

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.253:541.128.13

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.83-93

## ЭЛЕКТРОД С ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОЙ БИНАРНОЙ СИСТЕМОЙ ЗОЛОТО – ВИСМУТ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНИЛЭФРИНА, ПАРАЦЕТАМОЛА И КОФЕИНА

*Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Д.А. Коряковцева, Г.К. Будников  
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

### Аннотация

Бинарная система золото – висмут, электроосажденная на поверхности стеклоуглеродного электрода, проявляет каталитическую активность при электроокислении фенилэфрина, парацетамола и кофеина, которая заключается в увеличении токов пиков и уменьшении перенапряжения окисления органических соединений. Разность потенциалов пиков окисления фенилэфрина и парацетамола на модифицированном электроде составляет 400 мВ, фенилэфрина и кофеина – 300 мВ. Модифицированный осадком золото – висмут электрод использован для одновременного вольтамперометрического определения фенилэфрина, парацетамола и кофеина при совместном присутствии. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  М. Разработанный способ апробирован при анализе комбинированных лекарственных препаратов.

**Ключевые слова:** вольтамперометрия, модифицированные электроды, бинарная система золото – висмут, электроокисление, фенилэфрин, парацетамол, кофеин

### Введение

Противопростудные комплексы на основе фенилэфрина (ФЭ), парацетамола (ПЦ) и кофеина (КФ), облегчающие симптомы ОРВИ, сегодня широко распространены в аптечной сети.

ФЭ [(1-(мета-Оксифенил)-2-метиламиноэтанол / (R)-3-[-1-гидрокси-2-(метиламино)этилфенол] является симпатомиметическим средством, которое стимулирует альфа-адренергические рецепторы, действует на рецепторы кожи, внутренних органов и других тканей, сокращая кровеносные сосуды и повышая кровяное давление [1, 2]. ФЭ входит в состав ряда фармацевтических препаратов либо в чистом виде, либо в сочетании с другими активными веществами.

Одним из таких компонентов, входящих в состав комплексных средств от гриппа и простуды, является парацетамол. ПЦ – это обезболивающее жаропонижающее средство, широко используемое для облегчения болей, включая мышечные боли, мигрень, хроническую боль и зубную боль [3]. Сегодня это один из важнейших препаратов в медицине человека по данным ВОЗ, вызывающий большой интерес не только своими терапевтическими свойствами, но и способностью индуцировать гепатотоксичность в случае передозировки [4].

КФ (1,3,7-триметилксантин) – алкалоид пуринового ряда, получаемый из природного сырья [5]. Лекарственные препараты, содержащие КФ, используются при заболеваниях центральной нервной и сердечно-сосудистой систем, для повышения психической и физической работоспособности, уменьшения усталости и сонливости. Границы диапазонов лечебной и токсической концентрации КФ близки, поэтому необходимо контролировать его содержание в растительном сырье, пищевых продуктах и лекарственных препаратах [6].

Содержание ФЭ, ПЦ и КФ в фармацевтических препаратах значительно колеблется, поэтому важно разработать простой и чувствительный метод одновременного определения активных компонентов, входящих в их состав. Основными фармакопейными методами анализа для определения качества и установления подлинности лекарственных препаратов являются классическое титрование и хроматография [7–9].

Альтернативным методом определения органических соединений является вольтамперометрия благодаря простоте и экспрессности выполнения анализа. Использование модифицированных электродов, обладающих каталитическими свойствами, в качестве рабочих электродов приводит к повышению чувствительности и селективности определения органических соединений [10]. Модифицированные электроды с каталитическими свойствами получают в результате поверхностной или объемной иммобилизации катализатора, который осуществляет перенос электрона между электродом и органическим соединением, понижая потенциал окислительно-восстановительной реакции и ускоряя ее. В роли модификатора-катализатора часто выступают благородные металлы, их соединения и композиты на их основе.

В настоящей работе изучена каталитическая активность электроосажденных на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУ) частиц золота (Au-SU) и бинарной системы золото – висмут (Bi-Au-SU) как катализаторов при окислении ФЭ, ПЦ и КФ и разработан способ их вольтамперометрического определения с помощью электрода Bi-Au-SU.

## 1. Экспериментальная часть

Для проведения электрохимических измерений использовали установку, включающую потенциостат-гальваностат CH Instruments (CH Instruments, США) и трехэлектродную электрохимическую ячейку, которая содержала электрод сравнения (хлоридсеребряный электрод), вспомогательный электрод (платиновую проволоку), рабочий электрод (немодифицированный и модифицированный СУ) с видимой поверхностью 0.30 см<sup>2</sup>. При проведении электрохимического эксперимента скорость наложения потенциала ( $v$ ) составляла 20–100 мВ/с.

Модифицированные электроды получали путем потенциостатического электроосаждения частиц металлов на поверхности СУ из растворов, содержащих тетрахлорозолотую кислоту (HAuCl<sub>4</sub>) или нитрат висмута (BiNO<sub>3</sub>) фирмы Aldrich (США).

Растворы ФЭ, ПЦ и КФ готовили растворением точных навесок реактивов фирмы Aldrich (США). Растворы с меньшим содержанием вещества готовили непосредственно перед измерениями путем разбавления более концентрированных

растворов до требуемого значения концентрации. Фоновым электролитом являлся 0.1 М раствор  $H_2SO_4$ .

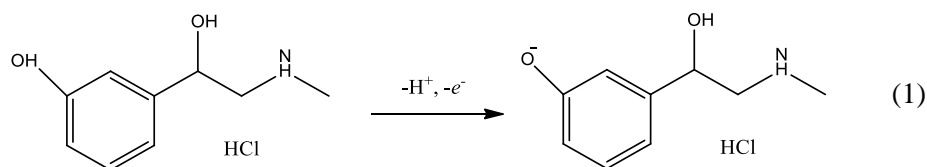
Для приготовления раствора лекарственного препарата его предварительно растворяли в воде, а затем брали аликвоту полученного раствора и разбавляли раствором 0.2 М  $H_2SO_4$  в соотношении 1:1. Полученный раствор переносили в электрохимическую ячейку, где проводили измерения.

В условиях ВЭЖХ-анализа использовали хроматографическую систему LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония) оборудованную колонкой Ascentis® Express C18 150×4.6 мм, 5 мкм, предколонкой Holder 200×4.6 мм, насосом LC-20AD, диодно-матричным детектором SPD-M20A и программным обеспечением LcSolution. Хроматографирование проводили в градиентном режиме со скоростью потока элюента 1 мл/мин. В качестве подвижной фазы использовали смесь хроматографически чистого ацетонитрила с деионизованной водой. Детектирование осуществляли при длине волны 272 нм.

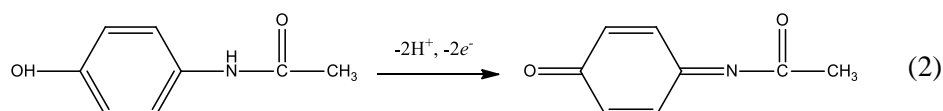
## 2. Результаты и их обсуждение

Установлено, что на немодифицированном электроде ФЭ и ПЦ в кислой среде необратимо окисляются при потенциалах, близких к 1.0 В, а КФ – при потенциале 1.5 В. Регистрируемые сигналы плохо воспроизводимы.

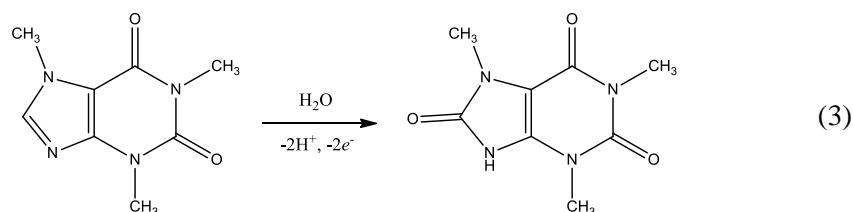
Электродный процесс окисления ФЭ происходит с переносом одного электрона и одного протона и приводит к образованию фенокисильного радикала по схеме [11]:



Электроокисление ПЦ происходит необратимо с потерей двух электронов и двух протонов и образованием N-ацетил-*p*-бензохинона [12]:



На первой стадии электроокисления КФ окисляется до замещенной мочевой кислоты [13]:



Затем следует окисление до 4,5-диольного аналога мочевой кислоты, который быстро фрагментируется.

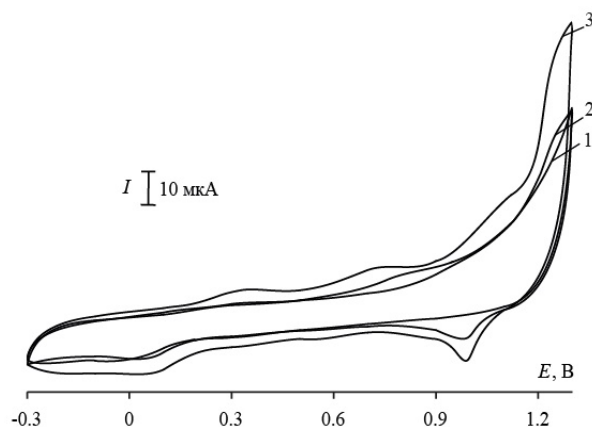


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на стеклоуглеродном электроде с электроосажденными частицами золота (1), висмута (2) и бинарным осадком Bi-Au (3), фон  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Линейный диапазон определяемых концентраций при электроокислении ФЭ, ПЦ и КФ на электроде из СУ наблюдается с  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Для повышения чувствительности и снижения нижней границы определения рассматриваемых органических соединений поверхность СУ модифицировали электроосажденными частицами золота, висмута или их бинарной системой. При этом в отсутствие ФЭ, ПЦ и КФ на анодных и катодных ветвях циклических вольтамперограмм регистрируется несколько максимумов тока, которые связаны с адсорбцией/десорбцией гидроксид-ионов и окислением металлов: золота до степеней окисления +1, +3, висмута – +2 (рис. 1). Вольтамперограммы, полученные на электроде Bi-Au-СУ, повторяют форму вольтамперограмм, регистрируемых на электроде Au-СУ. При переходе от электролитических осадков золота и висмута к бинарному электролитическому осадку Bi-Au наблюдается увеличение высот максимумов токов по сравнению с одним из компонентов бинарной системы (рис. 1).

Согласно [14], электрохимические свойства Au-СУ зависят от pH среды. Установлено, что с увеличением pH величина максимумов токов растет, потенциал окисления золота смещается в катодную область. В кислой среде достигнута хорошая воспроизводимость вольтамперных кривых. Аналогичные результаты получены при изучении электрохимического поведения бинарного электролитического осадка Bi-Au. Поэтому в качестве фоновой электролита использовали  $0.1 \text{ M}$  раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

На электродах Au-СУ и Bi-Au-СУ наблюдается улучшение формы кривых окисления ФЭ, ПЦ и КФ. При этом регистрируются четко выраженные пики при потенциалах окисления модификатора, что приводит к уменьшению потенциала окисления органических соединений. В качестве примера приведена вольтамперограмма окисления ФЭ на электроде Bi-Au-СУ (рис. 2, а). Высота пика, регистрируемого при  $E 1.05 \text{ V}$ , увеличивается с ростом концентрации ФЭ (рис. 2, б). На рис. 2, в приведена зависимость величины тока пика окисления ФЭ на электроде Bi-Au-СУ от скорости изменения потенциала в координатах  $\lg I$  от  $\lg v$ . Как видно из графика, процесс контролируется кинетикой химической реакции. Такие же зависимости получены для других соединений. По наклону

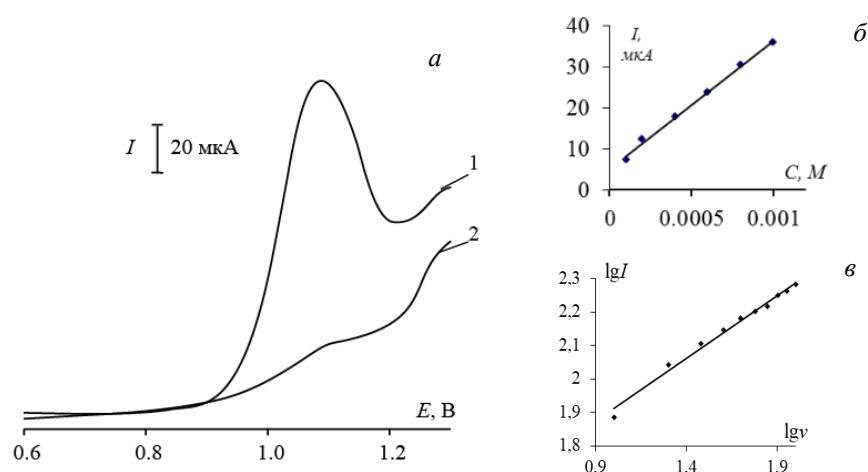


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на электроде с бинарным осадком Bi-Au в отсутствие (1) и в присутствии (2) ФЭ ( $c = 5 \cdot 10^{-3}$  М), фон 0.1 М  $H_2SO_4$  (а); графики зависимости тока от концентрации ФЭ (б) и величины  $\lg I$  от  $\lg v$  (в) при окислении ФЭ на электроде с бинарным осадком Bi-Au

Табл. 1

Вольтамперные характеристики электроокисления органических соединений ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л), фон 0.1 М  $H_2SO_4$

Органическое соединение	Электрод	$E_S^*$ , В / $E_{КАТ}$ , В	$I_S^*$ , мкА / $I_{КАТ}$ , мкА
ФЭ	СУ	1.15*	39*
	Au-СУ	1.10	98
	Bi-Au-СУ	1.05	119
ПЦ	СУ	0.75*	85*
	Au-СУ	0.70	130
	Bi-Au-СУ	0.70	152
КФ	СУ	1.55*	31*
	Au-СУ	1.35	130
	Bi-Au-СУ	1.35	160

Обозначения:  $E_S$ ,  $I_S$  – вольтамперные характеристики электроокисления на немодифицированном стеклоуглеродном электроде;  $E_{КАТ}$ ,  $I_{КАТ}$  – потенциалы и токи окисления органических соединений на модифицированном стеклоуглеродном электроде.

зависимости  $\lg I$  от  $\lg v$  установлен диффузионный характер электроокисления ПЦ и кинетический характер электроокисления КФ.

Рост тока при потенциалах окисления модификатора (рис. 2) и смещение потенциала окисления ФЭ, ПЦ и КФ в катодную область указывают на проявление каталитических свойств электролитических осадков золота и Bi-Au. Наибольшую каталитическую активность проявляет бинарная система Bi-Au (табл. 1). Кроме того, при использовании электрода Bi-Au-СУ удалось достичь наилучшего разделения пиков окисления ФЭ, ПЦ и КФ при их совместном присутствии. Разница потенциалов окисления ФЭ и ПЦ на электроде Bi-Au-СУ составила 400 мВ, КФ и ФЭ – 300 мВ (табл. 1).

На основе полученных результатов разработан способ вольтамперметрического определения ФЭ, ПЦ и КФ при совместном присутствии. В табл. 2 приведены аналитические характеристики вольтамперметрического определения ФЭ,

Табл. 2

Аналитические характеристики вольтамперометрического определения органических соединений на немодифицированном и модифицированном стеклоуглеродных электродах, фон 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Аналит	Электрод	Диапазон концентраций, М	Уравнение регрессии $Lg I = a + b Lg C$ ( <i>I</i> , мкА; <i>C</i> , М)		<i>R</i>
			<i>a</i>	<i>b</i>	
ФЭ	СУ	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \pm 0.2$	$7.91 \pm 0.06$	0.9946
	Au-СУ	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \pm 0.1$	$7.72 \pm 0.04$	0.9976
	Bi-Au-СУ	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \pm 0.1$	$7.94 \pm 0.03$	0.9989
ПЦ	СУ	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \pm 0.6$	$9.0 \pm 0.2$	0.9457
	Au-СУ	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \pm 0.2$	$7.62 \pm 0.04$	0.9984
	Bi-Au-СУ	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \pm 0.4$	$7.0 \pm 0.1$	0.9986
КФ	СУ	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \pm 0.4$	$5.2 \pm 0.2$	0.9450
	Au-СУ	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \pm 0.1$	$3.53 \pm 0.03$	0.9986
	Bi-Au-СУ	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \pm 0.2$	$2.72 \pm 0.06$	0.9989

Табл. 3

Оценка правильности определения органических соединений методом введено-найденно на электроде с бинарным осадком Bi-Au; *n* = 6, *P* = 0,95, *t*<sub>табл</sub> = 2.57

Аналит	Содержание органического соединения, мкМ		<i>S<sub>r</sub></i>
	Введено	Найдено, ( <i>x</i> ± Δ <i>x</i> )	
ФЭ	0.50	$0.48 \pm 0.02$	0.05
	1.00	$1.00 \pm 0.03$	0.03
	10.0	$9.9 \pm 0.1$	0.01
ПЦ	0.50	$0.45 \pm 0.03$	0.05
	1.00	$0.98 \pm 0.02$	0.03
	10.0	$9.9 \pm 0.1$	0.01
КФ	0.50	$0.48 \pm 0.02$	0.05
	1.00	$1.00 \pm 0.05$	0.05
	10.0	$10.0 \pm 0.5$	0.04

ПЦ и КФ с помощью модифицированного электрода. Использование каталитического отклика электрода с бинарным электролитическим осадком Bi-Au позволяет повысить чувствительность определения ФЭ, ПЦ и КФ и снизить нижнюю границу определяемых содержаний на два порядка.

Правильность методик оценена методом введено-найденно (табл. 3). Относительное стандартное отклонение (*S<sub>r</sub>*) не превышает 5.0% во всем диапазоне исследуемых концентраций (при *n* = 10, *P* = 0.95), что свидетельствует о воспроизводимых характеристиках разработанной методики.

Поскольку в многокомпонентных лекарственных средствах в качестве вспомогательных присутствуют такие вещества, как глюкоза и аскорбиновая кислота, было изучено их электрохимическое поведение на электроде Bi-Au-СУ. Установлено, что при использовании электрода Bi-Au-СУ пик электроокисления аскорбиновой кислоты наблюдается при *E* 0.33 В. Глюкоза в кислой среде электрохимической активности не проявляет, то есть аскорбиновая кислота и глюкоза не мешают определению ФЭ, ПЦ и КФ, поскольку окисляются при других потенциалах.

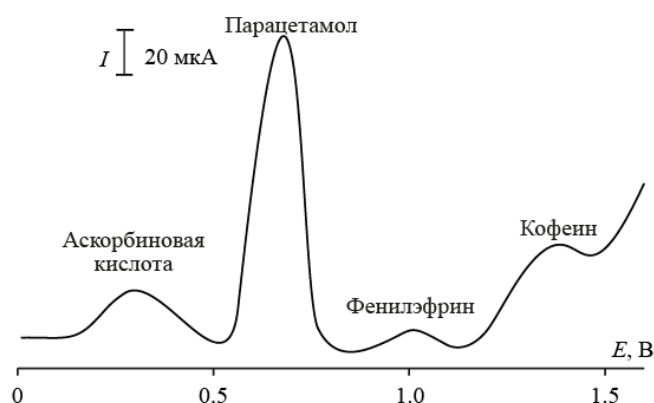


Рис. 3. Дифференциально-импульсная вольтамперограмма, полученная на электроде Вi-Au-CU, в растворе, содержащем аскорбиновую кислоту ( $c = 1.1 \cdot 10^{-2}$  М), ФЭ ( $c = 6.0 \cdot 10^{-4}$  М), ПЦ ( $c = 5.0 \cdot 10^{-2}$  М) и КФ ( $c = 1.5 \cdot 10^{-3}$  М), фон 0.1 М  $H_2SO_4$

Табл. 4

Результаты определения ФЭ, ПЦ и КФ в комбинированных лекарственных препаратах методом вольтамперометрии с использованием электрода с бинарным электролитическим осадком Вi-Au (метод I) и методом ВЭЖХ (метод II);  $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ,  $t_{табл} = 2.57$

Лекарственный препарат	Аналит	Содержание в лекарственном препарате, мг	Найдено, мг метод I	Найдено, мг метод II	$F_{расч}$	$t_{расч}$
Ринзасип	ПЦ	750	$700 \pm 30$	$708 \pm 35$	1.10	1.03
	ФЭ	10	$9.0 \pm 0.5$	$9.3 \pm 0.4$	1.27	0.27
	КФ	30	$28 \pm 2$	$31 \pm 1$	1.33	0.32
ГриппоФлю	ПЦ	650	$630 \pm 25$	$633 \pm 40$	1.27	1.03
	ФЭ	10	$8.5 \pm 0.4$	$9.4 \pm 0.5$	1.25	0.29
ЗвёздочкаФлю	ПЦ	325	$310 \pm 15$	$308 \pm 10$	1.31	1.04
	ФЭ	10	$8.0 \pm 0.5$	$9.2 \pm 0.4$	1.25	0.42

При использовании дифференциально-импульсного режима поляризации на вольтамперограмме наблюдаются четыре четко разделенных пика, относящихся к окислению аскорбиновой кислоты, ФЭ, ПЦ и КФ (рис. 3). Разность потенциалов их окисления составляет 300–400 мВ.

Разработанный способ вольтамперометрического определения ФЭ, ПЦ и КФ на модифицированном электроде Вi-Au-CU апробирован на реальных объектах. Результаты определения ФЭ, ПЦ и КФ в комбинированных лекарственных препаратах приведены в табл. 4. Полученные значения сопоставимы со значениями, которые указывают производители на упаковке.

Результаты определения рассматриваемых соединений методом вольтамперометрии с использованием электрода с бинарным электролитическим осадком Вi-Au были сопоставлены с результатами, полученными методом ВЭЖХ. Значения экспериментально рассчитанных  $F$ -критерия ( $F_{расч}$ ) и  $t$ -критерия ( $t_{расч}$ ) с доверительной вероятностью 95% ( $n = 6$ ) не превышали табличных значений  $F$ -критерия ( $F_{табл}$ ) и  $t$ -критерия ( $t_{табл}$ ) (табл. 4).

Таким образом, вольтамперометрическое определение ФЭ, ПЦ и КФ на модифицированном электроде Bi-Au-CU способствует повышению чувствительности, селективности, воспроизводимости метода. Результаты определения коррелируют с данными, полученными методом ВЭЖХ. Разработанный способ может быть использован для определения ФЭ, ПЦ и КФ в лекарственных средствах с целью оценки качества выпускаемой продукции.

**Благодарности.** Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

### Литература

1. Ягмур С., Туре М., Сагликоглы Г., Садикоглы М., Йилмаз С. Количественное определение фенилэфрина в фармацевтических препаратах и разбавленной человеческой моче методом вольтамперометрии // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54, № 10. – С. 849–854.
2. Desjardins P.J., Berlin R.G. Efficacy of phenylephrine // *Br. J. Clin. Pharmacol.* – 2007. – V. 64, No 4. – P. 555–556. – doi: 10.1111/j.1365-2125.2007.02935.x.
3. Santos A.M., Silva T.A., Vicentini F.C., Fatibello-Filho O. Flow injection analysis system with electrochemical detection for the simultaneous determination of nanomolar levels of acetaminophen and codeine // *Arabian J. Chem* – 2020. – V. 13, No 1. – P. 335–345. – doi: 10.1016/j.arabjc.2017.04.012.
4. Mégarbane B. Intoxication par le paracétamol: quoi de neuf? // *Méd. Intensive Réa.* – 2017. – V. 26, No 5. – P. 383–395. – doi: 10.1007/s13546-017-1300-1.
5. Глуценко Н.Н., Плетенева Т.В., Попков В.А. Фармацевтическая химия. – М.: Академия, 2004. – 384 с.
6. Андреева Е.Ю., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю.А. Метилксантины: свойства и определение в различных объектах // *Усп. химии*. – 2012. – Т. 81, № 5. – С. 397–414.
7. Фенилэфрин (ФС.2.1.0200.18) // Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV издание. – М., 2018. – Т. 3. – С. 4971–4975.
8. Парацетамол (ФС.2.1.0154.18) // Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV издание. – М., 2018. – Т. 3. – С. 4600–4604.
9. Кофеин (ФС.2.1.0116.18) // Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV издание. – М., 2018. – Т. 3. – С. 4158–4162.
10. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
11. Zhou Q., Zhai H.Y., Pan Y.F. Voltammetric determination of phenylephrine hydrochloride using a multi-walled carbon nanotube-modified carbon paste electrode // *R. Soc. Open Sci.* – 2018. – V. 5, No 12. – Art. 181264. – doi: 10.1098/rsos.181264.
12. Шайдарова, Л. Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К. Селективное определение парацетамола и ацетилсалициловой кислоты на электроде, модифицированном пленкой гетеровалентного оксида-цианида рутения // *Журн. прикл. химии*. – 2011. – Т. 84, №. 4. – С. 583–590.
13. Habibi B., Abazari M., Pournaghi-Azar M.H. A carbon nanotube modified electrode for determination of caffeine by differential pulse voltammetry // *Chin. J. Catal.* – 2012. – V. 33, No 11–12. – P. 1783–1790. – doi: 10.1016/S1872-2067(11)60438-5.



14. Шайдарова, Л. Г., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Ильина М.А., Гедмина А.В., Будников Г.К. Двойной планарный электрод с биметаллической системой золото – палладий для проточно-инжекционного амперометрического определения дофамина и аскорбиновой кислоты // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2018. – Т. 160, кн. 1. – С. 40–53.

Поступила в редакцию 17.01.2023  
Принята к публикации 27.02.2023

---

**Шайдарова Лариса Геннадиевна**, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [larisashaidarova@mail.ru](mailto:larisashaidarova@mail.ru)

**Челнокова Ирина Александровна**, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [irina.chelnokova@mail.ru](mailto:irina.chelnokova@mail.ru)

**Коряковцева Дарья Александровна**, аспирант кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [koryakovtzeva\\_darya@mail.ru](mailto:koryakovtzeva_darya@mail.ru)

**Будников Герман Константинович**, доктор химических наук, профессор-консультант кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [Herman.Budnikov@kpfu.ru](mailto:Herman.Budnikov@kpfu.ru)

---

ISSN 2542-064X (Print)  
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2023, vol. 165, no. 1, pp. 83–93

---

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.83-93

**Electrode with the Electrodeposited Gold–Bismuth Binary System  
for Voltammetric Determination of Phenylephrine, Paracetamol, and Caffeine**

*L.G. Shaidarova<sup>\*</sup>, I.A. Chelnokova<sup>\*\*</sup>, D.A. Koryakovtseva<sup>\*\*\*</sup>, H.C. Budnikov<sup>\*\*\*\*</sup>*

*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*  
E-mail: <sup>\*</sup>[larisashaidarova@mail.ru](mailto:larisashaidarova@mail.ru), <sup>\*\*</sup>[irina.chelnokova@mail.ru](mailto:irina.chelnokova@mail.ru),  
<sup>\*\*\*</sup>[koryakovtzeva\\_darya@mail.ru](mailto:koryakovtzeva_darya@mail.ru), <sup>\*\*\*\*</sup>[Herman.Budnikov@kpfu.ru](mailto:Herman.Budnikov@kpfu.ru)

Received January 17, 2023; Accepted February 27, 2023

**Abstract**

The Au–Bi binary system electrodeposited on the surface of a glassy carbon electrode exhibits catalytic activity during the electrooxidation of phenylephrine, paracetamol, and caffeine that enhances the peak currents and decreases overvoltage in the oxidation of organic compounds. The potential difference between

the peaks of oxidation on the modified electrode is 400 mV for phenylephrine and paracetamol and 300 mV for phenylephrine and caffeine, respectively. The possibility of simultaneous voltammetric determination of phenylephrine, paracetamol, and caffeine on the glassy carbon electrode modified by the Au–Bi binary system was established. The calibration curve is linear in the concentration range from  $5 \cdot 10^{-6}$  to  $5 \cdot 10^{-3}$  M. The developed method was tested in the analysis of combined drugs.

**Keywords:** voltammetry, modified electrodes, gold–bismuth binary system, electrooxidation, phenylephrine, paracetamol, caffeine

**Acknowledgments.** This study was supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

### Figure Captions

Fig. 1. Cyclic voltammograms obtained on a glassy carbon electrode with the electrodeposited particles of gold (1), bismuth (2), and binary Bi–Au precipitate (3), with 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as a background electrolyte.

Fig. 2. Voltammograms obtained on an electrode with the Bi–Au binary precipitate in the absence (1) and presence (2) of phenylephrine ( $c = 5 \cdot 10^{-3}$  M), with 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as a background electrolyte (a); graphs showing the dependence of current values on phenylephrine concentration (b) and  $\lg I$  on  $\lg v$  (c) during the oxidation of phenylephrine on the electrode with the Bi–Au binary precipitate.

Fig. 3. Differential pulse voltammograms obtained on a Bi–Au glassy carbon electrode in the solution containing ascorbic acid ( $c = 1.1 \cdot 10^{-2}$  M), phenylephrine ( $c = 6.0 \cdot 10^{-4}$  M), and caffeine ( $c = 1.5 \cdot 10^{-3}$  M), with 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as a background electrolyte.

### References

1. Yagmur S., Ture M., Saglikoglu G., Sadikoglu M., Yilmaz S. The quantitative detection of phenylephrine in pharmaceutical preparations and spiked human urine by voltammetry. *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 10, pp. 741–746. doi: 10.1134/S1023193518100063.
2. Desjardins P.J., Berlin R.G. Efficacy of phenylephrine. *Br. J. Clin. Pharmacol.*, 2007, vol. 64, no. 4, pp. 555–556. doi: 10.1111/j.1365-2125.2007.02935.x.
3. Santos A.M., Silva T.A., Vicentini F.C., Fatibello-Filho O. Flow injection analysis system with electrochemical detection for the simultaneous determination of nanomolar levels of acetaminophen and codeine. *Arabian J. Chem.*, 2020, vol. 13, no. 1, pp. 335–345. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.04.012.
4. Mégarbane B. Intoxication par le paracétamol: quoi de neuf? *Méd. Intensive Réa.*, 2017, vol. 26, no. 5, pp. 383–395. doi: 10.1007/s13546-017-1300-1. (In French)
5. Glushchenko N.N., Pleteneva T.V., Popkov V.A. *Farmatsevticheskaya khimiya* [Pharmaceutical Chemistry]. Moscow, Akademiya, 2004. 384 p. (In Russian)
6. Andreeva E.Yu., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Methylxanthines: Properties and determination in various objects. *Russ. Chem. Rev.*, 2012, vol. 81, no. 5, pp. 397–414. doi: 10.1070/RC2012v081n05ABEH004220.
7. Phenylephrine (FS.2.1.0200.18). In: *Gosudarstvennaya Farmakopeya Rossiiskoi Federatsii* [The State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. Vol. 3, ed. XIV. Moscow, 2018, pp. 4971–4975. (In Russian)
8. Paracetamol (FS.2.1.0154.18). In: *Gosudarstvennaya Farmakopeya Rossiiskoi Federatsii* [The State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. Vol. 3, ed. XIV. Moscow, 2018, pp. 4600–4604. (In Russian)
9. Caffeine (FS.2.1.0116.18). In: *Gosudarstvennaya Farmakopeya Rossiiskoi Federatsii* [The State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. Vol. 3, ed. XIV. Moscow, 2018, pp. 4158–4162. (In Russian)
10. Budnikov G.K., Maistrenko V.N., Vyaselev M.R. *Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza* [Fundamentals of Modern Electrochemical Analysis]. Moscow, Mir, Binom LZ, 2003. 592 p. (In Russian)
11. Zhou Q., Zhai H.Y., Pan Y.F. Voltammetric determination of phenylephrine hydrochloride using a multi-walled carbon nanotube-modified carbon paste electrode. *R. Soc. Open Sci.*, 2018, vol. 5, no. 12, art. 181264. doi: 10.1098/rsos.181264.

12. Shaidarova L.G., Gedmina A.V., Chelnokova I.A., Budnikov G.K. Selective determination of paracetamol and acetylsalicylic acid on electrode modified with a mixed-valent film of ruthenium oxide-ruthenium cyanide. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2011, vol. 84, no. 4, pp. 620–627. doi: 10.1134/S1070427211040112.
13. Habibi B., Abazari M., Pournaghi-Azar M.H. A carbon nanotube modified electrode for determination of caffeine by differential pulse voltammetry. *Chin. J. Catal.*, 2012, vol. 33, nos. 11–12, pp. 1783–1790. doi: 10.1016/S1872-2067(11)60438-5.
14. Shaidarova L.G., Leksina Y.A., Chelnokova I.A., Il'ina M.A., Gedmina A.V., Budnikov H.C. Dual screen-printed electrode modified by gold – palladium binary system for flow-injection amperometric determination of dopamine and ascorbic acid. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2018, vol. 160, no. 1, pp. 40–53. (In Russian)

**Для цитирования:** Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Коряковцева Д.А., Будников Г.К. Электрод с электроосажденной бинарной системой золото – висмут для вольтамперометрического определения фенилэфрина, парацетамола и кофеина // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2023. – Т. 165, кн. 1. – С. 83–93. – doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.83-93.

**For citation:** Shaidarova L.G., Chelnokova I.A., Koryakovtseva D.A., Budnikov H.C. Electrode with the electrodeposited gold–bismuth binary system for voltammetric determination of phenylephrine, paracetamol, and caffeine. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 1, pp. 83–93. doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.83-93. (In Russian)