



Application Note 410000019-B

Quantificazione del metanolo negli alcolici contaminati con Raman

Proteggere i consumatori dalle bevande contaminate

Una tendenza globale allarmante evidenzia il grave danno che può derivare dall'ingestione di alcol prodotto illegalmente. Gli alcolici distillati in casa preparati con solventi industriali (ad esempio alcol metilico) e presentati come bevande alcoliche spesso contengono metanolo. Questo ingrediente provoca cecità e può portare alla morte se ingerito. Ciò ha portato a conseguenze fatali in più continenti[1–3].

Il punto di rottura per la Repubblica Ceca è arrivato nel settembre 2012. La vendita di superalcolici è stata temporaneamente vietata dopo che 20 persone sono

morte a causa del consumo di superalcolici con livelli pericolosi di metanolo [2]. Dopo uno studio esaustivo utilizzando diversi strumenti di screening, la Repubblica Ceca si è rivolta alla spettroscopia Raman come metodo di scelta per l'identificazione e la quantificazione del metanolo negli alcolici contaminati.

Questa Application Note illustra i motivi per cui la spettroscopia Raman è la scelta ideale per questa applicazione e mostra un esempio reale di analisi Raman di rum arricchito con metanolo.

INTRODUZIONE

La spettroscopia Raman è uno strumento analitico semplice e veloce per quantificare la quantità di contaminazione da metanolo presente nelle bevande

alcoliche. È un metodo ideale per la discriminazione di molecole molto simili come l'etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e il metanolo (CH_3OH), come mostrato nella **Figura 1**.

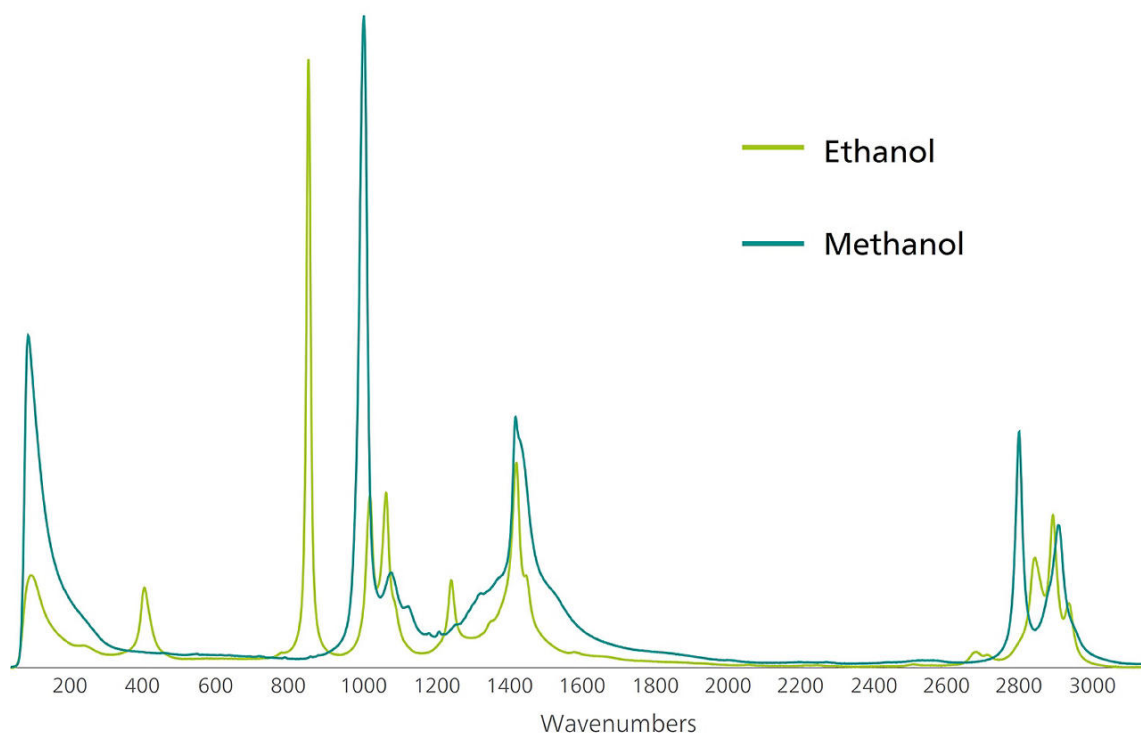


Figure 1. Spettri Raman di etanolo puro (verde) e metanolo puro (blu).

La spettroscopia Raman è superiore alle tecnologie comparate come la spettroscopia infrarossa (ad esempio FTIR) a causa di:

- capacità di misurare attraverso contenitori otticamente trasparenti
 - insensibilità alle interferenze dell'acqua
- Queste due proprietà chiave consentono il rilevamento accurato del metanolo fino a circa l'1% in volume sul campo senza la necessità di aprire le bottiglie da testare.



ANALISI

Uno studio interno ha misurato il rum di cocco disponibile in commercio addizionato con metanolo in concentrazioni comprese tra lo 0,33% e il 5,36%. Per raccogliere gli spettri Raman delle miscele, mostrati nella **Figura 2**, è stato utilizzato i-Raman®

Plus, un sistema da laboratorio sensibile ad alta risoluzione con sonda a fibra ottica. La **Tabella 1** elenca le apparecchiature e le impostazioni dello strumento pertinenti utilizzate per questo studio applicativo.

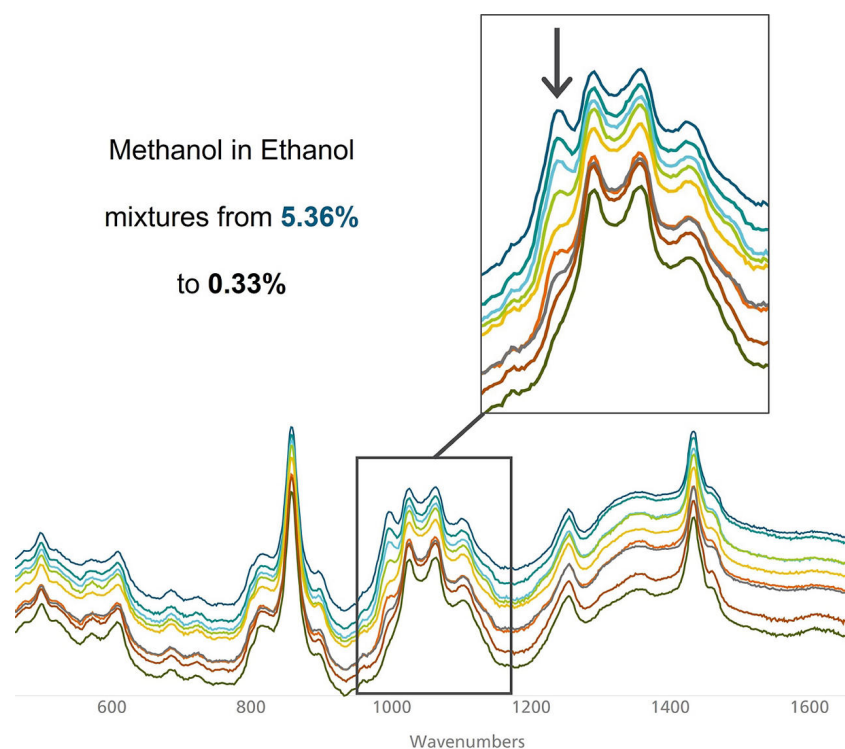


Figure 2. Spettri Raman di rum arricchito con metanolo con concentrazioni variabili di metanolo. Intarsio: il picco indicato dalla freccia cresce all'aumentare della concentrazione di metanolo.

Il picco intorno a 1000 cm^{-1} aumenta visibilmente all'aumentare della concentrazione di metanolo,

diventando significativo intorno all'1%.

Tabella 1. Parametri sperimentali.

Strumentazione	Acquisition settings	
i-Raman Plus 785S	Laser Power	100
Vial holder (NR-LVH)	Int. time	20s
Vision Software	Average	1

Questi dati sono stati analizzati con il software Vision ed è stato sviluppato un modello di regressione dei minimi quadrati parziali (PLS) su dati normalizzati. Il modello a due fattori sviluppato nell'intervallo da 920 a 1580 cm^{-1} ha fornito la curva di calibrazione mostrata nella **Figura 3**, che ha un errore quadratico

medio di convalida incrociata (RMSECV) di $0,1069$ (**Tabella 2**). Il valore R^2 di $0,9977$ mostrato nella **Tabella 2** significa che il metodo Raman qui utilizzato può essere utilizzato per quantificare con sicurezza la quantità di metanolo in un campione di alcol misto.

Calibration Set : Calculated vs Lab Data

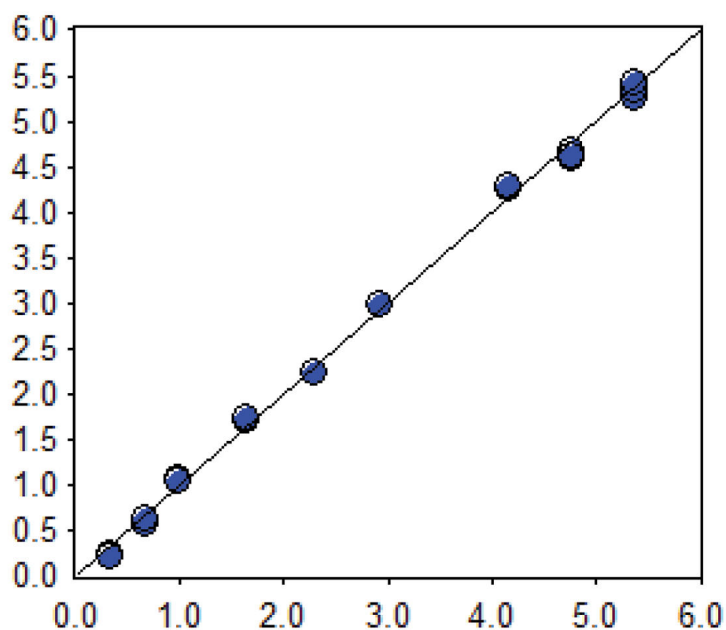


Figure 3. Modello di regressione PLS per prevedere la quantità di metanolo nel rum.

Tabella 2. Parametri di regressione utilizzati per lo sviluppo del modello PLS per determinare il metanolo nel rum con i-Raman Plus 785S.

Parametri	Valore
Spectral processing	Standard Normal Variate Savitzky-Golay derivative
R ²	0.9977
RMSEC	0.0976
RMSECV	0.1069

CONCLUSIONE

Questi risultati verificano che Raman può essere utilizzato per uno screening rapido e quantitativo di adulteranti pericolosi nelle bevande alcoliche che rappresentano un rischio per la sicurezza pubblica.

Questa tecnica può essere ampliata per indagare sull'adulterazione in altri mezzi come cibo, petrolio e farmaci [4].

RIFERIMENTI

1. Lachenmeier, D. W.; Schoeberl, K.; Kanteres, F.; Is Contaminated Unrecorded Alcohol a Health Problem in the European Union? A Review of Existing and Methodological Outline for Future Studies. *Addiction* **2011**, *106* (s1), 20–30. <https://doi.org/10.1111/j.1360-0443.2010.03322.x>.
2. Spritzer, D.; Bilefsky, D. Czechs See Peril in a Bootleg Bottle. *The New York Times*. USA September 17, 2012.
3. Collins, B. Methanol Poisoning: The Dangers of Distilling Spirits at Home. *ABC*. Australia June 13, 2013.
4. Gryniewicz-Ruzicka, C. M.; Arzhantsev, S.; Pelster, L. N.; et al. Multivariate Calibration and Instrument Standardization for the Rapid Detection of Diethylene Glycol in Glycerin by Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* **2011**, *65* (3), 334–341. <https://doi.org/10.1366/10-05976>.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Spettrometro Raman portatile i-Raman Plus 785S

i-Raman® Plus 785S fa parte della nostra serie di spettrometri Raman portatili insignita di premi ed è dotata della nostra innovativa tecnologia spettrometrica intelligente. Questo spettrometro Raman portatile utilizza un sensore con array CCD ad elevata efficienza quantica, il raffreddamento termoelettrico e un intervallo dinamico elevato per garantire prestazioni eccezionali con il minimo rumore, anche in caso di tempi di integrazione che arrivano fino a 30 minuti. In questo modo è possibile misurare anche segnali Raman deboli.

Lo strumento i-Raman Plus 785S si caratterizza per la combinazione unica di ampia gamma spettrale ed elevata risoluzione con configurazioni che consentono di effettuare misure da 65 cm^{-1} a 3.350 cm^{-1} . La base piccola, la leggerezza e il consumo ridotto di energia permettono di eseguire analisi Raman dappertutto, a livello di ricerca. i-Raman Plus è dotato di sonda a fibra ottica per un campionamento facile ed è utilizzabile con un supporto per cuvette, un videomicroscopio, un tavolo scorrevole XYZ con supporto per sonda, nonché con il nostro software per l'analisi multivariata BWIQ® e il software per l'identificazione BWID®. Con lo strumento i-Raman Plus, avrete sempre una soluzione Raman ad alta precisione per l'analisi qualitativa e quantitativa.



Vision 4.1

Vision è un software di sviluppo metodo e acquisizione dati per il controllo e l'analisi spettroscopica degli strumenti Raman portatili di B&W Tek, gli strumenti di laboratorio Metrohm XDS e gli strumenti di processo NIRS. Un'interfaccia grafica facile per l'analisi permette l'applicazione semplice di algoritmi chemiometrici per creare metodi di identificazione, qualificazione e quantificazione ed eseguirli in tempo reale. Con Vision è possibile memorizzare, gestire, riprocessare e scambiare i dati.