



Application Note 410000019-B

Quantifizierung von Methanol in kontaminierten Spirituosen mit Raman

Schutz der Verbraucher vor kontaminierten Getränken

Ein alarmierender globaler Trend verdeutlicht die ernsthaften Schäden, die durch die Einnahme von illegal gebranntem Alkohol entstehen können. Selbst gebrannte Spirituosen, die mit industriellen Lösungsmitteln (z. B. Holzalkohol) hergestellt und als alkoholische Getränke angeboten werden, enthalten häufig Methanol. Dieser Inhaltsstoff führt zu Erblindung und kann bei Einnahme zum Tod führen. Dies hat auf mehreren Kontinenten zu tödlichen Folgen geführt [1-3]. In der Tschechischen Republik kam es im September 2012 zum Bruch. Der Verkauf von harten Spirituosen wurde vorübergehend verboten, nachdem 20 Menschen durch den Konsum

von Spirituosen mit gefährlichen Methanolkonzentrationen gestorben waren [2]. Nach einer umfassenden Studie mit verschiedenen Screening-Tools entschied sich die Tschechische Republik für die Raman-Spektroskopie als Methode der Wahl für die Identifizierung und Quantifizierung von Methanol in kontaminierten Spirituosen. In dieser Application Note werden die Gründe erörtert, warum die Raman-Spektroskopie die ideale Wahl für diese Anwendung ist, und es wird ein praktisches Beispiel für die Raman-Analyse von mit Methanol versetztem Rum gezeigt.

EINFÜHRUNG

Die Raman-Spektroskopie ist ein schnelles und einfaches Analyseinstrument zur Quantifizierung der Menge an Methanolverunreinigungen in alkoholischen Getränken. Sie ist eine ideale Methode

zur Unterscheidung sehr ähnlicher Moleküle wie Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) und Methanol (CH_3OH), wie in **Abbildung 1** dargestellt.

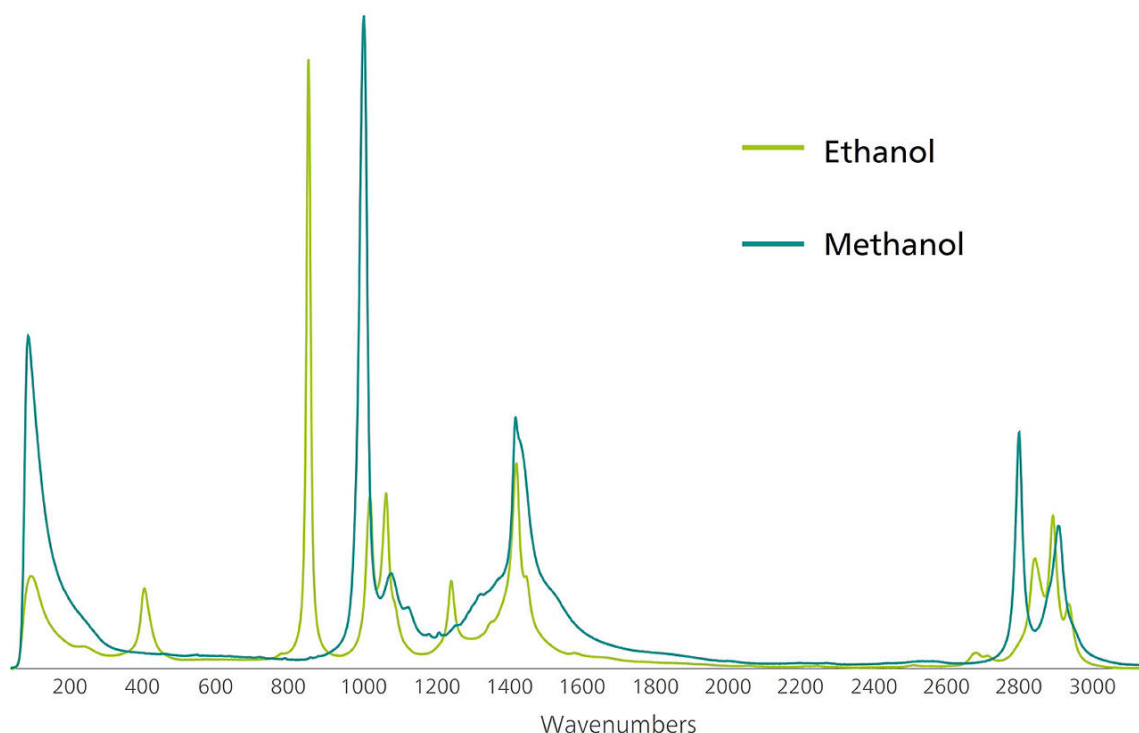


Abbildung 1 Raman-Spektren von reinem Ethanol (grün) und reinem Methanol (blau).

Die Raman-Spektroskopie ist aus folgenden Gründen vergleichbaren Technologien wie der Infrarotspektroskopie (z. B. FTIR) überlegen:

- Fähigkeit, durch optisch transparente Behälter hindurch zu messen
- Unempfindlichkeit gegenüber Störungen durch Wasser

Diese beiden Schlüsseigenschaften ermöglichen den genauen Nachweis von Methanol bis zu einem Volumenanteil von etwa 1 % vor Ort, ohne dass die untersuchten Flaschen geöffnet werden müssen.



VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

In einer hausinternen Studie wurde handelsüblicher Kokosnuss-Rum gemessen, der mit Methanol in Konzentrationen zwischen 0,33 % und 5,36 % angereichert war. Das i-Raman® Plus, ein empfindliches, hochauflösendes Laborsystem mit

einer faseroptischen Sonde, wurde verwendet, um Raman-Spektren der Mischungen zu erfassen (siehe **Abbildung 2**). In **Tabelle 1** sind die relevanten Geräte und Geräteeinstellungen für diese Anwendungsstudie aufgeführt.



Abbildung 2. Raman-Spektren von mit Methanol versetztem Rum mit unterschiedlichen Konzentrationen von Methanol. Einlage: Der mit dem Pfeil gekennzeichnete Peak wächst mit zunehmender Methanolkonzentration.

Der Peak bei etwa 1000 cm^{-1} nimmt mit steigender Methanolkonzentration deutlich zu und wird bei etwa

1 % signifikant.

Tabelle 1. Experimentelle Parameter.

| Ausrüstung | Erfassungseinstellungen | |
|---------------------------|-------------------------|------|
| i-Raman Plus 785S | Laserleistung | 100% |
| Fläschchenhalter (NR-LVH) | Int. Zeit | 20 s |
| Vision-Software | Durchschnitt | 1 |

Diese Daten wurden mit der Software Vision analysiert, und es wurde ein PLS-Regressionsmodell (Partial Least Squares) für die normalisierten Daten entwickelt. Das Zweifaktormodell, das für den Bereich von $920\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ entwickelt wurde, ergab die in **Abbildung 3** dargestellte Kalibrierkurve, die einen

mittleren quadratischen Fehler der Kreuzvalidierung (RMSECV) von 0,1069 aufweist (**Tabelle 2**). Der in **Tabelle 2** angegebene R^2 -Wert von 0,9977 bedeutet, dass die hier verwendete Raman-Methode zur zuverlässigen Quantifizierung der Methanolmenge in einer Alkoholmischprobe verwendet werden kann.

Calibration Set : Calculated vs Lab Data

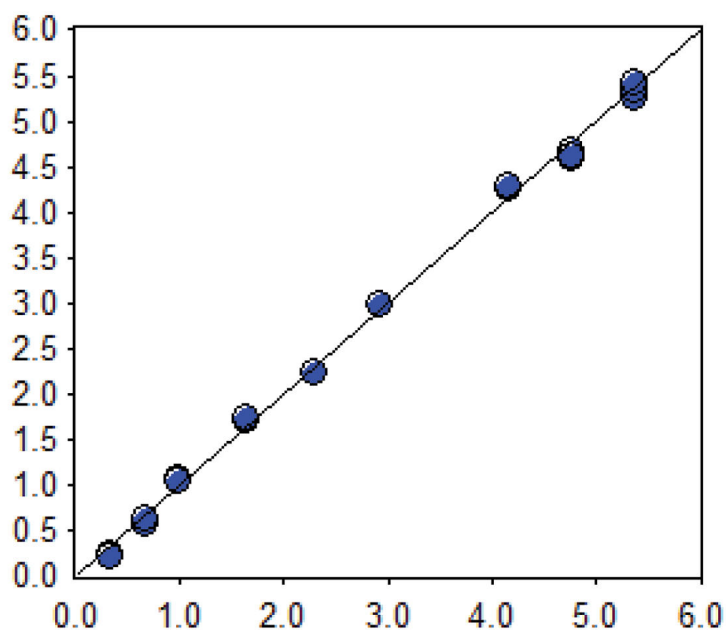


Abbildung 3. PLS-Regressionsmodell zur Vorhersage der Methanolmenge in Rum.

Tabelle 2. Regressionsparameter, die für die Entwicklung des PLS-Modells zur Bestimmung von Methanol in Rum mit dem i-Raman Plus 785S verwendet wurden.

| Parameter | Wert |
|----------------------|-------------------------------------------------|
| Spektralverarbeitung | Standardnormalvariable Savitzky-Golay-Ableitung |
| R^2 | 0.9977 |
| RMSEC | 0.0976 |
| RMSECV | 0.1069 |

FAZIT

Diese Ergebnisse belegen, dass Raman für ein schnelles, quantitatives Screening von gefährlichen Verfälschungen in alkoholischen Getränken eingesetzt werden kann, die ein Risiko für die

öffentliche Sicherheit darstellen. Diese Technik kann auf die Untersuchung von Verfälschungen in anderen Medien wie Lebensmitteln, Erdöl und Arzneimitteln ausgeweitet werden [4].

REFERENZEN

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 Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

GERÄTEKONFIGURATION



i-Raman Plus 785S Tragbares Raman-Spektrometer

Das i-Raman® Plus 785S ist Bestandteil unserer preisgekrönten Serie der i-Raman tragbaren Raman-Spektrometer mit unserer innovativen intelligenten Spektrometertechnologie. Dieses tragbare Raman-Spektrometer nutzt einen CCD-Array-Detektor mit hoher Quanteneffizienz, TE-Kühlung sowie hohem Dynamikbereich und liefert so eine hervorragende Leistung mit geringem Rauschen, selbst bei Integrationszeiten von bis zu 30 Minuten. Somit können auch schwache Raman-Signale gemessen werden.

Das i-Raman Plus 785S verfügt über die einzigartige Kombination aus einem breiten Spektralbereich und einer hohen Auflösung mit Konfigurationen, die Messungen von 65 cm^{-1} bis 3350 cm^{-1} ermöglichen. Die kleine Grundfläche des Systems, die leichte Bauweise und der geringe Energieverbrauch sorgen überall für die Möglichkeit, Raman-Analysen auf Forschungsniveau durchzuführen. Das i-Raman Plus ist mit einer faseroptischen Sonde zur leichten Probennahme ausgestattet und kann mit einem Küvettenhalter, einem Videomikroskop, einem XYZ-Verschiebetisch mit Sondenhalter sowie unserer unternehmenseigenen multivariaten Analysesoftware BWIQ® und der Identifikationssoftware BWID® verwendet werden. Mit dem i-Raman Plus haben Sie immer eine hochpräzise Raman-Lösung für qualitative und quantitative Analysen zur Hand.



Adapter für Vial-Halter

Adapter für Vial-Halter zur Verwendung mit der Raman-Sonde BAC100/BAC102 in Laborqualität mit einem Schaftdurchmesser von 9,5 mm. Kompatibel mit Vials mit einem Durchmesser von 15 mm. Packung mit 6 Vials aus Borosilikatglas (15 mm).



Vision 4.1

Vision ist die Metrohm Software-Lösung für die Methodenentwicklung und für die Ansteuerung der Metrohm XDS Prozess- und B&W Tek Geräte.

Die benutzerfreundliche graphische Analysenoberfläche ermöglicht Ihnen eine einfache Anwendung chemometrischer Algorithmen zur Erstellung von Identifizierungs-, Qualifizierungs- und Quantifizierungsmethoden sowie Echtzeitauswertung. Mit Vision ist es möglich, Daten zu speichern, zu verwalten, nachzubearbeiten und mit anderen Systemen auszutauschen.