



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Ingrid Ana Martinac

Student/ica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **Analiza asfaltena spektroskopijom NMR**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju

Mentor rada: prof.dr.sc., Predrag Novak

Zagreb, godina 2022.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

5.rujna 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

23.rujna 2022.

Mentor rada: prof.dr.sc, Predrag Novak

Potpis:



## Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Nafta .....	1
1.2. Asfalteni .....	2
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	7
2.1. Nuklearna magnetska rezonancija .....	7
2.2. Jednodimenzijske tehnike NMR.....	8
2.2.1. $^1H$ NMR.....	8
2.2.2. $^{13}C$ NMR.....	10
2.3. Dvodimenzijske tehnike NMR .....	11
2.3.1. <i>DOSY</i> NMR.....	11
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XIV



## § Sažetak

Asfalteni su najkompleksniji i najpolarniji spojevi koji se nalaze u sastavu nafte. Različitih su fizikalnih i kemijskih svojstava ovisno o podrijetlu nafte. Sadrže aromatske molekule, alifatske lance i heteroatome poput kisika, dušika i sumpora. Prilikom promjene temperature, tlaka ili kemijskog sastava nafte u procesu prerade lako može doći do njihove agregacije što uzrokuje pojavu različitih problema u procesu rafiniranja. Razvijeno je više modela koji opisuju strukturu asfaltena, ali najčešće su korišteni Yen-Mullinsov model („model otoka“) i „model otočja“. Proučavanje svojstava i sastava takvih kompleksnih smjesa analitičarima predstavlja velik izazov i još uvijek postoji dvojba o njihovoj točnoj strukturi. Posljednjih se godina spektroskopija NMR pokazala kao najbolja tehnika za analizu kompleksnih ugljikovodičnih smjesa. Analizom jednodimenzijskim tehnikama kao što su  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR dobivaju se podaci o raspodjeli vodika, odnosno ugljika. U daljnjoj karakterizaciji se koriste dvodimenzijska metoda kao što je DOSY. To je pseudo dvodimenzijska tehnika koja omogućuje identifikaciju komponenata smjese na temelju različitih vrijednosti izmjerenih difuzijskih koeficijenata. DOSY daje informaciju o veličini i strukturi molekule, molekulskoj masi i agregacijskom stanju.



## § 1. UVOD

### 1.1. Nafta

Nafta je složena organska smjesa sastavljena od različitih alifatskih i aromatskih ugljikovodika različitih duljina lanaca, oblika i različite polarnosti. Procjenjuje se da sadrži oko 3000 ugljikovodika. Također sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve te u malim udjelima teške metale. Sirova nafta je smeđe-zelena do crna tekuća ili polučvrsta prirodna tvar koja se nalazi u Zemljinoj kori. Smatra se da je nafta nastala od ostataka organskih tvari taloženih u Zemljinim slojevima biljnog i životinjskog podrijetla. Poznavanje kemijskog sastava je vrlo bitno za preradu nafte, kako bi se udovoljili zahtjevi tržišta kao i ekološki zahtjevi. Nafta sama po sebi nije iskoristiva već ju je potrebno preraditi. Procesi prerade nafte dijele se na fizikalne i kemijske procese. Fizikalni procesi uključuju odvajanje frakcija bez promjene kemijskog sastava. Kemijskim procesom prerade dolazi do promjene kemijskog sastava nafte, pa tako može doći do cijepanja većih ugljikovodika na manje spojeve ili do stvaranja kompleksnijih spojeva iz spojeva manje molekulske mase. Svaku pojedinu naftu je vrlo važno dobro ispitati i okarakterizirati na temelju čega je moguće odrediti najbolji način prerade. Tehnike koje najčešće služe u karakterizaciji su spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR), plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*, GC) i tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *high-performance liquid chromatography*, HPLC).<sup>1,2,3</sup>

Tehnika SARA (engl. *saturates, aromatics, resins, asphaltenes*) je analitička metoda koja razdvaja komponente nafte prema njihovoj polarizabilnosti i polaritetu na zasićene ugljikovodike, aromate, smole i asfaltene. Postupak uključuje razdvajanje komponenti tekućinskom kromatografijom na mikrokolonama serijom organskih otapala rastuće polarnosti.<sup>4</sup>



## 1.2. Asfalteni

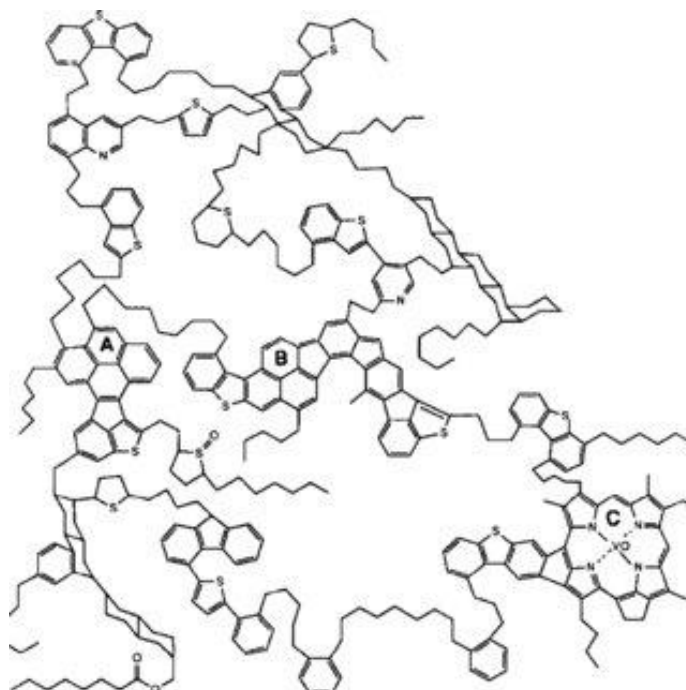
S obzirom na polarnost, komponente nafte dijele se na četiri glavne skupine, a to su asfalteni, zasićeni ugljikovodici, aromati i smole. Asfalteni su najkompleksniji i najpolarniji dio nafte. Sadrže polikondenzirane aromatske i naftenske prstenove supstituirane alifatskim lancima te heteroatomima poput kisika, dušika i sumpora koji tvore različite funkcijske skupine. Skloni su stvaranju agregata prilikom prerade sirove nafte što uzrokuje brojne probleme u proizvodnji. Ove kompleksne makromolekule razlikuju se po kemijskom sastavu, veličini i masi, ovisno o podrijetlu nafte. Njihova analiza je vrlo zahtjevna. Netopljivi su u parafinskim otapalima poput pentana i heksana, a topljivi u aromatskim otapalima kao što su toluen i benzen. Asfalteni su dobiveni kroz frakcije i tamne su boje s gustoćom od  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ .

Razvijeno je više modela koji opisuju strukturu asfaltena, ali najčešće je korišten Yen-Mullinsov model („model otoka“) te „model otočja“. Yen-Mullinsov model opisuje molekulu asfaltena kao jedan policiklički aromatski prsten (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) molekulске mase oko 750 Da, najčešće u rasponu od 500-1000 Da na kojem se nalaze bočni alkilni lanci. Policiklički aromatski prsten sadrži četiri do deset kondenziranih aromatskih prstenova, a najveći udio asfaltena ima šest do osam prstenova što potvrđuju tehnike Ramanove i optičke spektroskopije te apsorpcijska i emisijska spektroskopija. Ovaj model objašnjava postojanje asfaltena u tri skupine: monomeri, agregati i klasteri. Na Slici 1 je prikazan Yen-Mullinsov model. Nanoagregati nastaju kroz nekovalentnu  $\pi$ - $\pi$  interakciju između policikličkih aromatskih prstenova. Maksimalan broj asfaltenskih molekula koje se mogu vezati u nanoagregat je 10, a daljnjom asocijacijom nastaju klasteri. Klasteri su ograničeni spajanjem do 8 nanoagregata. Stvaranje klastera i nanoagregata ovisi o tlaku, temperaturi, koncentraciji, sastavu, magnetskom polju i prisutnosti metala u okolnim molekulama. Veličina nanoagregata je  $2 \times 10^{-9} \text{ m}$ , a klastera  $5 \times 10^{-9} \text{ m}$ .



Slika 1. Prikaz Yen-Mullinsovog „modela otoka“ i formiranje nanoagregata i klastera<sup>8</sup>

„Model otočja“ opisuje strukturu molekula asfaltena međusobno povezanih kondenziranim prstenovima s tioesterskim mostovima i alkilnim lancima i prikazan je na Slici 2.

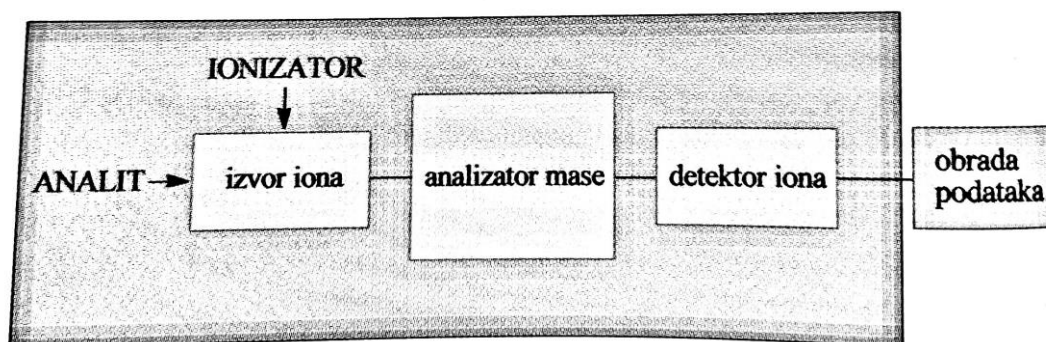


Slika 2 . Prikaz modela otočja<sup>8</sup>

Struktura asfaltena predložena Yen-Mullinsovim „modelom otoka“ potvrđena je rezultatima istraživanja dobivenih primjenom tehnika nuklearne magnetske rezonancije (engl. *nuclear*

*magnetic resonance spectroscopy*, NMR), vremenski razlučene fluorescencijske depolarizacije (engl. *time-resolved fluorescence depolarization*, TRFD) te raspršenja neutronskega (engl. *small-angle neutron scattering*, SANS) i rentgenskega zračenja pod malim kutom (engl. *small-angle X-ray scattering*, SAXS). „Model otočja“ je potvrđen rezultatima tehnika pirolize, oksidacije, termičke razgradnje te SANS tehnike. Rezultati su pokazali prisutnost 2-4 aromatska prstena međusobno povezana alifatskim lancima duljine do 24 ugljikova atoma i tioesterskim mostovima. Za istraživanje asfaltena su korištene mnoge analitičke tehnike pomoću kojih dolazimo do podataka o strukturi, masi, svojstvima i interakcijama molekula asfaltena. <sup>1,5,6,7,8</sup>

**Spektrometrija masa** je tehnika koja se temelji na ionizaciji i fragmentaciji molekula uzorka, odabiru pojedinih ioniziranih strukturnih fragmenata te njihovoj detekciji. Spektrometar masa sastoji se od četiri dijela: izvor iona u kojem ioniziraju molekule uzorka, analizatora mase za odabir i odvajanje iona te detektora povezanog s računalnim sustavom za obradu podataka.



Slika 3. Shematski prikaz spektrometra masa<sup>13</sup>

Prilikom ulaska u ionski izvor, molekula se može ionizirati brzim elektronima pri čemu nastaje molekulski radikal ion ili ion prekursor. Molekulski ion podliježe fragmentaciji te može nastati produktni ion s parnim brojem elektrona i radikal ili ion s neparnim brojem elektrona i neutralna molekula. Dobiveni ioni se razdvajaju na temelju omjera mase i naboja ( $m/z$ ) i detektiraju. Ioni su privučeni kroz spektrometar masa gdje su raspoređeni po omjeru njihove mase i naboja.

Zabilježeni su u obliku spektra po intenzitetu signala.<sup>13</sup> Iz dobivenih podataka mogu se izvući podaci o masi fragmenata i izračunati masa asfaltena. Odabir tehnike ionizacije ovisi o vrsti analiziranog uzorka podacima koje trebamo dobiti. Pojedine tehnike ioniziraju samo dijelove asfaltena što nam ne daje sve podatke pa se koristi metoda **NMS** (*engl. Native Mass Spectroscopy*) u kojoj se uzorak ne denaturira već se zadrži nativno stanje uzorka u otopini a kasnije i u plinovitom stanju. Potrebno je razviti bolju NMS tehniku za asfaltene jer kod njih dolazi do specifičnog kidanja veza. Tehnike kojima možemo dobiti cijele molekule asfaltena su **L<sup>2</sup>MS** (*engl. two-step laser mass spectrometry*) i **LIAD** (*engl. laser-induced acoustic desorption*)

**L<sup>2</sup>MS** tehnika je neovisna o parametrima pri određivanju mase, poput snage lasera, površinske koncentracije asfaltena i vremena odgode ionizacijskog pulsa. Koristi dva lasera kako bi odvojila korake desorpcije i ionizacije kroz prostor i vrijeme. U tehnici L<sup>2</sup>MS je uzorak desorbiran pomoću 0,1 eV fotona kroz CO<sub>2</sub> laser. Fotonska energija je ispod ionizacijskog potencijala molekule asfaltena i neće doći do multifotonske ionizacije nego do desorpcije neutralnog oblaka. Neće se generirati zamjetni ionski signal. Van der Waalsove sile između neutralnih molekula su previše slabe, tako da su molekule u oblaku nereaktivne i ne dolazi do agregacije ili fragmentacije. Do ionizacije dolazi nakon što se oblak pogodi s UV laserskim pulsom koji miče elektrone iz plinovite faze uzorka koji mogu biti ionizirani kroz fotonske interakcije preko REMPI (*engl. Resonant Enhanced Multi Photon Ionization*) što daje aromatskim prstenima naboj. Plinovita ionizacija tog novonastalog plina stvara oblak nabijenih čestica niske gustoće te ih je jednostavno odvojiti kroz analizator masa. Dobiveni podaci nemaju fragmentaciju kakvu bi imali da smo primijenili lasere više energije što omogućuje da proučavamo cijele molekule asfaltena. Prolaskom oblaka asfaltena kroz električno polje daje informaciju time-of-flight asfaltena i može se izračunati masa.

**LIAD** tehnika koristi laserski generirane pulsove u spektru UV ili bliskom IR-u koji udara u titanijsku foliju i započinje multifotonska ionizacija. Dokazano je da upotreba visoko laserskih zraka ne fragmentira analit, nego povećava osjetljivost i to omogućuje detaljniju analizu asfaltena. To je modificirana tehnika FT-ICR-a koja omogućuje prikupljanje podataka o asfaltenima. Multifotonska ionizacija postupno prolazi kroz titanijsku foliju kao zvučni val te dolazi u kontakt s uzorkom asfaltena na drugoj strani titanijske folije. Dolazi do desorpcije

nisko energetskeg neutralnog asfaltena u spektrometar masa umjesto iona kod klasične masene spektroskopije. Nakon toga neutralne molekule mogu biti ionizirane elektronskim sudarom ili kemijskom ionizacijom.

**Tehnika FT-ICR** je tehnika koja se također koristi i temelji se na ciklotronskoj frekvenciji iona u konstantnom magnetskom polju. Ioni su zarobljeni u magnetskom polju, dovode se u nabijeno stanje na njihovoj rezonantnoj ciklotronskoj frekvenciji do većeg ciklotronskog radijusa kroz oscilirajuće magnetsko polje ortogonalno magnetskom polju. Kad se polje ukloni, ioni se rotiraju prema ciklotronskoj frekvenciji u fazi kao paketi iona. Ioni induciraju naboj na paru elektroda kako paketi iona prolaze blizu. Dobiveni signal se zove FID (*engl. Free induction decay*) koji uz pomoć Fourierove transformacije daje spektar masa. Prilikom prolaska asfaltena kroz FT-ICR, molekule se lome ili slijepe pa se dobiju fragmenti. Nastali fragmenti ovise o tehnici ionizacije koju koristimo te možemo dobiti različite rezultate ovisno o vrsti ionizatora koji se koristi. Prilikom ionizacije nanoklastera ili fragmenata možemo dobiti krive podatke zbog previše fragmentiranja. Neki od postupaka ionizacije su APCI, MALDI, ESI, LDI. Odabir tehnike ionizacije ovisi o vrsti analiziranog uzorka i podacima koje je potrebno dobiti.<sup>4,9,10,11</sup>

Mnoge analitičke tehnike su korištene za istraživanje karakteristične strukture asfaltena i procesa taloženja. Zbog njihove sklonosti asocijaciji i taloženju može doći do ozbiljnih problema u proizvodnji, rafiniranju i transportu. To najviše ovisi o kemijskom sastavu nafte, tlaku i temperaturi. Spektroskopija NMR je vrlo dobra tehnika za razjašnjavanje njihove strukture i koristi se u kemiji asfaltena više od 60 godina.. Agregacija je kompleksan proces i ne postoji univerzalna tehnika koja može dati vrlo precizne podatke o veličini, strukturi i fizikalno-kemijskim karakteristikama agregata. Sposobnost udruživanja molekula je istražena pomoću jednodimenzijskih tehnika kao što su  $^1\text{H}$  NMR  $^{13}\text{C}$  NMR i pseudo dvodimenzijske DOSY NMR tehnike. Analizom spektara  $^1\text{H}$  NMR  $^{13}\text{C}$  NMR je moguće utvrditi prisutnost fragmenata i funkcionalnih skupina, a pomoću DOSY se može dobiti detaljniji uvid u strukturu.<sup>1,5,12</sup>

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Nuklearna magnetska rezonancija

Nuklearna magnetska rezonancija je spektroskopska metoda koja se koristi za promatranje lokalnih magnetskih polja oko atomskih jezgara uzorka. Ona daje informacije o kemijskoj prirodi pojedinih vrsta vodikovih i ugljikovih atoma. Koristi se za određivanje strukture organskih, anorganskih i bioloških molekula. Temelji se na interakciji magnetnog momenta jezgre i primijenjenog magnetnog polja. Mogu se proučavati jezgre koje posjeduju spin različit od nule, na primjer  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{15}\text{N}$ . Svaka jezgra posjeduje kvantni broj nuklearnog spina  $I$  i nuklearni magnetni spinski broj  $m_I$  koji govori o orijentaciji nuklearnog spina u magnetnom polju. Broj mogućih orijentacija je  $2I+1$ . Da bi jezgra bila vidljiva, kvantni broj nuklearnog spina mora biti veći od nule ( $I > 0$ ). Kvantni broj nuklearnog spina  $I$  ovisi o masenom i atomskom broju promatrane jezge. Jezgre s parnim masenim i atomskim brojem nisu aktivne u spektroskopiji NMR jer ne posjeduju magnetni moment. Do pobude spinova jezgri dolazi ako je energija fotona jednaka razlici energije između dvaju spinskih stanja, pri čemu je frekvencija fotona jednaka Larmorovoj frekvenciji  $\nu_L$ , odnosno frekvenciji precesije spinova jezgri oko vektora vanjskog magnetnog polja  $B_0$ . Postoje dva modela kojima se može objasniti efekt NMR a to su kvantno-mehanički i vektorski model. Vektorski model se temelji na vektorskom prikazu spinova u koordinatnom sustavu. Vanjsko polje  $B_0$  ima smjer osi  $+z$ . Spinovi precesiraju oko vanjskog magnetnog polja Larmorovom frekvencijom. Spinovi mogu zauzeti različita spinska stanja koja se razlikuju u energiji. Osnovni parametri za spektroskopiju NMR su vrijeme relaksacije, zasijenje, kemijski pomak i konstanta sprege spin-spin. Vrijeme relaksacije je vrijeme za koje spinovi prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje. Zasijenje je pojava kad elektroni koji okružuju jezgru stvaraju lokalna magnetna polja što dovodi do zasijenja jezgre od vanjskog magnetnog polja. Zbog toga se smanjuje utjecaj vanjskog magnetnog polja na promatranu jezgru. Kemijski pomak se definira kao razlika u frekvenciji proučavanog i referentnog signala podijeljena frekvencijom vanjskog magnetnog polja. Konstanta sprege spin-spin se odnosi na interakciju između dvaju ili više bliskih spinova.

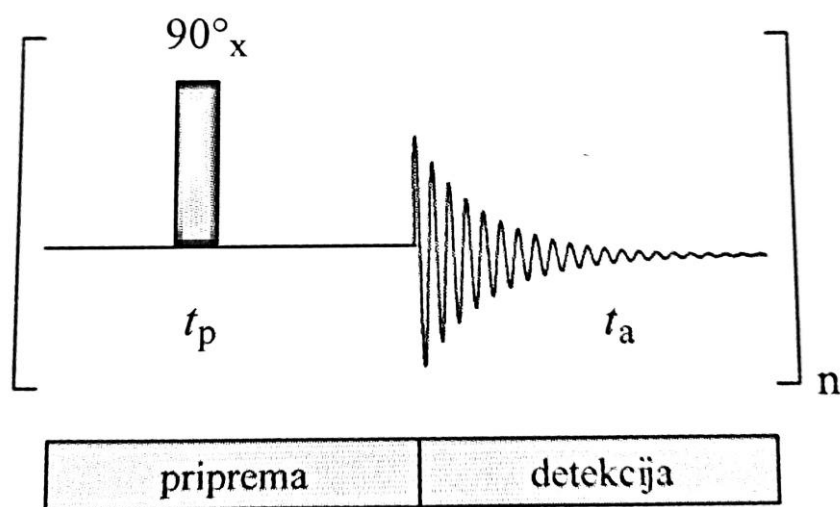
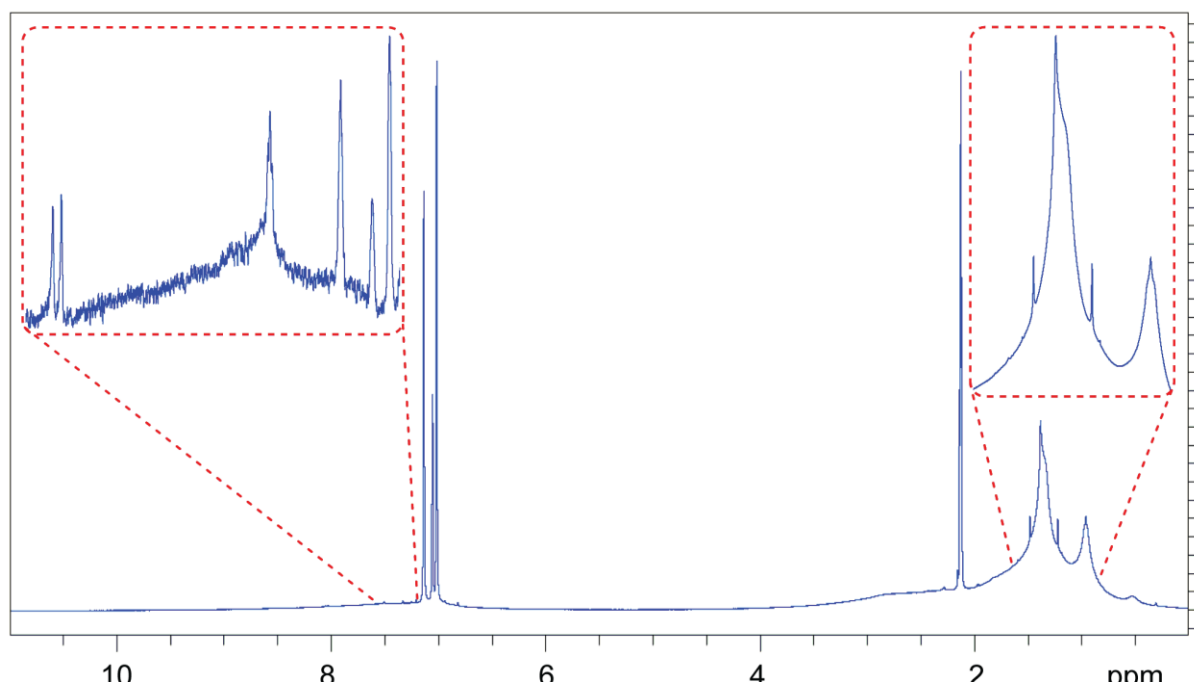
NMR spektrometar je uređaj koji se koristi za snimanje NMR spektara, a sastoji se od supravodljivog magneta, NMR sonde sa cjevčicom u kojoj se nalazi uzorak, nekoliko vrsta zavojnice i elektronike koja instrument povezuje sa sustavom za obradu podataka. Radiofrekvencijski odašiljači su zavojnice koje se koriste za pobudu molekula uzorka. Radiofrekvencijsko predpojačalo omogućuje pojačanje intenziteta signala. NMR spektrometar omogućava snimanje spektara tekućih uzoraka i otopina čvrstih uzoraka u NMR cjevčici promjera 5 mm.<sup>13</sup>

## 2.2. Jednodimenzijske tehnike NMR

Jednodimenzijski spektri prikazuju ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku koji je proporcionalan Larmorovoj frekvenciji. Nakon pobude, detektirani signal u vremenskoj domeni prevodi se postupkom Fourierove transformacije u frekvencijsku domenu. Na temelju položaja i intenziteta signala može se utvrditi prisutnost određenih fragmenata i funkcijskih skupina u spoju. Kemijski pomak je položaj određene jezgre u spektru, a predstavlja pomak signala jezgre od referentnog signala. Referentni signali odabiru se ovisno o jezgri i otapalu koje se koristi.<sup>1</sup> Primjeri jednodimenzijskih tehnika su  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, APT, INEPT I DEPT. Jednodimenzijske tehnike prikazuju aromatične strukture i prosječnu duljinu pojedinog asfaltena.

### 2.2.1. $^1\text{H}$ NMR

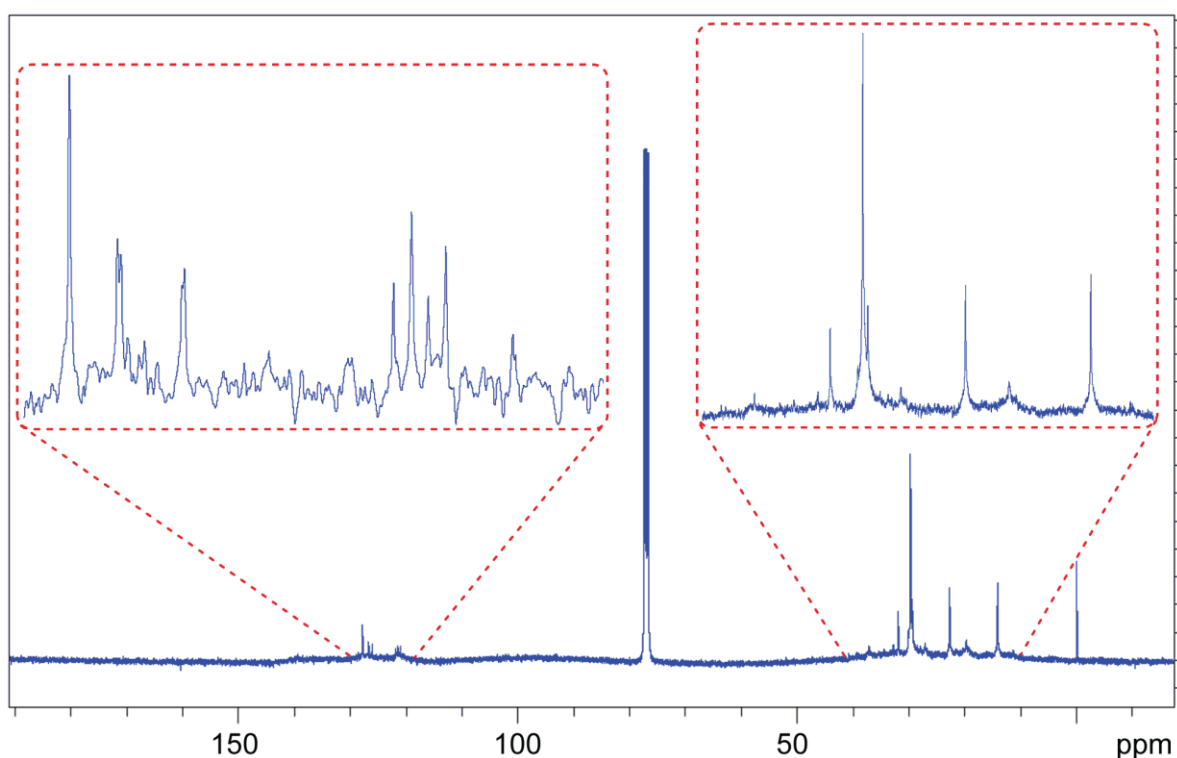
Spektroskopska tehnika  $^1\text{H}$  NMR je brza i jednostavna metoda zbog toga što je zastupljenost  $^1\text{H}$  velika. Ovom spektroskopijom detektiraju se signali kemijski neekvivalentnih protona u spoju. Broj neekvivalentnih protona proporcionalan je omjeru površina ispod pojedinih signala. Pulsni slijed ove tehnike sastoji se od perioda pripreme i perioda detekcije koje odvaja puls od  $90^\circ$  po osi x u trajanju  $t_p$ . Tijekom vremena akvizicije ( $t_a$ ) zavojnica prima signal i bilježi ga kao slobodno opadanje magnetizacije (engl. free induction decay, FID). Ovaj se slijed ponavlja  $n$  puta zbog boljeg odnosa prema šumu.  $^1\text{H}$  NMR spektar daje prvi uvid u strukturu spoja. Možemo očitati kemijske pomake i konstante sprezanja u spektru  $^1\text{H}$  NMR i utvrditi raspodjelu protona po skupinama.<sup>13</sup>

Slika 4. Pulsni slijed  $^1\text{H}$  NMR tehnike<sup>13</sup>Slika 5. Tipični  $^1\text{H}$  NMR spektar asfaltena<sup>12</sup>



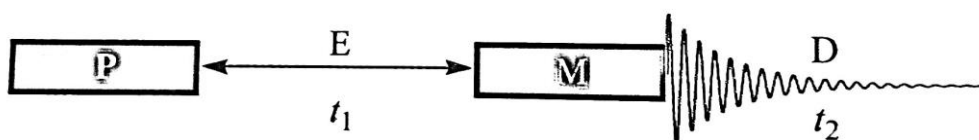
2.2.2.  $^{13}\text{C}$  NMR

U svrhu dobivanja  $^{13}\text{C}$  spektra koristi se tehnika dvostruke rezonancije. Osim vanjskog magnetnog polja  $B_0$  i pobudnog pulsa kod  $^{13}\text{C}$  NMR tehnike koristi se rasprezajuće polje ili pulsevi. Puls se primijenjuje na spinove jezgri koje se detektiraju, a rasprezajuće polje se primijenjuje na spinove jezgri koji su u sprezi s detektiranim jezgrama. Ova tehnika uključuje rasprezanje pri frekvenciji rasprezajućeg polja  $\nu_2$ , koja je pomaknuta izvan spektra u odnosu na frekvenciju rezonancije protona. Na taj način postiže se rasprezanje između jezgri  $^{13}\text{C}$  i protona koji nisu direktno vezani na njih, dok umanjena C-H sprega kroz jednu vezu ostaje očuvana u spektru. Sprezanje između jezgri  $^{13}\text{C}$  i protona kroz jednu vezu omogućuje određivanje multipliciteta pojedinih ugljikovih atoma u molekuli. Iz spektra  $^{13}\text{C}$  NMR možemo odrediti sadržaj ugljika u pojedinim funkcijskim skupinama ugljikovodika, prosječnu duljinu lanca i razgranatost lanca.

Slika 6. Tipični  $^{13}\text{C}$  NMR spektar asfaltena<sup>12</sup>

### 2.3. Dvodimenzijske tehnike NMR

Pulsni slijed svake dvodimenzijske tehnike uključuje pripremu (P), evoluciju (E), miješanje (M) i detekciju (D). Razlika između jednodimenzijskih i dvodimenzijskih tehnika je ta što se vrijeme evolucije  $t_1$  povećava za isti iznos u svakom slijedećem ponavljanju pulsnog slijeda tijekom evolucijskog perioda čime se generira druga frekvencijska dimenzija. Nastali spektar je u vremenskoj domeni pa se Fourierovom transformacijom prevodi u frekvencijsku domenu. Dvodimenzijski spektar se opisuje s dvije dimenzije a to su  $F_1$  (evolucijska dimenzija) i  $F_2$  (detekcijska dimenzija). U dvodimenzijom spektru svakom signalu odgovara određeni intenzitet,  $F_1$  i  $F_2$ . Signali se mogu opisati pomoću kontura ili u 3D prostoru. Neke od dvodimenzijskih tehnika su COSY, TOCSY, DOSY, HMQC, HSOQ i HMBC.<sup>13</sup>



Slika 7. Općenita shema dvodimenzijske tehnike<sup>13</sup>

#### 2.3.1. DOSY NMR

DOSY (engl. Diffusion ordered NMR Spectroscopy) je pseudo dvodimenzionalna metoda u kojoj jednu dimenziju predstavljaju kemijski pomaci protona a drugu dimenziju predstavlja translacijski difuzijski koeficijent ( $D$ ). Moguće je razdvojiti spojeve na temelju njihovog difuzijskog koeficijenta i to ovisi o obliku, veličini, intenziteta intermolekulskih interakcija i o temperaturi otopine. S obzirom na Stokes-Einsteinovu jednadžbu difuzijski koeficijent se opisuje:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}$$

$R_H$  je hidrodinamički radijus,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je temperatura, a  $\eta$  je viskoznost otopine. Pretpostavljajući da su molekule asfaltene sferičnog oblika, difuzijski koeficijenti

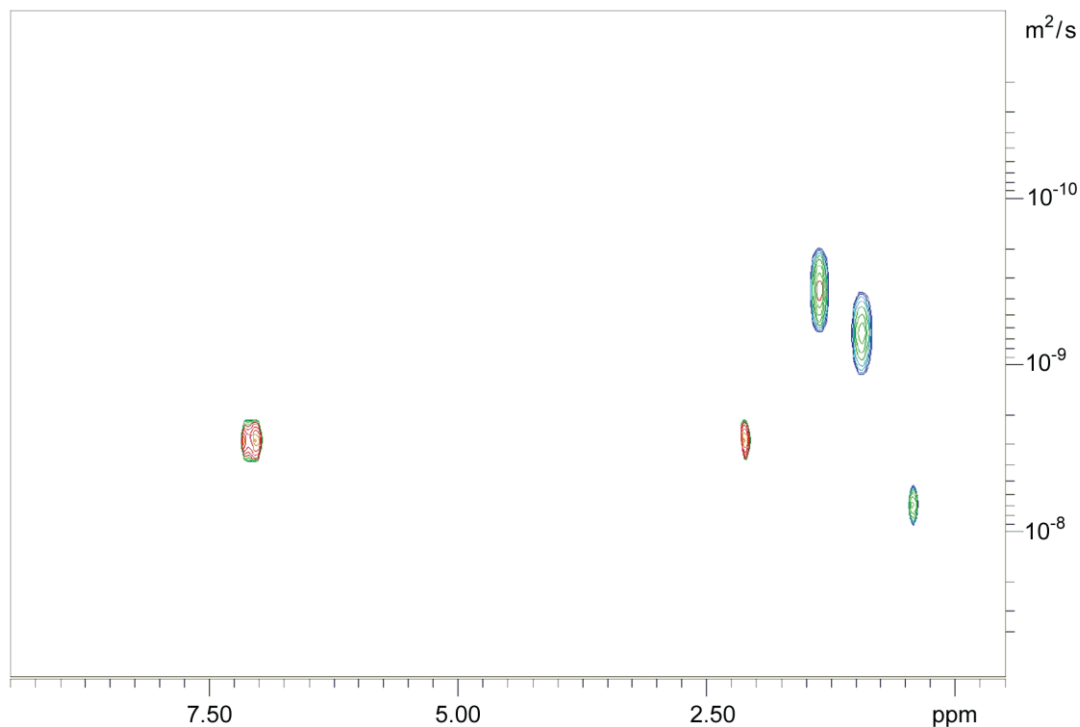
mogu poslužiti za određivanje hidrodinamičkog radijusa asfaltena i njegovih agregata pomoću jednadžbe (1). S obzirom na to da su molekule asfaltena veće od molekula otapala potrebno je uzeti u obzir dodatnu funkciju  $f_s$

$$D = \frac{k_B T}{c(R_{\text{solv}}, R_H) f_s(a, b) \pi \eta R_H}$$

Općeniti model koji povezuje difuzijski koeficijent s molekulskom masom za različite molekule u različitim otapalima dan je jednadžbom:

$$D = \frac{k_B T \left( \frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)}{6\pi\eta^3 \sqrt{\frac{3M_w}{4\pi\rho_{\text{eff}} N_A}}}, \quad \alpha = \sqrt[3]{\frac{M_{ws}}{M_w}}$$

$M_w$  predstavlja molekulsku masu asfaltena,  $M_{ws}$  molekulsku masu otapala,  $N_A$  je Avogadrova konstanta,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  termodinamička temperatura,  $\rho_{\text{eff}}$  efektivna gustoća molekule asfaltena,  $\eta$  je viskoznost otapala.

Slika 8. Tipični DOSY spektar uzorka asfaltena<sup>12</sup>

Iz izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata moguće je tako odrediti hidrodinamički radijus te molekulsku masu monomera i agregata asfaltena što znači da se analizom spektara mogu dobiti informacije o veličini, masi, agregacijskom stanju i sastavu smjese. Zbog toga se ova metoda sve više koristi u analizi složenih smjesa. Primjenjuju se pulsni slijedovi koji upotrebljavaju gradijente magnetnog polja (*engl. pulse field gradients*, PFG) dobivenih pomoću gradijentnih zavojnica u NMR probi. DOSY spektar daje podatke o fizikalnim i kemijskim svojstvima analita.<sup>5,6,12</sup>

### § 3. LITERATURNI IZVORI

1. M. Kveštak, *Istraživanje agregacije asfaltena iz uzoraka teške nafte pomoću spektroskopije DOSY NMR*, diplomski rad, Zagreb, 2017.
2. D. Delić, *Nafta i plin*, završni rad, 2009
3. T.Gašparac, *Analiza nafte različitih API gustoća jedno i dvodimenzijom spektroskopijom NMR*, diplomski rad, 2020
4. T.Balen, *Analiza asfaltena*, završni rad, 2019
5. M. Djetelić Ibrahimpašić, *Istraživanje utjecaja metala na agregaciju asfaltena iz nafte i naftnih frakcija pomoću spektroskopije NMR*, doktorski rad, Zagreb, 2020.
6. J.P.Vuković, P.Novak, T. Jednačak, M. Kveštak, D.Kovačević, V. Smrečki, I. Mikulandra, M. Djetelić Ibrahimpašić, S. Glanzer i K. Zangger, *Magnetic influence on asphaltene aggregation monitored by diffusion NMR spectroscopy: Is aggregation reversible at high magnetic fields?*, *Journal of Dispersion Science and Technology*
7. O.C. Mullins, *The Asphaltenes. Rev. Anal. Chem.* 4 (2011) 393-418
8. O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J.Orbulescu, R. M. Leblanc, J.Edwards and R.N. Zare, *Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model, Energy & Fuels*, 2012, 26, 3986-4003
9. [Digging Into Asphaltenes \(acs.org\)](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00001)(datum pristupa 13.9.2022.)
10. A.E. Pomerantz, M.R.Hammond, A.L.Morrow, O.C.Mullins and R.N. Zare, *Two-step Laser Mass Spectrometry of Asphaltenes, J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 7216-7217
11. R.C.Shea, S.C.Habicht, W.E.Vaughn and H.I.Kenttämä, *Design and Characterization of a High-power Laser-induced Acoustic Desorption (LIAD) Probe Coupled with Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer, Anal.Chem.* 2007, 2688-2694
12. J.P.Vuković, P.Novak, T.Jednačak, *NMR Spectroscopy as a Tool FOR Studying Asphaltene Composition, Croat Chem, Acta* 2019
13. P. Novak, T. Jednačak, *Stukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013, str. 5-40.

14. N.V. Lisitza, D. E. Freed, P.N. Sen and Y. Song, *Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*, *Energy & Fuels* 2009, 1189-1193
15. D. Raljević, J .P.Vuković, V. Smrečki, Lj. M. Pajc, P.Novak, T. Hrenar, T. Jednačak, L.Konjević, B. Pinević, T. Gašparac, *Machine learning approach for predicting crude oil stability based on NMR spectroscopy*, Elsevier, 2021.
16. I. Mikulandra, *Praćenje utjecaja koncentracije i magnetnog polja na agregaciju asfaltena pomoću spektroskopije NMR*, Diplomski rad, Zagreb 2018.
17. T.D.W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, 2009., str. 20-34.
18. J.P. Vuković,T.Hrenar, P.Novak, M. Friedrich, J.Plavec, *New multiway model for Identification of crude oil and Asphaltene origin based on diffusion- ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy*, *Energy & Fuels* 31 (2017) 8095-8101
19. M.L.Chacón-Patiño, S.M .Rowland and R.P.Rodgers, *Advances in Asphaltene Petrolemics. Part 1: Asphaltenes are Composed of Abundant Island an Archipelago Structural Motifs*, *Energy & Fuels* 2017, 31, 12,13509-13518
20. O.C.Mullins, *The Modified Yen Model*, *Energy & Fuels* 24 (2009) 2179-2207
21. P.Painter, B.Veytsman,J.Youtcheff, *Phase Behavior of Bituminous materials*, *Energy & Fuels* 29 (2015) 2120-2133
22. Salim Ok , Tapas K.Mal , *NMR Spectroscopy Analysis of Asphaltenes* , *Energy & Fuels*,