



Application Note 410000019-B

拉曼光谱法测定工业假酒中的甲醇

保护消费者免受侵害

摄入非法酿造的酒精会给健康带来严重的后果。这些蒸馏烈酒常使用工业溶剂如木醇来制备,并被当作酒精饮料出售,其中往往含有甲醇。这种成分一旦被人体摄入,不仅可能导致失明,严重时甚至可能致命。这一趋势已在多个大陆引发致命事件[1-3]。

捷克共和国在2012年9月遭遇了此类事件。当时,由于有20人因饮用含有高浓度甲醇的烈酒而死亡[2],该国

被迫暂时禁止销售烈酒。经过一系列使用不同检测工具的深入研究后,捷克共和国决定采用拉曼光谱学作为鉴定和量化受污染烈酒中的甲醇含量的方法。

本应用说明解释了为何拉曼光谱学是理想的技术选择,并展示了一个利用拉曼光谱分析含有甲醇朗姆酒的实际案例。

说明

拉曼光谱是一种快速、简便的分析工具,可用于定量酒精饮品中的甲醇含量。这是一种理想的方法,用于区分

非常相似的分子,如乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和甲醇(CH_3OH),如图1所示。

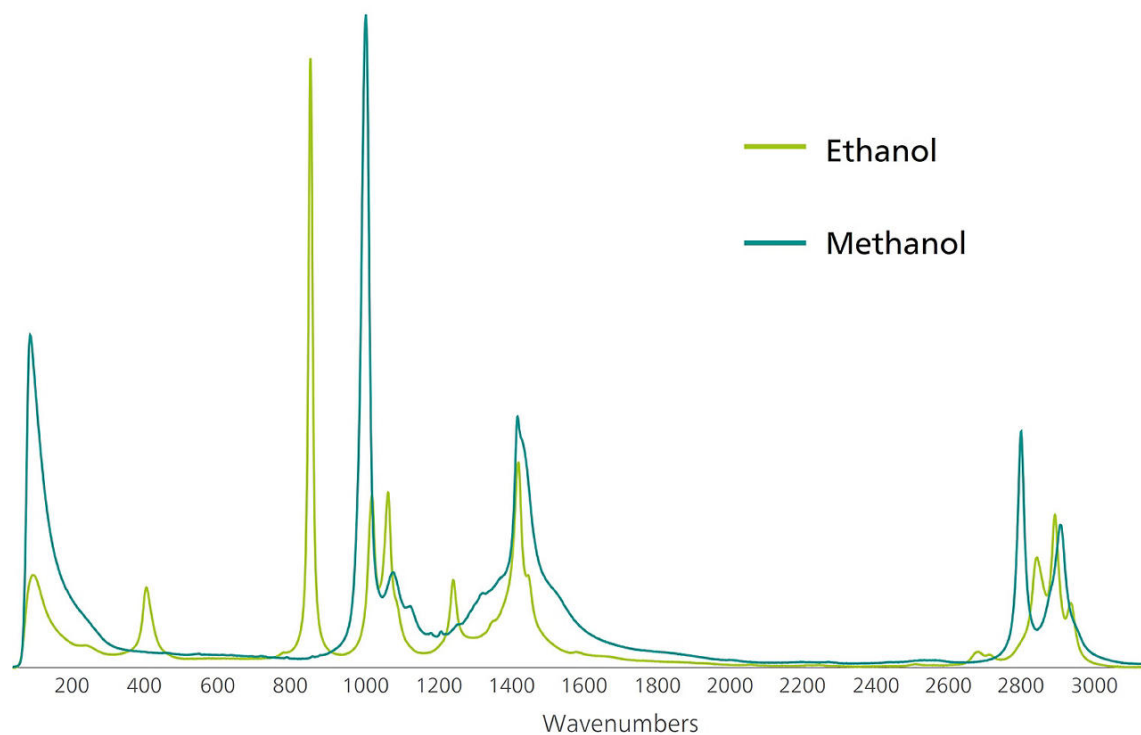


图 1. 纯乙醇（绿色）和纯甲醇（蓝色）的拉曼光谱。

拉曼光谱相比于传统红外光谱具有如下优势:

- 通过透明容器进行测量的能力
- 对水干扰不敏感

这两个关键特性使得拉曼技术能够在现场准确检测低至约1%体积的甲醇,而无需打开瓶子。



实验

我们在市售朗姆酒中掺入了浓度在0.33%和5.36%之间的甲醇。i-Raman® Plus是一套灵敏的高分辨率实验室系统,配有光纤探头,用于收集混合物的拉曼光谱

,如图2所示。表1列出了用于本应用研究的相关设备和仪器设置。

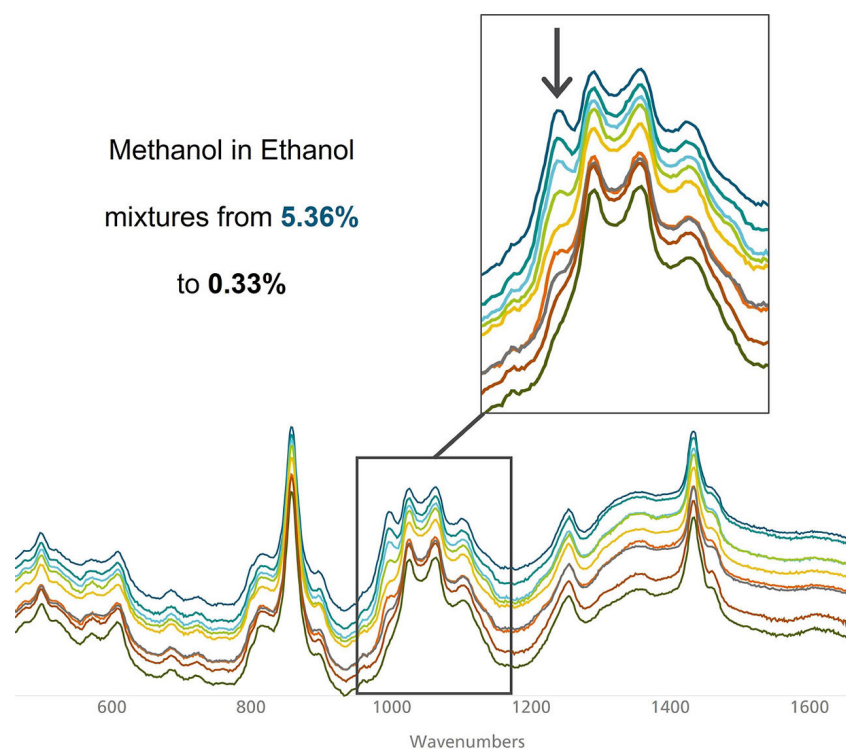


图 2. 掺了不同甲醇浓度的朗姆酒的拉曼光谱，箭头所示的峰随着甲醇浓度的增加而增加。

在1000 cm^{-1} 附近的峰随着甲醇浓度的增加而明显增

加,在约1%时较为明显。

表1,实验参数

实验设备	采集参数	
i-Raman Plus 785S	激光功率	100
采样支架	采集时间	20s
Vision 软件	平均	1

用Vision软件对这些数据进行分析,并对归一化数据建立偏最小二乘(PLS)回归模型。在920-1580 cm^{-1} 范围内通过双因素模型给出了图3所示的校准曲线,其交叉

验证均方根误差(RMSECV)为0.1069(表2)。表2中所示的 R^2 值为0.9977意味着此处使用的拉曼方法能够可靠地定量混合醇样品中的甲醇量。

Calibration Set : Calculated vs Lab Data

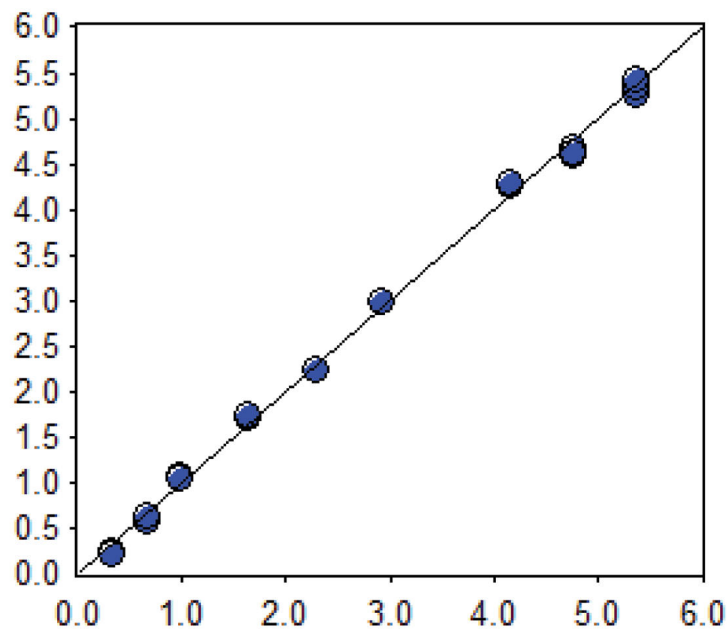


图 3. 偏最小二乘回归模型预测朗姆酒中甲醇的含量。

表2. 用于开发PLS模型的回归参数,以使用i-Raman Plus 785S测定朗姆酒中的甲醇。

参数	数值
谱频处理	标准正态变量
R ²	0.9977
校准均方根误差	0.0976
交叉校准均方根误差	0.1069

结论

这些结果验证了拉曼可用于快速、定量筛查酒精饮料中构成公共安全风险的危险掺杂物。该技术可以扩展

到调查其他媒介中的掺假,如食品,石油和药物 [4]。

参考文献

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

配置



i-Raman Plus 785S

该 i-Raman[®] Plus 785S 是我们屡获殊荣的 i-Raman 便携式拉曼光谱仪系列的一部分,其采用我们创新的智能光谱仪技术。这款便携式拉曼光谱仪使用了具有高量子效率、TE 冷却功能和高动态范围的 CCD 阵列检测器,即使集成时间长达 30 分钟,也能提供出色的低噪声性能。因此,还可以测量较弱的拉曼信号。

i-Raman Plus 785S 具有宽光谱范围和高分辨率的特点,其配置允许在 65 cm^{-1} 至 3350 cm^{-1} 之间进行测量。该系统基础面积小,结构形式轻巧并且能耗低,故此可随时随地进行研究级别的拉曼分析。该 i-Raman Plus 配备有便于采样的光纤探头,并可以与一个比色皿支架、一个视频显微镜、一个带探头支架的 XYZ 平移台、我们公司内部的 BWIQ[®] 多变量分析软件和鉴定软件 BWID[®] 搭配使用。有了 i-Raman Plus,您始终可以使用高精度拉曼解决方案进行定性和定量分析。



Vision 4.1

Vision 是一种数据采集和方法开发软件解决方案,用于 B&W Tek 便携式拉曼仪器、Metrohm XDS 实验室和过程 NIRS 仪器的光谱分析和控制。用户友好的图形分析界面支持化学计量学算法的简单应用,以创建识别、鉴定和定量方法并实时运行它们。借助 Vision,您可以存储、管理、重新处理和交换数据。