

STANOVENÍ VYBRANÝCH KATIONTŮ V MINERÁLNÍCH VODÁCH A INFÚZNÍM ROZTOKU PROKAINU KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZOU S BEZKONTAKTNÍ VODIVOSTNÍ DETEKČÍ

VERONIKA ŠOLÍNOVÁ^{a,b}, IVAN JELÍNEK^a,
FRANTIŠEK OPEKAR^a a VÁCLAV KAŠIČKA^b

^a Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2, ^b Ústav organické chemie a biochemie Akademie věd České republiky, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6
zimova@uochb.cas.cz

Došlo 20.3.03, přijato 24.11.03.

Klíčová slova: kapilární elektroforéza, bezkontaktní vodivostní detekce, prokain, minerální vody

Úvod

Kapilární zónová elektroforéza (CZE) je dnes díky své vysoké separační účinnosti, citlivosti a rychlosti často využívanou analytickou metodou¹. Při analýze látek v tenkých křemenných kapilárách o vnitřním průměru 50–100 μm , do nichž lze kvůli zachování vysoké separační účinnosti dávkovat jen velmi malé objemy vzorku, jsou kladeny vysoké nároky na detekci, především na její citlivost. Nejčastěji užívanými detekčními technikami jsou spektrofotometrická detekce v UV oblasti a fluorescenční detekce. Tyto techniky jsou vhodné pro látky, které obsahují chromofory nebo fluorofory. Pro látky, které chromofory nebo fluorofory neobsahují, je jednou z alternativních detekčních metod detekce založená na měření elektrické vodivosti. Nejčastěji se jí detegují malé anorganické a organické ionty, které mají velkou elektroforetickou pohyblivost a vyvolávají relativně velké změny elektrické vodivosti ve svých zónách. První vodivostní detektory měly elektrody v kontaktu s nosným (základním) elektrolytem². V tomto uspořádání se na detekci nepříznivě projevovaly dva jevy: *i*) průchodem proudu docházelo na elektrodách k elektrodovým jevům a adsorpci látek, což způsobovalo poruchy a nízkou reprodukovatelnost signálu; *ii*) elektrické separační pole interferovalo s měřeným signálem. Uvedeným jevům bylo možno alespoň částečně zabránit vhodným geometrickým uspořádáním detekční cely. Zlepšené šumové charakteristiky a vyšší stabilitu prokázal postkolonový kontaktní vodivostní detektor³ a vláknový vodivostní detektor^{4,5}. Uvedené problémy se úplně odstranily až při vysokofrekvenčním měření vodivosti přes stěnu separační kapiláry u bezkontaktního vodivostního detektoru.

První prototyp bezkontaktního vodivostního detektoru byl zkonstruován pro kapilární izotachoforézu (CITP)^{6–8}.

Detektor měl čtyři elektrody kapacitního typu z měděných vodičů, které byly přiloženy ke kapiláře z vnější strany v jedné rovině kolmo ke stěně kapiláry. Nevýhodou tohoto uspořádání je především malý rozměr detekční cely daný vnitřním průměrem použité kapiláry a odtud i relativně malá citlivost. Nový prototyp bezkontaktního vodivostního detektoru, vhodný pro CZE, sestrojili se svými spolupracovníky Zemann⁹ a da Silva¹⁰. Detektor se skládal ze dvou tubulárních elektrod umístěných sériově kolem křemenné kapiláry, přičemž k detekci docházelo v krátkém úseku kapiláry mezi elektrodami. Na tyto dva původní prototypy navázali další autoři, kteří upravovali geometrii a další parametry detekční cely s cílem zlepšit reprodukovatelnost a zvýšit citlivost bezkontaktních vodivostních detektorů pro CITP (cit.¹¹), CZE (cit.^{12–15}) a mikročipovou kapilární elektroforézu^{16,17}. Zjednodušení výměny separační kapiláry při zachování citlivosti detektoru přinesl návrh detekční cely se semitubulárními elektrodami^{18,19}. Bezkontaktní vodivostní detektor tohoto typu byl úspěšně aplikován i v elektroforéze na čipu^{20,21}. Bezkontaktní vodivostní detektor byl rovněž úspěšně kombinován s fotometrickým detektorem a byla navržena a prakticky otestována duální vodivostně fotometrická detekční cely²².

Cílem této práce bylo využít bezkontaktní vodivostní detektor vlastní konstrukce^{18,19,22} a ověřit možnosti jeho využití pro stanovení vybraných anorganických iontů v minerálních vodách a infúzním roztoku prokainu kapilární elektroforézou.

Studie zabývající se stanovením iontů v minerálních vodách kapilární elektroforézou byly provedeny ve Francii, USA, Malajsii a Slovinsku²³. Nejčastější detekční metodou byla nepřímá UV absorpční detekce²⁴. Jako alternativní se nabízí bezkontaktní vodivostní^{4,5} detekce, která již byla využita ke stanovení složení dešťových, povrchových a odpadních vod¹³.

Prokain je lokální anestetikum s krátkým účinkem, k jehož stanovení byla vyvinuta řada analytických metod, např. kapalinová chromatografie s fluorimetrickou detekcí²⁵, micelární kapilární chromatografie²⁶, kapalinová a plynová chromatografie se spektrometrickou detekcí²⁷ a CITP (cit.^{28,29}). CZE byla použita i ke stanovení jeho některých fyzikálně chemických parametrů, např. zdánlivých vazebných konstant prokainu s β -cyklodextrinem³⁰ a metodou CITP s bezkontaktní vodivostní detekcí byla určena jeho iontová pohyblivost a disociační konstanta³¹.

Experimentální část

Chemikálie

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. Modelová směs byla připravena z chloridu draselného a chloridu cesného (Lachema, Neratovice, ČR) a byla využita k zjišťování šumových vlastností detektoru se semitubulárními elektrodami. Pro přípravu roztoků pro praktické aplikace byl použit chlorid draselný, sodný, vápenatý, hořečnatý (Lachema, Neratovice, ČR) a prokain-hydrochlorid (99,8%, Ardeapharma, Ševětín, ČR). Pro přípravu nosných elektrolytů (NE)

Tabulka I
Přehled testovaných nosných elektrolytů

Nosný elektrolyt	pH	Složka 1 a její výsledná koncentrace	Složka 2 a její výsledná koncentrace
NE- 1	2,9	20 mM kyselina citronová	10 mM hydroxid lithný
NE- 2	3,6	30 mM β -alanin	30 mM asparagová kyselina
NE- 3	4,0	7,7 mM hydrogenfosforečnan sodný	6,2 mM citronová kyselina
NE- 4	4,5	9 mM hydrogenfosforečnan sodný	5,5 mM citronová kyselina
NE- 5	5,0	9,8 mM hydrogenfosforečnan sodný	5,1 mM citronová kyselina
NE- 6	5,5	10,3 mM hydrogenfosforečnan sodný	4,8 mM citronová kyselina
NE- 7	6,0	20 mM L-histidin	20 mM MES
NE- 8	7,5	10 mM tetraboritan sodný	kyselina boritá
NE- 9	8,1	30 mM Tris	30 mM Tricine
NE- 10	8,6	10 mM tetraboritan sodný	kyselina boritá
NE- 11	9,2	20 mM kyselina boritá	10 mM hydroxid lithný

byla použita deionizovaná voda (Milli-Q, Millipore, Bedford, USA), monohydrát citronové kyseliny, dekahydrát tetraboritanu sodného, kyselina boritá, kyselina chlorovodíková (Lachema, Neratovice, ČR), hydroxid lithný, L-histidin, 2-morfolinoethan-1-sulfonová kyselina (MES), *N*-[tris(hydroxymethyl)methyl]glycin (Tricine) (Merck, Darmstadt, Německo), kyselina asparagová (Reanal Rt, Budapešť, Maďarsko), β -alanin (Carlo Erba, Milano, Itálie), tris(hydroxymethyl)aminomethan (Tris) (Sigma Chemical Comp., St. Louis, USA). Složení použitých NE je uvedeno v tabulce I. Jako aditiva do NE byla přidávána (2-hydroxypropyl) methylcelulosa (HPMC), hexan-1,6-diylbis[trimethylamonium-bromid] (hexamethonium-bromid, HMB), trimethyltetradecylamonium-bromid (TTAB) a natrium-dodecylsulfát (SDS) (Sigma Chemical Comp., St. Louis, USA) v koncentracích 0,1–1,0 mmol.l⁻¹.

A p a r a t u r a

Měření byla prováděna na přístroji Crystal 310 CE System (ATI Unicam, Cambridge, UK). Výstupní signál z detektoru byl zpracováván systémem pro sběr dat přístroje Crystal 310. Dávkování vzorku bylo hydrodynamické, tlak a čas dávkování jsou uvedeny u každého měření. Vlastní separace probíhala v křemenné kapiláře s vnějším polyimidovým povlakem s vnitřním průměrem 75 μ m a vnějším průměrem 375 μ m. Celková délka kapiláry l a její efektivní délka (délka k detektoru) l_d jsou uvedeny u každého měření. Před každým měřením byla kapilára promývána deionizovanou vodou (2 min), 0,1 M hydroxidem sodným (5 min), deionizovanou vodou (2 min) a nakonec nosným elektrolytem (8 min).

Byly testovány dvě konstrukční varianty bezkontaktní

Tabulka II
Parametry vodivostního detektoru v různých nosných elektrolytech

Nosný elektrolyt	Vodivost [mS]	$m_{\text{eof}} \times 10^9$ [m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹]	Šum [mV]	Výška píku K ⁺ [mV]	Signál / šum
NE – 1	0,49	16,5	2,62 (0,162) ^a	60,30 (4,81) ^a	23,01
NE – 2	0,55	19,5	2,55 (0,166) ^a	41,99 (3,22) ^a	16,47
NE – 3	0,94	23,7	1,03 (0,081) ^a	16,74 (1,02) ^a	16,26
NE – 4	1,10	28,5	1,00 (0,074) ^a	15,25 (0,89) ^a	15,25
NE – 5	1,26	30,3	0,90 (0,072) ^a	10,31 (0,81) ^a	11,45
NE – 6	1,45	33,9	0,97 (0,089) ^a	9,91 (0,63) ^a	10,22
NE – 7	0,28	34,5	3,36 (0,151) ^a	57,62 (2,99) ^a	17,15
NE – 8	1,04	53,1	0,85 (0,065) ^a	9,66 (0,70) ^a	11,36
NE – 9	0,50	54,6	3,12 (0,190) ^a	37,53 (2,65) ^a	12,03
NE – 10	1,10	67,8	1,00 (0,088) ^a	18,44 (1,13) ^a	18,44
NE – 11	0,37	75,3	4,64 (0,236) ^a	81,48 (5,26) ^a	17,56

^a Směrodatná odchylka je uvedena v závorce ; m_{eof} elektroosmotická pohyblivost

vodivostní cely vyvinuté na katedře analytické chemie PřF UK v Praze: cela se semitubulárními elektrodami dle^{18,19} (s elektrodami z hliníkové folie o tloušťce 10 μm , širokými 2 mm, vzdálenými od sebe 1 mm, vkládaný signál sinusového tvaru o amplitudě ± 10 V a frekvenci 230 kHz) a cela s tubulárními elektrodami dle²² (s elektrodami o délce 3 mm, vzdálenými od sebe 2 mm, vytvořenými těsným ovnutím kapiláry měděným drátkem o průměru 15 μm , stejný budicí signál jako v předchozím případě, frekvence 200 kHz).

Vodivost používaných NE byla měřena na kondukto-
metru Radiometer CDM-2 (Copenhagen, Dánsko) a pH na
pH-metru Orion 370 (Thermo Orion, Beverly, USA).

Výsledky a diskuse

Studium šumových vlastností detektoru se semitubulárními elektrodami

U modelové směsi byly testovány nosné elektrolyty NE-1 až NE-11 v rozsahu pH 2,9–9,2. Šum byl vyhodnocen jako průměrná hodnota amplitudy šumu ve dvou 30 s intervalech. Naměřených hodnot bylo 10 a byly otestovány Studentovým t-testem na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. V tabulce II jsou uvedeny naměřené hodnoty vodivosti nosných elektrolytů, elektroosmotické pohyblivosti nosných elektrolytů m_{eof} , hodnoty šumu, výšky píku draselného iontu K^+ a poměru signál/šum (S/N) pro K^+ . Hodnoty získané pro cesný ion jsou analogické hodnotám pro draselný ion. Byla zjištěna nepřímá úměrnost mezi výškou píku draselného iontu a vodivostí nosného elektrolytu (obr. 1), ale poměr signál/šum závislost na složení nosného elektrolytu nevykazoval (obr. 2). Dále z dat vyplývá, že velikost šumu nezávisí na rychlosti elektroosmotického toku ani na pH nosného elektrolytu.

Přidávkem ionogenních aditivů se poněkud zvýšila vodivost nosného elektrolytu, což vedlo ke snížení šumu. Aditivy ovlivňují vnitřní povrch kapiláry sorpcí na stěnu

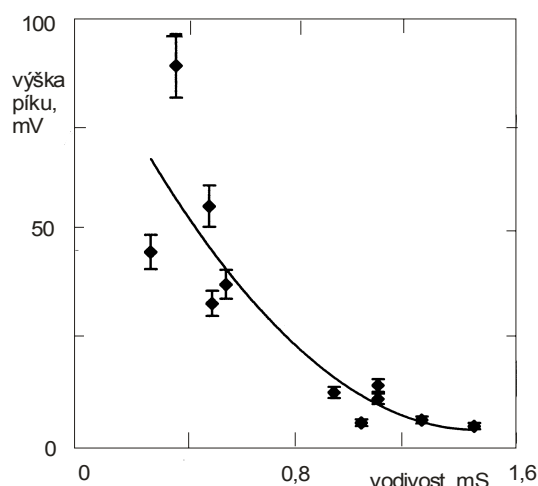
Tabulka III

Parametry kalibračních přímků vápenatých a hořečnatých kationtů

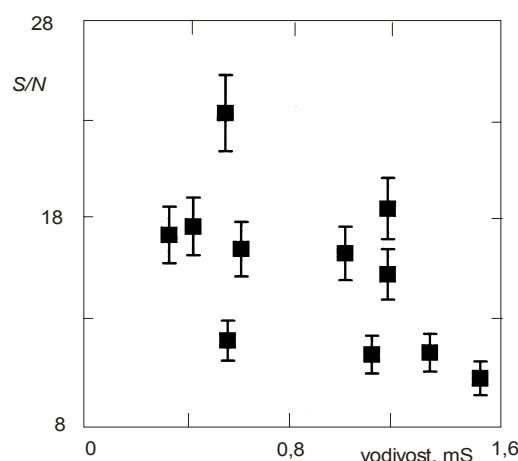
Parametr	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Koncentrační rozsah, mg.l^{-1}	0,1–5,0	0,1–5,0
Úsek, mV.s	-1,8 (4,3) ^{a,b}	3,4 (6,6) ^{a,b}
Směrnice n , $\text{mV.s.mg}^{-1}.\text{ml}$	260,6 (13,5) ^b	304,4 (22,8) ^b
Standardní chyba $s_{x/y}$, mV.s	0,36	0,96
Korelační koeficient	0,999	0,998
Počet kalibračních bodů	5	5
Detekční limit, mg.l^{-1}	4,1	9,4

^a nulová hodnota úseku leží uvnitř intervalu spolehlivosti,

^b v závorkách je uvedena směrodatná odchylka



Obr. 1. Závislost výšky píku draselného iontu na vodivosti nosného elektrolytu; experimentální podmínky: detektor se semitubulárními elektrodami, separační napětí 20 kV, nosné elektrolyty NE-1 až NE-11, teplota 25 °C, hydrodynamické dávkování 20 mbar \times 6 s, křemenná kapilára $l = 60$ cm, $l_d = 50$ cm

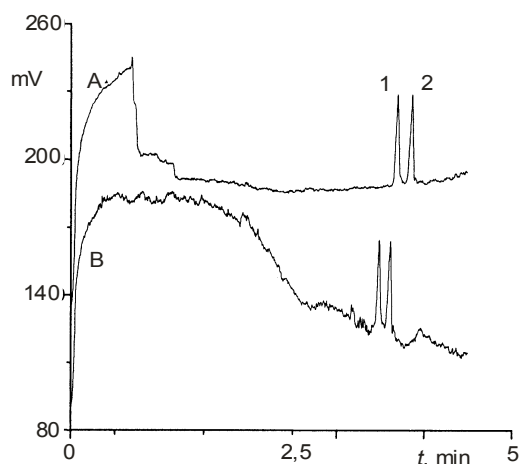


Obr. 2. Závislost poměru signál/šum (S/N) na vodivosti nosného elektrolytu pro draselný ion; experimentální podmínky jako u obr. 1

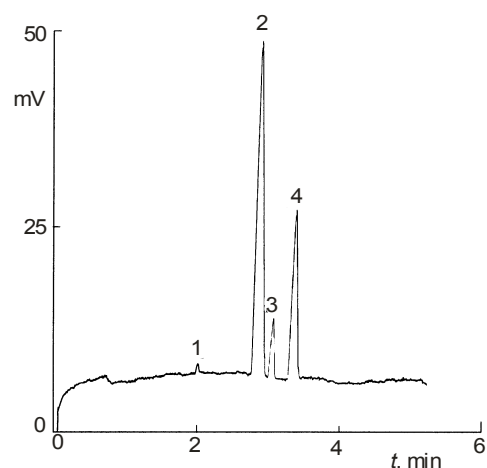
kapiláry. Na obr. 3 je zobrazen elektroforeogram modelové směsi v nosném elektrolytu NE-11 bez přidavku a s přidávkem HMB. Je patrné snížení šumu po přidávku tenzidu do nosného elektrolytu.

Stanovení obsahu vápenatých a hořečnatých iontů v minerálních vodách

CZE s bezkontaktním vodivostním detektorem se semitubulárními elektrodami byla využita pro stanovení anorganických kationtů v minerálních vodách Mattoni a Magnesia. Nejprve byly optimalizovány experimentální podmínky, přičemž jako nejlepší byly vybrány tyto: separační napětí 20 kV, nosný elektrolyt NE-7 s přidávkem 0,1 mM TTAB,



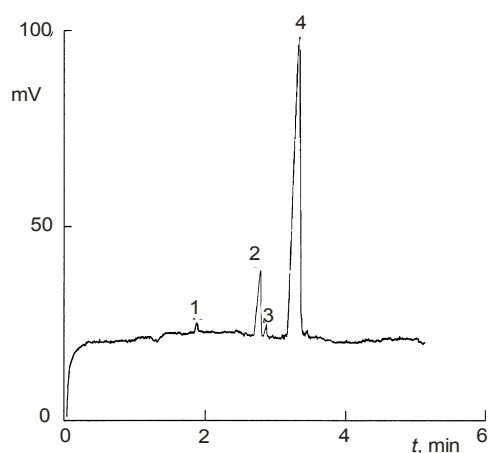
Obr. 3. **Elektroforeogram cesných a draselných iontů;** 1 – Cs^+ , 2 – K^+ , koncentrace obou iontů: $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, (A) nosný elektrolyt NE-11 s přidavkem 0,1 mM hexamethoniumbromidu, (B) nosný elektrolyt NE-11. Experimentální podmínky jako u obr. 1



Obr. 4. **Elektroforeogram minerální vody Mattoni;** 1 – K^+ , 2 – Ca^{2+} , 3 – Na^+ , 4 – Mg^{2+} . Experimentální podmínky: nosný elektrolyt NE-7 + 0,1 mM TTAB, teplota 30°C , křemenná kapilára $l = 60 \text{ cm}$, $l_d = 45 \text{ cm}$, ostatní podmínky jako u obr. 1

teplota 30°C , hydrodynamické dávkování $20 \text{ mbar} \times 6 \text{ s}$, křemenná kapilára $l = 60 \text{ cm}$, $l_d = 45 \text{ cm}$. Parametry kalibračních křivek určené z ploch píků jsou uvedeny v tabulce III. Koncentrační detekční limit (LOD) byl vypočítán podle vzorce $\text{LOD} = 3 s_{x/y} / n$, kde $s_{x/y}$ je standardní chyba a n je směrnice kalibrační přímky.

Vzorky minerálních vod byly před vlastním stanovením $50\times$ zředěny deionizovanou vodou. Na obr. 4 a 5 jsou elektroforeogramy minerálních vod. Na obou záznamech jsou detegovány píky iontů draselných, vápenatých, sodných a hořečnatých. Pro každý vzorek byla provedena tři paralelní stanovení a statistické vyhodnocení na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. V tabulce IV jsou porovnány deklarované a naměřené hodnoty vápenatých a hořečnatých kationtů a vypočtené rozdíly mezi nimi.



Obr. 5. **Elektroforeogram minerální vody Magnesia;** 1 – K^+ , 2 – Ca^{2+} , 3 – Na^+ , 4 – Mg^{2+} . Experimentální podmínky jako u obr. 1

Stanovení složek infúzního roztoku prokainu

CZE s bezkontaktním vodivostním detektorem s tubulárními elektrodami byla použita pro stanovení vybraných složek roztoku prokainu. Nejdříve byla provedena optimalizace separačních podmínek, přičemž jako nejvhodnější byly zvoleny následující: separační napětí 20 kV, nosný elektro-

Tabulka IV

Deklarované a CZE stanovené koncentrace vápenatých a hořečnatých iontů v minerálních vodách Mattoni a Magnesia

Ion	Mattoni			Magnesia		
	deklarováno [mg.l^{-1}]	nalezeno [mg.l^{-1}]	rozdíl [%]	deklarováno [mg.l^{-1}]	nalezeno [mg.l^{-1}]	rozdíl [%]
Ca^{2+}	98,7	$88,4 \pm 6,3$	-11,6	37,7	$32,5 \pm 5,1$	-16,0
Mg^{2+}	25,2	$28,5 \pm 4,7$	3,1	234,0	$211,2 \pm 13,0$	-10,8

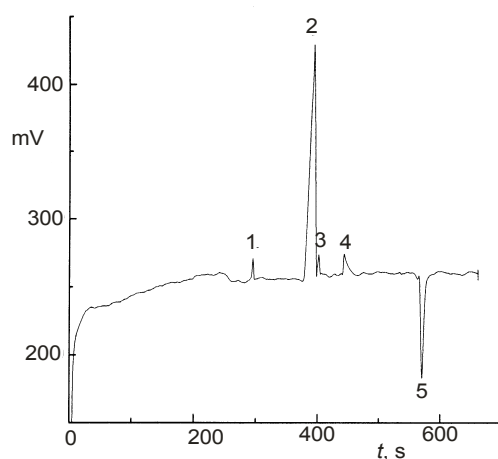
Tabulka V
Parametry kalibračních závislostí jednotlivých složek roztoku prokainu

Parametr	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Prokain
Koncentrační rozsah, mg.l ⁻¹	0,3.10 ⁻³ – 7,5.10 ⁻³	0,02 – 0,5	0,5.10 ⁻³ – 1,3.10 ⁻³	0,01 – 0,25
Úsek, mV.s	-0,59 (0,92) ^a	-1,89 (4,21) ^a	0,061 (0,09) ^a	0,186 (0,09) ^a
Směrnice <i>n</i> , mV.s.mg ⁻¹ .ml	9112,82 (540,1) ^a	562,51 (28,3) ^a	297,46 (20,8) ^a	22,15 (1,4) ^a
Standardní chyba <i>s_{x/y}</i> , mV.s	0,90	2,61	0,11	0,10
Korelační koeficient	0,998	0,999	0,998	0,997
Počet kalibračních bodů	8	8	8	8
Detekční limit, mg.l ⁻¹	0,3	13,9	1,1	13,5

^a Směrodatná odchylka je uvedena v závorkách

Tabulka VI
Deklarované a metodou CZE stanovené koncentrace iontů infúzního roztoku prokainu (počet měření *N* = 4)

Analyt	Deklarováno [mg.ml ⁻¹]	Nalezeno [mg.ml ⁻¹]	Rozdíl [%]
Na ⁺	5,000	5,178 ± 0,160	+3,6
K ⁺	0,075	0,078 ± 0,003	+4,0
Ca ²⁺	0,125	0,119 ± 0,004	-4,8
Prokain.HCl	2,500	2,665 ± 0,800	+6,6



Obr. 6. Elektroforeogram infúzního roztoku prokainu; 1 – K⁺, 2 – Na⁺, 3 – Ca²⁺, 4 – neidentifikovaná složka, 5 – prokain-hydrochlorid. Experimentální podmínky: nosný elektrolyt NE-1, křemenná kapilára *l* = 60 cm, *l_d* = 45 cm, ostatní podmínky jako u obr. 1

lyt NE-1, teplota 25 °C, hydrodynamické dávkování 20 mbar × 6 s, křemenná kapilára *l* = 60 cm, *l_d* = 45 cm.

Poté byly proměřeny kalibrační závislosti pro chlorid sodný, draselný, vápenatý a prokain-hydrochlorid. V každém koncentračním rozmezí bylo 8 kalibračních bodů pro každou látku. V tabulce V jsou uvedeny parametry kalibračních přímk. Z elektroforeogramu prokainu (obr. 6) byly získány hodnoty ploch pík jednotlivých složek a z kalibračních přímk odečteny jejich koncentrace. Rozdíly mezi naměřenými a deklaroványi hodnotami jsou uvedeny v tabulce VI. Naměřené hodnoty byly zprůměrovány a otestovány Studentovým t-testem na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Kationty kovů poskytovaly pozitivní píky, prokain-hydrochlorid byl detegován jako negativní pík.

Závěr

Byl prokázán vliv složení nosného elektrolytu na amplitudu šumu bezkontaktního vodivostního detektoru se semitubulárními elektrodami. S rostoucí vodivostí se snížila velikost šumu a výška píky. Velikost šumu však nebyla závislá na elektroosmotickém toku ani na pH nosného elektrolytu. Přidávky ionogenních tenzidů do nosného elektrolytu měly pozitivní vliv na šumové charakteristiky.

Bezkontaktní vodivostní detektory se semitubulárními a tubulárními elektrodami se ukázaly jako vhodné pro analýzu reálných vzorků. Jejich využitím byly metodou CZE stanoveny kationtové složky infúzního roztoku prokainu a anorganické kationty v minerálních vodách Mattoni a Magnesia. Rozdíl naměřených a deklarováných hodnot prokainu byl 3–7 %. Naměřené hodnoty pro vápenaté a hořečnaté ionty v minerálních vodách se lišily o 11–16 % oproti hodnotám deklarováným výrobcem.

LITERATURA

1. El Rassi Z.: *Electrophoresis* 22 (19) (2001).
2. Huang X., Pang T. K. J., Gordon M. J., Zare R. N.: *Anal. Chem.* 59, 2747 (1987).

3. Müller D., Jelínek I., Opekar F., Štulík K.: *Electroanalysis* 8, 722 (1996).
4. Tůma P., Opekar F., Jelínek I.: *Chem. Listy* 93, 533 (1999).
5. Tůma P., Opekar F., Jelínek I., Štulík K.: *Electroanalysis* 11, 1022 (1999).
6. Gaš B., Vacík J.: *Chem. Listy* 74, 652 (1980).
7. Gaš B., Demjaněnko M., Vacík J.: *J. Chromatogr.* 192, 253 (1980).
8. Vacík J., Zuzka J., Muselasova I.: *J. Chromatogr.* 320, 233 (1985).
9. Zemann A. J., Schnell E., Volgger D., Bonn G. K.: *Anal. Chem.* 70, 563 (1998).
10. da Silva J. A. F., do Lago C. L.: *Anal. Chem.* 70, 4339 (1998).
11. Kaniansky D., Zelenská V., Masár M., Iványi F., Gazdíkova Š.: *J. Chromatogr., A* 844, 349 (1999).
12. da Silva J. A. F., Guzman N., do Lago C. L.: *J. Chromatogr., A* 924, 249 (2002).
13. Kubáň P., Karlberg B., Kubáň P., Kubáň V.: *J. Chromatogr., A* 964, 227 (2002).
14. Hilder E. F., Zemann A. J., Macka M., Haddad P. R.: *Electroanalysis* 22, 1273 (2001).
15. Gaš B., Zuzka J., Coufal P., van de Goor T.: *Electrophoresis* 23, 3520 (2002).
16. Guijt R. M., Baltussen E., van der Steen G., Frank H., Billiet H., Schalkhammer T., Laugere F., Vellekoop M. J., Berthold A., Sarro L., van Dedem G. W. K.: *Electrophoresis* 22, 2537 (2001).
17. Lichtenberg J., de Rooij N. F., Verpoorte E.: *Electrophoresis* 23, 3769 (2002).
18. Tůma P., Opekar F., Jelínek I.: *Electroanalysis* 13, 989 (2001).
19. Tůma P., Opekar F., Štulík K.: *Electrophoresis* 23, 3718 (2002).
20. Pumera M., Wang J., Opekar F., Jelínek I., Feldman J., Lowe H., Hardt S.: *Anal. Chem.* 74, 1968 (2002).
21. Wang J., Pumera M., Collins G., Opekar F., Jelínek I.: *Analyst* 127, 719 (2002).
22. Chvojka T., Opekar F., Jelínek I., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* 433, 13 (2001).
23. Saad B., Pok W. F., Sujari A. N. A., Saleh M. I.: *Food Chem.* 61, 249 (1998).
24. Johns C., Macka M., Haddad P. R.: *Electrophoresis* 21, 1312 (2000).
25. Shuang S. M., Choi M. M. F.: *J. Chromatogr., A* 919, 321 (2001).
26. Escuder-Gilabert L., Sagrado S., Vallanueva-Camanas R. M.: *Chromatographia* 49, 85 (1999).
27. Atay O., Oztop F.: *Anal. Lett.* 30, 565 (1997).
28. Klein H.: *Arzneimittelforschung* 32, 795 (1982).
29. Fanali S., Foret F., Boček P.: *J. Chromatogr.* 330, 436 (1982).
30. Bellini M. S., Deyl Z., Manetto G.: *J. Chromatogr., A* 924, 483 (2001).
31. Polášek M., Gaš B., Hirokawa T., Vacík J.: *J. Chromatogr.* 596, 265 (1992).

V. Šolínová^{a,b}, I. Jelínek^a, F. Opekar^a, and V. Kašička^b (^a *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic*, ^b *Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic*): **Determination of Selected Cations in Mineral Waters and Infusion Solutions of Procaine by Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection**

Capillary electrophoresis (CE) with two types of contactless conductivity detector, with semitubular or tubular electrodes, was employed for the determination of selected cations in mineral waters and in procaine infusion solutions. First the composition of the background electrolyte (BGE) was optimised with respect to the noise and signal/noise ratio of the detectors. Additions of tensides (hexamethonium bromide, sodium dodecyl sulfate) to the BGE had a positive influence on the noise characteristics of the detectors. The optimised CE separation conditions were applied to the analysis of real samples, particularly for the determination of calcium and magnesium ions in mineral waters (Mattoni and Magnesia) and for the determination of sodium, potassium, calcium and procaine hydrochloride ions in the infusion solutions. The differences between the determined and declared calcium and magnesium concentrations in the mineral waters ranged between 11 and 16 % and the concentrations of ionic components in procaine solutions between 3 and 7 %.