

## Stanovenie alkoholov plynovou chromatografiou

Inž. ALEXANDER PRÍBELA, Katedra chemickej technológie uhľohydrátov Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava

543:547

Stanovenie alkoholov sa uplatňuje pri sledovaní fermentačných procesov v kvasnej technológii, pri kontrole alkoholických a často i nealkoholických nápojov. Okrem etylalkoholu, ktorý tvorí obyčajne hlavný podiel alkoholov v kvasných produktoch, vznikajú v malých množstvách ako vedľajšie splodiny liehového kvasenia metylalkohol, propyl-, butyl-, amyl-, prípadne vyššie alkoholy. Prítomnosť posledných obyčajne negatívne ovplyvňuje organoleptické vlastnosti finálnych produktov. Metylalkohol sa okrem toho stanovuje ako hygienicky nežiadúca zložka liehových nápojov.

Stanovenie jednotlivých alkoholov vedľa seba robí značné ťažkosti, najmä pri nízkych koncentráciách. Rovnako veľký prebytok niektorého alkoholu nepriaznivo ovplyvňuje stanovenie ostatných. Klasické metódy na určenie alkoholov využívajú priame stanovenie, napr. meranie špecifickej váhy, index lomu, ebullioskopické stanovenie a pod., alebo sa alkoholy analyzujú nepriamo, t. j. po oxydácii hydroxylovej skupiny na príslušný aldehyd, resp. až na kyselinu, ktoré sa potom stanovujú titračne alebo kolorimetricky [1, 2, 3]. Nevýhodou týchto metód je rušivý vplyv blízkych členov homologického radu, niekedy malá citlivosť, nedostatočná špecifičnosť a značná praca. Výsledok sa obyčajne prepočítava na jeden alebo niekoľko alkoholov, ktoré vo vzorke prevládajú.

Papierová chromatografia umožňuje rozdeliť a identifikovať alkoholy po prevedení na neprchavé deriváty ako 3,5-dinitrobenzoáty [4, 5, 6] a xantogenáty [7, 8]. Vyššie alkoholy možno analyzovať aj priamo [9]. Príprava derivátov a kvantitatívne vyhodnotenie chromatogramov je časovo náročné a výsledky sú zafaržené až 20 i viac percentnou chybou.

Prenikavejšie úspechy pri riešení tohto problému sa dosiahli zavedením rozdeľovacej plynovej chromatografie. Vysoká deliacia účinnosť chromatografickej kolóny, dobrá reprodukovateľnosť výsledkov a časová nenáročnosť sú nesporné prednosti tejto metódy. Platí to najmä o roztokoch alkoholov s menším obsahom vody. Pri veľkom nadbytku vody je však delenie alkoholov zhoršené jednak tým, že voda dáva rozťahnutú plochu vlnu, ktorá môže prekryvať látky s približne rovnakým elučným časom a okrem toho pôsobí rušivo na delenie ostatných látok [10, 11, 12]. Preto niektorí autori doporučujú zo vzoriek vodu odstrániť, a to buď dehydratáciou bezvodým  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  a pod., alebo rozkladom vody s  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ , pričom reakciou vzniklé plyné splodiny ( $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) vychádzajú z kolóny prvé, takže delenie ostatných látok neruší [12, 13]. Vodu možno tiež zadržať v predkolóne so zakotvenou fázou, na ktorej má voda vysoký elučný čas, napr. glycerol alebo diglycerol [14].

Alkoholy sa stanovujú najčastejšie priamo [10, 15], zriedkavejšie po esterifikácii s anorganickými kyselinami [13] alebo po prevedení na iné prchavé formy, napr. olefiny [16, 17].

Zaujímavý je spôsob stanovenia alkoholov ako esterov kyseliny dusitej podľa Drawerta [13]. Metóda však vyžaduje esterifikovať alkoholy priamo v chromatografe. Keďže československý plynový

chromatograf Chrom I túto možnosť neposkytuje, navrhli sme jednoduchú aparaturu, ktorá okrem funkcie reakčnej nádoby umožňuje dávkovanie vzoriek obyčajnou mikropipetou. Nedostatok literárnych údajov o podmienkach a kinetike esterifikácie nás prinútil preštudovať aj niektoré základné otázky tejto metódy. V práci porovnávame chromatografické stanovenie alkoholov priamo a po ich esterifikácii na dvoch zakotvených fázach, silikónovom oleji a diglycerole.

### Experimentálna časť

#### Materiál:

K pokusom sme použili alkoholy  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_5$  (metyl-, etyl-, n- a izopropylalkohol, n-, i- a t-butylalkohol, n- a i-amylalkohol) p. a., prípadne chemicky čisté. Alkoholy boli 48 hodín refluxované s kovovým zincom, vysušené bezvodým síranom sodným a redestilované. Čistotu alkoholov sme preskúšali plynovou chromatografiou. Základný vodný roztok, ktorý slúžil k štúdiu kinetiky esterifikácie a zostrojeniu kalibračných kriviek obsahoval 0,1 obj. % každého alkoholu.

K esterifikácii sme používali nasýtený roztok kyseliny vínnej resp. 40 % kyselinu fosforečnú a nasýtený roztok chemicky čistého dusitanu sodného.

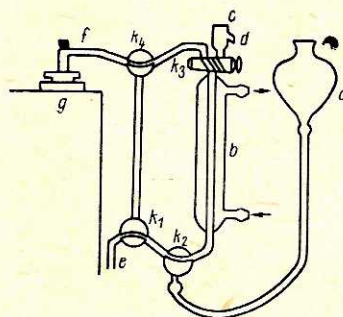
Okrem vzoriek čistých alkoholov sme k analýze použili vzorky vín, liehových nápojov a príbudlín.

#### Aparatúra:

Rozbory sme robili na plynovom chromatografe Chrom I. Chromatografická kolóna bola 85 cm dlhá, naplnená Celitom 545, zrnitosti 0,20 až 0,30 mm a Sterchamolom rovnakej zrnitosti. Zakotvenú fázu tvoril silikónový olej DC 705 v množstve 25 % na váhu náplne, v druhom prípade diglycerol v rovnakom množstve. Teplotu kolóny sme regulovali podľa druhu a formy alkoholov v delenej zmesi v medziach 25 až 95 °C. Prietok dusíka bol väčšinou 25 ml/min, vodíka 30 ml/min. Rozsah zapisovača bol nastavený na 0,5 mV a reduktor citlivosti na  $\frac{1}{2}$  až  $\frac{1}{10}$ . I pri tejto pomerne vysokej citlivosti prístroja bola nulová línia dobrá. Dávkovanie alkoholov pri ich priamom stanovení sme robili tuberkulínovou striekačkou s mikrometrickým posunom piesta. Pri stanovení alkoholov vo forme esterov sme dávkovali obyčajnými mikropipetami, delenými na  $\frac{1}{1000}$  ml, čo umožňovala aparatúra, schématicky znázornená na obr. 1. Mikropipeta bola zakončená dlhou injekčnou

Obr. 1. Aparatúra k esterifikácii alkoholov

a — hruška s ortuťou;  
b — reakčná nádoba s temperovacím plášťom;  
c — lievik; d — odpadná trubička k čisteniu aparatury; e — prívod dusíka; f — odvod dusíka do chromatografickej kolóny;  
g — termostat plynového chromatografu;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  — trojcestné kohúty





Tabuľka 1

Porovnanie relatívnych elučných objemov alkoholov a ich esterov kyseliny dusitej na silikónovom oleji a diglycerole  
(Relatívne elučné objemy vzťahované na n-butylalkohol)

Čís.	Alkohol	Bod varu v °C		Relatívny elučný objem		
		alkoholy	nitrity	silikón. olej nitrity 50 °C	silikón. olej alkoholy 50 °C	diglycerol alkoholy 95 °C
1	Metylalkohol	64,6	12	0,10	0,08	0,49
2	Etylalkohol	78,4	17	0,19	0,15	0,44
3	i-propylalkohol	82,4	43	0,31	0,28	0,35
4	n-propylalkohol	97,2	57	0,42	0,41	0,59
5	t-butylalkohol	82,8	63	0,60	0,29	0,26
6	i-butylalkohol	107,9	67	0,72	—	0,54
7	n-butylalkohol	117,7	79	1,00	1,00	1,00
8	i-amylalkohol	131,0	95	1,30	—	—
9	n-amylalkohol	138,0	—	1,81	1,91	—

ihlou, takže sa vzorky kvantitatívne vpravili priamo do reakčného priestoru. Výhodou aparatury okrem spomenutého je, že možno dávkovať väčšie množstvá veľmi zriedených alkoholov, a tým koncentrovať nitrity bez toho, aby voda zahltila kolónu. Aparatúra je samostatne vyhrievaná ultratermostatom na optimálnu esterifikačnú teplotu, ktorá môže byť regulovaná nezávisle na chromatografickej kolóne.

#### Pracovný postup:

Dostatočne zriedený vodný roztok alkoholov sme okyselili nasýteným roztokom kyseliny vínnej resp. 40% kyselinou fosforečnou v pomere 1 : 1 a pipetovali 5 až 50  $\mu$ l vzorky do reakčnej nádoby *b*. Hruška *a* s ortuťou bola pritom v takej polohe, aby ortuť uzatvárala čo najmenší priestor pod kohútom *k*<sub>3</sub>. Potom bol kohút zatvorený, hruška znížená, tým sa v reakčnej nádobe vytvoril podtlak a z lievika *c* sme do reakčného priestoru nasali 0,5 ml nasýteného roztoku dusitanu sodného. Esterifikácia prebehla veľmi búrlivo zvlášť u nižších alkoholov.

Hrušku sme znížili tak, aby časť ortuti a reakčný roztok ostal nad kohútom *k*<sub>2</sub>. Kohútmi *k*<sub>1</sub>, *k*<sub>2</sub>, *k*<sub>3</sub>, *k*<sub>4</sub> sme spojili reakčnú nádobu cez trubičky *e*, *b*, *f* s plynovým chromatografom *g*. Nosný plyn prebublával roztokom, z ktorého vypudil zvyšky esterov. O 1/2 min sme kohútmi *k*<sub>1</sub> a *k*<sub>4</sub> odpojili reakčnú nádobu z okruhu. Zároveň prebiehala analýza esterov, jednoduchou manipuláciou sme reakčnú aparatúru 3 až 4 krát vyčistili vodu cez odpadnú trubičku *d* a prístroj bol pripravený k ďalšej analýze. Vodné pary

boli zachytávané v trubičke *f*, ktorá bola naplnená drobne granulovaným CaH<sub>2</sub>. Uvoľnený vodík sa spaloval v detektoru bez znateľného signálu.

Závislosť výšky chromatografickej vlny od doby reakcie sme sledovali na 0,1% roztoku metanolu v časových intervaloch 1/4, 1/2, 2 a 5 min. Nástreky vo všetkých prípadoch bol 20  $\mu$ l.

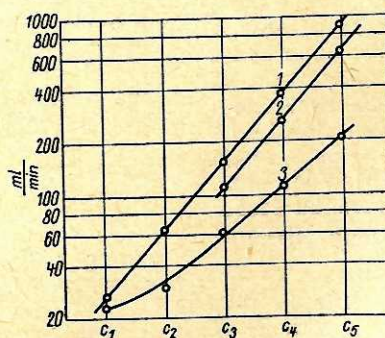
#### Výsledky a diskusia

Pre delenie alifatických alkoholov sme vyskúšali niekoľko druhov nosičov a zakotvených fáz. Chromatografická kolóna, naplnená Sterchamolom so zakotvenou fázou diglycerolom nerozdeľovala dostatočne najmä metyl- a etylalkohol. Diglycerol, ako sa ukázalo, nedelí podľa bodu varu, ale metanol vychádza z kolóny až po etanole, pričom sa chromatografické vlny čiastočne prekrývajú a pomerne značne chvostujú. Ani na chromatografickom stĺpci Celit 545 a silikónovom oleji DC 705 sme nedosiahli dostatočné rozdelenie najmä prvých dvoch členov, aj keď ostatné alkoholy sa delili lepšie než na predchádzajúcom stĺpci (obr. 2). Nedostatočné delenie metylalkoholu a etylalkoholu, ako aj niektoré anomálie pri ich stanovení sa pripisujú odlišným chromatografickým vlastnostiam. Keulemans a spolupr. (18) to čiastočne vysvetľujú silným hydrolytickým charakterom, ktorý klesá v rade metanol, etanol, propanol. Keďže Keesomove orientačné sily klesajú v rovnakom poradí, bude orientačná energia vzájomného pôsobenia vyššia pri metanole. Londonove a



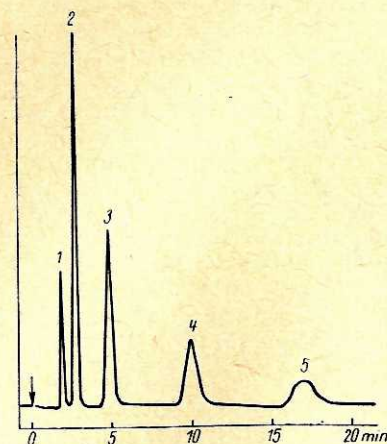
Obr. 2. Alkoholy delené priamo

1 — metylalkohol; 2 — etylalkohol;  
3 — n-propylalkohol; 4 — n-butylalkohol;  
5 — n-amylalkohol; teplota kolóny 50 °C



Obr. 3. Závislosť logaritmu elučného objemu na počte uhlíkov alkoholov

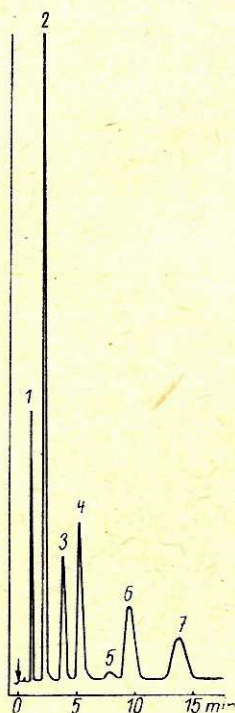
1 — estery kys. dusitej n-alkoholov;  
2 — estery kys. dusitej i-alkoholov;  
3 — n-alkoholy priamo



Obr. 4. Alkylnitrity delené za podmienok ako alkoholy na obr. 2

1 — metyl; 2 — etyl; 3 — n-propyl;  
4 — n-butyl; 5 — n-pentylnitrit



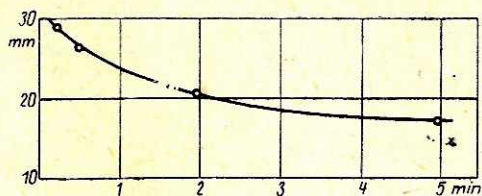


Obr. 5. Alkylnitrity  
delené pri 25 °C

1 — metyl; 2 — etyl;  
3 — i-propyl; 4 — n-pro-  
pyl; 5 — t-butyl; 6 —  
i-butyl; 7 — n-butylnitrit

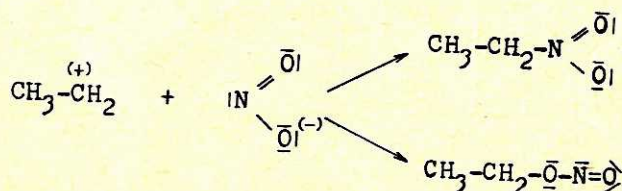
oba alkoholy prekrývajú, kdežto dusité estery za rovnakých podmienok sa výborne rozdelia. Z *tab. 1* ďalej vyplýva, že body varu nitritov sú omnoho nižšie, čo dovoľuje používať pomerne nízku pracovnú teplotu chromatografickej kolóny. Napr. pri 25 °C sa za 15 min rozdelí sedem alkoholov C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub>, pričom sa získajú veľmi ostro oddelené chromatografické vlny (*obr. 5*). Použitie nízkych teplôt kolóny dovoľuje dokonalé oddelenie metylalkoholu vedľa veľkého prebytku etylalkoholu, čo je zvlášť cenné pri jeho určovaní ako hygienicky závadnej zložky v niektorých potravinárskych výrobkoch (*pozri obr. 9*). Metylalkohol v tomto prípade zodpovedá priamkovej závislosti logaritmu elučného objemu na počte uhlíkov (*obr. 3*, *krivka 1*). Za rovnakých podmienok elučné časy sa pri analýze nitritov skrátia asi o 25 %, vlny sú pravidelné a nulová línia záznamu je lepšia než u alkoholov analyzovaných priamo (*porovnaj obr. 2 a 4*). Vplyv vyššej teploty na delenie nižších členov esterov je menší ako u alkoholov.

Určitou nevýhodou tejto metódy stanovenia alkoholov je, že priebeh reakcií medzi alkoholom a kyselinou dusitou nie je vždy jednoznačný. Pri esterizácii



Obr. 6. Závislost výšky chromatografické vlny od doby reakce 0,1% roztoku metylalkoholu  
x — doba reakce v minutách; y — výška vlny v mm

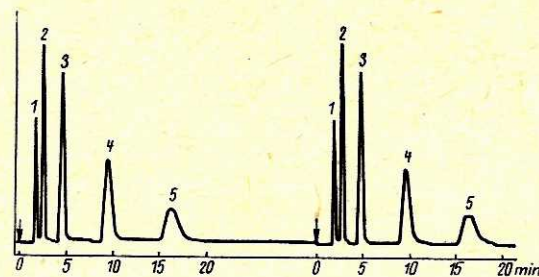
fikácii vzniká okrem nitrítu aj príslušná nitrozlučenina. Uhlíkatý zvyšok (karbóniový ión) má totiž možnosť viazať sa na dusitanový anión nielen prostredníctvom voľného elektrónového páru na dusíku, ale aj na kyslíku [19, 20]:



Nitrozlúčeniny sa vyznačujú podstatne vyšším bodom varu, než im odpovedajúce estery kyseliny dusitej.

Napr. metylnitrit má b. v.	−12 °C
etylnitrit má b. v.	17 °C
metylnitrozlúčenina	101 °C
etylnitrozlúčenina	113 °C

Pokiaľ ide o prchavosť týchto zlúčenín je rozdiel teplôt dostatočne veľký, aby sa od seba oddelili. Horšie je, že pomer týchto derivátov nie je vždy konštantný a preto tiež výšky vln nie sú vždy rovnaké.



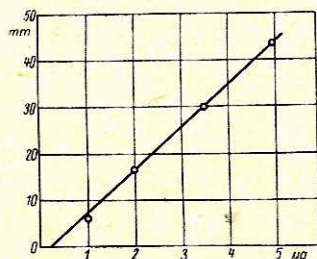
Obr. 7. Reprodukovanost alkylnitritov

1 — metyl; 2 — etyl; 3 — n-propyl; 4 — n-butyl;  
5 — n-pentyl; teplota kolóny 50 °C

Pri sledovaní závislosti doby reakcie kyseliny dusitej a metylalkoholu sa ukázalo, že čím je reakčná doba dlhšia, tým sa výška vlny znižuje, ako to ukazuje *obr. 6*. Pokles výšky chromatografického signálu je na začiatku reakcie najintenzívnejší. Vplyv vodného prostredia sa tu pravdepodobne prejavuje negatívne tým, že estery čiastočne hydrolyzujú. Na vznik vyšších alkylnitritov má vplyv aj reakčná teplota. Pri pokusoch sa ukázalo, že pri 70 °C je polminutová reakčná doba postačujúca pre esterifikáciu alkoholov C<sub>1</sub> až C<sub>5</sub>. Dodržanie konštantnej doby a teploty pri kvantitatívnom stanovení je nutným predpokladom úspešnej analýzy. Za týchto podmienok je reprodukovateľnosť pomerne dobrá (*obr. 7*).

K vytesneniu  $\text{HNO}_2$  z dusitanu sodného sme vyskúšali nasýtený roztok kyseliny vínnej, ktorý doporučuje *Drawert*. Po zmiešaní kyseliny s dusitanom sodným sa v reakčnej aparatúre tvoril kryštalický vinan sodný, ktorý zhoršoval manipuláciu pri čistení nádobky. Vhodnejšou sa ukázala kyselina fosforečná v 40% koncentrácii, ktorou sme riedili



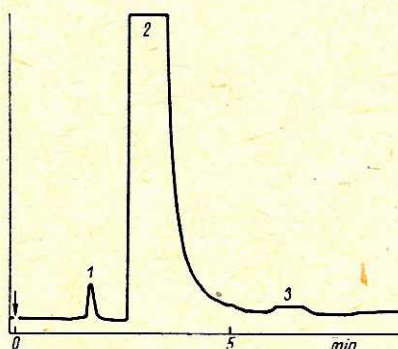


Obr. 8. Kalibračná krivka metylalkoholu

x — koncentrácia metylalkoholu v mikrogramoch; y — výška vlny v mm; teplota kolóny 25 °C

vzorky 1:1, takže výsledná koncentrácia bola približne 20%.

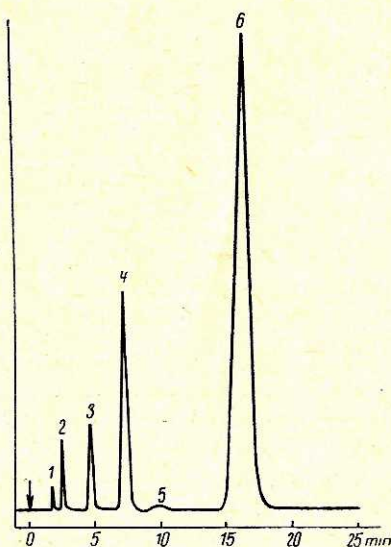
Kalibračná krivka metanolu v rozmedzí 1 až 5 µg je uvedená na obr. 8. Výšky vln sú priemernými hodnotami 10 paralelných stanovení. V tomto intervale je závislosť výšky vlny od množstva metanolu lineárna.



Obr. 9. Stanovenie metylalkoholu v hybridovom víne Otello čierne

1 — metylalkohol; 2 — etylalkohol;  
3 — n-propylalkohol; teplota kolóny 25 °C

Napriek spomenutým nedostatkom sa metóda ukázala vhodnou pre analyzovanie najmä silne zriedených vodných roztokov alkoholov. Praktické aplikácie stanovenia alkoholov sme vyskúšali na nie-



Obr. 10. Chromatogram alkoholov v príbude

1 — metylalkohol; 2 — etylalkohol; 3 — propylalkohol;  
4 — i-butylalkohol; 5 — n-butylalkohol; 6 — n-amylalkohol

koľkých vzorkách alkoholických produktov. Táto technika nám dovolila stanoviť metylalkohol v hybridných aj ušľachtilých vínach priamo, t. j. bez predchádzajúcej destilácie vína. Príklad stanovenia metylalkoholu vo víne Otello čierne je na obr. 9. Vo vzorkách kubánskeho koňaku sme stanovili 0,25 až 0,35 % metylalkoholu. Oddelenie metylalkoholu bolo dobré. Vzorky pribudlin vzhľadom na vysoký obsah vyšších alkoholov bolo nutné zriediť vodou 1:100. Výsledky analýz ukazuje obr. 10. Okrem toho sme určovali alkoholy v destilátoch aromatických látok ovocia a niektorých ďalších produktoch.

### Súhrn

Hodnotí sa delenie alkoholov plynovou chromatografiou na diglycerole a silikónovom oleji priamo a po prevedení alkoholov na ich alkylestery kyseliny dusitej. Diglycerol na Sterchamolu dáva pretiahle, nesymetrické vlny, zle rozdeľuje najmä metyl- a etylalkohol. Dusité estery sa na tejto fáze nerozdeľujú. Alkoholy sa lepšie delia na kolónovej náplni silikónový olej DC 705/Celit 545, pričom i-propylalkohol a t-butylalkohol majú približne rovnaký elučný čas. Vo veľkom prebytku etylalkoholu sa metylalkohol dostatočne neoddelil. Výborné rozdelenie sa dosiahne na poslednej fáze u všetkých alkoholov C<sub>1</sub> až C<sub>5</sub> po ich esterifikácii s kyselinou dusitou. K tomuto účelu sme navrhli jednoduchú aparaturu, ktorá slúži ako reakčná nádobka pri esterifikácii, koncentrácii esterov a umožňuje dávkovanie vzoriek obyčajnými mikropipetami. Aparatúra je temperovaná nezávisle na chromatografickej kolóne. Metóda je vhodná najmä na určovanie zriedených vodných roztokov alkoholov. Alkylitrity majú podstatne nižšie body varu ako príslušné alkoholy, preto pracovná teplota môže byť nižšia (napr. pri 25 °C sme rozdelili sedem alkoholov C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> za 15 min). Diskutujú sa podmienky tvorby esterov. Metodika bola aplikovaná na stanovenie metylalkoholu vo vínach, destilátoch, príbudeľných a iných produktoch.

### Literatúra

- [1] JAM č. 14 — Lihovarské a potašárske výroby, Praha [1958].
- [2] Janíček G. a i.: Rukovet' potravinárske analytiky, str. 437—443, Praha [1962].
- [3] Thompson A. R.: Austral. J. Sci. Res., **4B**, 180 [1951].
- [4] Holley R. W., Holley A. D.: Anal. Chem., **24**, 216 [1952].
- [5] Meigh D. F. v knihe Meach K., Tracey M. V.: Modern Methods of Plant Analysis, II. vol. str. 411 a ďal., Berlin [1955].
- [6] Večeřa M., Gasparič J., Spěvák A.: Chem. listy, **51**, 1554 [1957].
- [7] Dyr J., Krumphanzl V., Šicho V.: Sborník vysoké školy chemicko-technologické, str. 19—24, Praha [1957].
- [8] Karyionc T. a i.: Natur, **188**, 511 [1951].
- [9] Hais M., Macek K. a kol.: Papiřová chromatografie, str. 190 a ďal., Praha 1959.
- [10] Horak W., Lehmann H.: Alkohol-Industrie, **73**, 367 [1960].
- [11] Anonym: Food Eng., **31**, 77 [1959].
- [12] Singliar M.: Plynová chromatografia v praxi, Bratislava 1961.
- [13] Drawert F., Kupfer G.: Angew. Chem., **72**, 33 [1960].
- [14] Chundela B., Janák J.: Analytická konferencia, Praha [1959].
- [15] Mecke R., De Vries M.: Z. anal. Chem., **170**, 326 [1959].
- [16] Drawert F.: Vitis, **2**, 172 [1960].
- [17] Drawert F., Felgenhauer R., Kupfer G.: Angew. Chem., **72**, 555 [1960].
- [18] Keulemans A. J. P., Kwantes A., Zaal P.: Sborník plynové chromatografie, Matice hornicko-hutnická, Praha [1956], str. 72—74.
- [19] Karrer P.: Kurs organické chémie, Leningrad [1962], str. 173 a ďal.
- [20] Marko M.: Organická chémie, Bratislava [1953], str. 201.

Došlo do redakcie 12. 8. 1963.



# ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПИРТОВ

В статье рассматриваются непосредственное распределение спиртов при помощи газовой хроматографии с использованием диглицероля и силиконового масла а также посредственные методы, основанные на обработке спиртов на сложные алкиловые эфиры азотистой кислоты. Была разработана простая аппаратура, служащая в качестве реакционного сосуда при этерификации и концентрации эфиров. Конструкция аппаратуры дает возможность отбора проб обычными микропипетками. Температура аппаратуры поддерживается на требуемой высоте независимо от хроматографической колонны. Рассматриваемый метод является весьма выгодным главным образом при определении водных растворов спиртов. Метод себя оправдал при определении содержания метилового спирта в вине, спиртовых напитках, сиушном масле итп.

# FESTSTELLUNG DER ALKOHOLE MITTELS GASCHROMATOGRAPHIE

Die Autoren beschreiben die Trennung der Alkohole mittels Gaschromatographie auf Diglyzerol und Silikonöl und zwar direkt und nach Überführung der Alkohole auf ihre Alkylester der salpetrigen Säure. Zu diesem Zweck wurde eine einfache Apparatur vorgeschlagen, die als Reaktionsgefäß bei der Esterifikation und Konzentrierung der Ester dient und die Dosierung der Muster mittels gewöhnlicher Mikropipetten ermöglicht. Die Apparatur ist unabhängig von der chromatographischen Kolonne temperiert. Die beschriebene Methode eignet sich vor Allem zur Ermittlung verdünnter wässriger Alkohollösungen und wurde auf die Feststellung von Methylalkohol in Wein, Destillaten, Fuselölen und anderen Produkten appliziert.

# APPLICATION OF GAS CHROMATOGRAPHY FOR DETERMINING ALCOHOLS

The article deals with the application of gas chromatography using diglycerole and silicon oil for direct division of alcohols, as well as with indirect methods requiring preliminary transformation of alcohols into alkyl esters of nitrous acid. A simple apparatus has been developed, which serves as a reaction vessel for esterification as also for concentrating esters. Its design permits to use for sampling a normal micropipette. The temperature of apparatus is maintained at a constant level irrespective of chromatographic column and its temperature. The described method can be recommended for routine analyses of water solutions of alcohols. It has proven its reliability at such analyses as determination of methyl alcohol in wine, spirits, in grain oil etc.