



Application Note 41000019-B

Cuantificación de metanol en bebidas espirituosas contaminadas con Raman

Proteger a los consumidores de las bebidas contaminadas

Una alarmante tendencia mundial pone de relieve los graves daños que puede resultar de la ingestión de alcohol elaborado ilegalmente. Los licores destilados caseros preparados con disolventes industriales (es decir, alcohol de madera) y presentados como bebidas alcohólicas suelen contener metanol. Este ingrediente causa ceguera y puede provocar la muerte si se ingiere. Esto ha tenido consecuencias fatales en múltiples continentes [1–3].

El punto de quiebre para la República Checa llegó en septiembre de 2012. La venta de licores fuertes fue prohibida temporalmente después de que 20

personas murieran por el consumo de bebidas espirituosas con niveles peligrosos de metanol [2]. Después de un estudio exhaustivo utilizando diferentes herramientas de detección, la República Checa recurrió a la espectroscopía Raman como método elegido para la identificación y cuantificación del metanol en bebidas espirituosas contaminadas. Esta nota de aplicación analiza las razones por las que la espectroscopia Raman es la opción ideal para esta aplicación y muestra un ejemplo del mundo real de análisis Raman de ron con metanol.

INTRODUCCIÓN

La espectroscopía Raman es una herramienta analítica rápida y sencilla para cuantificar la cantidad de contaminación por metanol presente en las bebidas alcohólicas. Es un método ideal para la discriminación

de moléculas muy similares como el etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) y metanol (CH_3OH), como se muestra en **Figura 1**.

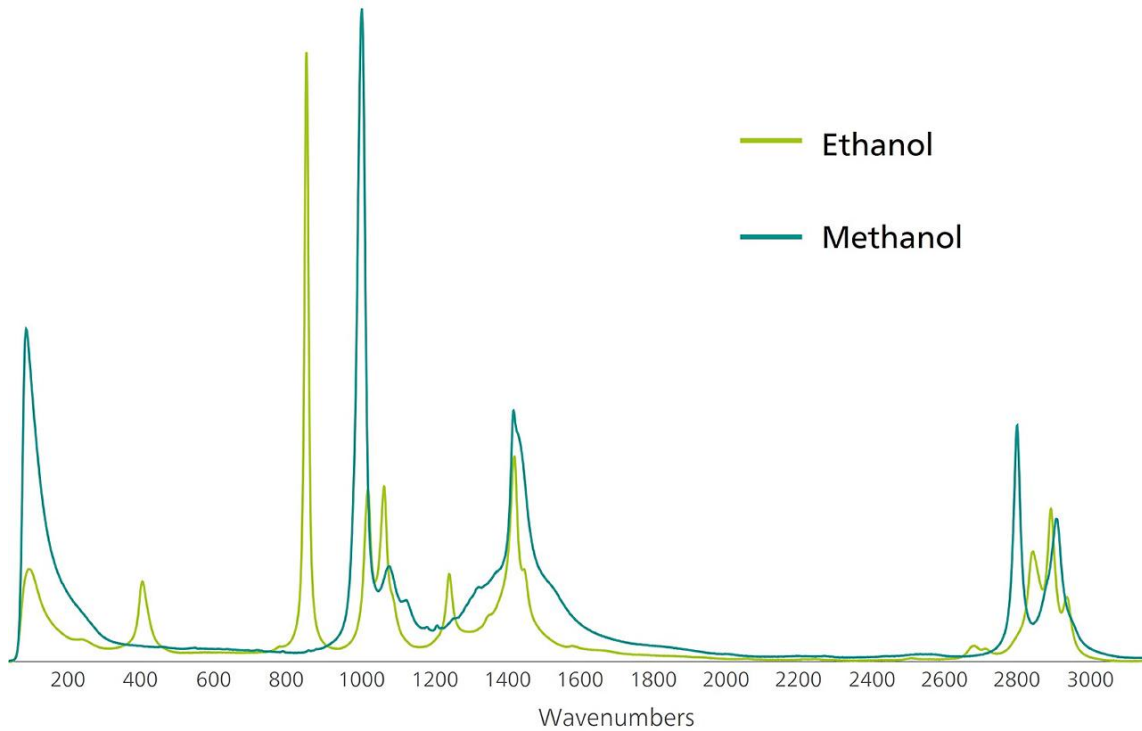


Figure 1. Espectros Raman de etanol puro (verde) y metanol puro (azul).

La espectroscopia Raman es superior a tecnologías comparativas como la espectroscopia infrarroja (p. ej., FTIR) debido a su:

- capacidad de medir a través de contenedores ópticamente transparentes

- insensibilidad a la interferencia del agua
- Estas dos propiedades clave permiten una detección precisa de metanol hasta aproximadamente el 1 % por volumen en el campo sin necesidad de abrir las botellas que se están probando.



EXPERIMENT

Un estudio interno midió el ron de coco disponible comercialmente al que se le añadió metanol en concentraciones entre 0,33% y 5,36%. Se utilizó i-Raman® Plus, un sistema de laboratorio sensible de alta resolución con una sonda de fibra óptica, para

recolectar espectros Raman de las mezclas, que se muestran en **Figura 2**. **tabla 1** enumera los equipos y configuraciones de instrumentos relevantes utilizados para este estudio de aplicación.

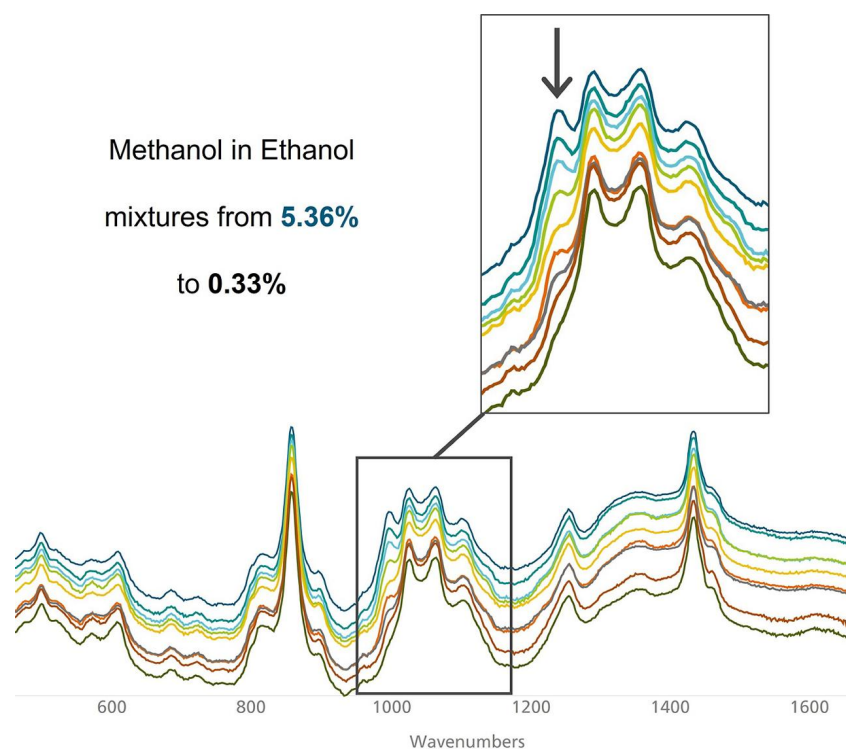


Figure 2. Espectros Raman de ron con metanol con diferentes concentraciones de metanol. Incrustación: el pico señalado con la flecha crece al aumentar la concentración de metanol.

El pico a unos 1000 cm^{-1} aumenta visiblemente al aumentar la concentración de metanol, volviéndose

significativo en aproximadamente el 1%.

Tabla 1. Parámetros experimentales.

Equipo	Configuración	
i-Raman Plus 785S	Potencia del láser	100
Vial holder (NR-LVH)	Int. time	20s
Software Vision	Promedio	1

Estos datos se analizaron con el software Vision y se desarrolló un modelo de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) sobre datos normalizados. El modelo de dos factores desarrollado en el rango de $920\text{ a }1580\text{ cm}^{-1}$ dio la curva de calibración que se muestra en **figura 3**, que tiene un error cuadrático

medio de validación cruzada (RMSECV) de $0,1069$ (**Tabla 2**). El r^2 valor de $0,9977$ mostrado en **Tabla 2** significa que el método Raman utilizado aquí se puede utilizar para cuantificar con confianza la cantidad de metanol en una muestra de alcohol mixto.

Calibration Set : Calculated vs Lab Data

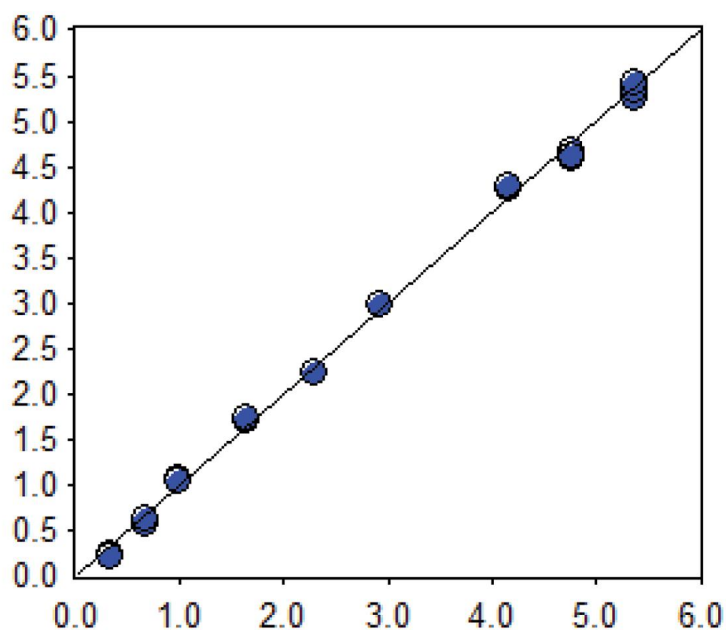


Figure 3. Modelo de regresión PLS para predecir la cantidad de metanol en ron.

Tabla 2. Parámetros de regresión utilizados para el desarrollo del modelo PLS para determinar metanol en ron con el i-Raman Plus 785S.

Parámetro	Valor
Procesamiento espectral	Standard Normal Variate Savitzky-Golay derivative
R ²	0,9977
RMSEC	0,0976
RMSECV	0,1069

CONCLUSIÓN

Estos resultados verifican que Raman se puede utilizar para la detección rápida y cuantitativa de adulterantes peligrosos en bebidas alcohólicas que representan un riesgo para la seguridad pública. Esta

técnica se puede ampliar para investigar la adulteración en otros medios como alimentos, petróleo y fármacos.⁴].

REFERENCIAS

1. Lachenmeier, D. W.; Schoeberl, K.; Kanteres, F.; ¿Es el alcohol contaminado y no registrado un problema de salud en la Unión Europea? Una revisión del esquema metodológico existente para estudios futuros. *Adicción* **2011**, *106* (t1), 20–30. <https://doi.org/10.1111/j.1360-0443.2010.03322.x>.
2. Spritzer, D.; Bilefsky, D. Los checos ven el peligro en una botella pirata. *Los New York Times*. Estados Unidos 17 de septiembre de 2012.
3. Collins, B. Intoxicación por metanol: los peligros de destilar bebidas espirituosas en casa. *A B C*. Australia 13 de junio de 2013.
4. Gryniewicz-Ruzicka, C. METRO.; Arzhantsev, S.; Pelster, L. NORTE.; et al. Calibración multivariada y estandarización de instrumentos para la detección rápida de dietilenglicol en glicerina mediante espectroscopia Raman. *Appl Spectrosc* **2011**, *sesenta y cinco* (3), 334–341. <https://doi.org/10.1366/10-05976>.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Espectrómetro Raman portátil i-Raman Plus 785S

El i-Raman® Plus 785S forma parte de nuestra serie premiada de espectrómetros Raman portátiles i-Raman con nuestra innovadora tecnología de espectrómetro inteligente. Este espectrómetro Raman portátil utiliza un detector equipado con una matriz de CCD con una alta eficiencia cuántica, refrigeración termoeléctrica y elevado rango dinámico, y proporciona un funcionamiento excepcional con poco ruido, incluso con tiempos de integración de hasta 30 minutos. Por lo tanto, también se pueden medir las señales Raman débiles.

El i-Raman Plus 785S ofrece una combinación única de amplio rango espectral y alta resolución con configuraciones que permiten medidas de 65 cm^{-1} a 3350 cm^{-1} . El pequeño tamaño del sistema, su diseño ligero y su bajo consumo de energía permiten el análisis Raman en el ámbito de investigación en todas partes. El i-Raman Plus está equipado con una sonda de fibra óptica para facilitar el muestreo y se puede utilizar con un soporte de cubeta, un microscopio de vídeo, un carro de rodillos dobles XYZ con soporte de sonda y nuestro software de análisis multivariado BWIQ® y el software de identificación BWID®. Con el i-Raman Plus, siempre tendrá una solución Raman de alta precisión para el análisis cualitativo y cuantitativo.



Adaptador para soporte de frascos

Adaptador para soporte de frascos para el uso con la sonda Raman BAC100/BAC102 para uso en laboratorio con un diámetro de eje de 9,5 mm. Compatible con frascos con un diámetro de 15 mm. Paquete de 6 frascos de vidrio borosilicato (15 mm).



Vision 4.1

Vision es una solución de software de registro de datos y desarrollo de métodos para el análisis espectroscópico y el control de los instrumentos Raman portátiles de B&W Tek, los instrumentos de laboratorio XDS y los instrumentos NIRS de proceso de Metrohm. Una interfaz gráfica de análisis fácil de usar permite una aplicación sencilla de los algoritmos quimiométricos para crear métodos de identificación, calificación y cuantificación, y ejecutarlos en tiempo real. Con Vision puede almacenar, gestionar, reprocesar e intercambiar datos.