

應用攜帶式拉曼光譜儀對甲醇與乙醇以及酒類的檢測 ——以 785nm 雷射為例

Detection of Methanol, Ethanol and Alcohol Using the Handheld Raman Spectrometer-- Taking the 785nm Laser Light as an Example

張炤培^{*}

白崇彥^{**}

周素蓮^{***}

Chang, Chao-pei

Pai, Chung-yen

Chou, Su-lien

摘要

以甲醇為原料之假酒影響飲用者健康甚鉅，於現場快速初篩將有助益於實務查緝。本研究使用攜帶式拉曼光譜儀（B & W TEK, i-Raman-785S）對甲醇、乙醇及市售酒類進行實驗，以期於現場檢測時，即能初篩辨別出甲醇及乙醇。研究分為三個階段，第一階段：尋找最佳化實驗條件，在不同積分時間及體積使用量下檢測甲醇與乙醇；第二階段：配置不同濃度的甲醇、乙醇及甲醇 / 乙醇混合溶液，分別進行檢測；第三階段：分別檢測市售不同酒精濃度（%）之酒類：伏特加（96%）、高粱（58%）、威士忌（40%）、白蘭地（40%）、料理米酒（19.5%）、清酒（13.5%）、葡萄酒（13.5%）、啤酒（5%）。實驗結果：（一）最佳化實驗條件為積分時間 15 秒，體積量 200 μ L；甲醇及乙醇的偵測極限（LOD）均為濃度 0.02%（v/v）；甲醇特徵峰出現在 1016 cm^{-1} 、1451 cm^{-1} 、2838 cm^{-1} 等處；乙醇特徵峰則出現在 879 cm^{-1} 、1046 cm^{-1} 、1086 cm^{-1} 、1454 cm^{-1} 等處。（二）配置濃度 10%~99.5%之甲醇、乙醇溶液及濃度 20%~90%之甲醇 / 乙醇混合溶液，其特徵峰面積比值分別為：甲醇（2838 cm^{-1} / 1016 cm^{-1} ）介於 0.017~0.137 之間；乙醇（1454 cm^{-1} / 879 cm^{-1} ）介於 0.145~0.237 之間；甲醇 / 乙醇混合溶液（1016 cm^{-1} / 879 cm^{-1} ）則介於 0.095~6.921 之間；上述比值（N=3）之變異係數均小於 10%，其特徵峰比值均隨著濃度增加而有變大趨勢。（三）市售八種酒類均未發現有甲醇之特徵峰。應用攜帶式拉曼光譜儀可對甲醇、乙醇及甲醇 / 乙醇混合溶液進行定性及半定量分析，有助益於現場蒐證時甲醇、乙醇之初篩辨別。

* 新北市政府警察局刑事警察大隊偵查員。

** 中央警察大學刑事系教授 / 科驗室主任。

*** 中央警察大學刑事系副教授（通訊作者，E-mail: una029@mail.cpu.edu.tw）。

關鍵字：酒精濃度、甲醇、乙醇、特徵峰、攜帶式拉曼光譜儀

Abstract

The presence of methanol-adulterated counterfeit wines poses a significant threat to the health of drinkers. Rapid on-site testing will be helpful for practical investigations. In this study, we used a portable Raman spectrometer (B&W TEK, i-Raman-785S) to identify methanol, ethanol and commercially available alcohol. The research was divided into three stages. The first stage is to set up the optimal experimental conditions based on the integration times and experimental volumes of methanol and ethanol. The second is to prepare different concentrations of methanol, ethanol and methanol/ethanol mixed solutions, respectively. The third is to test 8 alcoholic beverages with different alcohol concentrations (%) in the market.

The results indicated the following: (1) The optimal experimental conditions were achieved with an integration time of 15 seconds and volume of 200 μL ; the limit of detection (LOD) of both methanol and ethanol is 0.02% (v/v). The characteristic peaks of methanol appear at 1016 cm^{-1} and 1451 cm^{-1} , 2838 cm^{-1} , etc.; ethanol characteristic peaks appear at 879 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} , 1086 cm^{-1} , and 1454 cm^{-1} . (2) For the methanol and ethanol solutions with a concentration of 10%~99.5% and the methanol/ethanol mixed solutions with concentrations of 20%~90%, the ratios of the characteristic peak areas are obtained for methanol ($2838\text{ cm}^{-1}/1016\text{ cm}^{-1}$) between 0.017 and 0.137; ethanol ($1454\text{ cm}^{-1}/879\text{ cm}^{-1}$) between 0.145 and 0.237, and methanol/ethanol mixed solution ($1016\text{ cm}^{-1}/879\text{ cm}^{-1}$) between 0.095 and 6.921. The coefficients of variation of the above ratios ($n=3$) are all less than 10%, and the ratios of the characteristic peaks rise with the increase of concentration. (3) No characteristic peaks of methanol were detected in any of the eight kinds of wines from the market. The qualitative and semi-quantitative analysis of methanol, ethanol and methanol/ethanol mixed solutions can be carried out by using a portable Raman spectrometer, which is helpful for the initial screening of methanol and ethanol during on-site testing.

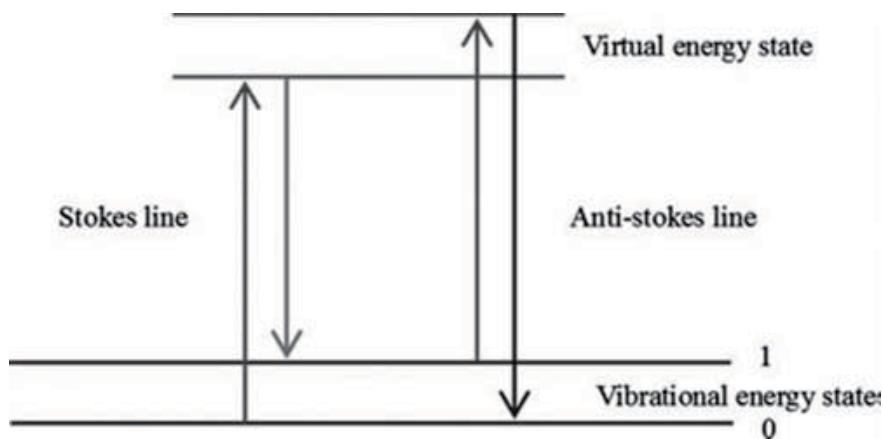
Key words: alcohol concentration, methanol, ethanol, characteristic peaks, handheld Raman spectrometer

壹、前言

酒品之酒精濃度標示涉及酒類進口稅金之徵收額度，政府部門對於乙醇濃度檢測之常規檢驗方法¹有比重測定法、酒精計法、氣相層析儀法、以及密度儀法；而在新聞媒體上，偶有報導以甲醇混入製酒原料，所製成之贗品更是嚴重影響飲用者之健康，甚至造成眼睛失明，對於酒類中甲醇之常用檢驗方法則為分光光度法與氣相層析法。雖然上述這些檢測法有其相當程度的正確性，但部分檢測法可能有靈敏度不足的問題，且由於係屬於實驗室內的檢測分析，也往往必須經過前處理步驟，在檢測屬性上，不僅是破壞性分析，得到檢測結果亦常曠日廢時，有所延遲。於警察查緝不法之任務執行方面，已然逐漸往「from lab to scene」之趨勢發展，例如員警於值勤現場直接以手持式拉曼光譜儀（handheld Raman spectrometer）初篩檢測是否為毒品，以非破壞性之檢測方式，並且立即可獲得檢測結果，無需對樣品進行前處理，因此於查緝的效率上，可謂事半功倍。

印度科學家拉曼（Chandrasekhara Venkate Raman）於 1928 年首次經由實驗觀察並記錄光的非彈性散射，其可作為測量檢體中不同分子的振動能量差異，後來被稱為拉曼光譜學（Raman spectroscopy），其理論基礎與紅外光譜學（Infrared Spectroscopy; IR）類似，但拉曼光譜有一個更好的優點，就是不會受到水的訊號干擾，因此成為極具潛力的分析技術。拉曼光譜學的原理為當物體被一光源照射時，物體中的組成分子除了會產生反射、吸收、穿透外，還會出現散射現象，當分子受到光源照射時，入射光與受激發分子產生彈性碰撞，亦即入射光頻率與散射光的頻率相同，稱之為彈性射散，亦稱為瑞利散射（Rayleigh scattering）；而當入射光頻率與受激發分子發生非彈性碰撞，入射光頻率與散射光頻率有所不同時，則為稱為非彈性散射，亦稱為拉曼散射（Raman scattering）。拉曼散射可分為 stokes 及 anti-stokes 兩類（圖 1），stokes 為入射光頻率（能量）大於散射光頻率（能量）；anti-stokes 則相反，入射光頻率（能量）小於散射光頻率（能量）。不同分子受到入射光照射後，因其分子特性會產生不同的拉伸、振動、旋轉模式，導致散射出的拉曼散射頻率（能量）有所不同，因此可藉由能量改變的情形（拉曼散射光譜）而鑑別區分檢體。

¹ 財政部，台財庫字第 09903520960 號、行政院衛生署，
https://www.nta.gov.tw/BOTAAA/singlehtml/122?cntId=nta_3954_122

圖 1 拉曼能階圖²

拉曼光譜儀可針對不同檢體型態（例如固體、液體或是氣體樣品），在檢體原貌的狀態下進行非接觸、無減損的測試，無需對檢體進行研磨、溶解、壓片等前處理，因此拉曼光譜儀已然廣泛應用於濫用藥物之檢測³以及體液的鑑別⁴，但拉曼光譜儀有檢體種類上的限制，例如針對金屬物質、部分黑色物質（如黑色塑膠或橡膠）、離子化合物（如鹽巴NaCl、KCl、KBr、含水CaCl₂）、天然物質（如植物、茶葉、咖啡、部分色素）、水等物質皆無法量測。英國學者AlisonNordon等人⁵曾使用近紅外光譜（near infrared, NIR）與拉曼光譜檢測酒類之乙醇含量百分比，以探查應用近紅外光譜儀與拉曼光譜儀檢測未開封酒品濃度之合適性，其所使用的拉曼光譜儀（儀器品牌：Kaiser HoloProbe, Clairet Scientific）的雷射激發光 785nm，對瓶裝的威士忌、伏特加、含糖酒精飲料等樣品進行研究，其結果指出，拉曼光譜儀對酒類的抽樣檢查上具有良好的應用，其雷射光能穿越透明瓶身而照射到瓶裝內容物，可立即獲得樣品的拉曼訊號，無須開瓶取樣進行檢測，但僅限於在透明玻璃瓶中進行測量，因為有色玻璃瓶會發生強吸收/螢光而阻擾了乙醇的訊號，

² Huaizhou Jin, Qipeng Lu, Xingdan Chen, et al. The use of Raman spectroscopy in food processes: A review, *Applied Spectroscopy Reviews*. (2016) 51: 1, 12-22.

³ de Oliveira Penido, C.A.F., Pacheco, M.T.T., Lednev, et al. Raman spectroscopy in forensic analysis: Identification of cocaine and other illegal drugs of abuse. *J. Raman Spectrosc.* (2016) 47, 28-38.

⁴ Sikirzhyskaya, Aliaksandra, et al. Raman spectroscopy for the identification of body fluid traces: Semen and vaginal fluid mixture. *Forensic Chemistry* (2023) 32: 100468.

⁵ Alison N, Angela M, Ross TB, et al. Comparison of non-invasive NIR and Raman spectrometries for determination of alcohol content of spirits. *Analytica Chimica Acta* (2005) 548: 148-158.

其結果亦顯示使用 785nm雷射激光檢測乙醇，於 880 cm^{-1} 處有很強的拉曼特徵峰。

如前述，目前辨識酒中之甲醇的主要檢測方法為分光光度法以及氣相層析法，分光光度法須先對樣品進行前處理，而氣相層析法雖準確，但儀器昂貴且不易攜帶，上述方法皆對樣品有所損耗且需一定技術能力，攜帶式拉曼光譜儀具有無需與樣品接觸、分析快速、攜帶方便等特性，而國內警察實務界也已廣泛將攜帶式拉曼光譜儀應用於現場緝獲毒品的初篩，假若攜帶式拉曼光譜儀也能在值勤現場快速初篩出可疑酒品中是否有甲醇及乙醇含量，可降低對抽檢樣品的成本消耗並保護證物完整性，其將甚有助益於實務查緝。

貳、實驗材料與方法

一、儀器與材料

- (一) 攜帶式拉曼光譜儀：廠牌 B&W Tek，型號 i-Raman-785S 美國製，雷射光：785nm，功率 $< 350\text{mW}$ ，光譜範圍： 175 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} 。
- (二) 離心機：廠牌 ChromTech，型號 Mini-6000。
- (三) 試管震盪器：廠牌 Chromtech，型號 Vortex-2800。
- (四) 材料：甲醇：99.5%（密度 0.7918 g/cm^3 ），聯工化學廠製，製造年份 2018 年。乙醇：99.5%（密度 0.789 g/cm^3 ），臺灣菸酒公賣局製，製造年份 2000 年。市售酒類：市面常見但不同酒類，分別為伏特加、高粱、白蘭地、威士忌、米酒、清酒、葡萄酒、啤酒共八類。

二、實驗方法

分為三個階段進行：實驗流程詳見圖 2。

- (一) 建立最佳化拉曼圖譜實驗條件並探究該儀器的偵測極限（limit of detection, LOD）。
- (二) 紀錄不同濃度之甲醇、乙醇，以及甲醇 / 乙醇混合溶液之拉曼圖譜，建立本儀器對甲醇、乙醇、甲醇 / 乙醇混合溶液的檢測條件及穩定性。甲醇及乙醇之濃度稀釋係以去離子水作為稀釋液，依照設定之稀釋濃度，以定量吸管吸取濃度比例之體積量而配置之。
- (三) 記錄市售酒類之拉曼圖譜，共計有如上述之八種酒類，探討本儀器能否對市售酒類檢驗出甲醇及分辨出酒類之酒精濃度。

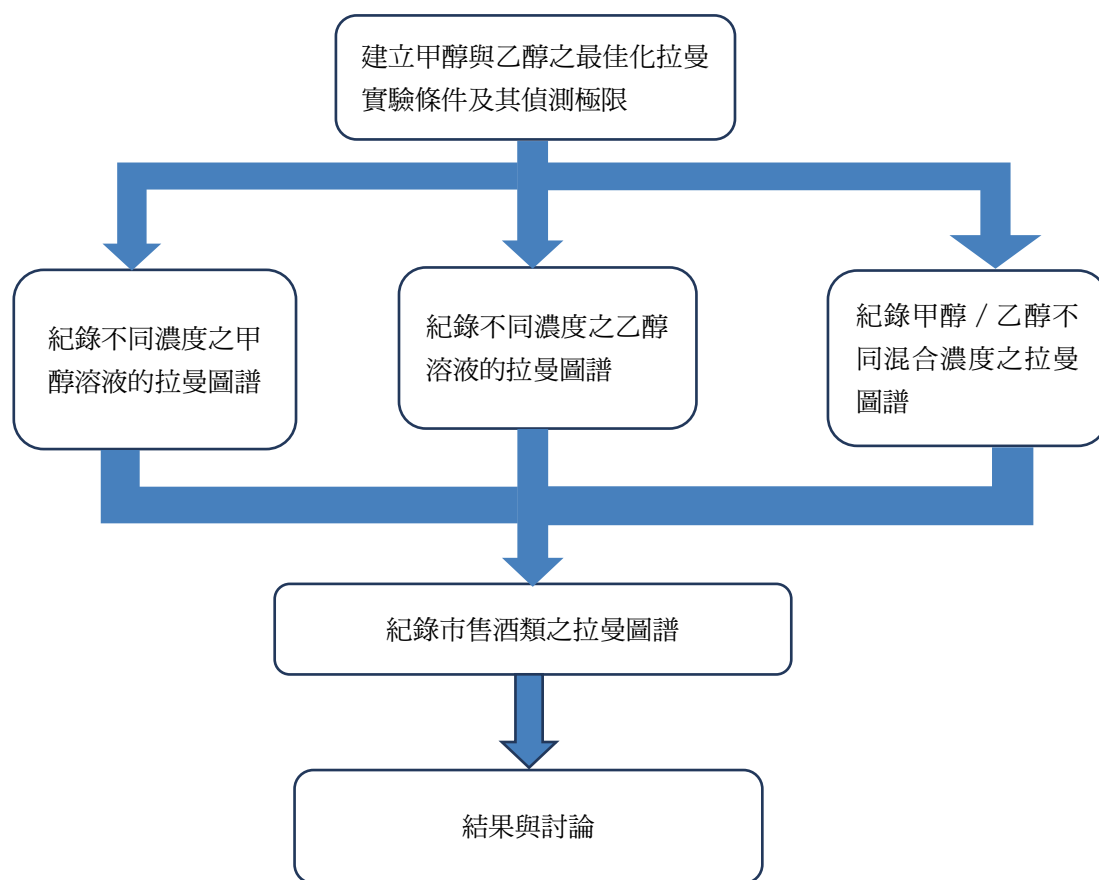


圖 2 本研究使用攜帶式拉曼光譜儀進行酒類實驗之流程圖

參、結果與討論

一、甲醇、乙醇之最佳化實驗條件及偵測極限

(一) 最佳化拉曼實驗條件

分別使用配置好的不同比例之甲（乙）醇濃度（濃度 0.5%~99.5%），再分別取 100 μ L、200 μ L、300 μ L 溶液進行實驗，設置積分時間 5 秒、10 秒、15 秒平均次數兩次進行實驗，得到結果為不同濃度之甲醇以及乙醇溶液都在 200 μ L 以及積分時間 15 秒之實驗條件下，可獲得較佳的拉曼圖譜（圖 3 及圖 5）。

(二) 偵測極限 (LOD)

本研究以國際純化應化協會 (IUPAC) 所定義之偵測極限 (LOD) 為基準⁶，亦即拉曼特徵峰訊號需至少符合背景訊號平均值加 3 個背景標準差 ($\mu_d = \mu_b + 3\sigma_b$) 以與背景訊號作為區別，因此將所配置之不同濃度的甲醇以及乙醇於最佳化實驗條件下分別進行實驗，於所得之拉曼圖譜的空白背景線 (baseline) 任選 10 點，求該 10 點之峰面積平均值及標準差。實驗結果，所測得之甲醇及乙醇的 LOD 均為濃度 0.02% (v/v)。

根據文獻資料^{7, 8}，甲醇的生理毒性濃度含量有人別上的差異，但一般而言，成人不慎服用了 100% 甲醇達每公斤體重 0.25mL，會有嚴重中毒；而達每公斤體重 0.5mL 以上則可能致死，若以 80 公斤重的個體而言，若飲下 20mL 甲醇將有嚴重中毒，而本研究以 200 μ L 為檢測量，以所得 LOD 為 0.02% 之體積百分比換算，則僅需 0.04 μ L 的甲醇含量即可被檢測出來。

二、甲醇、乙醇及甲醇 / 乙醇混合溶液不同濃度之拉曼圖譜

(一) 不同甲醇濃度 (0.5%~99.5%) 之拉曼圖譜

配置甲醇濃度 0.5%、10%、20%、30%、40%、50%、60、70、80%、90%、99.5% 之溶液 200 μ L，以上述最佳化實驗條件檢測結果發現，甲醇特徵峰之拉曼位移分別為 1016 cm^{-1} 、1451 cm^{-1} 、2838 cm^{-1} (圖 3)，選取兩根貢獻程度較多的甲醇特徵峰 (1016 cm^{-1} 與 2838 cm^{-1}) 記錄其峰面積並分析峰面積比值 (2838 cm^{-1} / 1016 cm^{-1})，其比值介於 0.017~0.137 之間，上述比值 (每個不同甲醇濃度之實驗均重複做 3 次)，再現性 (reproducibility) 佳，其變異係數 (coefficient of variation, δ/μ) 數值介於 1.5%-6.5% 之間 (均低於 10%)，繪製峰面積比值 (2838 cm^{-1} / 1016 cm^{-1}) 與甲醇濃度 20% 以上的標準液 (其特徵峰較為明顯) 進行線性迴歸分析，可發現當甲醇濃度越高，則峰面積比值 (2838 cm^{-1} / 1016 cm^{-1}) 亦呈現越大的趨勢 ($R^2 > 0.82$ ，圖 4)。

⁶ 馬義鈞、何國榮，食品安全與偵測極限，化學；2011 (第 69 卷第 1 期)：頁 1-5。

⁷ McLean DR, Jacobs H, Mielke BW. Methanol poisoning: a clinical and pathological study. *Annals of Neurology* (1980) 8: 161-167.

⁸ 假酒中的甲醇-綠十字健康網中毒-林口長庚醫學中心臨床毒物科主任林杰樑，出處 <https://www.greencross.org.tw/toxin/methanol.htm>

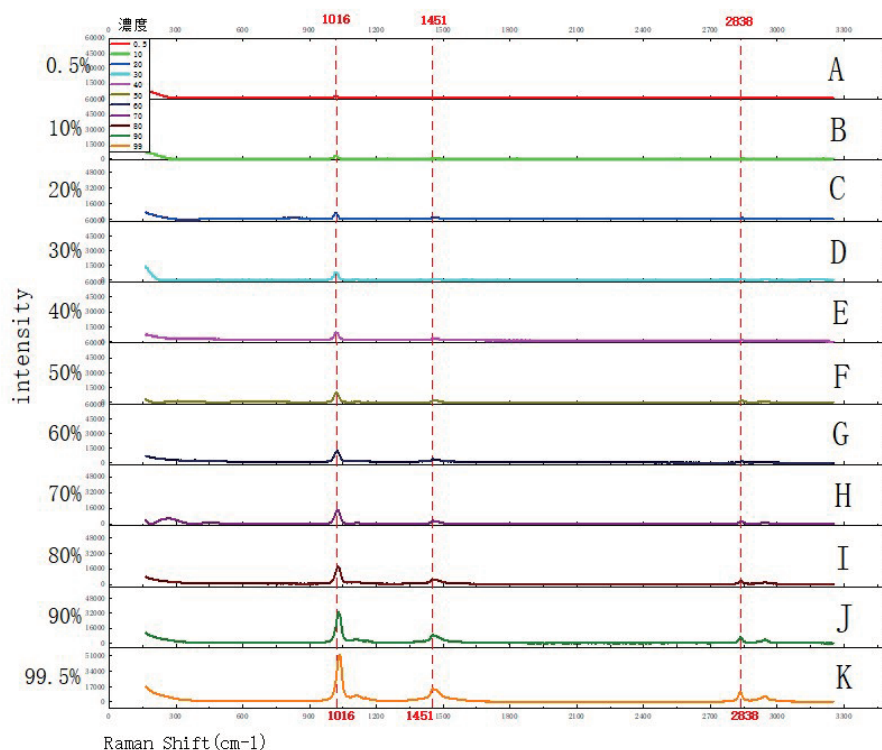


圖 3 最佳化實驗條件 (200 μL ，積分時間 15 秒) 之甲醇濃度 (0.5%~99.5%) 拉曼圖譜，其特徵峰出現於 1016 cm^{-1} 、1451 cm^{-1} 、2838 cm^{-1}

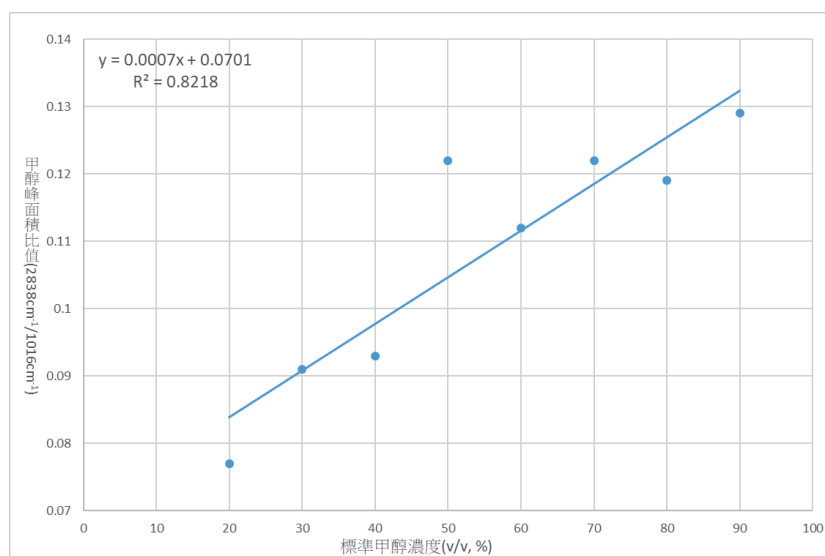


圖 4 取甲醇特徵峰較為明顯的標準液 (濃度介於 20%~90%) 進行甲醇的特徵峰面積比值 (2838 cm^{-1} /1016 cm^{-1}) 之線性迴歸圖

(二) 不同乙醇濃度 (0.5%~99.5%) 之拉曼圖譜

配置乙醇濃度 0.5%、10%、20%、30%、40%、50%、60、70、80%、90%、99.5%之溶液 200 μ L，以最佳化實驗條件檢測結果：乙醇特徵峰之拉曼位移分別為 879 cm^{-1} 、1046 cm^{-1} 、1086 cm^{-1} 、1454 cm^{-1} (圖 5)，選取在相對強度中貢獻程度較多的乙醇特徵峰 (879 cm^{-1} 與 1454 cm^{-1}) 並記錄其特徵峰面積，計算乙醇特徵峰面積比值 (1454 cm^{-1} / 879 cm^{-1}) 發現比值介於 0.145~0.237 之間，上述比值 (每個不同乙醇濃度之實驗均重複做 3 次)，再現性 (reproducibility) 佳，其變異係數 (δ/μ) 數值介於 1.6%-7.5%之間 (均低於 10%)，其峰面積比值與乙醇濃度 20%以上的標準液 (其特徵峰較為明顯) 進行線性迴歸分析，可發現當乙醇濃度越高，則乙醇峰面積比值也有越大的趨勢 (($R^2>0.83$, 圖 6)。

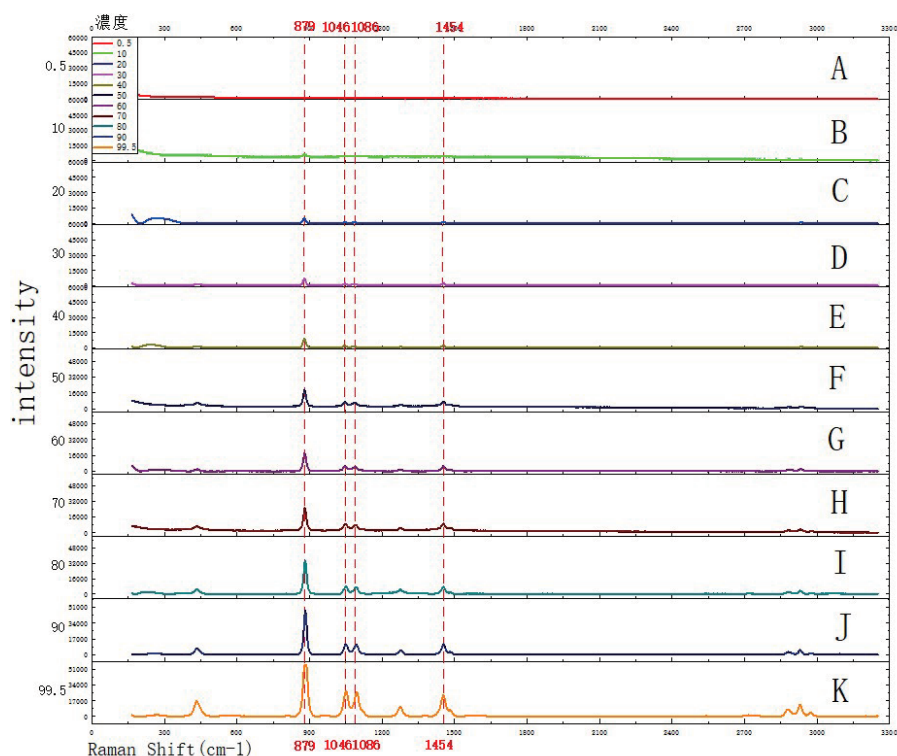


圖 5 最佳化實驗條件 (200 μ L，積分時間 15 秒) 下之乙醇 (0.5%~99.5%) 拉曼圖譜，其穩定特徵峰主要出現於 879 cm^{-1} 、1046 cm^{-1} 、1086 cm^{-1} 、1454 cm^{-1}

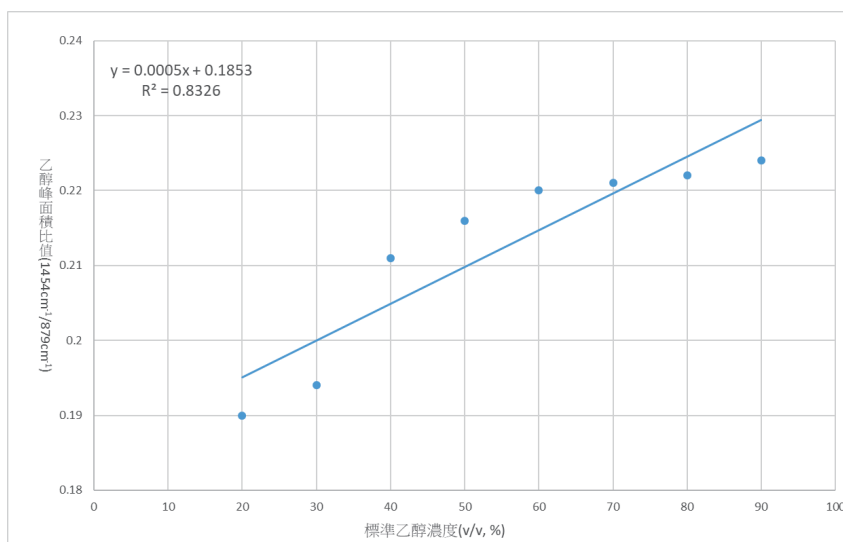


圖 6 取乙醇特徵峰較為明顯的標準液（濃度介於 20%~90%）進行乙醇特徵峰面積比值（ $1454\text{ cm}^{-1}/879\text{ cm}^{-1}$ ）之線性迴歸圖

2007 年劉文涵等中國大陸學者⁹發表利用LabRAM HR UV雷射顯微共焦拉曼光頻儀（雷射光源頻率： 632.81 nm ）對不同濃度之乙醇溶液進行分析，該實驗以乙醇特徵峰（ 884 cm^{-1} ）作為濃度測定峰，分析不同之乙醇濃度與水的強度比值（ $884\text{ cm}^{-1}/3200\text{ cm}^{-1}$ ）之變化，其結果亦顯示，特徵峰強度比值隨著乙醇濃度增加而變大。

（三）甲醇 / 乙醇混合溶液之拉曼圖譜

取甲醇濃度 99.5%與濃度 99.5%乙醇溶液，分別配置濃度比為 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70、80%、90%之甲醇 / 乙醇混合溶液，不同濃度比之甲醇 / 乙醇混合溶液各取 $200\mu\text{L}$ ，以最佳化實驗條件分析其拉曼圖譜（如圖 7 所示）；從甲醇 / 乙醇混合溶液中選擇貢獻度最多的甲醇特徵峰 1016 cm^{-1} 與乙醇特徵峰 879 cm^{-1} 進行特徵峰面積比值（ $1016\text{ cm}^{-1}/879\text{ cm}^{-1}$ ）分析，峰面積比值與甲醇 / 乙醇濃度之線性迴歸如圖 8 所示，兩者峰面積比值（ $1016\text{ cm}^{-1}/879\text{ cm}^{-1}$ ）介於 0.095~6.921 之間，上述比值（每個不同甲醇與乙醇混合濃度之實驗均重複做 3 次），再現性（reproducibility）佳，其變異係數（ δ/μ ）數值介於 1.3%-4.5%之間，亦均小於 10%，隨著甲醇濃

⁹ Liu WH, Yang W, Wu XQ, et al. Direct Determination of Ethanol by Laser Raman Spectrawith Internal Standard Method. Chinese Journal of Analytical Chemistry; (2007) 35: 416-418.

度越高則比值也呈現越大的趨勢 ($R^2 > 0.85$, 圖 8)。

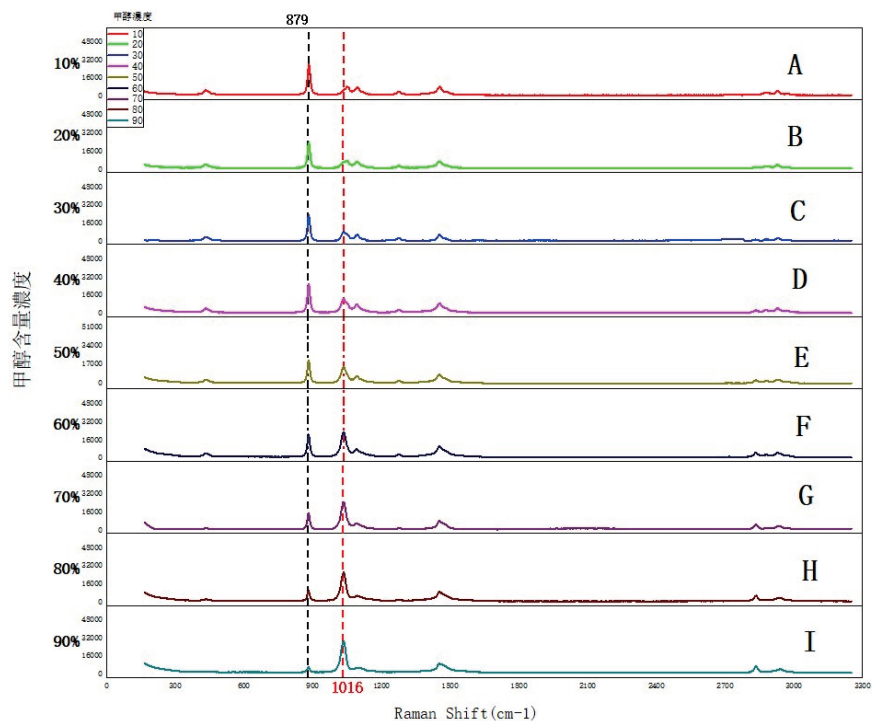


圖 7 甲醇 / 乙醇混合溶液之拉曼圖譜 (1016 cm^{-1} 係甲醇的特徵峰；而 879 cm^{-1} 係乙醇的特徵峰)

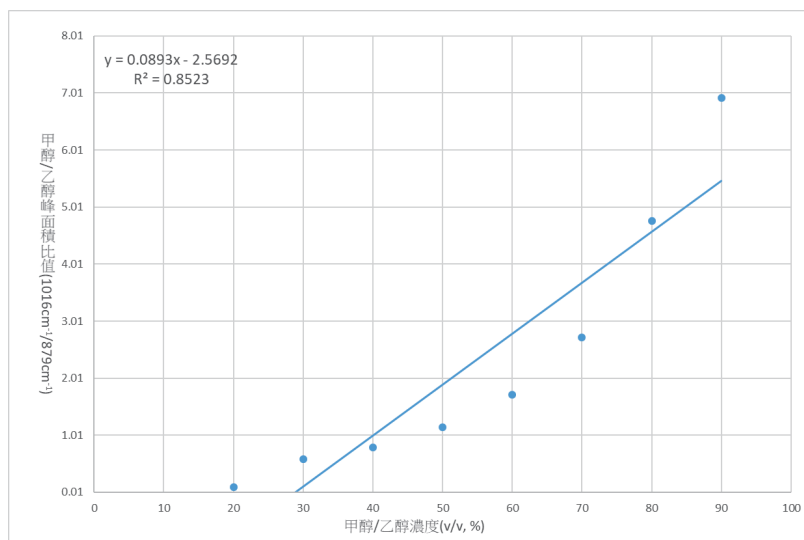


圖 8 甲醇 / 乙醇峰面積比值 (1016 cm^{-1} / 879 cm^{-1}) 與甲醇 / 乙醇濃度 (20%~90%) 之線性迴歸圖

中國大陸學者¹⁰使用拉曼光譜儀（儀器品牌：BWS415 i-Raman），其雷射光波長也同樣為 785nm，對甲醇、乙醇以及甲乙醇混合液實施檢測，其結果顯示：甲醇於 1016.46 cm^{-1} 處有很強的拉曼特徵峰；乙醇則於 877.95 cm^{-1} 處有很強的拉曼特徵峰；等比例之甲乙醇混合液亦見明顯的兩處（1016.46 cm^{-1} 與 877.95 cm^{-1} ）強特徵峰，該論文所測得的甲醇及乙醇的拉曼特徵峰與本研究之結果（1016 cm^{-1} 與 879 cm^{-1} ）幾乎一致，然其研究係著眼於實驗室內的分析方法建立（其機型可能難以使用於現場）。另，於本文前言所提述之英國學者 Alison Nordon 等人¹¹同樣也是使用雷射光 785nm 的拉曼光譜檢測酒類的乙醇含量，亦於 880 cm^{-1} 處測得很強的拉曼特徵峰，然該研究並未進行甲醇之檢測。然而，Adil Emin 等學者¹²運用雷射光 532.14nm 的拉曼 / 螢光光譜儀（LRS-type laser Raman/ fluorescence spectrometer），對甲醇與乙醇進行探測，甲醇於 1035.9 cm^{-1} 有很強的拉曼特徵峰，其被認為是源於一元醇分子的 C-O 伸縮振動波數（1000 cm^{-1} ~ 1075 cm^{-1} ）；而乙醇則於 888.8 cm^{-1} 、1054.7 cm^{-1} 、1104 cm^{-1} 、1287.3 cm^{-1} 、1462.7 cm^{-1} 、2887.8 cm^{-1} 、2934 cm^{-1} 以及 2975 cm^{-1} 等處出現特徵峰，可知使用不同波長的雷射光檢測乙醇，會產生不同的定性結果。

三、市售不同八種酒類之拉曼圖譜

市售之高粱、伏特加、白蘭地、威士忌、米酒、清酒、葡萄酒（紅葡萄酒、白葡萄酒）、啤酒之拉曼圖譜如（圖 9），從圖譜中均未發現有甲醇特徵峰群（1016 cm^{-1} 、1451 cm^{-1} 、2838 cm^{-1} ）。紅葡萄酒及由紅葡萄所蒸餾而製的白蘭地，因紅葡萄酒本身成分複雜，除乙醇外也含有花青素、強化口感的丹寧及多種酚類（如：兒茶素、白藜蘆醇），因而造成螢光干擾致使所呈現出來的拉曼圖譜效果不佳，對此問題，文獻上¹³有相關改善紅葡萄酒中螢光干擾之研究，可使用不同的激發光源，例如 1064nm，其產生螢光干擾情形則大大降低而可獲得清晰之拉曼圖譜，但

¹⁰ 陳玉峰、莊志萍、魏林博、張曉靜、于吉民，激光拉曼光譜內標法直接測定甲醇含量。理化檢驗——化學分冊 PCTA 2015，51 (4)，頁 558-559。

¹¹ Alison N, Angela M, Ross TB, et al. Comparison of non-invasive NIR and Raman spectrometries for determination of alcohol content of spirits. *Analytica Chimica Acta*; (2005) 548: 148-158.

¹² Adil Emin, Raman study of mixed solutions of methanol and ethanol. *AIP Advances*; 2020 (10): 1-10.

¹³ Huaizhou J, Qipeng L, Xingdan C, et al. The use of Raman spectroscopy in food processes: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*; (2016) 51: 12-22.

該法需要穩定且充足的電源供應，因此較不適合應用於偵查現場使用。也有學者¹⁴使用表面增強拉曼光譜法（Surface-enhanced Raman spectroscopy）對紅葡萄酒進行研究，該方法為利用分子吸附在粗糙金屬表面或經排列的奈米微粒結構上增強拉曼散射的表面技術，其使用溶劑萃取紅葡萄酒後，將紅葡萄酒檢體放在奈米銀（AgNPs）鏡上再以拉曼光譜儀雷射光 785nm 照射之，發現不僅可降低紅葡萄酒的螢光干擾，並可區分出三種不同品牌之紅葡萄酒。另一種改善法為利用位移激發拉曼差光譜法（Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy）¹⁵，該原理利用兩個雷射光 784.5nm 及 785.5nm，其波長相近（<10nm），所產生的拉曼圖譜形狀幾乎一樣，故收集兩個雷射光相近的光譜後進行相減運算，不僅可以降低螢光干擾且可保留拉曼信號。

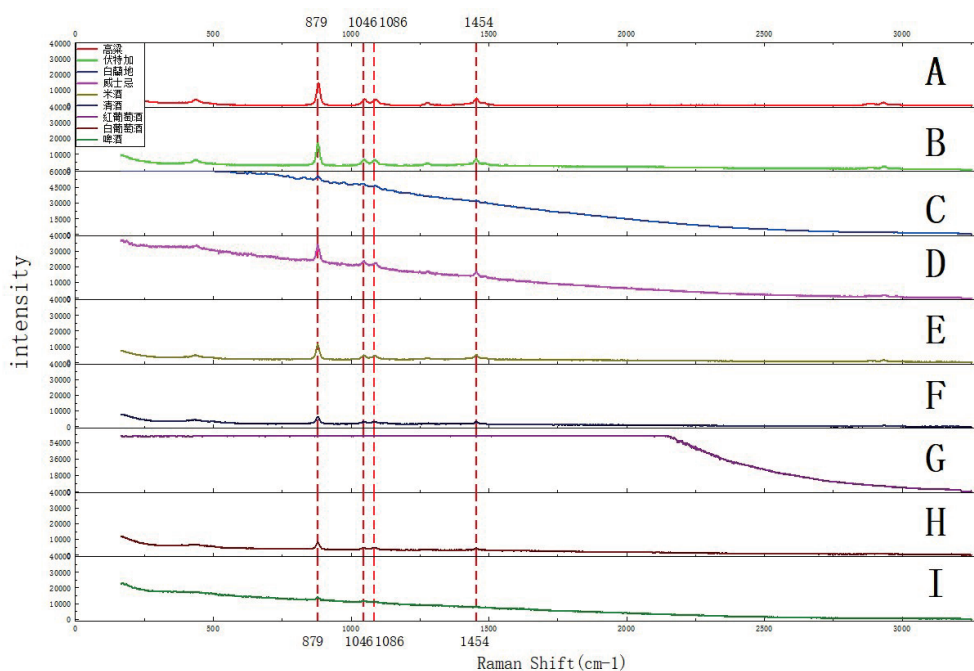


圖 9 市售不同八種酒類之拉曼圖譜均未發現有甲醇特徵峰群（1016 cm^{-1} 、1451 cm^{-1} 、2838 cm^{-1} ）

¹⁴ Yanqi Q, Yue T, Yuheng C, et al. Chemical profiling of red wines using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). *Analytical Methods*; (2020) 12: 1324-1332.

¹⁵ Boris L. V, Sergei D, Vladimir S. B, et al. Application of the shifted excitation Raman difference spectroscopy (SERDS) to the analysis of trace amounts of methanol in red wines. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*; (2014): 1-10.

高粱、伏特加、威士忌、米酒、清酒、白葡萄酒之乙醇特徵峰面積比值（ $1454\text{ cm}^{-1}/879\text{ cm}^{-1}$ ）中，酒精濃度最高的精釀伏特加（96%）至酒精濃度最低的蘇維儂白葡萄酒（12%），其峰面積比值介於 0.183~0.228 之間，繪製標準乙醇濃度與市售酒類峰面積比值之線性迴歸圖（圖 10），市售酒類也同樣具有隨著乙醇濃度越高，其峰面積比值（ $1454\text{ cm}^{-1}/879\text{ cm}^{-1}$ ）也越大的趨勢。

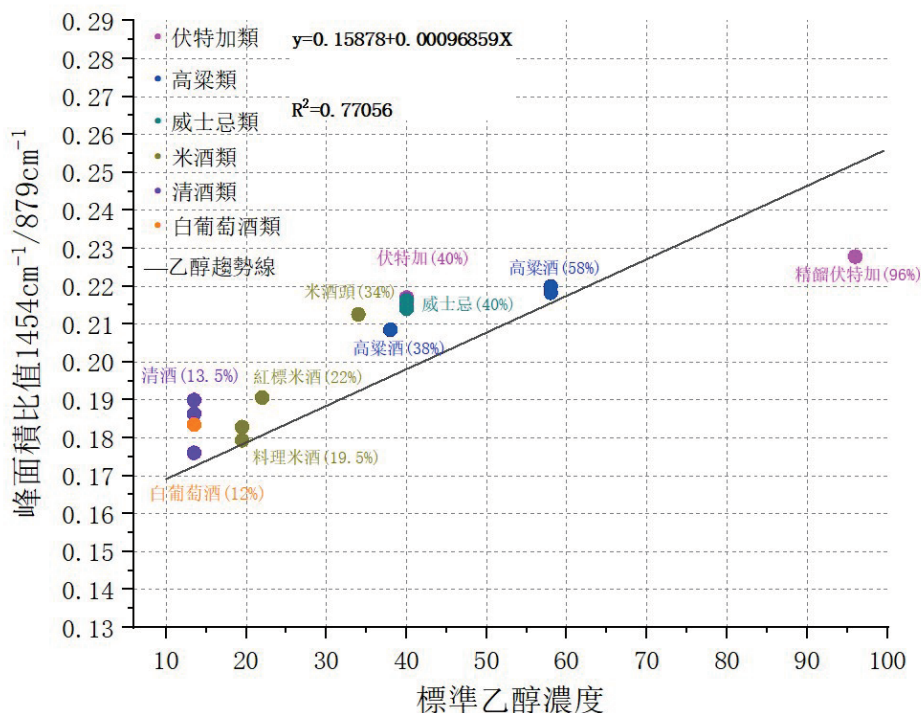


圖 10 市售八種不同酒類峰面積比值（ $1454\text{ cm}^{-1}/879\text{ cm}^{-1}$ ）與標準乙醇濃度（%）之線性迴歸圖

四、關於特異性（specificity）與靈敏度（sensitivity）之探討

近年來，諸多縣市警察實務機關已逐漸將攜帶式拉曼光譜分析儀應用於現場檢測¹⁶，對於現場未知化學品、爆炸物、麻醉品以及其他違法物質，能夠發揮出現場即時識別之初篩功效。當第一線執法員警於面臨疑似違法製造甚或使用違法物品之情形，依據法定執法程序於現場即進行「on-site investigation」之初篩檢測，

¹⁶ 陳玟華、楊國清、呂政鴻，手提式拉曼光譜分析儀應用於第一線毒品檢測效能初探。2018 年犯罪偵查與鑑識科學研討會，2018 年，頁 249-254。

以快速方式取得違法證據而進行查扣，而後方能送入實驗室進行確認分析與執行後續之追訴。

一般而言，現場初篩檢測的特異性 (specificity) 與靈敏度 (sensitivity) 相較於實驗室內之確認性檢驗都較差，特異性與靈敏度有其學術上的定義¹⁷，然就本研究所使用之攜帶式拉曼光譜儀器檢測甲醇與乙醇之不同濃度的配置檢體，兩者所出現的拉曼位移特徵峰並不相同，甲醇出現的主要特徵峰有 1016 cm^{-1} 、1451 cm^{-1} 、2838 cm^{-1} 三處 (圖 3)，選取兩根貢獻程度較高的特徵峰 (1016 cm^{-1} 與 2838 cm^{-1}) 並求其峰面積比值 (2838 cm^{-1} /1016 cm^{-1}) 以提高檢測之特異性；而於乙醇方面，所出現的主要拉曼位移特徵峰則位於 879 cm^{-1} 、1046 cm^{-1} 、1086 cm^{-1} 、1454 cm^{-1} 等四處 (圖 5)，同樣選取貢獻程度較高的兩處特徵峰 (1454 cm^{-1} /879 cm^{-1}) 並求其峰面積比值以提高特異性。此外，由於查扣之假酒可能係含有甲乙醇之混合液，因此於甲醇與乙醇之混合液檢測實驗時，取甲醇的最高特徵峰 (1016 cm^{-1}) 與乙醇的最高特徵峰 (879 cm^{-1})，並求其峰面積比值 (1016 cm^{-1} /879 cm^{-1}) 以增顯檢測結果特異性 (圖 7 及圖 8)，隨著混合溶液之甲醇濃度越高，其比值呈現出越大的趨勢 ($R^2 > 0.85$ ，圖 8)，而市售的八種不同酒類也都未發現有甲醇的特徵峰，亦即可藉由此檢測出其皆為正常的酒類商品。

關於檢測靈敏度 (sensitivity) 方面，本文所建立之甲醇偵測極限 (LOD) 為濃度 0.02% (v/v)，甲醇密度為 0.7918 g/cm^3 ，若換算成重量/體積比值 (w/v) 則為 158.4 mg/L ；而乙醇偵測極限為濃度 0.02% (v/v)，換算成重量/體積比值 (w/v) 為 157.8 mg/L (乙醇密度為 0.789 g/cm^3)。相較於文獻上¹⁸使用 GC-FID 儀器檢測血液中甲醇之偵測極限為 0.80 mg/L ，而血液中乙醇之偵測極限則為 0.53 mg/L 。如前所述，值勤現場所使用儀器設備的特異性與靈敏度，皆不及實驗室內之確認檢驗儀器，因此即使於現場之初篩結果為陽性，仍必須進一步送往實驗室進行確認，始能成為證據。舉例而言，警察實務機關人員曾報導嘉義市警察局所推行之「手提式拉曼光譜分析儀毒品初篩檢測試行方案」¹⁹中，針對 247 件現場查緝的證物，

¹⁷ Trevethan R Sensitivity, specificity, and predictive values: foundations, pliabilities, and pitfalls in research and practice. Front Public Health 2017; 5: 307.

¹⁸ J Schlatter, F Chiadmi, V Gandon, P Chariot, Simultaneous determination of methanol, acetaldehyde, acetone, and ethanol in human blood by gas chromatography with flame ionization detection, Hum Exp Toxicol, (2014), 33(1): 74-80.

¹⁹ 同註 16。

有 231 件初篩結果與後續之實驗室確認鑑定結果相符；16 件的初篩與後續鑑定結果不符（16 件初篩結果皆係偽陰性）²⁰。

肆、結論

攜帶式拉曼光譜儀於值勤現場之檢測結果，僅定位為初篩屬性而作為初始證據，據以進行後續之物證查扣與鑑識確認，進而起訴作為。本文使用雷射激發光波長 785 nm 之攜帶式拉曼光譜儀研究結果可歸納出三項意義：

一、定性分析實效方面

攜帶式拉曼光譜儀對於醇類之甲醇與乙醇能辨別出其差異，甲醇特徵峰主要出現於 1016 cm⁻¹、1451 cm⁻¹、2838 cm⁻¹ 位置；而乙醇則主要位於 879 cm⁻¹、1046 cm⁻¹、1086 cm⁻¹、1454 cm⁻¹ 位置。即使在甲醇 / 乙醇混合溶液中，攜帶式拉曼光譜儀也能判別出來，無須進行繁雜的前處理，對檢體也較無破壞性，適合第一線偵查人員於案件現場初篩之用。甲醇與乙醇之特徵峰出現位置與所使用之拉曼光譜儀的雷射激發光波長有關，使用不同的雷射激發光波長，則其特徵峰也會有不同。

二、半定量分析實效方面

配置甲醇及乙醇濃度為 10%~99.5%時，甲醇特徵峰面積比值（2838 cm⁻¹/ 1016 cm⁻¹）介於 0.017~0.137 之間；乙醇特徵峰面積比值（1454 cm⁻¹/ 879 cm⁻¹）則介於 0.145~0.237 之間；甲醇 / 乙醇混合液濃度 20%~90%時，其甲醇 / 乙醇特徵峰面積比（1016 cm⁻¹/ 879 cm⁻¹）介於 0.095~6.921 之間，上述比值之變異係數皆小於 10%，且各比值皆隨著濃度越高而有越大之趨勢，經由特徵峰之比值初步可推估濃度範圍。

三、八種市售酒類均不含甲醇

攜帶式拉曼光譜儀對八種市售酒類檢測結果，均未發現甲醇特徵峰群（1016 cm⁻¹、1451 cm⁻¹、2838 cm⁻¹）；而乙醇特徵峰面積比值（1454 cm⁻¹/ 879 cm⁻¹）則

²⁰ 陳玟華、楊國清、呂政鴻，再探拉曼光譜分析儀毒品檢測效能。2019 年犯罪偵查與鑑識科學研討會，2019 年，頁 83-90。

介於 0.183~0.228 之間，隨著乙醇濃度越高其峰面積比值也有越大的趨勢，其不僅有定性效果亦可得初步之半定量實效。

參考文獻

一、中文部分

財政部，台財庫字第 09903520960 號、行政院衛生署，

https://www.nta.gov.tw/BOTAAA/singlehtml/122?cntId=nta_3954_122

馬義鈞、何國榮，食品安全與偵測極限，化學；2011（第 69 卷第 1 期）：頁 1-5。
假酒中的甲醇-綠十字健康網中毒-林口長庚醫學中心臨床毒物科主任林杰樑，出處

<https://www.greencross.org.tw/toxin/methanol.htm>

陳玉峰、莊志萍、魏林博、張曉靜、于吉民，激光拉曼光譜內標法直接測定甲醇含量。理化檢驗——化學分冊 PCTA 2015，51 (4)，頁 558-559。

陳玟華、楊國清、呂政鴻，手提式拉曼光譜分析儀應用於第一線毒品檢測效能初探。2018 年犯罪偵查與鑑識科學研討會，2018 年，頁 249-254。

陳玟華、楊國清、呂政鴻，再探拉曼光譜分析儀毒品檢測效能。2019 年犯罪偵查與鑑識科學研討會，2019 年，頁 83-90。

二、外文部分

Huaizhou Jin, Qipeng Lu, Xingdan Chen, et al. The use of Raman spectroscopy in food processes: A review, Applied Spectroscopy Reviews. (2016) 51: 1, 12-22.

de Oliveira Penido, C.A.F., Pacheco, M.T.T., Lednev, et al. Raman spectroscopy in forensic analysis: Identification of cocaine and other illegal drugs of abuse. J. Raman Spectrosc. (2016) 47, 28-38.

Sikirzhyskaya, Aliaksandra, et al. Raman spectroscopy for the identification of body fluid traces: Semen and vaginal fluid mixture. Forensic Chemistry (2023) 32: 100468.

Alison N, Angela M, Ross TB, et al. Comparison of non-invasive NIR and Raman spectrometries for determination of alcohol content of spirits. Analytica Chimica Acta (2005) 548: 148-158.

McLean DR, Jacobs H, Mielke BW. Methanol poisoning: a clinical and pathological

- study. *Annals of Neurology* (1980) 8: 161-167.
- Liu WH, Yang W, Wu XQ, et al. Direct Determination of Ethanol by Laser Raman Spectrawith Internal Standard Method. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*; (2007) 35: 416-418.
- Alison N, Angela M, Ross TB, et al. Comparison of non-invasive NIR and Raman spectrometries for determination of alcohol content of spirits. *Analytica Chimica Acta*; (2005) 548: 148-158.
- Adil Emin, Raman study of mixed solutions of methanol and ethanol. *AIP Advances*; 2020 (10): 1-10.
- Huaizhou J, Qipeng L, Xingdan C, et al. The use of Raman spectroscopy in food processes: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*; (2016) 51: 12-22.
- Yanqi Q, Yue T, Yuheng C, et al. Chemical profiling of red wines using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). *Analytical Methods*; (2020) 12: 1324-1332.
- Boris L. V, Sergei D, Vladimir S. B, et al. Application of the shifted excitation Raman difference spectroscopy (SERDS) to the analysis of trace amounts of methanol in red wines. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*; (2014): 1-10.
- Trevethan R Sensitivity, specificity, and predictive values: foundations, pliabilities, and pitfalls in research and practice. *Front Public Health* 2017; 5: 307.
- J Schlatter, F Chiadmi, V Gandon, P Chariot, Simultaneous determination of methanol, acetaldehyde, acetone, and ethanol in human blood by gas chromatography with flame ionization detection, *Hum Exp Toxicol*, (2014), 33(1): 74-80.