usare un flusso di O<sub>2</sub> di circa  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$  per avere la maggiore sensibilità e un basso contributo dell'interferente.

### 5.1.2 Bromo

Il bromo è interferito da specie poliatomiche generate dall'argon, gas utilizzato per alimentare il plasma e quindi molto abbondante; di conseguenza, la probabilità che tali specie si formino è molto elevata. Esse sono  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$  e  $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$ , che hanno rispettivamente  $m/z = 79$  e  $m/z = 81$ . Entrambi gli isotopi del bromo, dunque, sono interferiti. Essendo l'argon un gas essenziale per il funzionamento dello strumento, l'unica possibilità che si ha per abbattere le interferenze è l'impiego della cella di reazione/collisione.

Per il bromo si è deciso, anche seguendo i consigli reperibili nel manuale della Thermo Fisher [21], di usare la cella sia in reazione che in collisione lavorando in due modalità: SQ-KED e TQ-O<sub>2</sub>. Non conoscendo quali fossero le concentrazioni migliori a cui lavorare, sono state fatte diverse prove anche sulla base dei risultati del cesio. Inizialmente si è partiti da una concentrazione di Br pari a 0,1 ppb, poi si è passati a 1 ppb, a 5 ppb, 10 ppb e infine 50 ppb.

Come per il cesio sono state messe a confronto due soluzioni:

- bianco contenente acqua Milli-Q all'1% di HNO<sub>3</sub> + 10 ppb di Rh
- soluzione a concentrazione nota di Br + 10 ppb di Rh

Gli ioni monitorati in modalità SQ-KED e in modalità TQ-O<sub>2</sub> sono diversi. Nel primo caso, infatti, si considera il segnale a  $m/z = 79$  e  $m/z = 81$ , mentre nel secondo  $m/z = 79+16$  e  $m/z = 81+16$ . La ragione risiede nel fatto che lavorando in reazione si sfrutta la formazione di ossidi per interazione tra l'analita (il bromo in questo caso) e l'ossigeno. La reazione tra il bromo e l'ossigeno infatti risulta essere favorita, a differenza di quella della specie poliatomica interferente, per la quale la formazione di una nuova specie poliatomica a  $m/z +16$  con un ulteriore atomo è termodinamicamente sfavorita.

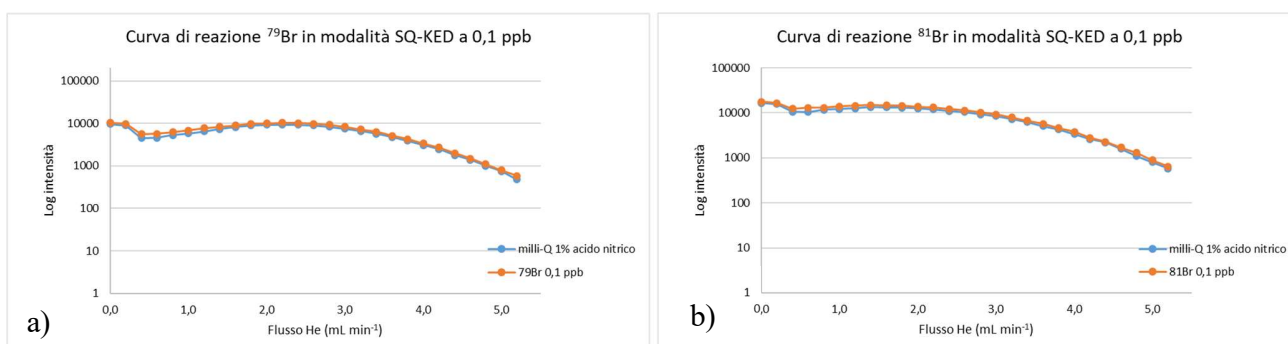


Figura 5.8: *a) Curva di reazione per <sup>79</sup>Br a 0,1 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: <sup>79</sup>Br 0,1 ppb + Rh 10 ppb;*  
*b) Curva di reazione per <sup>81</sup>Br a 0,1 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: <sup>81</sup>Br 0,1 ppb + Rh 10 ppb.*

La figura 5.8 (ottenuta in maniera analoga alle curve del cesio) evidenzia come, a una concentrazione così bassa di bromo, per entrambi gli isotopi, l'utilizzo della cella di collisione non sia efficace nell'abbattimento delle interferenze poliatomiche. Essendo generate dall'argon, la probabilità che esse si formino è molto elevata, questo contribuisce in maniera significativa all'intensità del segnale. Infatti, dai valori di R%, riportati in figura 5.9, si può osservare che sul segnale totale contribuisce praticamente solo il segnale dell'interferente, mentre l'analita concorre solo in minima parte. Infatti, in modalità SQ-KED sia per <sup>79</sup>Br che per <sup>81</sup>Br, R% assume valori compresi tra 80% e 100%.

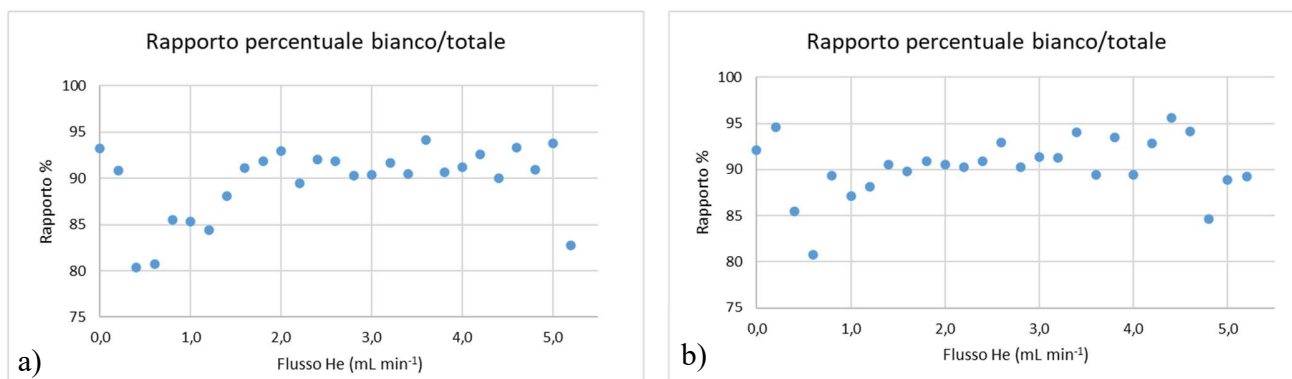


Figura 5.9: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>79</sup>Br a 0,1 ppb in presenza di He; b) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>81</sup>Br a 0,1 ppb in presenza di He*

La figura 5.10 riporta una prova effettuata a 1 ppb, dove si può notare che un aumento della concentrazione non ha portato grandi miglioramenti dal punto di vista dell'abbattimento delle interferenze; infatti, non c'è una buona separazione delle curve. Ciò è confermato anche dalla figura 5.11, dove i valori di R% sono più bassi rispetto alla concentrazione di Br a 0,1 ppb, ma comunque non sufficienti per essere considerati accettabili. Infatti, l'intervallo è passato da 80 – 100% a 60 – 80%, salvo a bassi flussi dove si hanno R% ancora maggiori. È, però, anche evidente che, a differenza dal caso precedente, l'andamento di R% varia in funzione del flusso di elio, in quanto all'aumentare del flusso di gas i valori di R% diminuiscono da 80% a 60%.

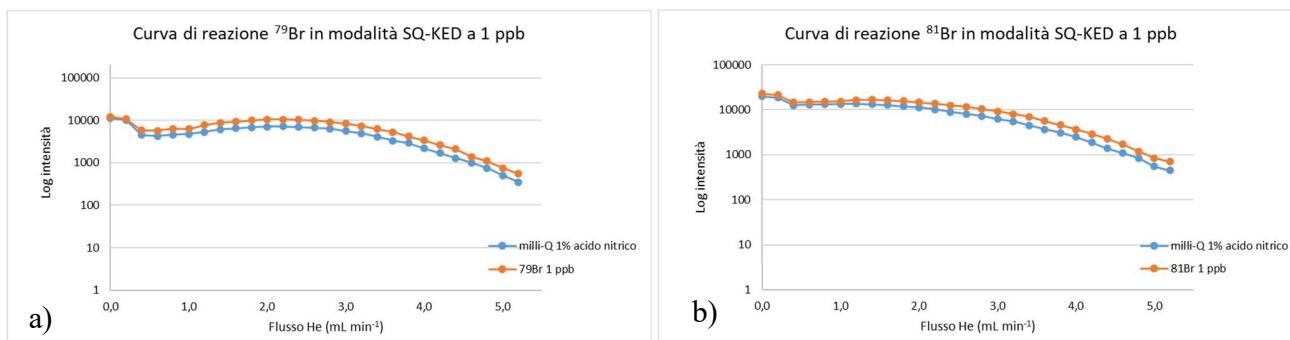


Figura 5.10: *a) Curva di reazione per <sup>79</sup>Br a 1 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: <sup>79</sup>Br 1 ppb + Rh 10 ppb; b) Curva di reazione per <sup>81</sup>Br a 1 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: <sup>81</sup>Br 1 ppb + Rh 10 ppb.*

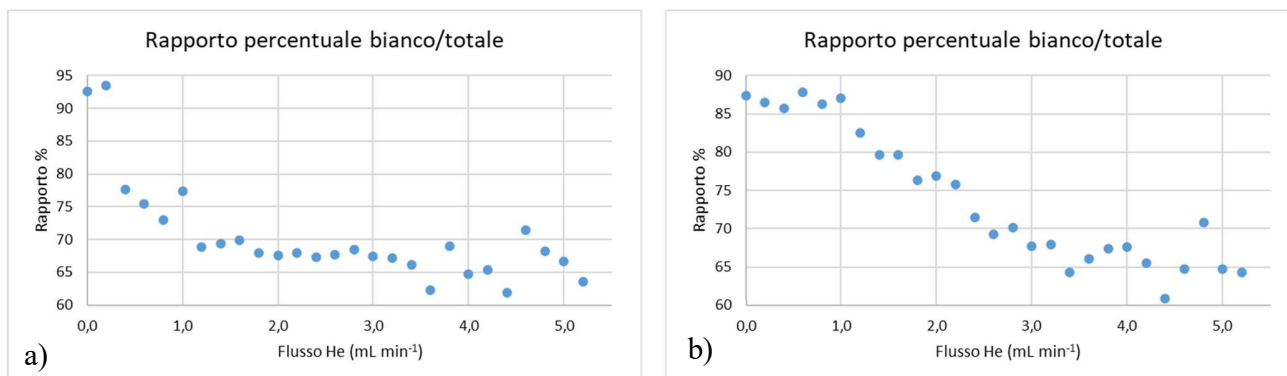


Figura 5.11: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>79</sup>Br 1 ppb in presenza di He; b) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>81</sup>Br 1 ppb in presenza di He.*

Avendo la possibilità di lavorare anche con l'ossigeno si è deciso di effettuare delle prove a concentrazioni più elevate in entrambe le modalità per metterle a confronto e scegliere le condizioni migliori. Sulla base dei risultati ottenuti a 1 ppb, è stata preparata una soluzione a 5 ppb di Br costruendo delle curve con He considerando un range più ristretto (1 – 3 mL min<sup>-1</sup>). Questi valori sono stati scelti dopo aver osservato il comportamento del bromo a basse concentrazioni. Infatti, intorno a 2,2 mL min<sup>-1</sup> si ha il valore massimo di intensità e sensibilità; inoltre, già a concentrazioni di 1 ppb si può osservare una buona riduzione di R%.

La figura 5.12 mostra una migliore risposta della cella di collisione rispetto ai casi precedenti, ma non è ancora sufficientemente efficace per l'abbattimento delle interferenze. Mettendo a confronto i due isotopi si vede che la curva azzurra a  $m/z = 81$ , che contiene l'interferente ma non l'analita, ha una pendenza maggiore, indice del fatto che a questo  $m/z$  l'abbattimento è migliore. Questo aspetto si può osservare anche dalla figura 5.13. Qui R% si è ulteriormente abbassato arrivando a valori inferiori a 40% per <sup>79</sup>Br e 65% per <sup>81</sup>Br. Inoltre, rispetto ai casi precedenti, il rapporto tra il segnale totale e quello dell'interferente diminuisce più velocemente all'aumentare del flusso. Ciò, quindi, conferma quello che qualitativamente era già mostrato in figura 5.12.

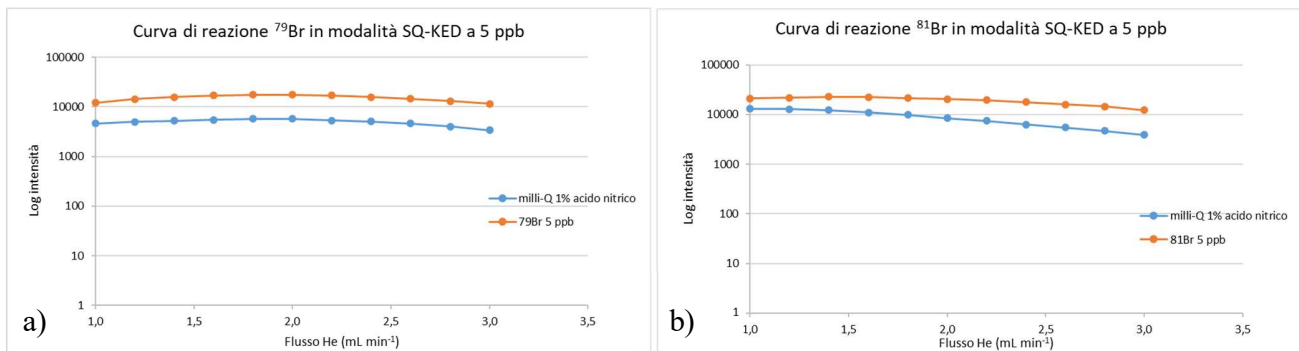


Figura 5.12: a) Curva di reazione per  $^{79}\text{Br}$  a 5 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{79}\text{Br}$  5 ppb + Rh 10 ppb;  
b) Curva di reazione per  $^{81}\text{Br}$  a 5 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{81}\text{Br}$  5 ppb + Rh 10 ppb.

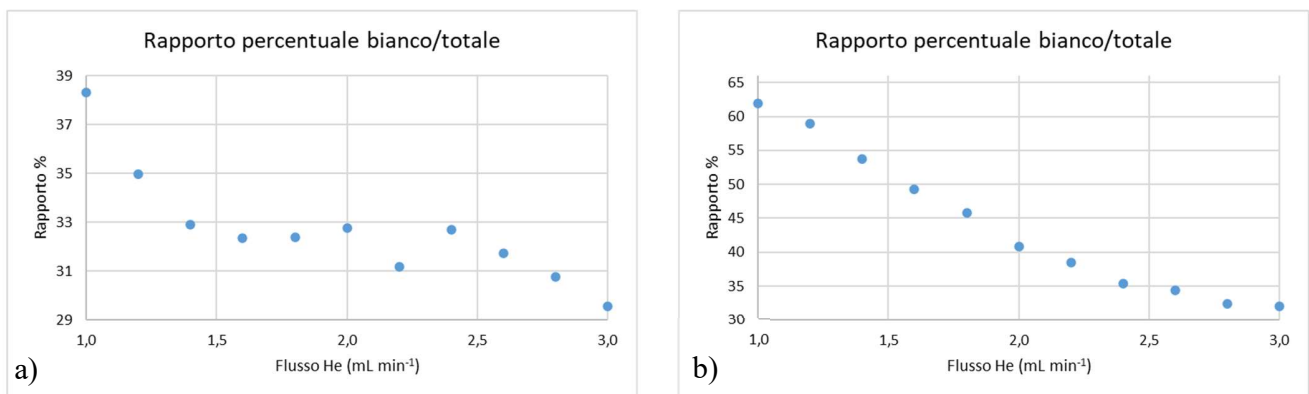


Figura 5.13: a) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{79}\text{Br}$  5 ppb in presenza di He; b) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{81}\text{Br}$  5 ppb in presenza di He.

Osservando invece la figura 5.14, che riporta il comportamento del Br in presenza di ossigeno, si evidenzia un andamento del segnale in funzione del flusso molto diverso rispetto a quello con elio. In particolare, aumentando leggermente il gas il segnale aumenta per avere un picco intorno a 0,3 mL min<sup>-1</sup>. È opportuno sottolineare che, monitorando  $m/z = 95$  ( $79+16$ ) e  $m/z = 97$  ( $81+16$ ), l'andamento delle curve e le intensità dei segnali sono diversi rispetto alla modalità SQ-KED.

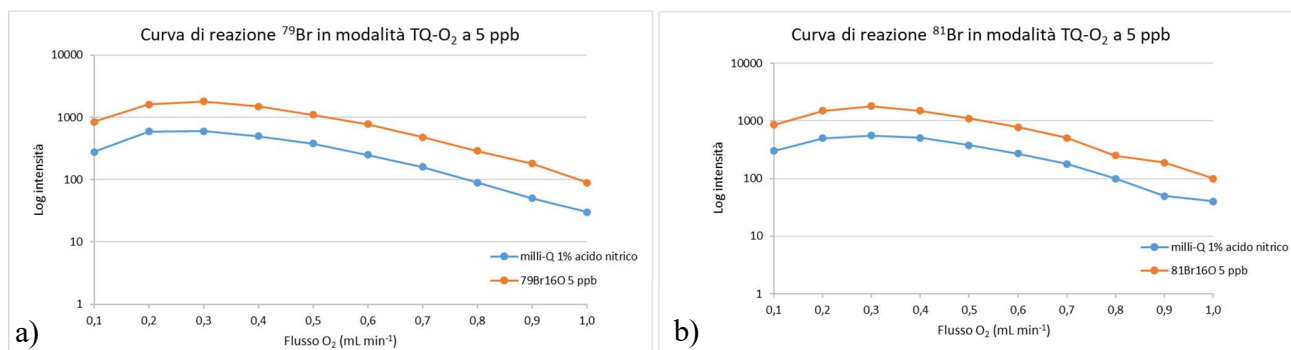


Figura 5.14: *a) Curva di reazione per  $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$  a 5 ppb con  $\text{O}_2$ . Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$  5 ppb + Rh 10 ppb; b) Curva di reazione per  $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}$  a 5 ppb con  $\text{O}_2$ . Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}$  5 ppb + Rh 10 ppb*

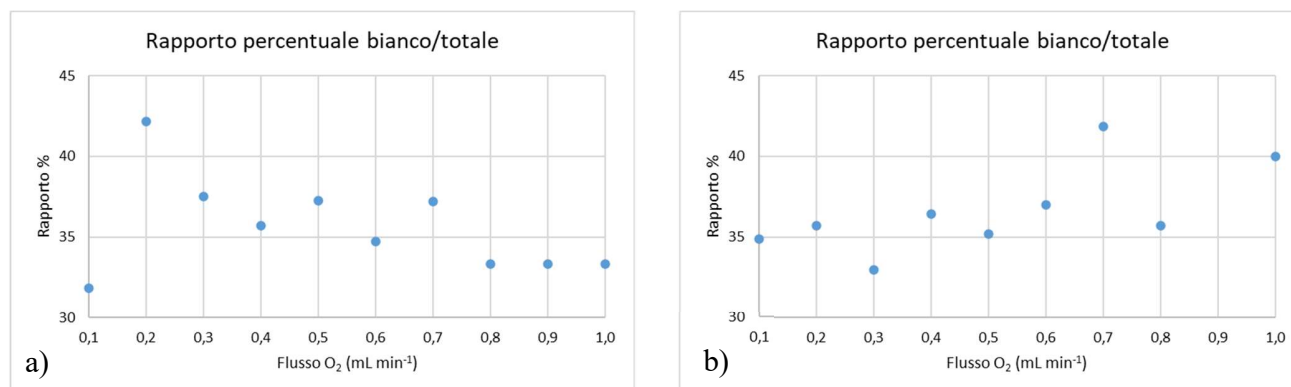


Figura 5.15: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$  5 ppb in presenza di  $\text{O}_2$ ; b) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}$  5 ppb in presenza di  $\text{O}_2$ .*

In questo caso, la cella di reazione ha un effetto poco significativo. Ciò viene evidenziato da entrambe le figure (figura 5.14 e figura 5.15). Nella prima, confrontando le curve arancioni (contenenti l'analita e l'interferente) con le curve azzurre (contenenti solo l'interferente), si evidenziano andamenti molto simili, nella seconda invece si osservano valori di R% molto costanti in funzione del flusso, indice del fatto che un aumento o una diminuzione di esso non porta cambiamenti. Inoltre, si può notare che i rapporti per entrambi gli isotopi sono confrontabili assumendo valori intorno al 40%.

Anche a 10 ppb  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$  non vengono abbattuti in maniera efficace dalla cella di collisione. Inoltre, neanche la cella di reazione è in grado di ridurre il contributo delle specie

poliatomiche sul segnale totale a questa concentrazione. Di seguito sono mostrate le prove nelle due modalità: SQ-KED e TQ-O<sub>2</sub>.

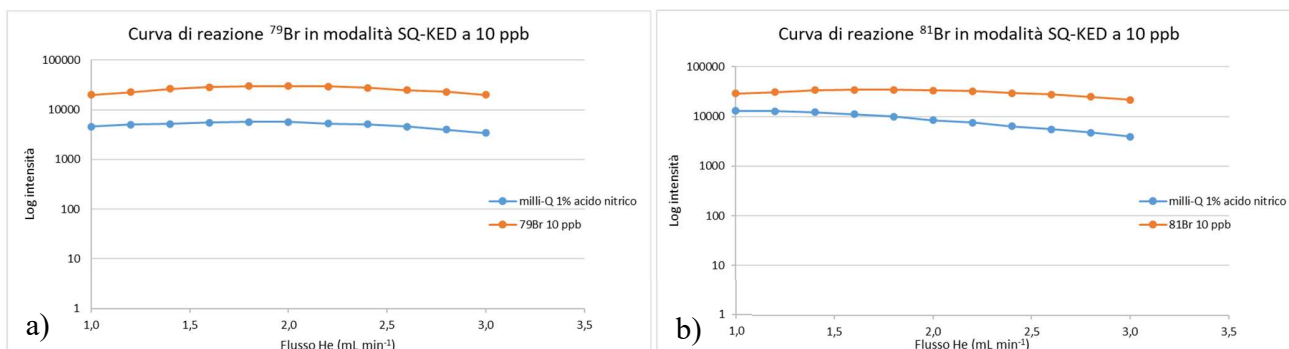


Figura 5.16: *a) Curva di reazione per <sup>79</sup>Br a 10 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: <sup>79</sup>Br 10 ppb + Rh 10 ppb;*  
*b) Curva di reazione per <sup>81</sup>Br a 10 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: <sup>81</sup>Br 10 ppb + Rh 10 ppb*

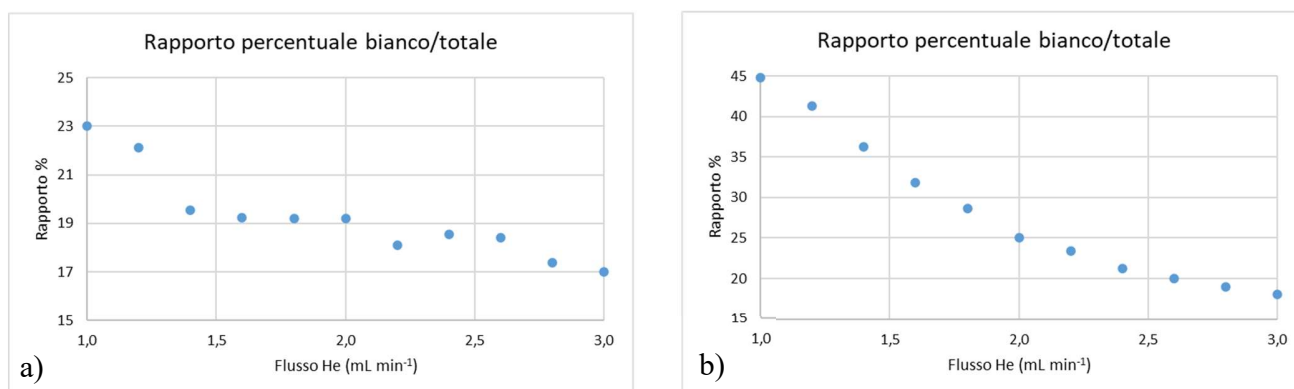


Figura 5.17: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>79</sup>Br 10 ppb in presenza di He;* *b) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>81</sup>Br 10 ppb in presenza di He*



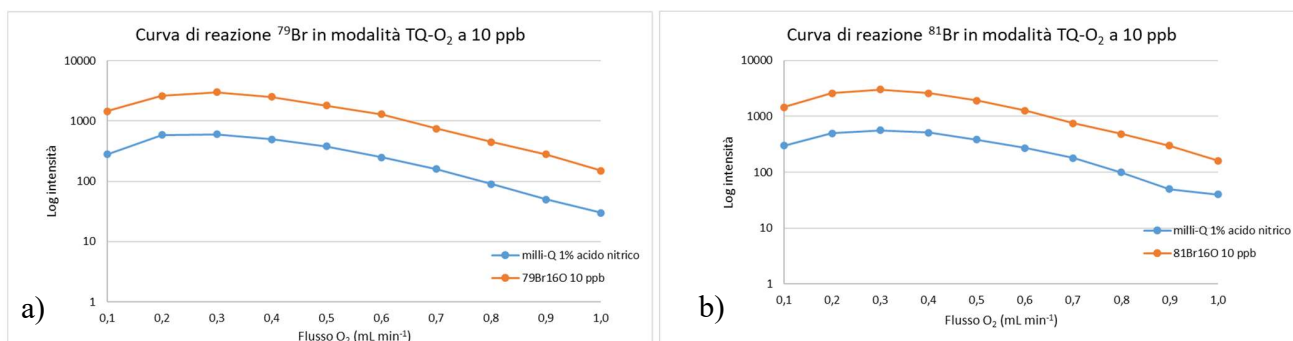


Figura 5.18: a) Curva di reazione per  $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$  a 10 ppb con  $\text{O}_2$ . Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$  10 ppb + Rh 10 ppb; b) Curva di reazione per  $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}$  a 10 ppb con  $\text{O}_2$ . Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}$  10 ppb + Rh 10 ppb

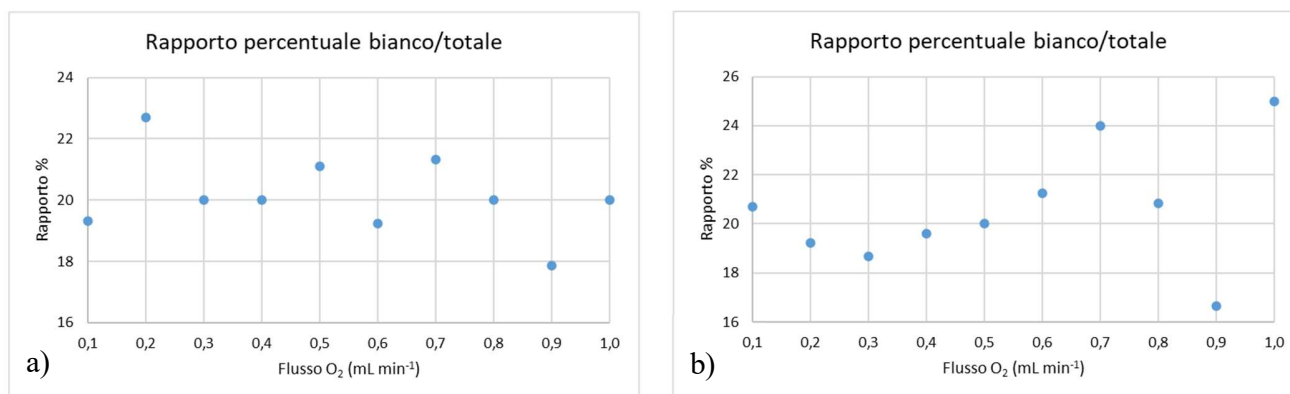


Figura 5.19: a) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$  10 ppb in presenza di  $\text{O}_2$ ; b) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}$  10 ppb in presenza di  $\text{O}_2$

A 10 ppb i risultati ottenuti sono simili alle soluzioni a 5 ppb, seppur con un leggero miglioramento. Si vede nuovamente che in modalità KED si ha un abbattimento migliore per  $^{81}\text{Br}$  (figura 5.16), perché i segnali dell'interferenza diminuiscono più velocemente all'aumentare del flusso, mentre con l'ossigeno non si ha una variazione apprezzabile variando il flusso (figura 5.18). Infine, guardando i valori di R% nelle due modalità (figure 5.17 – 5.19), essi sono più bassi rispetto alla soluzione a 5 ppb. Nella prima, per  $^{79}\text{Br}$  i valori di R% sono inferiori al 25%, mentre per  $^{81}\text{Br}$  R% è inferiore al 50%. Nella seconda, invece, R% è circa 20% sia per  $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$  sia per  $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}$ . Inoltre, è nuovamente evidente che in presenza di He R% diminuisce all'aumentare del flusso, mentre in  $\text{O}_2$  il rapporto resta costante.

Dopo tutte le prove effettuate fino a quel momento, non avendo ancora trovato le migliori condizioni, si è deciso di aumentare la concentrazione fino a 50 ppb. Anche in questo caso la cella è stata usata sia in collisione che in reazione.

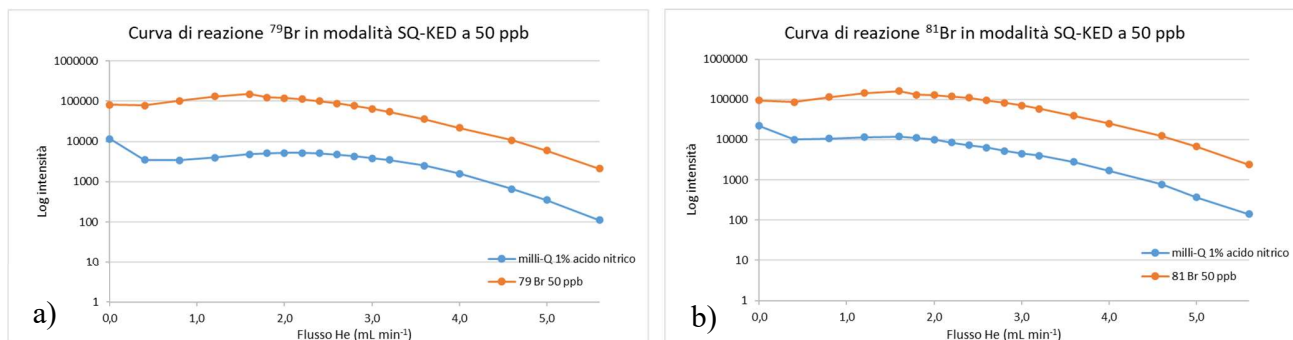


Figura 5.20: *a) Curva di reazione per  $^{79}\text{Br}$  a 50 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{79}\text{Br}$  50 ppb + Rh 10 ppb;*  
*b) Curva di reazione per  $^{81}\text{Br}$  a 50 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{81}\text{Br}$  50 ppb + Rh 10 ppb*

Dalla figura 5.20 si può osservare come la cella di collisione riesca ad abbattere  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$  e  $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$  in maniera efficiente, il loro comportamento però è diverso. Infatti, guardando le curve in azzurro, si nota che per  $^{79}\text{Br}$  l'abbattimento è migliore a flussi intorno a  $0,4 - 2,0 \text{ mL min}^{-1}$ , mentre per  $^{81}\text{Br}$  l'abbattimento è migliore a flussi intorno a  $2,0 - 2,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Questo andamento è confermato anche dei valori di R% riportati in figura 5.21. Nel grafico a sinistra, riferito a  $^{79}\text{Br}$ , si vede un minimo a  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$  dove R% è circa 2,8%, nel grafico a destra invece i valori più bassi li troviamo a un flusso maggiore di  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$ , dove invece R% è circa 5,8%. Inoltre, è interessante notare che i valori di R% sono diversi per i due isotopi: nel caso di  $^{79}\text{Br}$  i valori sono minori rispetto al segnale di  $^{81}\text{Br}$ , a indicare che la cella è stata più efficace nel primo caso a risolvere le interferenze.

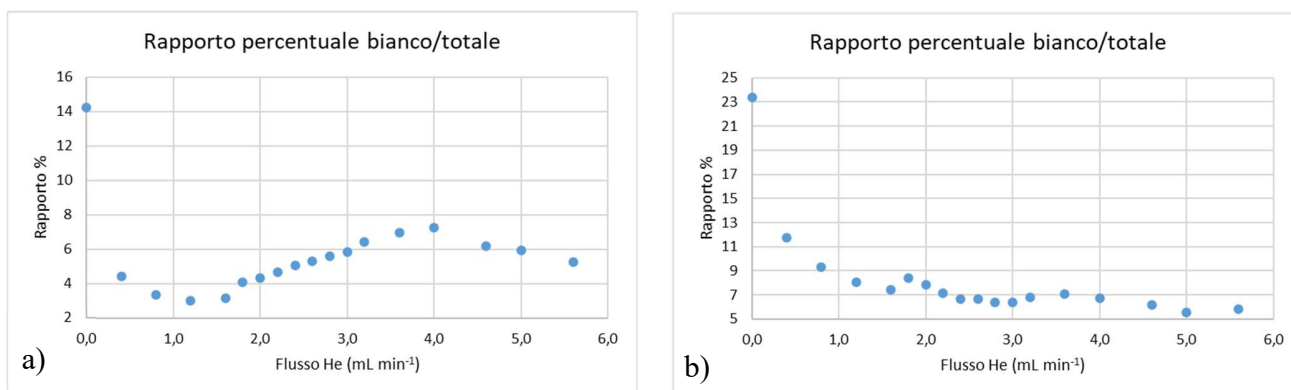


Figura 5.21: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>79</sup>Br 50 ppb in presenza di He; b) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>81</sup>Br 50 ppb in presenza di He*

In presenza di ossigeno invece non ci sono grandi differenze tra i due isotopi, come si evince dalla figura 5.22. L'andamento della curva azzurra e arancione segue un profilo simile, per cui un aumento del flusso del gas agisce in ugual modo sulla soluzione con e senza analita. In questo caso però, a differenza di ciò che abbiamo visto in precedenza, le curve sono ben separate. Infatti, guardando i valori di R% (figura 5.23) essi sono inferiori al 5% a qualsiasi flusso.

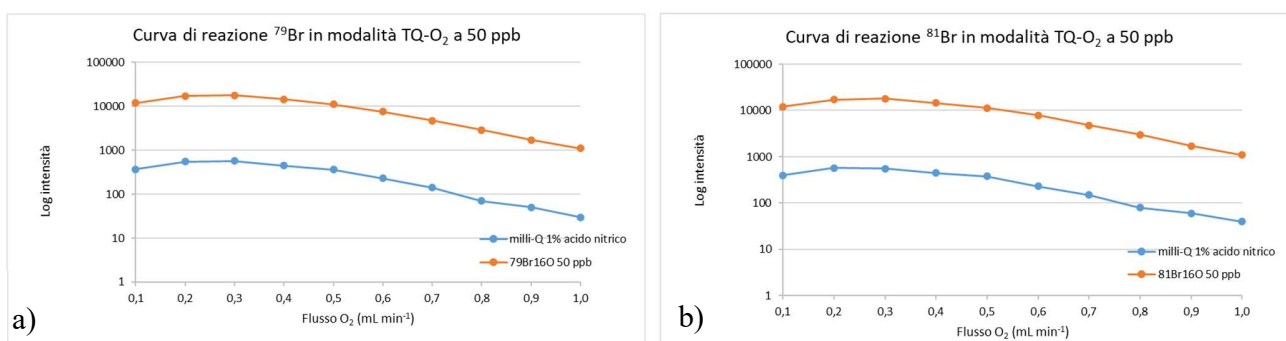


Figura 5.22: *a) Curva di reazione per <sup>79</sup>Br<sup>16</sup>O a 50 ppb con O<sub>2</sub>. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: <sup>79</sup>Br<sup>16</sup>O 50 ppb + Rh 10 ppb; b) Curva di reazione per <sup>81</sup>Br<sup>16</sup>O a 50 ppb con O<sub>2</sub>. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione: <sup>81</sup>Br<sup>16</sup>O 50 ppb + Rh 10 ppb*

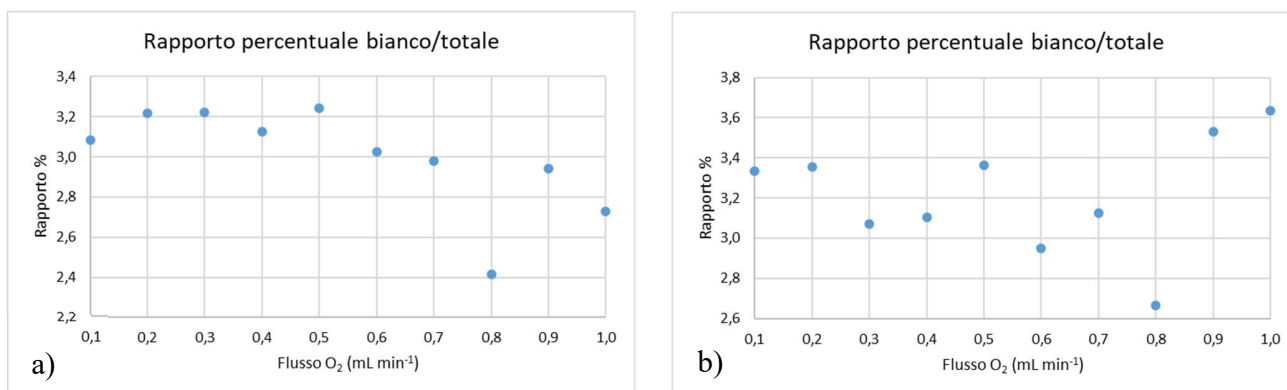


Figura 5.23: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>79</sup>Br<sup>16</sup>O 50 ppb in presenza di O<sub>2</sub>; b) Rapporto percentuale bianco/totale con <sup>81</sup>Br<sup>16</sup>O 50 ppb in presenza di O<sub>2</sub>*

Sulla base degli studi effettuati possiamo concludere che:

- le concentrazioni minime a cui si può lavorare devono essere intorno a 50 ppb, soprattutto se si lavora in modalità SQ-KED;
- in modalità SQ-KED, se si monitora <sup>81</sup>Br è preferibile lavorare a flussi di circa 2,2 mL min<sup>-1</sup>, mentre se si monitora <sup>79</sup>Br è preferibile lavorare a flussi di circa 1,2 mL min<sup>-1</sup>. È però importante sottolineare che lavorando anche a 2,2 mL min<sup>-1</sup> per entrambi gli isotopi le condizioni sono accettabili perché R% resta sotto il 5% in entrambi i casi (per <sup>79</sup>Br passa da 2,8% a 4,8%).
- in modalità TQ-O<sub>2</sub> è possibile lavorare a qualsiasi valore di flusso perché R% sono inferiori al 5% (a concentrazioni maggiori di 50 ppb), ma le condizioni di migliore sensibilità si hanno a flussi compresi tra 0,1 e 0,5 mL min<sup>-1</sup>, con il massimo a circa 0,3 mL min<sup>-1</sup>, sia che si monitori <sup>81</sup>Br sia che si monitori <sup>79</sup>Br.

### 5.1.3 Piombo

Il piombo è l'ultimo elemento su cui sono state effettuate delle prove. Dalla letteratura non sono state trovate informazioni riguardo a interferenze per questo elemento, ma facendo le analisi con il bromo è stato registrato un comportamento sospetto dei segnali del bianco del piombo che, in presenza di Rh, tendeva ad aumentare. Infatti, effettuando la pulizia mattutina dello strumento, i

segnali del piombo erano inferiori a 500 cps, ma al momento del passaggio dello standard interno i segnali tendevano ad aumentare, in molti casi anche a raddoppiare. Inizialmente è stata ipotizzata una contaminazione dello standard interno stesso, ma utilizzandone uno nuovo il comportamento del segnale del piombo era identico. Escludendo la contaminazione come causa dell'innalzamento del segnale è sorto il dubbio che lo standard interno potesse fungere da interferente. Questo ci ha portato a costruire anche per il piombo delle curve di reazione.

Nello specifico sono stati monitorati diversi isotopi:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ . In teoria solo gli ultimi tre isotopi dovevano essere interferiti rispettivamente da:  $^{103}\text{Rh}_2$ ,  $^{103}\text{Rh}_2\text{H}^+$  e  $^{103}\text{Rh}_2\text{H}_2^+$ . Il primo invece doveva servire come riscontro per definire se effettivamente il piombo fosse interferito dagli addotti del rodio.

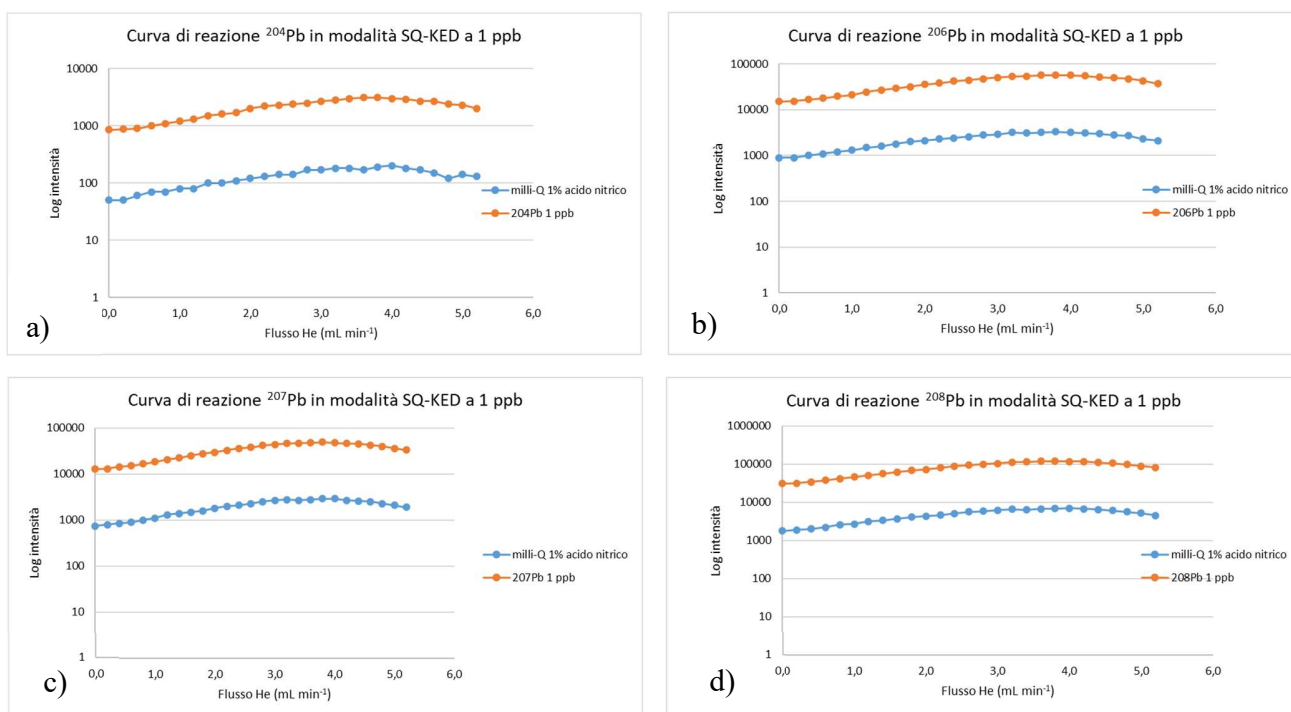


Figura 5.24: a) Curva di reazione per  $^{204}\text{Pb}$  a 1 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{204}\text{Pb}$  1 ppb + Rh 10 ppb; b) Curva di reazione per  $^{206}\text{Pb}$  a 1 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{206}\text{Pb}$  1 ppb + Rh 10 ppb; c) Curva di reazione per  $^{207}\text{Pb}$  a 1 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{207}\text{Pb}$  1 ppb + Rh 10 ppb; d) Curva di reazione per  $^{208}\text{Pb}$  a 1 ppb con He. Azzurro: Rh 10 ppb; arancione:  $^{208}\text{Pb}$  1 ppb + Rh 10 ppb

Osservando la figura 5.24 è evidente che tutti e quattro gli isotopi hanno un andamento simile; questo porta a pensare che non sia lo standard interno ad interferire. In teoria, infatti l'isotopo con  $m/z = 204$  avrebbe dovuto comportarsi diversamente dagli altri. Sulla base dei risultati quindi non possiamo risalire al motivo per cui il segnale si alzi, ma è opportuno considerare che il

contributo della presunta interferenza del segnale a 1 ppb sia accettabile. Infatti, dalla figura 5.25, che riporta R%, si vede che i valori sono poco superiori alla soglia del 5%. Considerando nello specifico i valori di R% dell'isotopo  $^{208}\text{Pb}$  (figura 5.25-d), il più monitorato perché quello più abbondante, si può concludere che lavorando a 1 ppb a flussi di  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$  non si è nelle condizioni migliori, ma dato che i valori di R% si aggirano intorno a 5,7% è sufficiente lavorare a concentrazioni maggiori per avere un R% più che accettabile.

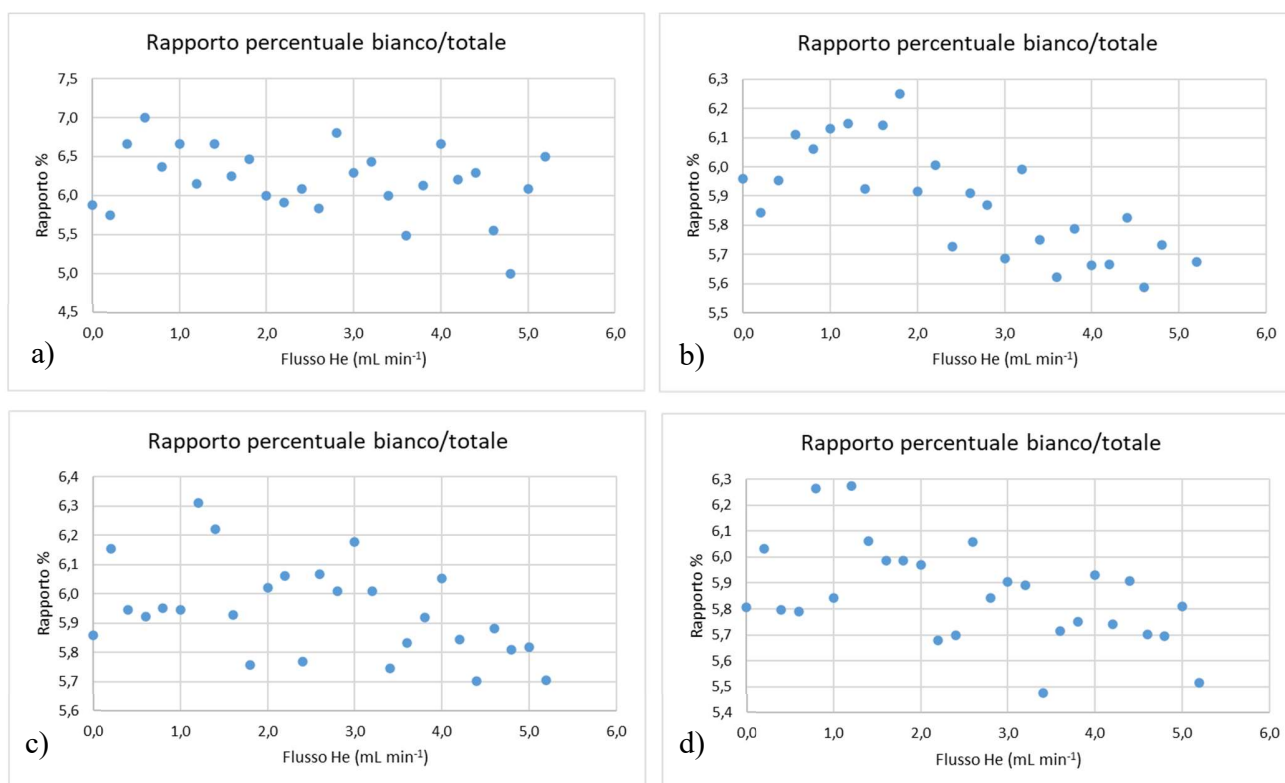


Figura 5.26: *a) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{204}\text{Pb}$  1 ppb in presenza di He; b) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{206}\text{Pb}$  1 ppb in presenza di He; c) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{207}\text{Pb}$  1 ppb in presenza di He; d) Rapporto percentuale bianco/totale con  $^{208}\text{Pb}$  1 ppb in presenza di He*

Concludendo, la modalità SQ-KED è in grado separare in maniera significativa i segnali lavorando a concentrazioni superiori a 1 ppb (com'è stato fatto in questo lavoro di tesi).

#### 5.1.4 Cesio – Bromo - Piombo

La seconda parte del lavoro di ottimizzazione strumentale ha previsto di preparare soluzioni multielementari contenenti i tre analiti con l'obiettivo di valutare se essi potessero interferire gli uni con gli altri. Sono state infatti preparate diverse rette in giorni differenti per monitorare il comportamento degli elementi.

Si è deciso di usare sia la modalità SQ-KED per analizzare Pb, Br e Cs, sia la modalità TQ-O<sub>2</sub> per determinare Br e Cs. Il range di linearità delle rette scelto è differente tra il piombo e il cesio e il bromo. Infatti, dalle prove delle curve di reazione è emerso che per il bromo è conveniente lavorare a concentrazioni superiori a 50 ppb, per il piombo a concentrazioni maggiori di 1 ppb, mentre il cesio può essere determinato anche a valori vicini a 1 ppb.

Per questo motivo, sono state preparate per Br rette a 0 – 100 – 200 – 300 ppb, mentre per Cs e Pb a 0 – 2 – 4 – 6 ppb. Successivamente, sono state analizzate delle soluzioni sia mono che multielementari a concentrazione nota dei tre elementi. Il rapporto delle concentrazioni scelto simulava il rapporto nelle perovskiti (1:1:3). Con le concentrazioni monoelementari si è voluto valutare se le condizioni strumentali e il range di calibrazione fossero ottimali, mentre con quelle multielementari si è voluto valutare se gli elementi potessero interferire tra loro. Infatti, le soluzioni (sia mono che multi) sono state preparate a partire da soluzioni standard e poi analizzate come se fossero dei campioni di cui tornava il valore teorico.

Da queste prove non sono state evidenziate criticità, in quanto sono stati ottenuti valori in linea con quelli teorici, indicando peraltro che in soluzione acquosa gli elementi non interferiscono tra di loro. Pertanto, sono state fissate le condizioni operative (riportate nel paragrafo 4.2) a cui si è deciso di lavorare nel prosieguo del lavoro.

## 5.2 Ottimizzazione procedurale

La seconda fase del lavoro di tesi si è focalizzata sull'ottimizzazione procedurale. I nanocristalli colloidali rappresentano una matrice complessa, essendo dispersi in solvente organico e avendo leganti organici che costituiscono il guscio. In aggiunta, si devono considerare la possibilità che il bromo possa volatilizzare utilizzando HNO<sub>3</sub>, la mancanza di materiali di riferimento certificati, o il fatto che la stechiometria dei campioni non può essere garantita con certezza attraverso altre analisi.

Per queste ragioni, la fase di ottimizzazione procedurale è risultata molto impegnativa per riuscire ad estrarre quantitativamente gli analiti (Cs, Pb e Br) da una matrice così complessa. Si è deciso quindi di suddividere il lavoro in diverse fasi partendo da sistemi semplici, come i sali, per poi arrivare a trattare i nanocristalli colloidali. Il lavoro di preparazione del campione, quindi, può essere suddiviso in: analisi su CsCl e CsBr, analisi su PbBr<sub>2</sub> e Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, analisi sui nanocristalli colloidali, analisi sui *single crystals*.

### 5.2.1 Analisi su CsCl e CsBr

Iniziando a trattare sali semplici come CsCl e CsBr è stato possibile comprendere il comportamento degli analiti (Cs e Br) in matrici semplici. La scelta di fare le prime analisi sui sali ha permesso non solo di comprendere il comportamento degli elementi, ma anche di esaminare più facilmente le cause delle analisi non andate a buon fine. Questo è stato possibile perché i sali scelti erano ad elevata purezza, così come i reagenti utilizzati per la preparazione del campione, per cui le analisi erano influenzate esclusivamente dagli elementi e dai reagenti.

La digestione a microonde è stato il primo tentativo di preparazione del campione, sia perché essa è stata una delle preparazioni proposte dalla letteratura [9] sia perché già prima dell'inizio del lavoro di tesi era una tecnica utilizzata nel laboratorio di ricerca. Nello specifico, a circa 0,1 g di CsCl (pesato su bilancia analitica) è stato aggiunto 1 mL di HNO<sub>3</sub>, e successivamente il tutto è stato digerito nel forno a microonde per 15 minuti a 180 °C. Dopo aver diluito opportunamente i campioni, essi sono stati analizzati, utilizzando sia Rh che In come standard interno (SI), con l'ICP-MS in due modalità: SQ-KED e SQ-NONE. Sui risultati ottenuti sono stati effettuati dei *one sample t-test* andando a confrontare la concentrazione misurata per ogni campione con quella teorica. Per questi test è stato scelto un intervallo di confidenza del 95%, mentre n è pari a 14 nei test con In e 20 in quelli con Rh.

Come si evince dai risultati riportati nelle tabelle seguenti che riportano i risultati degli *one sample t-test* (tabelle 5.1 e 5.2), per entrambe le modalità (SQ-KED e SQ-NONE) la differenza è statisticamente significativa sia che si utilizzi In sia che si utilizzi Rh come standard interno. Questo significa che le concentrazioni misurate utilizzando l'ICP-MS sono diverse rispetto a quelle teoriche. È possibile escludere un problema strumentale a seguito della precedente ottimizzazione del metodo ICP-MS, nella quale è stata verificata l'affidabilità predittiva mediante l'ausilio di soluzioni standard. Il problema invece potrebbe essere imputabile alla preparazione del campione.



Tabella 5.1: *Risultati t-test lavorando in modalità SQ-NONE e SQ-KED utilizzando In come SI*

<b>Campione</b>	<b>SQ-NONE</b>	<b>SQ-KED</b>
	<b>Differenza</b>	<b>Differenza</b>
1	Significativa	Significativa
2	Significativa	Significativa
3	Significativa	Significativa
4	Significativa	Significativa

Tabella 5.2: *Risultati t-test lavorando in modalità SQ-NONE e SQ-KED utilizzando Rh come SI*

<b>Campione</b>	<b>SQ-NONE</b>	<b>SQ-KED</b>
	<b>Differenza</b>	<b>Differenza</b>
1	Significativa	Significativa
2	Significativa	Significativa
3	Significativa	Significativa
4	Significativa	Significativa

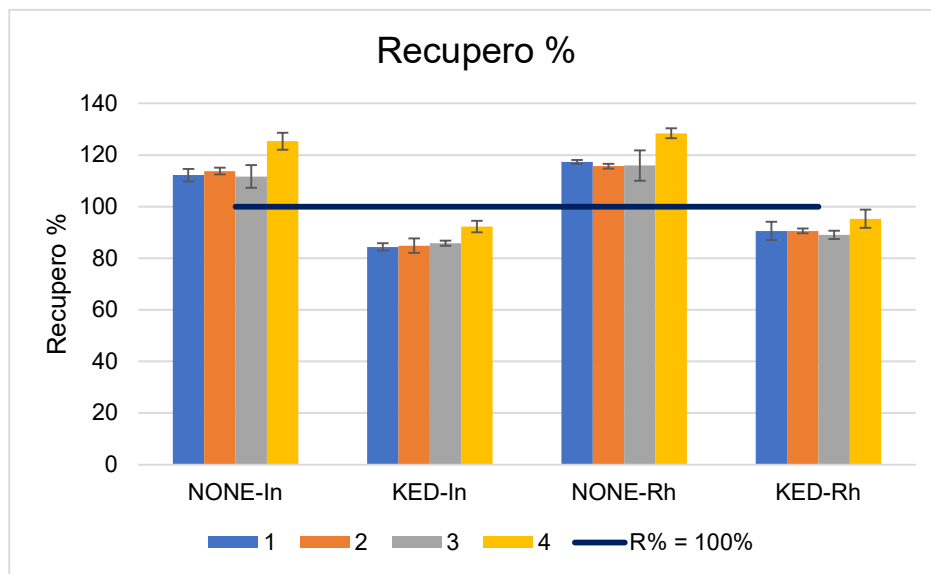


Figura 5.27: R% dei campioni 1,2,3 e 4 determinati in modalità SQ-NONE e SQ-KED con In e Rh come SI

La figura 5.27 riporta il recupero percentuale con relativo errore percentuale calcolati secondo le seguenti formule:

$$R\% = \frac{\text{concentrazione misurata}}{\text{concentrazione teorica}} \cdot 100 \quad \text{eq. 5.2}$$

$$E\% = \frac{R\% \cdot \text{dev standard delle concentrazioni}}{\text{concentrazione media misurata}} \cdot 100 \quad \text{eq 5.3}$$

Dalla figura 5.27 è possibile osservare che i campioni in modalità SQ-NONE (NONE-In e NONE-Rh) hanno un R% che supera il 100%. Questo significherebbe che durante la preparazione del campione c'è stata una contaminazione, perché la concentrazione calcolata è superiore a quella teorica. In modalità SQ-KED (KED-In e KED-Rh) invece si ha una situazione opposta, ovvero R% sono inferiori al 100%; pertanto, durante la preparazione del campione, si dovrebbe aver avuto una perdita di campione. Questi due risultati contrastanti non permettono di capire effettivamente quale sia stato il comportamento degli analiti del campione. Inoltre, i t-test effettuati anche tra i risultati ottenuti dai due metodi (vedi paragrafo 5.1.1) non hanno evidenziato differenze significative di concentrazioni, per questa ragione non è possibile valutare il metodo di analisi migliore.

In aggiunta, è interessante notare che, confrontando R% tra i due standard interni, quelli con Rh hanno valori maggiori in entrambe le modalità: in SQ-NONE il valore minimo lo troviamo a 116% contro 112% con In, mentre in SQ-KED il valore minimo passa da 84% a 89%.

Un altro aspetto interessante, evidenziato dalla figura 5.27 è la riproducibilità tra i campioni. A parità di standard interno e modalità di analisi, infatti, è chiaro che ci sia una buona riproducibilità: infatti, i valori di RSD% dei recuperi sono tutti minori del 6%.

Sulla base dei risultati ottenuti si è stabilito che la preparazione del campione non si potesse considerare adeguata. Per questo, si è deciso di effettuare delle nuove prove passando al CsBr e provando ad aggiungere più acido per la digestione. In definitiva, quindi, circa 0,1 g di CsBr sono stati trattati con 3 mL di HNO<sub>3</sub> e digeriti in forno a microonde per 15 minuti a 180 °C. Successivamente, la soluzione è stata diluita e analizzata mediante ICP-MS. In questo caso, si è usato Rh come SI, mentre le modalità sono state SQ-KED e TQ-O<sub>2</sub>. Questa scelta è stata frutto di un lavoro di ottimizzazione procedurale effettuato in precedenza (vedi paragrafo 5.1).

I risultati degli *one sample t-test* (livello di confidenza al 95%, n = 2) sono riportati nelle seguenti tabelle (tabelle 5.3 e 5.4), dove si evidenzia un comportamento differente tra i due elementi analizzati. Infatti, il cesio ha restituito una concentrazione non statisticamente diversa da quella teorica ad eccezione del campione 3, indice del fatto che utilizzare 3 mL permette un'estrazione migliore rispetto a 1 mL. Il bromo invece, indipendentemente dall'isotopo monitorato, solo in un caso ha ottenuto una concentrazione non diversa significativamente. Si deve però tenere presente che i test statistici sono stati calcolati utilizzando un valore di n molto piccolo, conseguentemente i risultati ottenuti sono significativi solo a livello qualitativo. Inoltre, è interessante notare che lavorando in modalità SQ-KED o TQ-O<sub>2</sub> si ottengono risultati analoghi. Questo, quindi, evidenzia come la procedura di preparazione debba essere ancora ottimizzata.

Tabella 5.3: *Risultati t-test per il <sup>133</sup>Cs, <sup>79</sup>Br e <sup>81</sup>Br in modalità SQ-KED sui campioni 1, 2 e 3*

Campione	<sup>133</sup> Cs	<sup>79</sup> Br	<sup>81</sup> Br
	Differenza	Differenza	Differenza
1	Non significativa	Non significativa	Non significativa
2	Non significativa	Significativa	Significativa
3	Significativa	Significativa	Significativa

Tabella 5.4: Risultati t-test per  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}$  in modalità TQ- $\text{O}_2$  per i campioni 1,2 e 3

Campione	$^{133}\text{Cs}$	$^{79}\text{Br}$	$^{81}\text{Br}$
	Differenza	Differenza	Differenza
1	Non significativa	Non significativa	Non significativa
2	Non significativa	Significativa	Significativa
3	Significativa	Significativa	Significativa

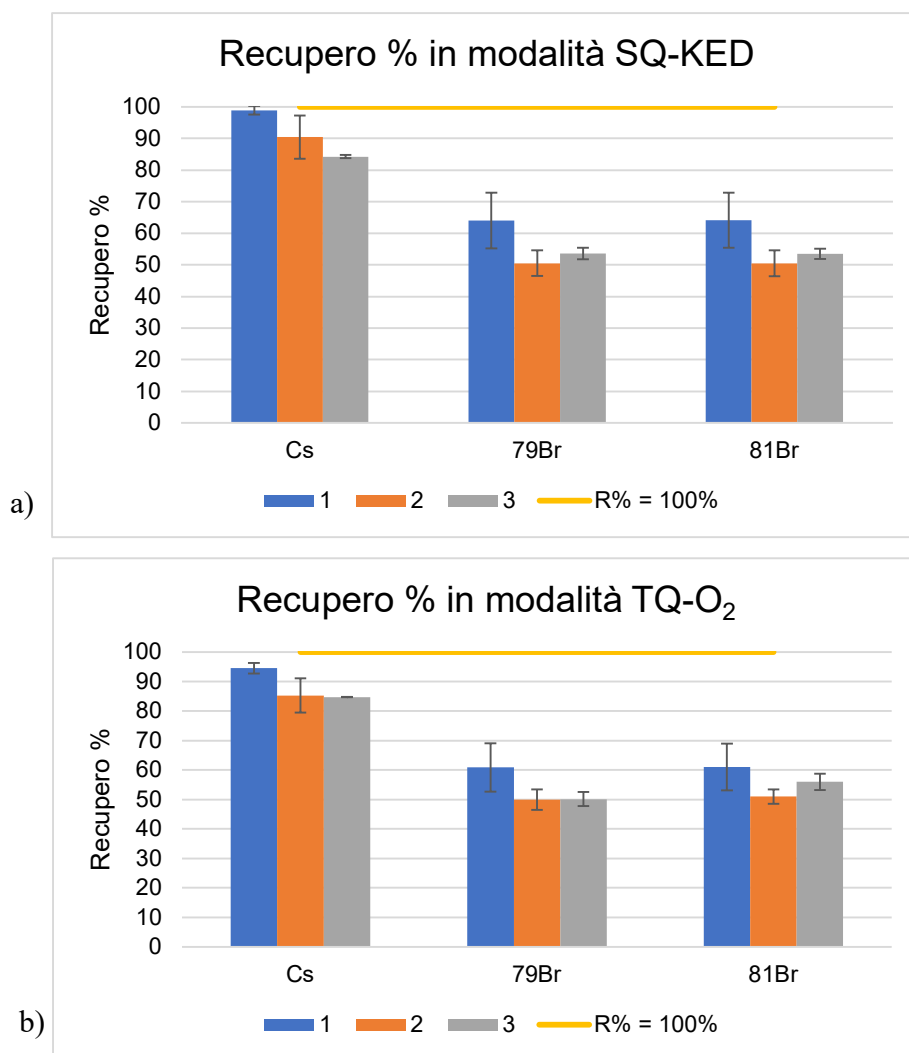


Figura 5.28: a) R% dei campioni 1,2 e 3 in modalità SQ-KED; b) R% dei campioni 1,2 e 3 in modalità TQ- $\text{O}_2$

Le figure 5.28-a e -b, che riportano i recuperi % dei tre campioni, evidenziano meglio quanto detto fino ad ora. Infatti, ciò che risulta interessante da questo studio è proprio che i due elementi hanno un comportamento molto diverso indipendentemente dalla modalità di analisi. Questo aspetto è mostrato dai recuperi percentuali, che per il cesio sono molto maggiori rispetto al bromo. Infatti, in modalità SQ-KED, R% del cesio è superiore a 80% (figura 5.28-a) mentre R% del bromo è maggiore al 50% ma non supera il 65%, sia che si monitori  $^{79}\text{Br}$  sia che si monitori  $^{81}\text{Br}$  (figura 5.28-a). Inoltre, E% per il cesio è in generale inferiore al bromo, fatta eccezione per il campione 2, come mostrato dalla figura 5.28-a dove è evidente una barra di errore maggiore per il campione 2 (rosso) considerando il cesio rispetto al bromo.

In modalità TQ-O<sub>2</sub> la situazione è molto simile. Infatti, considerando la figura 5.28-b, è possibile fare considerazioni analoghe alla figura 5.28-a. Per l'appunto, anche in questo caso i valori di R% per il cesio sono maggiori rispetto a quelli del bromo, inoltre le percentuali sono simili (il Cs ha R% maggiori del 80% e il Br tra 50 e 65%)

Dai risultati ottenuti da queste prove, quindi, risulta chiaro che per il bromo il recupero percentuale è inferiore rispetto al cesio in entrambe le modalità; questo significa che durante la preparazione del campione parte del bromo non è stata estratta o è stata persa. Il risultato ottenuto è in accordo con quanto emerso già dalla letteratura [9], dov'è sottolineato che il bromo, in presenza di HNO<sub>3</sub>, può essere perso sotto forma di HBr volatile.

Per cercare di ottimizzare la preparazione del campione, trattando in questa fase del lavoro di tesi dei sali, si è deciso di effettuare delle prove senza l'ausilio del forno a microonde. Nello specifico, si è scelto di solubilizzare circa 0,1 g di CsBr in un matraccio da 100 mL con:

- acqua Milli-Q;
- acqua Milli-Q + NH<sub>3</sub> all'1%;
- acqua Milli-Q + HNO<sub>3</sub> all'1%;
- acqua Milli-Q + HNO<sub>3</sub> all'1% + NH<sub>3</sub> all'1%.

L'utilizzo dell'acido nitrico è stato scelto perché si voleva vedere il comportamento del sale senza la digestione in microonde. L'ammoniaca, invece, è stata introdotta perché in diversi studi [11-15] si sfrutta per favorire l'estrazione del bromo formando NH<sub>4</sub>OH e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; pertanto, oltre a miscelarla con acido nitrico, è stata utilizzata da sola per vedere il comportamento del campione.

Infine, si è deciso di fare una prova utilizzando solo acqua Milli-Q per valutare l'estrazione nelle condizioni più semplici, senza l'utilizzo di reattivi acidi o basici.

Ogni tipologia è stata preparata in triplo e ogni campione dopo essere stato solubilizzato è stato analizzato tre volte, diluendolo opportunamente per rientrare nella linearità dello strumento. I risultati sono quindi frutto di una media dei tre campioni mediati nei tre giorni. Si è deciso di lavorare per Br e Cs solo in modalità TQ-O<sub>2</sub> in quanto, a parità di soluzione, le rette ottenute rispetto alla modalità SQ-KED erano migliori in termini di R<sup>2</sup> ed RSE (*relative standard error*).

La tabella 5.5 riporta i risultati dei t-test (*one sample t-test* al 95% con n=3) con acqua Milli-Q. Per entrambi gli elementi la concentrazione misurata non è statisticamente diversa rispetto a quella teorica. La preparazione del campione, dunque, può essere considerata ottimale per analizzare cesio e bromo. Questo è anche confermato dai recuperi percentuali dei due elementi riportati in figura 5.29. Infatti, il recupero percentuale per Cs è superiore al 96%, mentre per Br è maggiore del 93% per <sup>79</sup>Br e 96% per <sup>81</sup>Br. Inoltre, è interessante notare che in questo caso il bromo ha valori di E% più bassi rispetto al cesio. Ciò è visibile andando a confrontare le barre di errore nella figura 5.29 tra il cesio e i due isotopi del bromo.

Tabella 5.5: Risultati t-test <sup>133</sup>Cs, <sup>79</sup>Br e <sup>81</sup>Br in modalità TQ-O<sub>2</sub> dei campioni 1, 2 e 3 in Milli-Q

	<sup>133</sup> Cs	<sup>79</sup> Br	<sup>81</sup> Br
Campione	Differenza	Differenza	Differenza
1	Non significativa	Non significativa	Non significativa
2	Non significativa	Non significativa	Non significativa
3	Non significativa	Non significativa	Non significativa

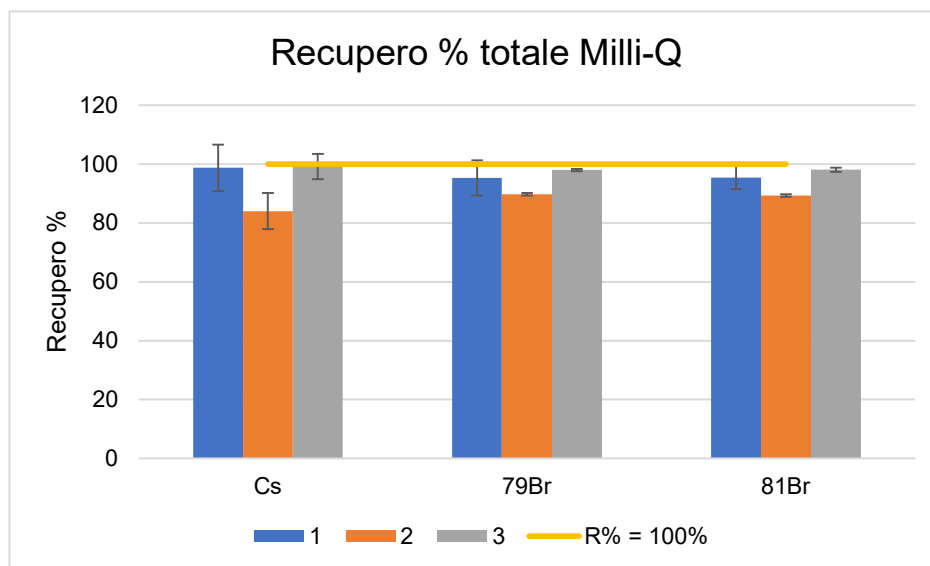


Figura 5.29: *R% calcolati in modalità TQ-O<sub>2</sub> dei campioni 1, 2 e 3 in acqua Milli-Q*

Nella tabella 5.6 invece vengono riportati i risultati con NH<sub>3</sub> all'1%. Come con la sola Milli-Q dai t-test (n=3, livello di confidenza = 95%) risulta che non ci siano differenze statisticamente significative tra le concentrazioni misurate e le concentrazioni teoriche. Questo risultato mette in luce che l'ammoniaca, come l'acqua Milli-Q, è un reattivo in grado di estrarre il bromo senza comportare perdita di esso durante la preparazione. Questo è anche confermato dai recuperi percentuali riportati in figura 5.30. Essi sono elevati per entrambi gli elementi (maggiore del 98% per Cs e 95% per Br), ad eccezione del campione 2. Osservando dalla figura 5.30 i rispettivi valori R%, è evidente che questo fenomeno si è verificato per entrambi gli elementi in egual misura, perché da valori intorno al 95% si è passati a valori intorno a 85% sia per cesio che per bromo. Questo potrebbe far pensare che durante la preparazione del campione si sia verificata una perdita di campione che ha portato a un recupero minore, magari dovuta a un trasferimento non quantitativo della polvere dalla navicella al matraccio. Analizzando E% si osservano valori elevati per il campione 2 sia per il cesio che per il bromo mentre per gli altri campioni si hanno errori percentuali inferiori.

Tabella 5.6: Risultati t-test  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}$  in modalità TQ-O<sub>2</sub> dei campioni 1, 2 e 3 in NH<sub>3</sub> 1%

Campione	$^{133}\text{Cs}$	$^{79}\text{Br}$	$^{81}\text{Br}$
	Differenza	Differenza	Differenza
1	Non significativa	Non significativa	Non significativa
2	Non significativa	Non significativa	Non significativa
3	Non significativa	Non significativa	Non significativa

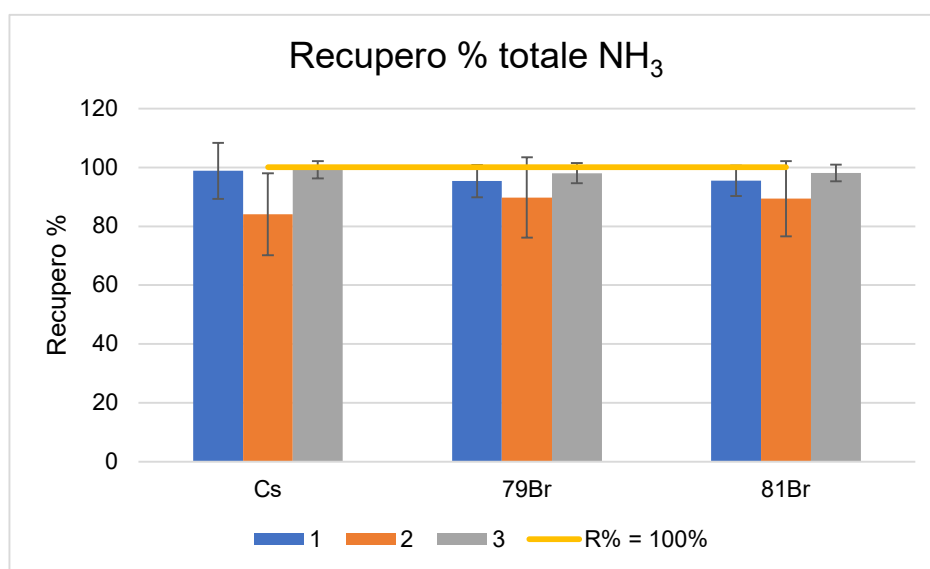


Figura 5.30: R% calcolati in modalità TQ-O<sub>2</sub> dei campioni 1, 2 e 3 in NH<sub>3</sub> 1%

Considerando i campioni trattati con HNO<sub>3</sub>, i t-test riportati nella tabella 5.7 evidenziano che la preparazione del campione è ottimale. Infatti, per il cesio le differenze non sono significative con il valore teorico, ad eccezione del campione 2. Questo campione però lo possiamo considerare, in realtà, come gli altri due. Infatti, la differenza è risultata significativa in quanto la deviazione standard del campione 2 è molto più piccola (minore di 0,06) di quella degli altri (superiore a 0,1). Questo ha fatto sì che il t sperimentale, che dipende anche dalla deviazione standard, sia maggiore degli altri due e maggiore di quello teorico. Anche il Br ha dato buoni risultati, perché su tre campioni due hanno riportato un t-test dove la differenza delle concentrazioni non era significativa.



Tabella 5.7: Risultati t-test  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}$  in modalità TQ-O<sub>2</sub> dei campioni 1, 2 e 3 in HNO<sub>3</sub> 1%

Campione	$^{133}\text{Cs}$	$^{79}\text{Br}$	$^{81}\text{Br}$
	Differenza	Differenza	Differenza
1	Non significativa	Significativa	Significativa
2	Significativa	Non significativa	Non significativa
3	Non significativa	Non significativa	Non significativa

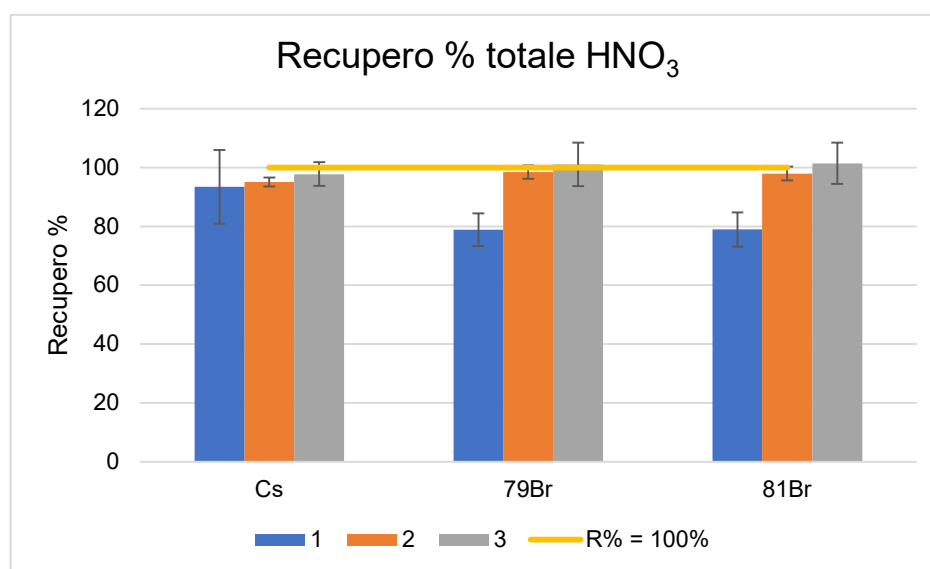


Figura 5.31: R% calcolati in modalità TQ-O<sub>2</sub> dei campioni 1, 2 e 3 in HNO<sub>3</sub> 1%

L'utilizzo dell'acido ha permesso di avere un buon recupero degli elementi. Infatti, come mostra la figura 5.31, che riporta R% per i campioni in acido nitrico, i valori di R% sono maggiori del 90% per cesio e 75% per entrambi gli isotopi del bromo. Confrontando questi risultati con i recuperi ottenuti con la digestione a microonde (figura 5.28-b), è possibile ipotizzare che la perdita del bromo non fosse tanto dovuta all'utilizzo dell'acido quanto alla digestione a microonde, che probabilmente crea le condizioni per cui si formi HBr. Infatti, se fosse la sola presenza di HNO<sub>3</sub> la causa della perdita del bromo, da queste analisi si sarebbero dovuti ottenere dei recuperi percentuali confrontabili a quelli con la digestione a microonde. Inoltre, dalla figura 5.31 è evidente quanto detto in precedenza; infatti, l'incertezza sul campione 2 è inferiore rispetto a quella dei campioni 1 e 3.

I risultati con acido nitrico e ammoniaca sono confrontabili a quelli con il solo acido, a conferma del fatto che probabilmente il problema della perdita del bromo risiede soprattutto nel passaggio della digestione a microonde. La tabella 5.8, riporta infatti gli stessi risultati nei t-test, fatta eccezione per il cesio nel campione 2. Inoltre, la figura 5.32 mostra valori confrontabili di R% rispetto ai campioni in solo acido nitrico.

Tabella 5.8: Risultati t-test  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}$  in modalità TQ-O<sub>2</sub> dei campioni 1, 2 e 3 in HNO<sub>3</sub> 1% + NH<sub>3</sub> 1%

Campione	$^{133}\text{Cs}$	$^{79}\text{Br}$	$^{81}\text{Br}$
	Differenza	Differenza	Differenza
1	Non significativa	Significativa	Significativa
2	Non significativa	Non significativa	Non significativa
3	Non significativa	Non significativa	Non significativa

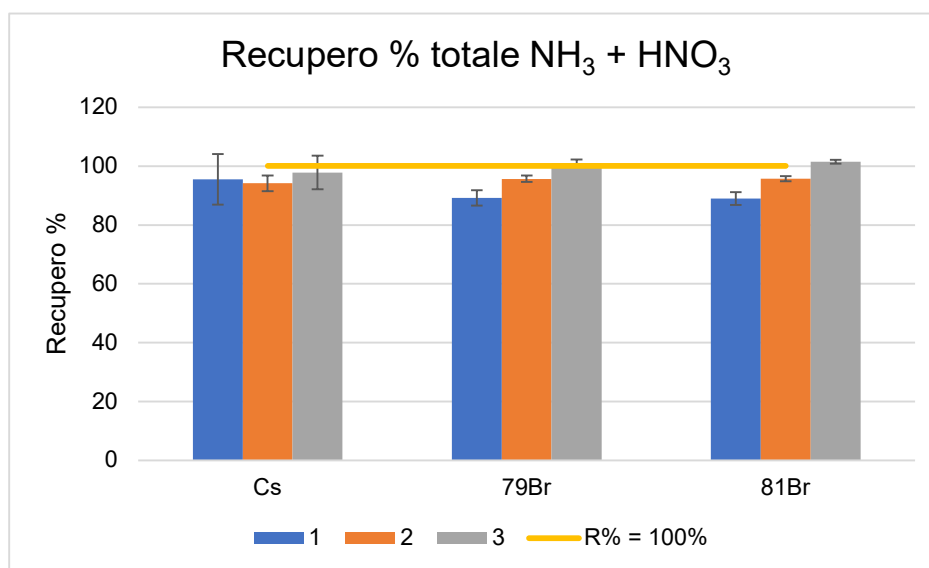


Figura 5.32: R% calcolati in modalità TQ-O<sub>2</sub> dei campioni 1, 2 e 3 in NH<sub>3</sub> 1% + HNO<sub>3</sub> 1%

Dalle prove sul CsBr nelle varie condizioni (acqua Milli-Q, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> e HNO<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>) è chiaro che la procedura di preparazione del campione è accettabile, sia guardando i risultati dei t-test che i valori di recupero percentuali che sono piuttosto elevati (maggiori di 80%). In aggiunta, in contrapposizione con quanto era atteso dalle prove fatte in precedenza e dalla letteratura, i risultati in

presenza di acido nitrico sono soddisfacenti. La presenza di ammoniaca garantisce inoltre un miglioramento sia in termini di recupero che di errore percentuale, in particolare per il bromo.

Inoltre, lavorando con la sola acqua Milli-Q è stato possibile dimostrare che le condizioni strumentali di lavoro determinate con l'ottimizzazione strumentale effettuata nella prima parte del lavoro di tesi sono adeguate alla determinazione di questi elementi.

Infine, osservando in particolare i recuperi del bromo utilizzando  $\text{HNO}_3$  (figure 5.31 e 5.32), per il campione 1 si ha un recupero inferiore rispetto ai campioni 2 e 3. Poiché nella preparazione del primo campione i reattivi sono stati aggiunti direttamente sul sale, mentre negli altri due casi è stata prima aggiunta un po' di acqua Milli-Q e poi i reattivi, si è deciso di realizzare una prova mirata per verificare se l'ordine di aggiunta dei reattivi potesse effettivamente influenzare il risultato finale.

La figura 5.33 riporta i recuperi percentuali di quattro campioni, due preparati con acido nitrico e due con acido nitrico e ammoniaca. Ai campioni 1 e 2 sono stati aggiunti i reattivi direttamente sul sale (campione 1  $\text{HNO}_3$  e campione 2  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3$ ), mentre nei campioni 3 e 4 (campione 3  $\text{HNO}_3$  e campione 4  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3$ ) è stata aggiunta prima un po' di acqua Milli-Q e poi i reattivi.

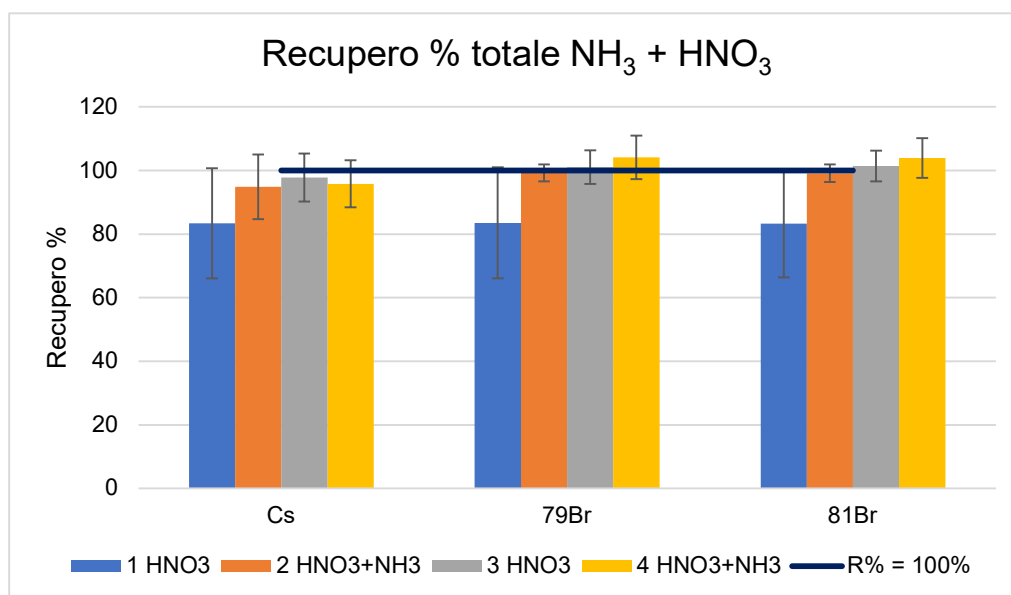


Figura 5.33: *R%* calcolati in modalità  $\text{TQ-O}_2$  dei campioni: 1 in  $\text{HNO}_3$  1%, 2 in  $\text{NH}_3$  1% +  $\text{HNO}_3$  1%, 3 in  $\text{HNO}_3$  1%, 4 in  $\text{NH}_3$  1% +  $\text{HNO}_3$  1%

Dai risultati è evidente che il campione 1, in acido nitrico, ha un R% inferiore rispetto agli altri (intorno a 80% contro circa 100% degli altri). È opportuno sottolineare che queste differenze non sono statisticamente significative. Conseguentemente, introdurre prima o dopo il reattivo dal punto di vista del risultato è indifferente. Sulla base anche dei risultati ottenuti dalle prove precedenti, però, è possibile concludere che, soprattutto quando si utilizza acido nitrico, è conveniente introdurlo dopo l'aggiunta di acqua Milli-Q per avere un recupero maggiore. Quando si utilizza la miscela ammoniacale – acido nitrico invece, le differenze non sono così apprezzabili come nel caso precedente. Probabilmente, introducendo anche l'ammoniaca, il bromo viene maggiormente stabilizzato e quindi la perdita è inferiore, con conseguente aumento del recupero.

### 5.2.2 Analisi su $\text{PbBr}_2$ e $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Terminato lo studio sul bromo e sul cesio è stato preso in considerazione il piombo. Il primo sale analizzato è stato il  $\text{PbBr}_2$ . Su di esso sono state effettuate delle prove considerando i risultati ottenuti dal  $\text{CsBr}$ . Di conseguenza, circa 0,1 g di sale sono stati solubilizzati in un matraccio da 100 mL con:

- acqua Milli-Q;
- acqua Milli-Q +  $\text{NH}_3$  all'1%;
- acqua Milli-Q +  $\text{HNO}_3$  all'1%;
- acqua Milli-Q +  $\text{HNO}_3$  all'1% +  $\text{NH}_3$  all'1%.

Anche per questo sale l'idea iniziale era di fare le analisi in triplo. In questo caso però, a differenza del bromuro di cesio ( $\text{CsBr}$ ), è stato molto più complicato solubilizzare il campione. Infatti, la solubilità in acqua di  $\text{PbBr}_2$  è molto bassa ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) [21] ma idealmente, per le quantità in gioco, avrebbe dovuto solubilizzarsi. Nonostante ciò, non sono stati ottenuti i risultati sperati. Per provare a solubilizzarlo, il sale è stato trattato con:

- $\text{HNO}_3$
- $\text{NH}_3$
- acqua Milli-Q +  $\text{HNO}_3$
- acqua Milli-Q +  $\text{NH}_3$
- $\text{HNO}_3$  +  $\text{HCl}$

Si è cercato di aggiungere prima reattivi, poi acqua, poi miscela di entrambi in rapporti diversi ma senza riuscire a solubilizzarlo. In figura 5.34-a-b sono mostrate le soluzioni in acido nitrico e in ammoniacca. Esse appaiono rispettivamente limpide e opache, ma in entrambe era presente del precipitato, presumibilmente  $PbBr_2$  non solubilizzato. Si è deciso quindi di provare a sonicare il campione con ammoniacca e quello con acido nitrico. Nel primo, dopo la sonicazione, oltre a un precipitato (verosimilmente  $PbBr_2$  che non si è solubilizzato) era presente una sospensione lattiginosa la cui natura non è chiara (probabilmente ossidi o idrossidi di piombo), osservabile in figura 5.34-c.

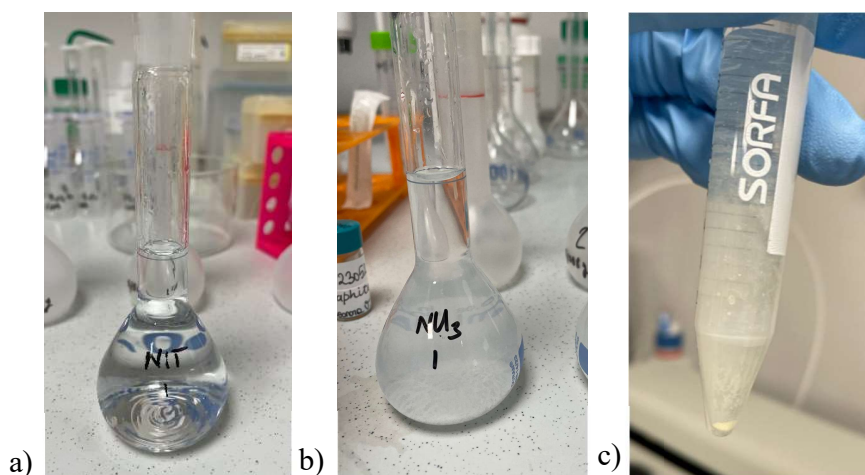
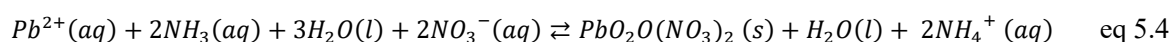


Figura 5.34: *a) soluzione  $PbBr_2$  in  $HNO_3$  prima della sonicazione; b) soluzione  $PbBr_2$  in  $NH_3$  prima della sonicazione; c) soluzione di  $PbBr_2$  in  $NH_3$  post sonicazione con evidente formazione di una sospensione*

Per quanto riguarda il secondo invece, dopo la sonicazione non era evidente nessun precipitato, per cui è stato analizzato all'ICP-MS. Dall'analisi, le concentrazioni di piombo e bromo erano inferiori rispetto a quelle attese, con una concentrazione misurata di 1 ppb rispetto a una concentrazione teorica di 2,5 ppb. Inoltre, in queste prove è stata osservata nuovamente la formazione di un composto lattiginoso nei tubi dello strumento per la presenza di ammoniacca nella soluzione di lavaggio. Il composto formatosi è insolubile in soluzioni acquose, per rimuoverlo è stato utilizzato del metanolo. Dopo diverse ricerche in letteratura è stata ipotizzata la seguente reazione [22], che prevede la formazione di un composto solido bianco in presenza di ammoniacca e acido nitrico.



Il  $\text{PbBr}_2$ , non avendo permesso di ottimizzare la preparazione del campione, è stato quindi sostituito con  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Circa 0,1 g di  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sono stati solubilizzati in matracci da 100 mL con:

- acqua Milli-Q;
- acqua Milli-Q +  $\text{NH}_3$  all'1%;
- acqua Milli-Q +  $\text{HNO}_3$  all'1%;

Rispetto ai casi precedenti è stata esclusa la soluzione con  $\text{HNO}_3$  all'1% +  $\text{NH}_3$  all'1%, per evitare nuovamente la formazione del composto lattiginoso. Come con  $\text{PbBr}_2$ , anche  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in presenza di ammoniaca ha portato alla formazione di precipitati. Nello specifico, oltre ad avere un aspetto opaco (simile al  $\text{PbBr}_2$ ) dopo la solubilizzazione, a distanza di qualche giorno si è formato un precipitato grigio (presumibilmente Pb) mostrato in figura 5.35.



Figura 5.35: Soluzione di  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$  con evidente formazione di un precipitato

Il campione in ammoniaca non è stato analizzato per le evidenti criticità, mentre i campioni in acqua Milli-Q e in acido nitrico sono stati analizzati mediante ICP-MS. Anche in questo caso, già a livello qualitativo era evidente che il piombo non è stato estratto in maniera quantitativa. Infatti, le concentrazioni attese erano circa 3,5 ppb ma quelle misurate non superavano i 2 ppb.

Dai risultati ottenuti sul piombo, si è deciso di eliminare l'ammoniaca dalla preparativa dei campioni, nonostante essa fosse risultata estremamente conveniente per la determinazione del

bromo. La reazione con il piombo è evidente anche cambiando sale, per cui non è possibile utilizzarla.

### 5.2.3 Analisi sui nanocristalli colloidali

Fino ad ora sono stati analizzati sistemi molto semplici, a partire dalle soluzioni monoelementari per passare a quelle multielementari e infine arrivare ai sali. Con le soluzioni monoelementari e multielementari sono state acquisite informazioni riguardo l'efficacia del metodo strumentale e le possibili interferenze tra gli elementi. Con i sali invece si è cercato di studiare il comportamento degli elementi in fase di preparazione del campione, con l'obiettivo di ottimizzare tale passaggio della procedura. Dati gli scarsi risultati ottenuti con i sali di piombo si è deciso di valutare se anche i nanocristalli reagissero con l'ammoniaca per formare dei precipitati.

Le prime prove su CsPbBr<sub>3</sub> colloidale sono state fatte utilizzando il campione NCC1 (vedi paragrafo 4.4). Nello specifico sono stati preparati cinque campioni:

1. 20 µL in 500 µL di HNO<sub>3</sub> + 500 µL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
2. 20 µL in 500 µL di NH<sub>3</sub>
3. 20 µL in 500 µL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
4. 60 µL in 500 µL di HNO<sub>3</sub> + 500 µL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
5. 80 µL in 500 µL di HNO<sub>3</sub> + 500 µL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Si è deciso di introdurre perossido di idrogeno per favorire la degradazione dei leganti organici. Pertanto, oltre al campione in ammoniaca per verificarne il comportamento con la perovskite, sono state preparate due soluzioni: una solo in perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e una anche con acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) in rapporto 1:1. Inoltre, per valutare se il rapporto campione/reattivo potesse influire sui risultati si è deciso di preparare delle soluzioni aumentando la quantità di campione. È importante sottolineare che ai campioni, prima dell'aggiunta dei reattivi, è stato fatto evaporare il solvente in cui essi erano dispersi. Questo passaggio nella procedura è essenziale per rimuovere il solvente organico che potrebbe inficiare sull'analisi strumentale (vedi capitolo 3).

Dopo la sonicazione (2 h a 65 °C) solo i campioni 1 e 3 sono stati portati a volume in 10 mL e diluiti successivamente per rientrare nell'intervallo di linearità strumentale. I campioni 4 e 5 infatti risultavano essere troppo lattiginosi mentre il campione 3 ha mostrato un comportamento molto simile a quello dei sali a base di piombo. Conseguentemente, anche le perovskiti non possono essere

trattate con ammoniaca perché essa reagisce con il piombo presente. Per quanto riguarda il rapporto campione/reattivo, la presenza di una quantità di campione maggiore rende la soluzione molto più lattiginosa, si potrebbe provare a filtrare oppure aumentare il quantitativo di reattivo.

Le analisi hanno restituito importanti risultati. Nella tabella 5.9 sono riportate le analisi sui campioni 1 e 3 effettuate in diversi giorni. Oltre alle concentrazioni degli elementi sono riportati i rapporti elementari calcolati tenendo in considerazione il peso molecolare dei singoli elementi e il fattore di diluizione. La tabella mette in risalto il fatto che senza acido nitrico il piombo non viene estratto in maniera efficiente; infatti, le sue concentrazioni nei campioni 3.A e 3.C sono basse se confrontate con gli altri campioni (inferiori a 1 ppb). Inoltre, osservando l'andamento delle concentrazioni degli elementi nei diversi giorni è osservabile una scarsa riproducibilità. Per quanto riguarda i rapporti elementari, in acido nitrico e perossido di idrogeno si hanno i migliori Pb/Cs (intorno a 1) mentre i rapporti Br/Cs e Br/Pb sono diversi rispetto a quelli teorici, che avrebbero dovuto essere pari a 3.

Tabella 5.9: *Risultati analisi su NCC1*

<b>Campione</b>	<b>Reattivi</b>	<b>Conc Pb (ppb)</b>	<b>Conc Cs (ppb)</b>	<b>Conc Br (ppb)</b>	<b>Pb/Cs</b>	<b>Br/Cs</b>	<b>Br/Pb</b>
1.A	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,69	1,85	180	1,28	1,27	1,62
1.B	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,92	18,8	55,2	0,134	1,09	0,147
1.C	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,50	2,03	53,9	1,11	1,20	1,33
3.A	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,914	12,5	265	0,047	22,6	1,06
3.B	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,51	1,86	41,1	0,863	5,10	4,40
3.C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,422	1,78	40,1	0,158	29,6	4,66

Alla luce dei problemi riscontrati dalla prima analisi sulle perovskiti sono stati preparati sei nuovi campioni utilizzando NCC1 con le seguenti caratteristiche:

1. 20 μL in 500 μL di HNO<sub>3</sub> + 500 μL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
2. 20 μL in 500 μL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
3. 20 μL in 500 μL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 500 μL HNO<sub>3</sub> (post sonicazione)



4. 40  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{HNO}_3$  + 500  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$
5. 40  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$
6. 40  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  + 500  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)

Questi sono stati sonicati per 90 minuti a 65 °C e nei campioni 3 e 6 l'acido nitrico è stato aggiunto post sonicazione. Si è scelto nuovamente di effettuare una prova con solo perossido di idrogeno per acquisire più informazioni riguardo al comportamento del piombo. Inoltre, è stato mantenuto lo stesso rapporto dei reattivi ma si è voluto verificare effettivamente se il rapporto campione/reattivo influisse sull'analisi. Poiché i campioni più concentrati presentavano un aspetto lattiginoso, si è deciso di filtrarli con filtri in PTFE da 0,45  $\mu\text{m}$  (per omogeneizzare la procedura, questo passaggio è stato effettuato anche per quelli meno concentrati). Per cercare di risolvere il problema della riproducibilità è stata cambiata la diluizione. Infatti, in precedenza il campione veniva diluito in 10 mL, questi nuovi campioni sono stati diluiti in 100 mL.

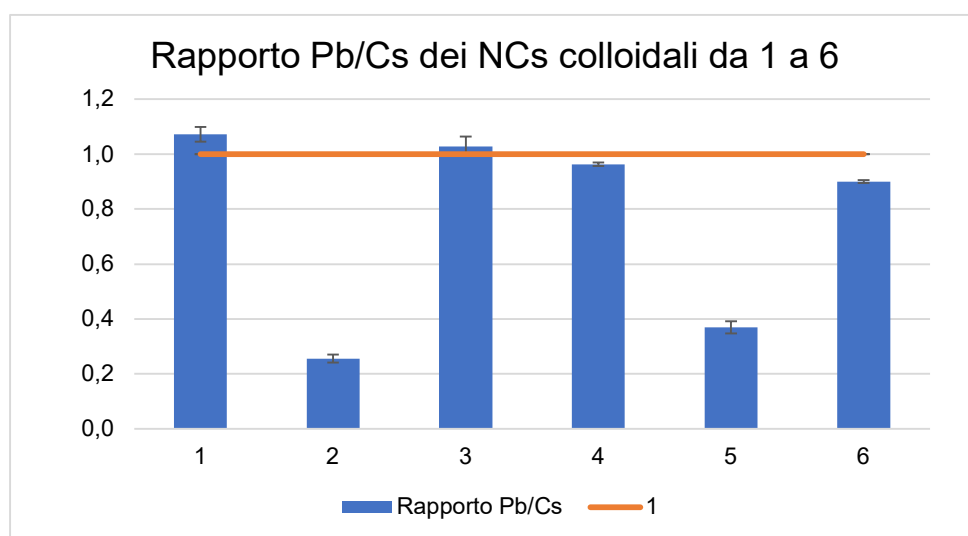


Figura 5.36: Rapporto Pb/Cs per i campioni da 1 a 6

Nella figura 5.36 sono riportati i rapporti medi di Pb/Cs nei 6 campioni acquisiti in 3 diversi giorni. Molto evidente è che il rapporto campione/reattivo non influisce nell'analisi di piombo e cesio. Infatti, l'andamento dei campioni 1-2-3 è simile a quello dei campioni 4-5-6; in aggiunta i rapporti per i primi 3 sono più vicini al valore teorico, cioè 1, per cui lavorare con 20  $\mu\text{L}$  è sufficiente. Inoltre, osservando i campioni 2 e 5 viene confermato quanto individuato nelle analisi precedenti per cui l'utilizzo del solo perossido di idrogeno non è sufficiente per estrarre

quantitativamente il piombo; infatti, il rapporto è circa 0,2 per il campione 2 e circa 0,4 per il campione 5, valori molto minori di 1. Infine, l'ottima riproducibilità (gli RSD% sono inferiori al 5% per tutti i campioni) testimonia il miglioramento dovuto al diverso procedimento di diluizione.

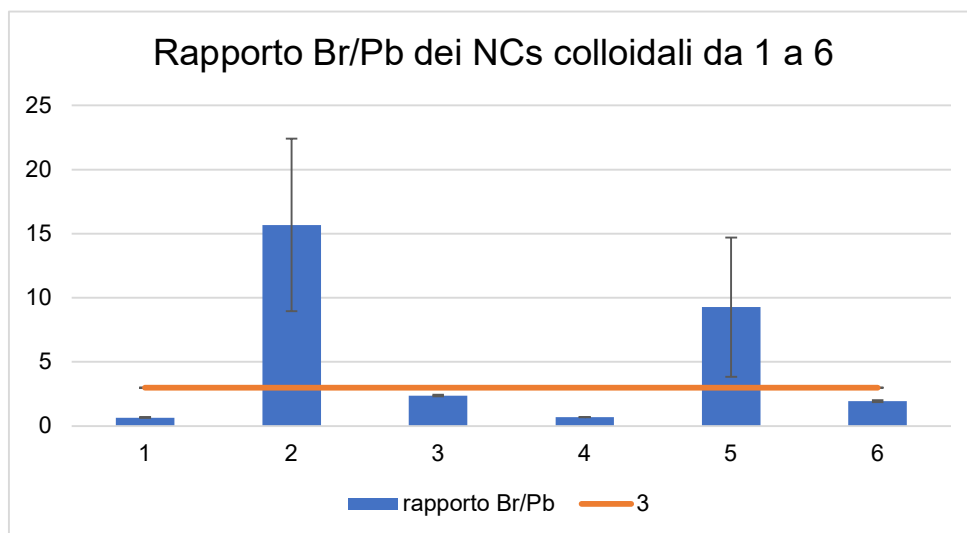


Figura 5.37: *Rapporto Br/Pb per i campioni da 1 a 6*

La figura 5.37 riporta i rapporti tra bromo e piombo. Considerando i rapporti Br/Pb dei campioni 2 e 5, ancora una volta è confermato che il solo  $H_2O_2$  non può essere utilizzato perché non estrae in maniera quantitativa il piombo. Infatti, si hanno rapporti molto maggiori del valore teorico 3, il campione 2 è addirittura maggiore di 15. Inoltre, è evidente che il rapporto campione/reattivo non condiziona l'analisi perché l'andamento dei campioni 1-2-3 è molto simile a quello dei campioni 4-5-6. Infine, confrontando i campioni dove l'acido nitrico è stato inserito post sonicazione (3 e 6), il rapporto è più vicino al valore teorico, cioè 3, rispetto agli altri casi.

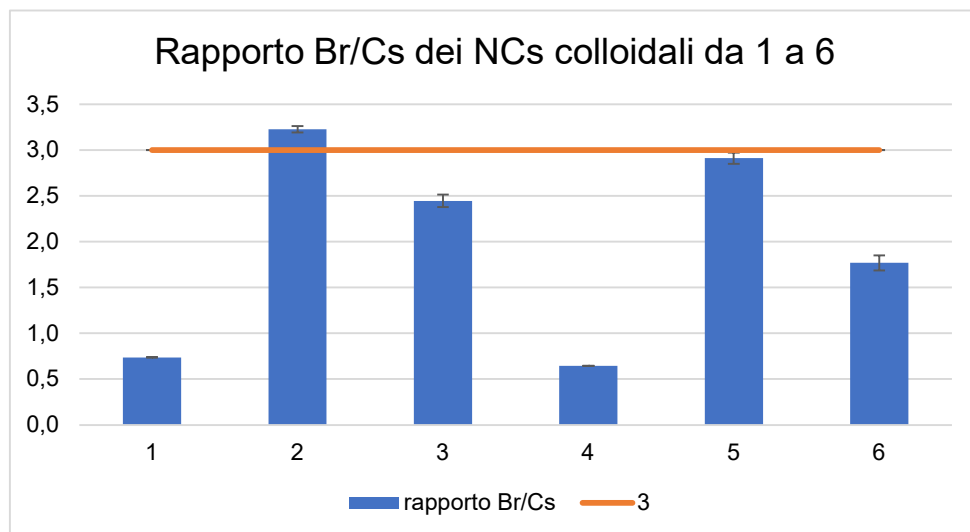


Figura 5.38: Rapporto Br/Cs per i campioni da 1 a 6

Nella figura 5.38, che riporta i rapporti Br/Cs per i campioni da 1 a 6, vengono confermate molte delle considerazioni fatte finora. Inoltre, è evidente come l'assenza di acido nitrico (campione 2 e 5) migliori notevolmente l'estrazione del bromo rispetto ai casi in cui viene utilizzato (campione 1-3-4-6). Infatti, per i campioni 2 e 5 il rapporto Br/Cs è circa 3. Facendo poi un confronto tra i campioni in cui esso viene introdotto prima della sonicazione (campione 3) e quelli in cui viene aggiunto dopo (campione 1), è nuovamente confermato che le condizioni migliori si hanno nel secondo caso, dove i rapporti sono più vicini al valore teorico seppur ancora inferiori (circa 2,5 per il campione 3 e 1,8 per il campione 6).

I risultati ottenuti indicano che il piombo viene determinato con accuratezza in presenza di  $\text{HNO}_3$ , mentre il bromo in assenza di esso. La sfida, quindi, è stata quella di trovare un compromesso tra le due condizioni. Sicuramente, le condizioni migliori per tutti gli elementi sono quelle di lavorare aggiungendo l'acido nitrico post sonicazione. Infatti, sono stati preparati altri campioni a partire dal NCC2:

7. 20  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 250  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)
8. 20  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 250  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)
9. 20  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 250  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)
10. 20  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 100  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)
11. 20  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 100  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)

12. 20  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 100  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)

In questo caso si è voluto valutare il tempo di sonicazione e il rapporto tra i reattivi. I campioni 7 e 10 sono stati sonicati in 10 minuti, 8 e 11 in 20 minuti, 9 e 12 in 30 minuti.

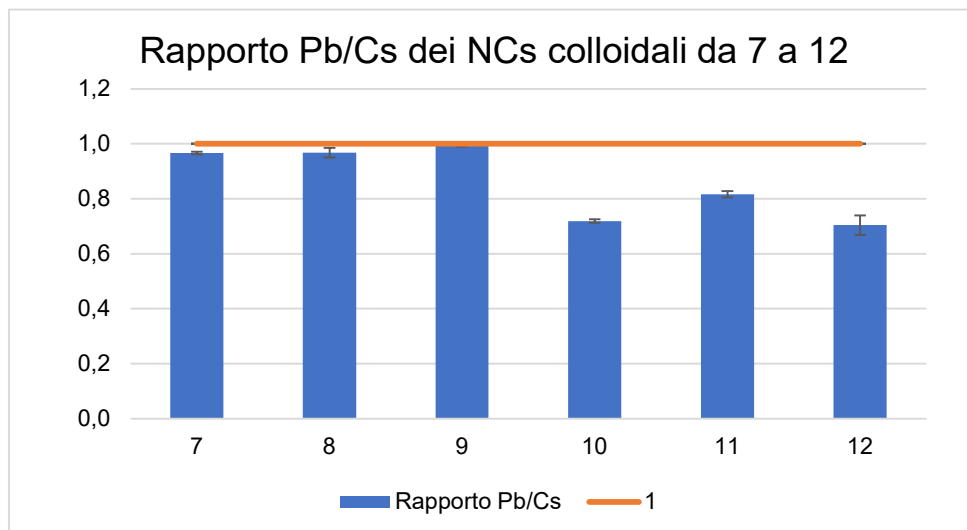


Figura 5.39: *Rapporto Pb/Cs per i campioni da 7 a 12*

Dalla figura 5.39, raffigurante il rapporto Pb/Cs per i campioni da 7 a 12, si evince che il rapporto tra i reattivi influisce. Infatti, confrontando i primi tre rispetto agli ultimi tre campioni i rapporti tra piombo e cesio sono più elevati per i primi. Questo risultato è coerente con quanto visto in precedenza, il piombo ha bisogno dell'acido nitrico per essere estratto. Un altro dato interessante è legato al tempo di sonicazione, che non influenza il rapporto tra i due elementi; questo è graficamente visibile confrontando i rapporti Pb/Cs dei campioni 7, 8 e 9 che sono molto simili e vicini a 1, e i rapporti Pb/Cs dei campioni 10, 11 e 12 che hanno tutti valori di circa 0,8. Inoltre, anche i t test al 95% di confidenza confermano che il tempo di sonicazione non influenza i risultati.

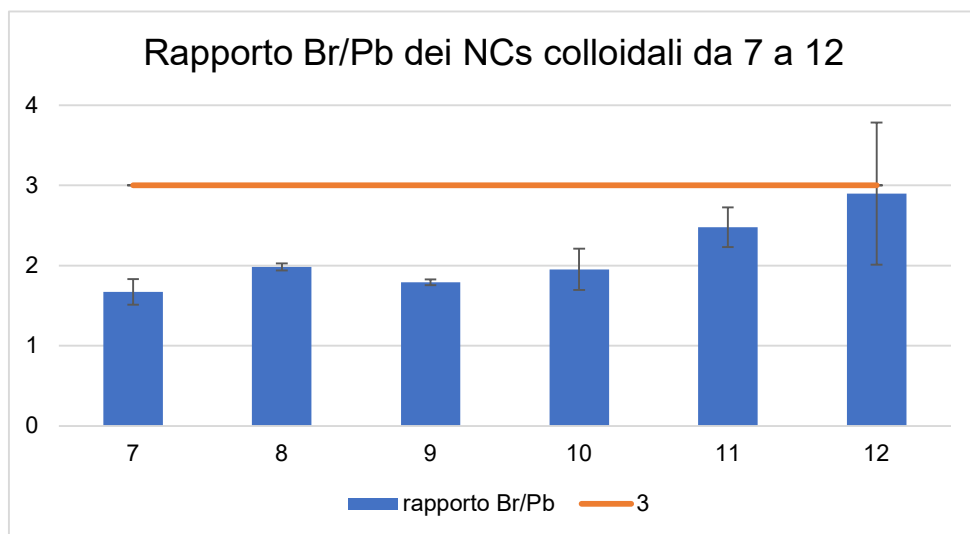


Figura 5.40: Rapporto Br/Pb per i campioni da 7 a 12

La figura 5.40 riporta invece il rapporto tra il bromo e il piombo. Anche in questo caso è evidente che l'effetto del rapporto dei reattivi è significativo; infatti, i campioni addizionati con 100  $\mu\text{L}$  di  $\text{HNO}_3$  hanno un rapporto più elevato, coerentemente col fatto che, avendo una concentrazione di piombo più bassa, a parità di concentrazione di bromo, il rapporto aumenta. In termini di tempo, invece, per i campioni 7-8-9 e 10-11-12 non ci sono differenze significative, come riscontrato anche dai t-test, nonostante per i campioni 10-11-12 si evidenzia un leggero aumento dei valori in funzione di un aumento del tempo di sonicazione.

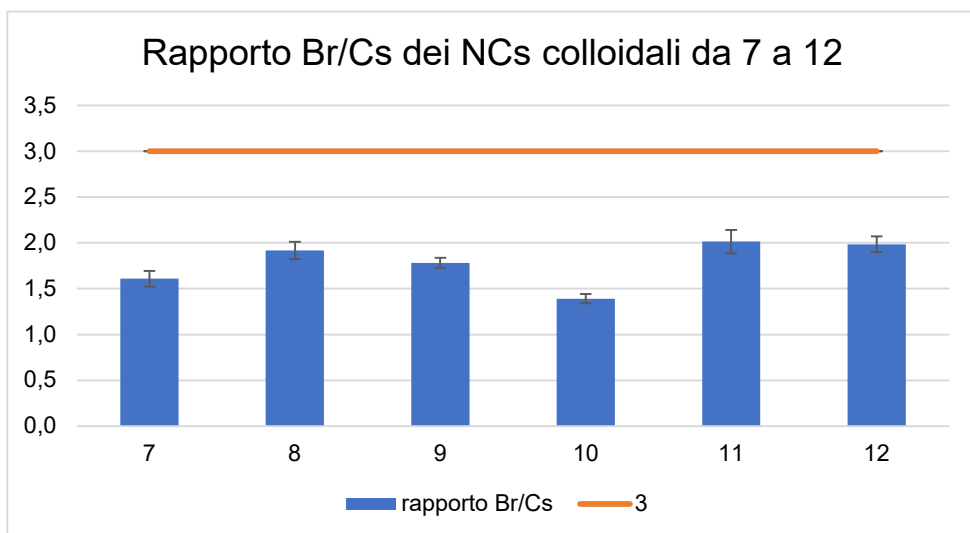


Figura 5.41: Rapporto Br/Cs per i campioni da 7 a 12

Anche la figura 5.41, che riporta il rapporto tra il bromo e il piombo per i campioni da 7 a 12, non evidenzia effetti significativi dovuti alla variazione del tempo. In aggiunta, anche il rapporto tra i reattivi sembra non avere un effetto rilevante considerando il bromo e il cesio. Il rapporto però è ancora inferiore a quello teorico (per nessuno dei campioni il rapporto è maggiore di 2), di conseguenza la procedura deve essere ancora ottimizzata.

Poiché non era chiaro il contributo del tempo, né del rapporto dei reattivi, nonostante i test statistici, si è deciso di preparare altri campioni a partire da NCC2:

13. 20  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 500  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)

14. 20  $\mu\text{L}$  in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 500  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)

15. 20  $\mu\text{L}$  in 750  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 250  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)

16. 20  $\mu\text{L}$  in 750  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 250  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)

In questo caso il tempo di sonicazione per il campione 13 e 15 è stato di 10 minuti, mentre per il campione 14 e 16 di 30 minuti.

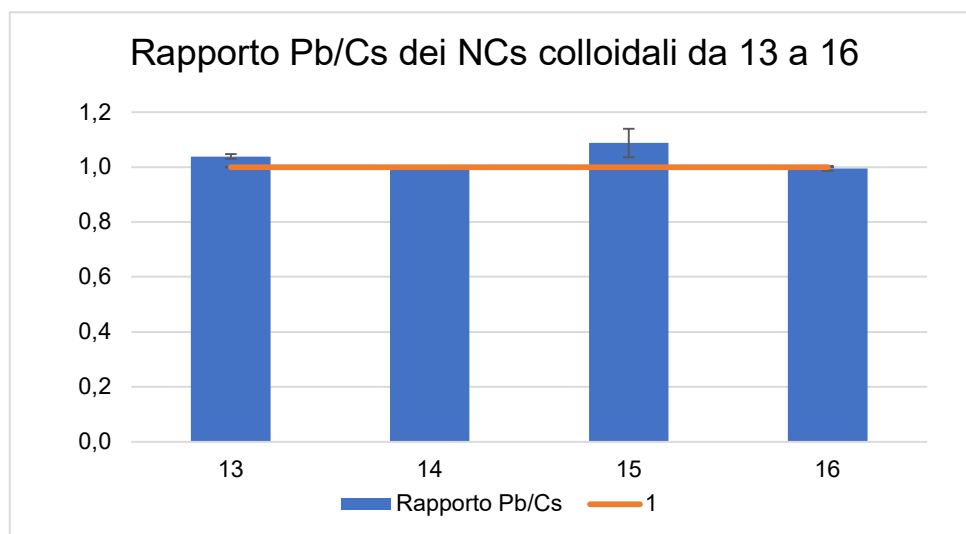


Figura 5.42: Rapporto Pb/Cs per i campioni da 13 a 16

La figura 5.42 riporta il rapporto tra piombo e cesio. Considerando i campioni 14 e 16, sonicati in 30 minuti, il rapporto Pb/Cs lo si può considerare praticamente 1, cioè pari al valore teorico. I campioni 13 e 15, sonicati in 10 minuti, invece hanno valori leggermente superiori ma accettabili, considerando che dai t-test è emerso che le differenze non sono significative. Inoltre, in

questo caso non si osservano grandi differenze tra rapporto  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$  1:1 e 3:1, pertanto, per avere una buona estrazione del piombo è necessario lavorare a volumi di acido nitrico superiori a  $250 \mu\text{L}$ .

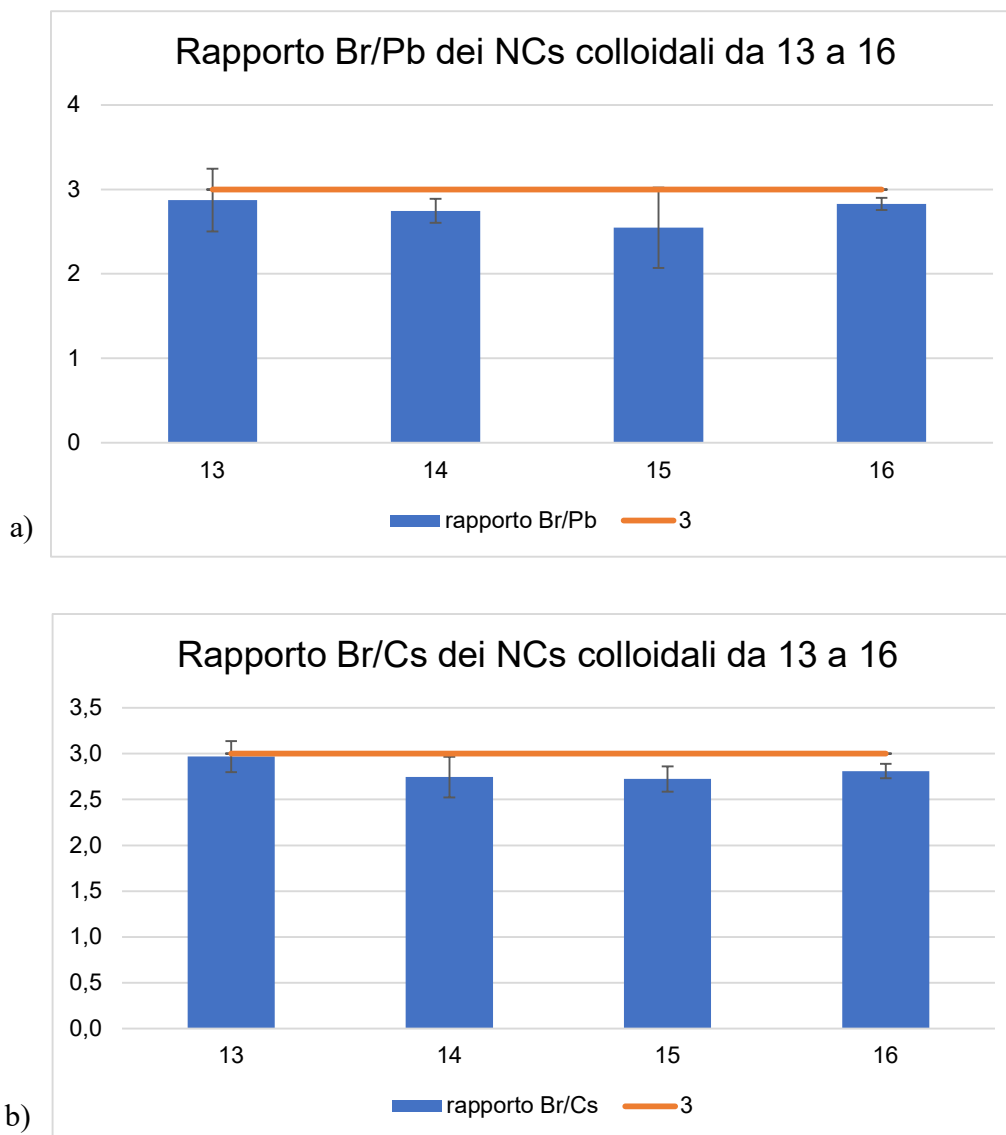
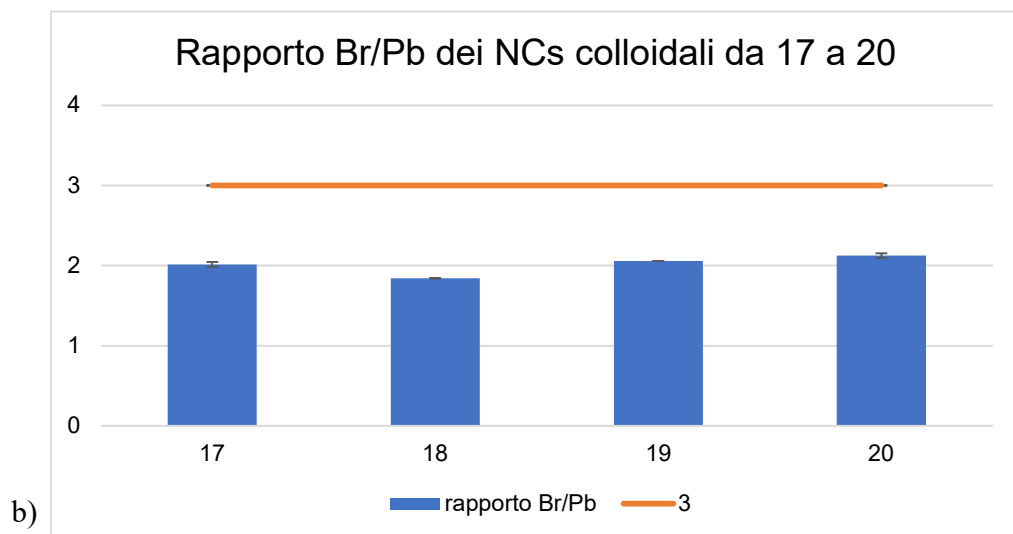
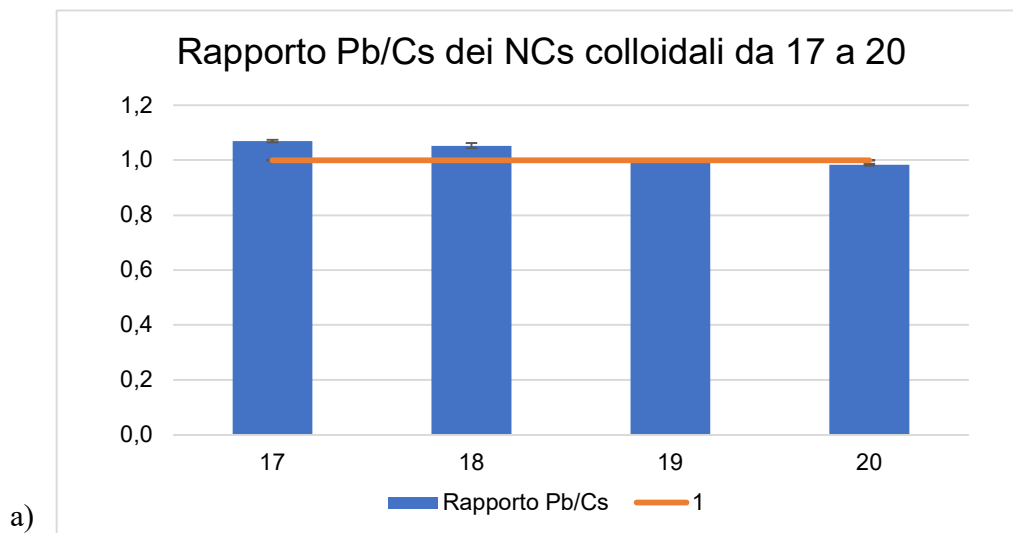


Figura 5.43: *a) rapporto Br/Cs per i campioni da 13 a 16; b) rapporto Br/Pb per i campioni da 13 a 16*

Anche la figura 5.43, che riporta i rapporti tra bromo e cesio (a) e bromo e piombo (b) mostra come il rapporto tra i reattivi non sia significativo. Osservando i rapporti elementari, infatti, si osserva che essi sono molto simili tra tutti i campioni; inoltre, sono tutti superiori a 2,7, quindi molto vicini al valore teorico di 3. Per tali risultati possiamo concludere che anche il tempo di sonicazione non ha un'evidente influenza.

Avendo fatto tutte le prove a 65 °C come temperatura di sonicazione, si è voluto anche valutare se la temperatura potesse essere un altro parametro da ottimizzare. Infatti, sono stati preparati altri quattro campioni nelle condizioni del 13, 14, 15 e 16 in termini di tempo e reattivi, ma è stata abbassata la temperatura di sonicazione a 25 °C.





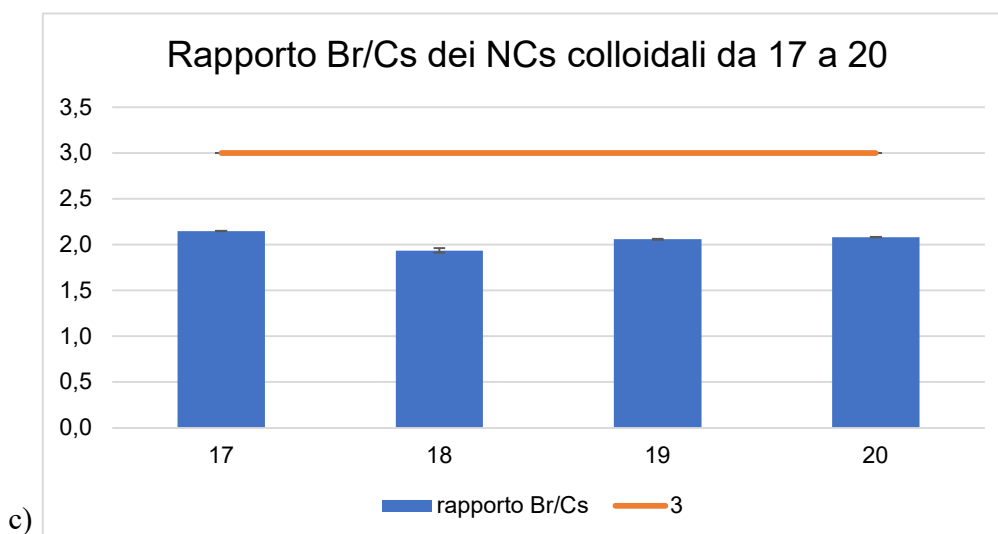


Figura 5.44: *a) Rapporto Pb/Cs dei campioni da 17 a 20; b) rapporto Br/Pb dei campioni da 17 a 20; c) rapporto Br/Cs dei campioni da 17 a 20*

La figura 5.44 riporta i rapporti Pb/Cs (a), Br/Pb (b) e Br/Cs (c) per i campioni 17, 18, 19 e 20. Osservando la figura 5.44-a è chiaro che il rapporto tra il piombo e il cesio è circa 1 per tutti i campioni. Considerando, invece, la figura 5.44-b e -c, si evidenzia un abbassamento dei rapporti rispetto ai campioni 13, 14, 15 e 16. Infatti, in quest'ultimo caso, per ogni campione, sia che si monitori il rapporto Br/Pb sia che si monitori il rapporto Br/Cs, i valori sono inferiori a 2. Confrontando questi risultati con i campioni precedenti (figura 5.43-a e -b), è evidente che nelle stesse condizioni ma a temperature superiori (65 °C) l'estrazione è tale da ottenere rapporti prossimi al valore teorico, cioè 3. Questo risultato porta a concludere che la temperatura è un parametro fondamentale per l'estrazione degli elementi e che l'elemento che più risente del suo effetto è il bromo.

Sulla base dei risultati, le condizioni migliori sono risultate essere:

- sonicare 30 minuti a 65 °C
- utilizzare 20 µL di nanocristalli in 500 µL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 500 µL di HNO<sub>3</sub> (post sonicazione)

#### 5.2.4 Analisi sui *single crystals*

Non avendo a disposizione un materiale di riferimento certificato è stato scelto di utilizzare i *single crystals* per verificare se il metodo di preparazione del campione fosse adeguato. È noto, infatti, come i nanocristalli in generale siano spesso non stechiometrici con i leganti sulla superficie

che compensano le eventuali cariche (siano positive che negative). Di contro, i *single crystals* grazie al metodo di sintesi che prevede una crescita lenta sono di norma stechiometrici e, a meno di casi particolari che però non riguardano le perovskiti oggetto di questo lavoro, non difettati; per cui, garantiscono maggiori sicurezze riguardo la stechiometria rispetto ai nanocristalli colloidali. Per questa ragione, si è deciso di preparare dei campioni a partire da SC1:

1. circa 0,01 g in 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 500  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)
2. circa 0,01 g in 750  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 250  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  (post sonicazione)
3. circa 0,01 g in acqua Milli-Q senza sonicazione

I primi due campioni sono stati preparati nelle stesse condizioni dei nanocristalli, per cui su di essi è stata fatta una sonicazione di 30 minuti a 65 °C. Il terzo campione, invece, è stato preparato solubilizzando circa 0,01 g di polvere (ottenuta dalla macinazione dei *single crystals*) in 10 mL di acqua Milli-Q. Poiché si formava un precipitato bianco (simile a quello che si formava con i sali a base piombo), il campione è stato centrifugato e il surnatante è stato prelevato, diluito e analizzato.

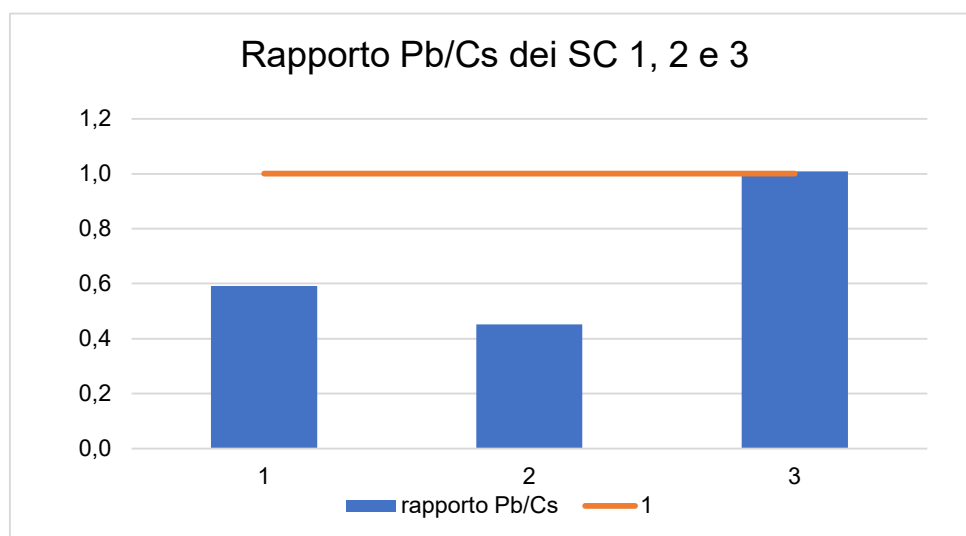


Figura 5.45: Rapporto Pb/Cs per i campioni 1, 2 e 3 di single crystals

La figura 5.45 riporta i rapporti tra il piombo e il cesio dei campioni 1, 2 e 3 calcolati dopo aver determinato le concentrazioni con ICP-MS. Essa evidenzia come i *single crystals* abbiano un comportamento differente rispetto ai nanocristalli colloidali. Infatti, per il campione 1 e 2, preparati come i nanocristalli colloidali, il rapporto Pb/Cs è inferiore a 1, a differenza del campione 3 che invece è pari al valore teorico che ci si aspetterebbe da questi campioni.

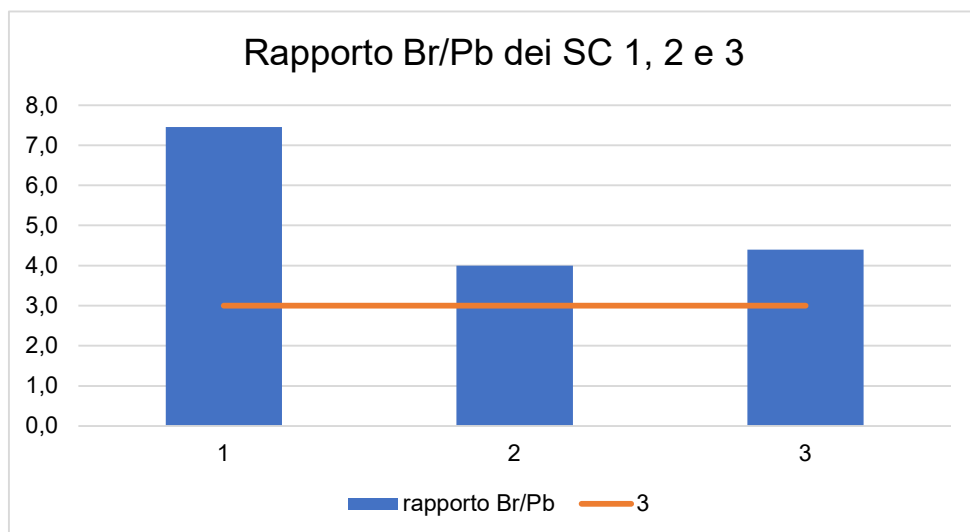


Figura 5.46: *Rapporto Br/Pb per i campioni 1, 2 e 3 di single crystals*

La figura 5.46, invece, riporta il rapporto Br/Pb, dove risulta evidente che il piombo, rispetto al bromo non è stato estratto in maniera quantitativa. Questo è visibile soprattutto nel campione 1, dove il rapporto è più del doppio. Infatti, il valore teorico dovrebbe essere 3, ma in questo caso invece si è ottenuto un valore superiore per tutti i campioni. Questo è in accordo con il fatto che un'estrazione di piombo poco efficiente comporta un innalzamento del rapporto Br/Pb, essendo tale elemento al denominatore.

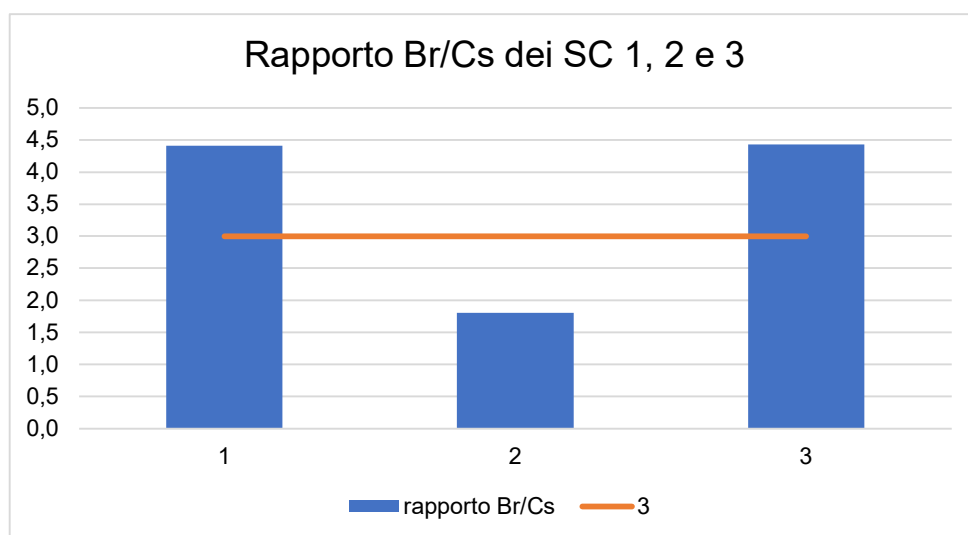
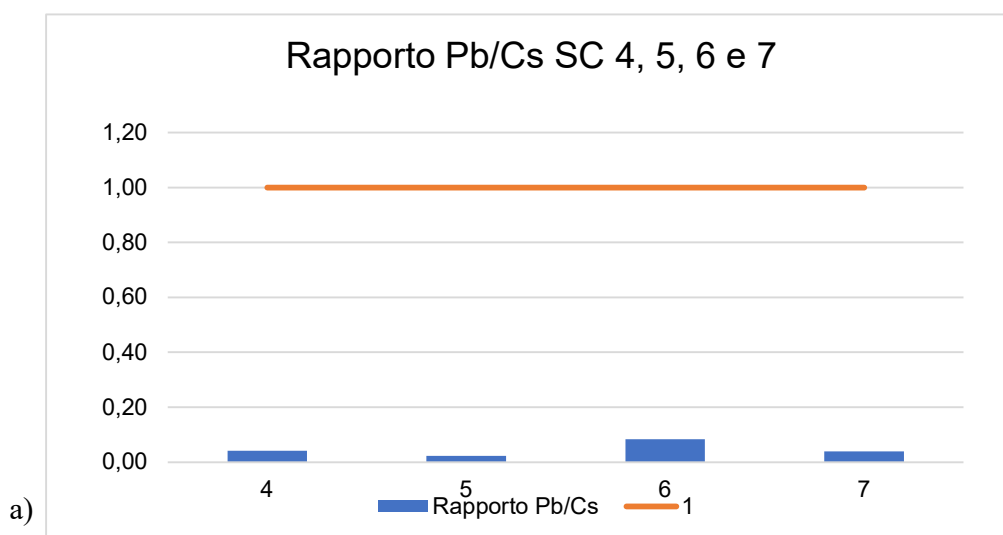


Figura 5.47: *Rapporto Br/Cs per i campioni 1, 2 e 3 di single crystals*

Infine, nella figura 5.47, che riporta il rapporto Br/Cs, si evidenziano dei valori diversi dal valore teorico. In nessuno dei tre campioni, infatti, si ha un rapporto elementare pari a 3; nello specifico i campioni 1 e 3 hanno un rapporto superiore a 4 mentre il campione 2 inferiore a 2. Questo conferma che la preparazione del campione per i *single crystals* deve essere ancora ottimizzata. Inoltre, il risultato ottenuto per il campione 1 e 2 è in linea con quanto atteso, poiché durante la preparazione del campione 2, l'aggiunta dell'acido nitrico post sonicazione ha portato allo sviluppo di un gas di colore arancione, probabilmente in questa fase parte del bromo è stata allontanata. Per il campione 1, invece, i passaggi dopo l'aggiunta dell'acido sono stati molto più veloci per cui la perdita di bromo è stata molto minore.

Considerando quindi la procedura di preparazione sui *single crystals*, si può concludere che è un metodo scarsamente riproducibile poiché dipende fortemente dalla velocità impiegata nei passaggi della preparazione del campione. Pertanto, sono state effettuate delle ulteriori prove senza ricorrere alla sonicazione:

4. circa 0,01 g in 50 mL con acqua Milli-Q
5. circa 0,01 g in 50 mL con acqua Milli-Q
6. circa 0,01 g in 50 mL con acqua Milli-Q
7. circa 0,01 g in 50 mL con acqua Milli-Q con centrifugazione



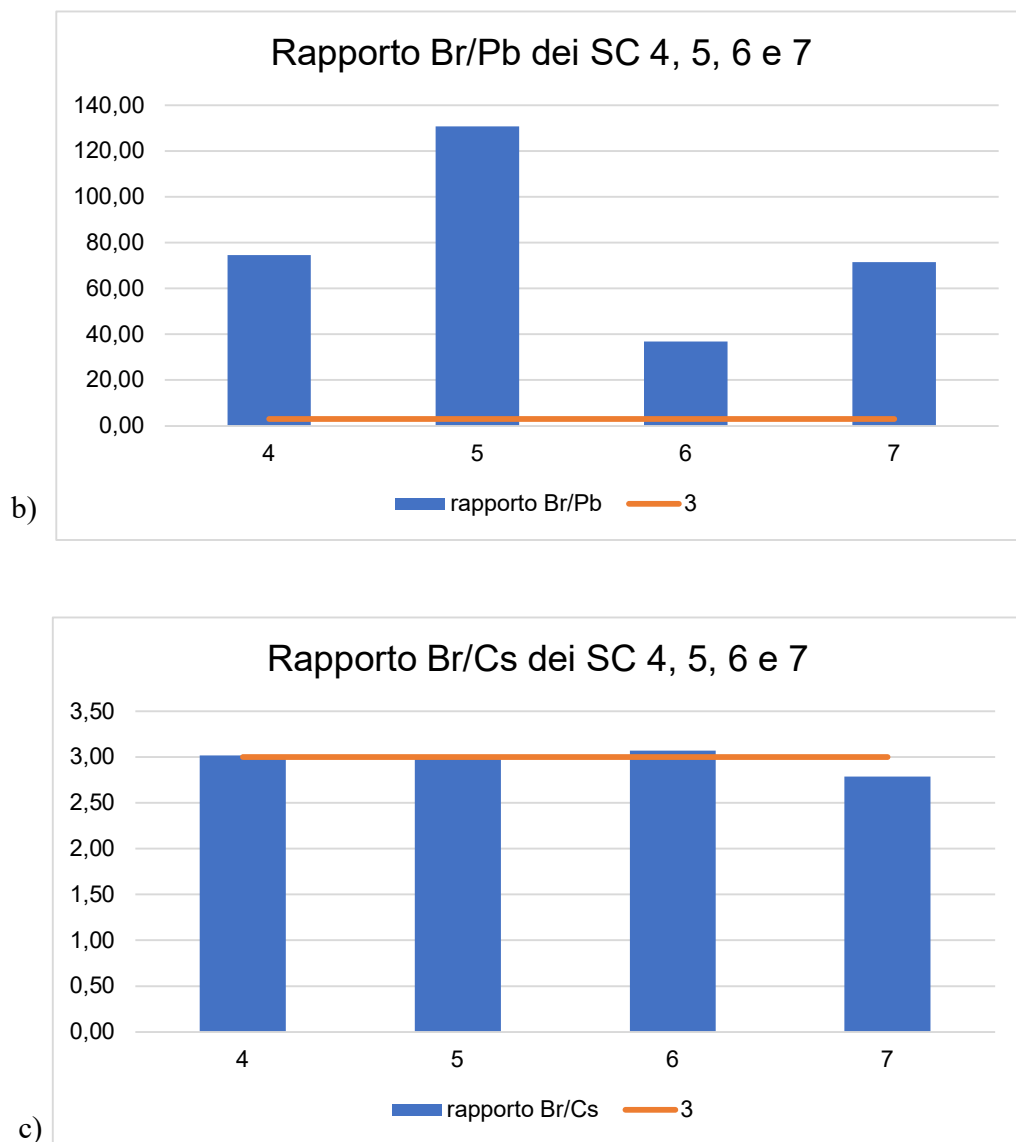


Figura 5.48: a) Rapporto Pb/Cs per i campioni 4, 5, 6 e 7 di single crystals; b) rapporto Br/Pb per i campioni 4, 5, 6 e 7 di single crystals; c) Rapporto Br/Cs per i campioni 4, 5, 6 e 7 di single crystals

La figura 5.48 mostra i rapporti Pb/Cs (a), Br/Pb (b) e Br/Cs (c) ottenuti analizzando i campioni 4, 5, 6 e 7. In primo luogo, considerando la figure -a e -b è evidente che il piombo non è stato estratto quantitativamente; infatti, per tutti i campioni il rapporto Pb/Cs (figura 5.48-a) è molto minore rispetto a 1 e il rapporto Br/Pb (figura 5.48-b) è molto maggiore di 3. In secondo luogo, il rapporto Br/Cs, prendendo in esame la figura 5.48-c, è circa 3 per tutti i campioni. Questo significa che per i *single crystals* basta solubilizzare con acqua Milli-Q per avere un'estrazione quantitativa

dei due elementi. A differenza degli altri campioni, il campione 7 ha un rapporto poco inferiore a 3, in accordo col fatto che la preparativa è stata differente.

Le prove con i *single crystals* più che confermare l'ottimizzazione procedurale dei nanocristalli colloidali, hanno confermato il comportamento dei sali, dove, Cs e Br erano facilmente estraibili con semplice acqua Milli-Q a differenza di Pb per cui l'estrazione è stata molto più complicata. In aggiunta, si deve tenere presente che le prove sui *single crystals* sono state effettuate in un periodo in cui non si aveva a disposizione l'elio per la cella di collisione, quindi tali dati sono da verificare ulteriormente in condizioni SQ-KED.

## 6. Conclusioni e sviluppi futuri

Il lavoro di tesi è nato dall'esigenza di sviluppare un metodo analitico per analisi elementari di nanocristalli utilizzando l'ICP-MS. Questa tecnica è considerata la migliore per analisi elementari e multielementari, soprattutto perché ha un range di applicabilità molto elevato ed è molto sensibile. Attualmente si utilizzano diverse tecniche analitiche per la determinazione composizionale dei nanocristalli colloidali, ma nessuna di queste restituisce risultati soddisfacenti. Si deve, però, tenere presente che i nanocristalli colloidali sono matrici molto complesse per la presenza di leganti e solventi organici. Inoltre, alcuni elementi che li compongono sono difficilmente analizzabili con ICP-MS, un esempio è il bromo che richiede un'elevata energia di ionizzazione.

La sfida in questo lavoro è stata proprio quella di sviluppare un metodo analitico partendo dalla preparazione per poi arrivare all'analisi dei nanocristalli, considerando che le attuali metodiche proposte in letteratura, che analizzano i campioni mediante ICP-MS, non sono del tutto risolutive. Per questo, il lavoro di tesi è stato suddiviso in due fasi: ottimizzazione strumentale e ottimizzazione procedurale.

Nella prima parte, utilizzando soluzioni standard dei singoli elementi, sono stati ottimizzati i parametri strumentali, soprattutto quelli quadrupolari considerando che si aveva a disposizione un triplo quadrupolo con cella di reazione/collisione che poteva lavorare usando ossigeno o elio rispettivamente come gas di reazione e di collisione. Nello specifico, per ogni elemento sono stati effettuati degli studi per valutare le possibili interferenze poliatomiche costruendo curve di reazione al variare del flusso di gas. In questo modo, sono state definite le condizioni di analisi migliori per non avere un segnale interferito. Dai risultati è emerso che il bromo e il cesio possono essere determinati sia in modalità SQ-KED che in modalità TQ-O<sub>2</sub> (preferibile), mentre il piombo in modalità SQ-KED. In aggiunta, il cesio è l'elemento per cui si può lavorare alle concentrazioni inferiori (minori di 1 ppb), per il piombo invece le condizioni ideali sono a concentrazioni superiori a 1 ppb. Il bromo è, infine, l'elemento meno sensibile, infatti, le concentrazioni migliori per lavorare devono essere superiori a 50 ppb. Una delle ragioni la si trova nelle interferenze poliatomiche generate dall'argon che, essendo il gas essenziale per il funzionamento dello strumento in quanto alimenta il plasma, hanno un contributo molto significativo. Questa parte, che ha impiegato i primi mesi del lavoro di tesi, ha portato quindi a risultati soddisfacenti, soprattutto perché si è riusciti a trovare le condizioni operative strumentali per determinare un elemento abbastanza complesso come il bromo.

Nella seconda parte, si è cercato di ottimizzare la procedura di preparazione del campione sfruttando prima semplici sali contenenti gli elementi di interesse, poi i nanocristalli colloidali e i

*single crystals*. Lavorando in questo modo abbiamo avuto un maggior controllo sulle variabili che potevano influenzare la procedura. Infatti, i sali, privi di leganti e solventi, hanno permesso di studiare il comportamento dei singoli elementi. Questo, ha aiutato nel capire come lavorare con i NC colloidali, matrici molto più complesse. I *single crystals*, invece, avendo lo stesso rapporto stechiometrico elementare ma mancanti di solvente e leganti organici, sono stati impiegati per verificare la procedura di preparazione dei NC colloidali non avendo a disposizione dei materiali di riferimento certificati. I risultati ottenuti nella seconda fase sono stati meno soddisfacenti rispetto alla prima. Per l'appunto, sono state ottimizzate diverse condizioni per i nanocristalli (anche grazie alle prove preliminari con i sali) che hanno restituito i rapporti elementari teorici. Nello specifico, le condizioni migliori prevedono di sonicare 20  $\mu\text{L}$  di campioni per 30 minuti con 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}_2$  con successiva aggiunta di 500  $\mu\text{L}$  di  $\text{HNO}_3$  post sonicazione. È però necessario effettuare ulteriori prove per appurarne l'effettiva efficacia in quanto i *single crystals*, comportandosi diversamente dai nanocristalli colloidali, non hanno permesso di verificare il metodo. Da questa fase del lavoro di tesi sono sicuramente state acquisite maggiori conoscenze riguardo al comportamento degli elementi e ai parametri che possono influenzare i risultati della loro determinazione. Infatti, sono stati esclusi diversi reattivi, come l'ammoniaca che reagisce con il piombo; inoltre, l'impiego del forno a microonde è fortemente sconsigliato per la perdita di bromo.

Concludendo, il lavoro per sviluppare un metodo analitico per nanocristalli colloidali non è terminato, ma si dovranno effettuare ulteriori studi. In particolare, si dovrà verificare il metodo con altre prove nelle condizioni operative che attualmente sono considerate migliori. Qualora ci fosse un riscontro negativo da tali prove si potrebbe pensare di effettuare un *experimental design*. Infatti, anche grazie al lavoro di tesi, ad oggi le conoscenze sul comportamento degli elementi nelle perovskiti sono molto migliorate e questo permetterebbe di creare un *experimental design* mirato in termini di parametri da ottimizzare e loro limiti. In aggiunta, potrebbe risultare interessante effettuare uno studio più approfondito sul comportamento dei *single crystals*. Essi, infatti, hanno un comportamento differente rispetto ai nanocristalli colloidali, per questo sarebbe necessario fare ulteriori ottimizzazioni. Questo ulteriore studio, se avesse risultati positivi, permetterebbe di ampliare l'applicabilità della tecnica nel campo delle perovskiti.



## 7. Bibliografia e sitografia

- [1] “La nostra ricerca”, <https://www.iit.it/it/la-nostra-ricerca>, Istituto Italiano di Tecnologia, consultato il 20/10/2023
- [2] Quinten Akkerman, 2018 – Lead Halide Perovskite Nanocrystals, A New Age of Semiconductive Nanocrystals, Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Genova e IIT.
- [3] Amrita Dey *et al*, 2021 – State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. ACSNano, 15, 7, 10775 – 10981.
- [4] Lin-Gun Liu, 1989 – Silicate Perovskites: A review. Surveys in Geophysics, 10, 63 – 81.
- [5] Loredana Protesescu *et al*, 2015 – Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub> X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. Nano Letters, 15, 6, 3692 – 3696.
- [6] “Perovskite Quantum Dots”, <https://www.ossila.com/products/perovskite-quantum-dots?variant=43778718630104>, Ossila, consultato il 25/10/2023
- [7] Zhiya Dang *et al*, 2017 – In Situ Transmission Electron Microscopy Study of Electron Beam-Induced Transformations in Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. ACSNano, 11, 2, 2124 – 2132.
- [8] Zhiya Dang *et al*, 2017 – Low-Temperature Electron Beam-Induced Transformations of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. ACS Omega, 2, 9, 5660 – 5665.
- [9] Jorick Maes *et al*, 2018 – Light Absorption Coefficient of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals. The Journal of Physical Chemistry Letters, 9, 11, 3093 – 3097.
- [10] Colin Hackett *et al*, 1999 – Laser Ablation Sampling for Induction Coupled Plasma Source Quadrupole Mass Spectrometry of Cd-Zn-Te Materials. Journal of Electronic Materials, 28, 6, 774 – 784.
- [11] Diogo La rosa Novo *et al*, 2022 – Laser ablation-ICP-Mass Spectrometry for Determination of the Concentrations and Spatial Distribution of Bromide and Iodine in Human Hair. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 37, 775 – 782.

- [12] Paola Mello *et al*, 2013 – Analytical Methods for the Determination of Halogens in Bioanalytical Sciences: A Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 7615 – 7642.
- [13] Gilberto Silva Coelho Junior *et al*, 2021 – Determination of Halogens by Ion Chromatography in Edible Mushrooms after Microwave-Induced Combustion for Sample Preparation. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, article ID 6005481.
- [14] Flores Flores *et al*, 2020 – Challenges and Trends for Halogen Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Review. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2020 Sep;34 Suppl 3:e8727.
- [15] Mariele Nascimento *et al*, 2022 – Microwave-Assisted Extraction for Further Cl, Br, and I Determination in Medicinal Plants by ICP-MS: A Study of Carbon Interferences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 37, 535 – 543.
- [16] Lin Xu *et al*, 2018 – Determination of Low Bromine (Br) and Iodine (I) in Water with low-to high-salinity Content Using ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 432, 52 – 58
- [17] Egor Aliseev *et al*, 2021 – Simple in Situ Analysis of Metal Halide Perovskite-Based Sensor Materials Using Micro X-Ray Fluorescence and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Mendeleev Communications*, 31, 4, 462 – 464.
- [18] Marco Grotti, 2012 – *Metodi Spettroscopici per l'Analisi Elementare*, Aracne Editrice, Roma, ISBN 978-88-548-4699-9.
- [19] “Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS Redefining triple quadrupole ICP-MS with unique ease of use”, <https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets%2FCMD%2Fbrochures%2FBR-43268-ICP-MS-iCAP-TQ-BR43268-EN.pdf>, Thermo Fisher Scientific, consultato il 15/10/2023
- [20] ICP-MS Operators Training Course iCAP Q Training Manual. Unity Lab Services, part of Thermo Fisher Scientific.
- [21] A comprehensive guide to method development using triple quadrupole ICP-MS, Thermo Fisher Scientific.
- [22] “SDS  $\text{PbBr}_2$ ”, <https://www.fishersci.it/store/msds?partNumber=10092460&countryCode=IT&language=it>, Thermo Fisher Scientific, consultato il 07/11/2023

[23] “Characteristic Reactions of Lead Ions ( $\text{Pb}^{2+}$ )”, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Qualitative\\_Analysis/Characteristic\\_Reactions\\_of\\_Select\\_Metal\\_Ions/Characteristic\\_Reactions\\_of\\_Lead\\_Ions\\_\(Pb\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Qualitative_Analysis/Characteristic_Reactions_of_Select_Metal_Ions/Characteristic_Reactions_of_Lead_Ions_(Pb)), LibreTexts Chemistry, consultato il 30/11/2023

[24] Robert Thomas, 2013 – Practical Guide to ICP-MS, A tutorial for Beginners, Third Edition, CRC Press, New York, ISBN 978-04-290-9753-9.