



Application Note AN-RS-056

受污染酒类中甲醇的定量检测

保护消费者免受污染饮品的危害

全球范围内出现的一个令人担忧的趋势表明,饮用非法、蒸馏工艺不合格的酒类会造成严重的人身伤害。以工业溶剂(即木醇)为原料自制的蒸馏酒,若冒充正规酒类售卖,其内部往往含有甲醇。甲醇具有强毒性,摄入后会导致失明,严重时可致人死亡,这一问题已在全球多地引发致命事故 [1–3]。

2012年9月成为捷克共和国应对该问题的关键节点:因20人饮用甲醇含量超标的烈性酒身亡,该国随即临时叫

停了烈性酒的销售[2]。在通过多种检测手段开展全面研究后,捷克共和国正式将拉曼光谱法定为检测受污染酒类中甲醇的先选方法,用于甲醇的定性识别与定量分析。

本应用报告将详细说明,如何将拉曼光谱法作为一种高效、快速的筛查手段,应用于受甲醇污染的朗姆酒样品检测。

引言

拉曼光谱法是一种快速简便的分析手段,可对酒类饮品中的甲醇污染含量进行定量检测。如图 1 所示,对于乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和甲醇(CH_3OH)这类结构高度相似的分子,该方法也是实现二者有效区分的理想技术。

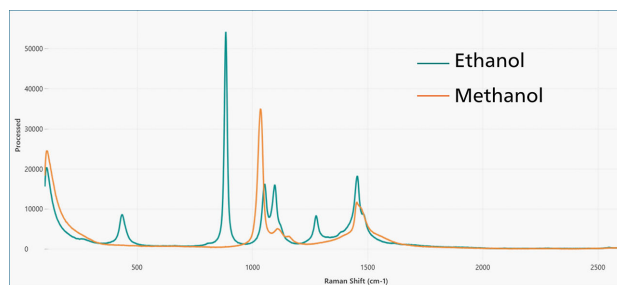


图1. 纯乙醇（绿色）与纯甲醇（橙色）的拉曼光谱图

拉曼光谱仪可透过容器完成检测,且对水不敏感,这两大特性使其成为检测饮品中甲醇含量的非常适合的工具。依托这两项核心优势,现场检测时无需开启容器,即可实现对酒类中体积分数低至约1%的甲醇的精准检测。在实验室环境中,i-Raman NxG拉曼光谱仪搭配SpecSuite光谱分析软件,进一步提升了拉曼光谱法的检测能力,实现了对酒类中违规添加物的定量分析(见图2)。



图2. i-Raman NxG拉曼光谱仪搭配SpecSuite分析软件,是酒类饮品中有害违规添加物的快速检测与定量筛查的理想方案

实验部分

本研究以市售椰子朗姆酒为基底,向其中添加甲醇配制成甲醇浓度在 0.33% 至 5.36% 之间的待测样品。实验采用搭载光纤探头的 i-Raman NxG 785H 拉曼光谱仪对各混合样品采集拉曼光谱(见图 3),本应用研究所用相关实验设备及仪器参数设置详见表 1。在 1000 cm^{-1} 附近的特征峰(图 3 内图标注处)强度随甲醇浓度的升高呈明显上升趋势,当甲醇浓度达到约 1% 时,该特征峰的变化趋势尤为显著。

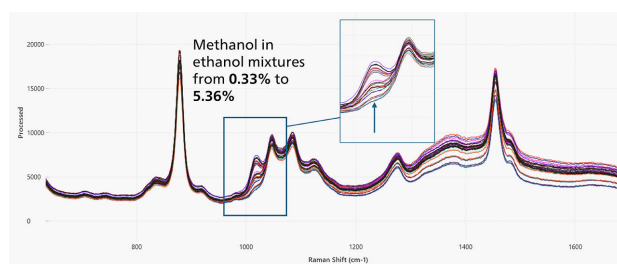


图3. 不同甲醇浓度的受污染朗姆酒拉曼光谱图 内图: 特征峰强度随甲醇 / 乙醇比例变化而改变

表 1 实验参数

设备	采集设置	参数值
i-Raman NxG 785H	激光功率	100
样品瓶支架	积分时间	1 秒
SpecSuite 软件	平均次数	1

采用 SpecSuite 软件对上述数据进行分析,并基于归一化数据建立偏最小二乘(PLS)回归模型。在980–1040 cm¹波数范围内构建的双因子模型,得到如图 4 所示的校准曲线,其交叉验证标准误差(SEC_V)为 0.0794(见表 2)。由表 2 可知,模型决定系数 R² =0.9980,表明本研究采用的拉曼光谱法可可靠地对混合酒类样品中的甲醇含量进行定量分析。

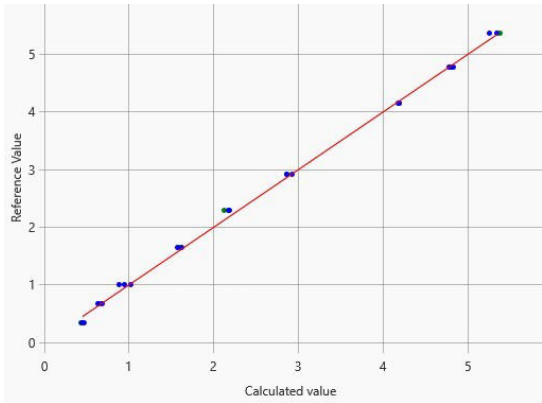


图4. 用于预测朗姆酒中甲醇含量的偏最小二乘（PLS）回归模型

表 2

采用 i-Raman NxG 785H 建立朗姆酒中甲醇含量测定 PLS 模型所用的回归参数

参数	数值
光谱预处理	均值中心化 Savitzky-Golay 导数法
相关系数R ²	0.9980
校正标准误差(SEC)	0.0681
交叉验证标准误差(SEC _V)	0.0794

结论

这些结果验证了拉曼光谱法可用于酒类饮品中有害违规添加物的快速定量筛查。该技术还可拓展应用于食

品、石油及药品等其他介质的掺伪检测 [4]。

参考资料

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

瑞士万通中国
北京市海淀区上地东路1号
院1号楼7层702
100085 北京

marketing@metrohm.com.cn

仪器配置



i-Raman NxG 785H

i-Raman NxG 785H 是常规质量控制和过程监控的理想之选,尤其适用于对速度、稳定性和可靠性要求极高的场合。它在 100-2800 cm^{-1} 的 Raman 散射测量范围内实现了性能与效率的均衡结合。

该系统设计支持高信号通量,灵活性高,非常适用于监测化学品与聚合物反应、优化工艺流程以及进行药品片剂的含量均匀度测试。i-Raman NxG 785H 还能轻松适配,甚至可透过不透明容器进行透射测量,进一步增强了其多功能性。

i-Raman NxG 785H 是在挑战性操作环境中寻求可靠 Raman 分析的团队的首选解决方案。

深入了解 i-Raman NxG 何以成为完美掌控质量控制测量的理想之选:

- 高灵敏度光谱仪可在数秒内输出结果,并能检测到极其微弱的 Raman 信号。
- 可与包括小管支架、比色皿支架、浸入式探头和透射适配器在内的多种附件兼容的柔性光纤探头。
- 功能强大的 SpecSuite 软件,不仅便于轻松采集 Raman 数据,还可用于建立量化模型、进行谱库识别以及执行常规分析
- 结构紧凑,可堆叠设计,有效节省宝贵的实验台空间。



小管支架附件,适用于套管直径为 9.5 mm 的实验室级 Raman 探头。兼容 15 mm 直径小管。随附 6 个装 15 mm 硼硅酸盐玻璃小管。