

## 阳极扫描极化反向催化伏安法测定 $\alpha$ -生育酚

史天洋, 吴守国, 魏巍

(中国科学技术大学化学系, 安徽合肥 230026)

**摘要:** 用阳极极化的方式在银电极表面形成氧化银纳米粒子, 继而以循环电位扫描方法将羧基化石墨烯沉积到该电极表面, 成功制备了石墨烯/纳米氧化银/银电极, 并应用于碱性溶液中  $\alpha$ -生育酚的检测. 采用循环伏安法分别对修饰电极和  $\alpha$ -生育酚在修饰电极上的催化氧化行为进行了研究. 并使用该修饰电极, 利用阳极扫描极化反向催化伏安法检测了  $\alpha$ -生育酚. 实验结果表明, 该修饰电极性能稳定, 方法灵敏度高, 差值峰电流与  $\alpha$ -生育酚浓度分别在  $0.02 \sim 0.32 \mu\text{mol/L}$  和  $0.32 \sim 4.0 \mu\text{mol/L}$  范围内存在线性关系, 方法检测限达到  $0.01 \mu\text{mol/L}$ .

**关键词:** 电化学催化氧化; 羧基化石墨烯; 生育酚; 氧化银; 阳极扫描极化反向催化伏安法

**中图分类号:** O657.1      **文献标识码:** A      doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2018.03.002

**引用格式:** 史天洋, 吴守国, 魏巍. 阳极扫描极化反向催化伏安法测定  $\alpha$ -生育酚[J]. 中国科学技术大学学报, 2018, 48(3): 184-190.

SHI Tianyang, WU Shouguo, WEI Wei. Determination of  $\alpha$ -tocopherol using positive scan polarization reverse catalytic voltammetry[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2018, 48(3): 184-190.

## Determination of $\alpha$ -tocopherol using positive scan polarization reverse catalytic voltammetry

SHI Tianyang, WU Shouguo, WEI Wei

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Silver oxide nanoparticles were formed at the surface of a silver electrode with anodic polarization, then the carboxyl graphene-nanosheets were electrodeposited on the silver oxide with cyclic potential scanning, and the graphene/silver oxide/silver electrode was successfully prepared and applied in detection of  $\alpha$ -tocopherol in the alkaline medium. The electrochemical behavior and the electrocatalytic activity of the modified electrode were investigated using cyclic voltammetry. The  $\alpha$ -tocopherol was detected by means of this modified electrode and the positive scan polarization reverse catalytic voltammetry. The experimental results demonstrate that the thus-prepared modified electrode is stable and has high sensitivity. Two linear relationships between the difference value peak current and the  $\alpha$ -tocopherol concentration are obtained in the range of  $0.02 \sim 0.32 \mu\text{mol/L}$  and  $0.32 \sim 4.0 \mu\text{mol/L}$  respectively, with a limit of detection reaching  $0.01 \mu\text{mol/L}$ .

**Key words:** electrocatalytic oxidation; carboxyl graphene; tocopherol; silver oxide; positive scan polarization reverse catalytic voltammetry

收稿日期: 2017-04-18; 修回日期: 2017-06-20

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划(2013CB933900)资助.

作者简介: 史天洋, 女, 1991年生, 硕士生, 研究方向: 电分析化学. E-mail: tyshi@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 吴守国, 副教授. E-mail: sgwu@ustc.edu.cn

## 0 引言

维生素 E 是一种常见的脂溶性维生素,包括生育酚和生育三烯酚.根据其结构中苯环上连接甲基的数目及位置不同,总共有 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚以及 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育三烯酚八种形式,其中 $\alpha$ -生育酚通常被认为是维生素 E 中最具生物活性的组成部分.早在 20 世纪 20 年代,有研究发现酸败的猪油可以使大鼠不育,而在投喂莴苣和全麦后大鼠恢复生殖能力,由此发现了维生素 E 的存在<sup>[1]</sup>.近年来,随着研究的进展,人们对维生素 E 的生理作用及营养价值有了更多的认识.维生素 E 是人体必需的营养物质,当生物体内缺乏维生素 E 时,会带来贫血、不育和心肌等各方面的问题<sup>[2]</sup>,由于具有抗氧化性,其对于预防氧化应激方面疾病也有相关应用<sup>[3-4]</sup>.

由于维生素 E 结构复杂,异构体种类繁多,在检测上人们一直在寻找更准确便捷的方式. $\alpha$ -生育酚是维生素 E 中含量最高活性最强的部分,通常通过检测 $\alpha$ -生育酚来测定维生素 E.现有的生育酚的检测方式,常见的有比色法<sup>[5]</sup>,分光荧光法<sup>[6]</sup>和色谱法<sup>[2,7]</sup>.比色法作为一种传统的维生素 E 检测方法,干扰因素较多,准确性较差;荧光法则更适合微量分析.就色谱法而言,又有气相色谱<sup>[8-9]</sup>、薄层色谱<sup>[10]</sup>、高效液相色谱<sup>[7,11-12]</sup>等多种方式.色谱法测定维生素 E 精确度高,且可以分离不同异构体,然而仪器价格昂贵,检测时间长,不利于快速分析.电化学方法对生育酚的检测也有一些研究报道,最主要的就是对于电化学传感器(电极)的修饰.现有的电极修饰膜多为石墨烯、多壁碳纳米管(MWNT)<sup>[13]</sup>,以及一些聚合物修饰膜等<sup>[14]</sup>.相比于其他检测方法,电化学方法更为快速、简便,仪器价格低且易于携带.

阳极扫描极化反向催化伏安法(positive scan polarization reverse catalytic voltammetry, PSPRCV)是我们课题组于 2014 年提出的<sup>[15]</sup>,并成功应用于糖类化合物以及亚叶酸钙的检测<sup>[15-16]</sup>.PSPRCV 法采用循环扫描方式,在阳极扫描过程中使电极极化,反向扫描时记录电极上的还原电流.用分析物不存在时的电流作为无催化反应的背景电流,然后用分析物存在时记录的电流减去背景电流,得到差值伏安图,即纯净的催化电流-电位曲线.差值电流峰为正负峰形,差值峰电流与分析物浓度具有线性关系,据此进行定量分析.本文中,我们首先通过恒电位阳极极化,在银电极表面生成氧化银纳

米粒子,然后以循环伏安法循环扫描,使羧基化石墨烯沉积在氧化银电极表面,形成修饰层.石墨烯不仅增大电极表面积,同时也作为保护层稳定氧化银<sup>[17-18]</sup>.利用该修饰电极与 PSPRCV 方法结合,实现了对 $\alpha$ -生育酚的高灵敏定量检测.

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

羧基化石墨烯(GNC,南京先锋纳米科技有限公司);碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ),氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )均为分析级纯,购自国药试剂公司. $\alpha$ -生育酚标准液是由购自上海阿拉丁生物科技有限公司的药品用乙醇溶解配置,4℃冷藏;羧基化石墨烯用 pH=10.0 的碳酸缓冲液超声分散,实验用水为一级去离子水(国之源 RO-3.0GA).

电化学工作站为 LK2010 电化学工作站(天津兰力科技有限公司),工作电极为经石墨烯修饰的氧化银电极( $\varphi=2\text{ mm}$ ),对电极为铂电极,饱和甘汞电极作为参比电极,所有实验均采用三电极系统进行.其他常用仪器包括 KQ118 和 KH-300DB 超声波清洗器(昆山超声波仪器有限公司),PHS-25 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司),ILB-008-03 低温恒温循环器(施都凯仪器设备(上海)有限公司).X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB MK2), AlK $\alpha$ .所有实验温度为室温(25℃).

### 1.2 修饰电极的制备

在修饰电极前,先对银电极用 SiC 金相砂纸打磨,然后分别用 1.0, 0.30 和 0.05  $\mu\text{m}$  的氧化铝悬浆抛光,之后分别在乙醇和水中超声处理 5 min 进行清洁,以此彻底去除电极表面上的杂质.电极抛光完毕之后,在 0.3 mol/L NaOH 溶液中以 1.0 V 的电位极化 120 s 用以产生氧化银,形成覆盖银电极的氧化银纳米颗粒( $\text{Ag}_x\text{O}$ ),然后进行以下实验.采用以 pH10.0 的碳酸缓冲液溶解的羧基化石墨烯分散液(0.2 mg/mL),以 50 mV/s 的速率从 +1.0 V 至 -0.6 V 扫描 10 圈,制备得 GNC/ $\text{Ag}_x\text{O}$ /Ag 电极.将制得的电极在反应底液中循环扫描 6 圈稳定,晾干待用.

### 1.3 $\alpha$ -生育酚的检测

以 GNC/ $\text{Ag}_x\text{O}$ /Ag 电极作为工作电极,乙醇和磷酸缓冲溶液(pH = 9.9)的混合液作为反应底液.将配制的 $\alpha$ -生育酚标准液加入反应溶液中,循环伏安法以 50 mV/s 速率在 +1.0 ~ -0.9 V 电势窗

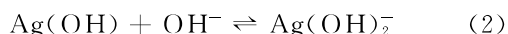
口扫描,用阳极扫描极化反向催化伏安法定量检测生育酚.

## 2 结果与讨论

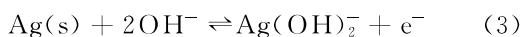
### 2.1 银电极的氧化

如图 1 所示,银电极在 0.3 mol/L NaOH 溶液中氧化,在 200 mV 附近观察到两个小峰.根据文献报道<sup>[19-20]</sup>,图中氧化峰 A 和 B 是 Ag 氧化为 Ag(I), C 峰为 Ag(I)氧化成 Ag(II).在碱性溶液中,银离子的羟基配合物为主要存在形式.氧化过程中有 Ag(III) 出现,所以峰 D 为 Ag(II)氧化成 Ag(III),即形成  $\text{Ag}(\text{OH})_4^-$ .碱性介质中,银电极可能的氧化还原反应历程如下:

氧化峰 A:



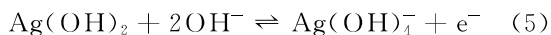
氧化峰 B:



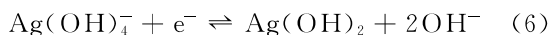
氧化峰 C:



氧化峰 D:



还原峰 E:



还原峰 F:



还原峰 G:

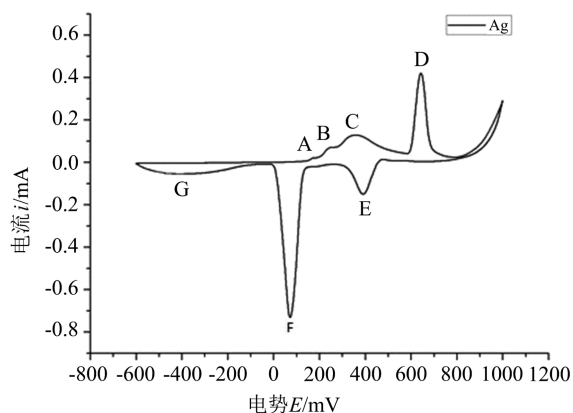


图 1 银电极在 0.3 mol/L NaOH 溶液中 50 mV/s 的循环伏安曲线

Fig.1 The cyclic voltammetry of silver electrode in 0.3 mol/L NaOH at 50 mV/s

### 2.2 羧基化石墨烯在 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ 电极表面的电沉积

图 2 是羧基化石墨烯在氧化银电极表面沉积时的循环伏安图.可以看出,随着循环次数的增加,阳极电流和阴极电流逐渐增加,表明羧基化石墨烯逐渐沉积至氧化银的表面,形成修饰层,同时由于石墨烯结构对  $\text{OH}^-$  离子传质的阻碍作用,银电极的氧化还原特性受到影响,其氧化还原峰也被石墨烯的氧化还原峰覆盖(或重叠).

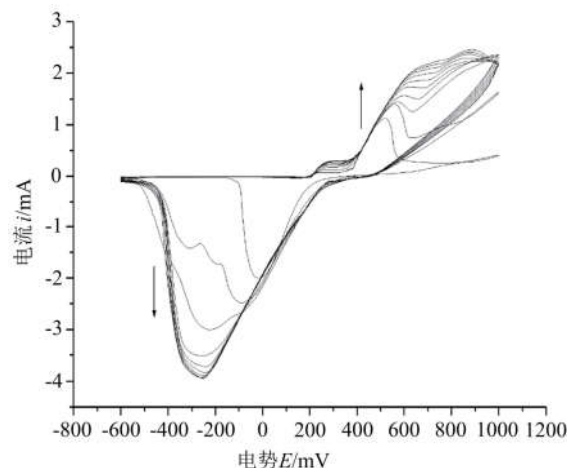
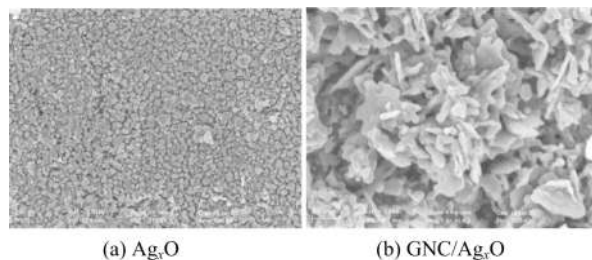


图 2 在 0.2 mg/mL 石墨烯-碳酸盐缓冲溶液 (pH = 9.9) 中以 50 mV/s 的扫描速率电镀石墨烯的循环伏安图

Fig.2 The cyclic voltammogram of silver electrode for the electrodeposition of GNC in 0.2 mg/mL GNC-carbonate buffer solution (pH=9.9) at the scan rate of 50 mV/s

### 2.3 修饰电极的电镜表征

图 3 为氧化银电极和羧基化石墨烯修饰的氧化银电极的电镜图像.图 3(a)为氧化银电极的形貌,(b)为修饰了羧基化石墨烯的电极的形貌.显而易见,氧化银电极和羧基化石墨烯修饰的氧化银电极的形貌存在很大差异.氧化银纳米粒子的几何尺寸在 20~200 nm 之间.对于修饰了羧基化石墨烯的电极,可明显见到表面的石墨烯覆盖层,片状结构的石墨烯除了保护银电极之外,也增大了电极表面积.此外,石墨烯还具有很好的催化性能,并且增强了电极



(a)  $\text{Ag}_2\text{O}$  (b) GNC/ $\text{Ag}_2\text{O}$

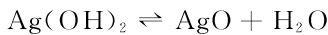
图 3 不同修饰的银表面的 SEM 谱图

Fig.3 The SEM of modified silver electrodes

的导电性.

### 2.4 $\alpha$ -生育酚在修饰电极上的催化氧化

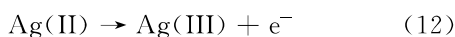
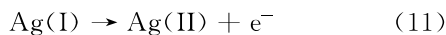
通过循环伏安法研究了修饰电极上生育酚的电化学催化氧化.图 4 为采用 GNC/Ag<sub>r</sub>O/Ag 电极在碳酸缓冲液和乙醇混合底液中对于不同浓度生育酚的循环伏安图,扫描速率为 50 mV / s,电势窗口为 -0.9~1.0V.银电极在强碱性溶液中氧化处理后,存放过程中其表面的银离子羟基配合物(氢氧化物)脱水形成银的氧化物.其化学过程如下:



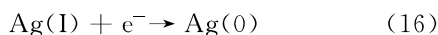
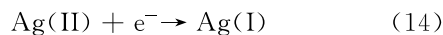
由于 Ag(III)是不能稳定存在的,所以在银电极表面形成由 Ag<sub>2</sub>O 和 AgO 组成的氧化物膜,表面再由石墨烯膜覆盖.

由图可见,在没有生育酚的情况下,当从 -0.9V扫描至 1.0V 时,在 0.45~1.0V 区间,存在银的氧化峰,由于石墨烯膜的阻碍作用,银的各级氧化峰是重叠的.在反向扫描过程中,观察到在 0.4V, 0.05V至 -0.5V 处存在三个还原峰,分别对应于 Ag(III)到 Ag(II),Ag(II)至 Ag(I),以及 Ag(I)至 Ag(0)的还原过程.在加入生育酚后,阴阳极电流均随生育酚浓度的增加而降低,特别是 -0.5V 处还原峰电流大幅降低,峰电位负移,说明主要是 Ag(I)银离子对生育酚的催化氧化作用,电极反应过程如下:

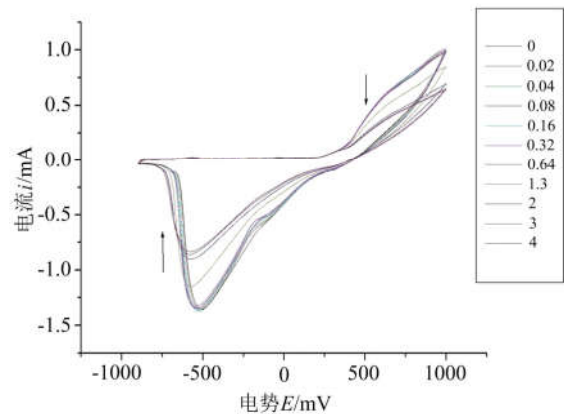
阳极扫描极化过程:



反向扫描催化氧化过程:



上面方程式中,TOH<sub>ox</sub>和 TOH<sub>red</sub>分别表示生育酚的氧化和还原状态.反应(10)促进反应(9)并阻碍反应(11)和(12);与之对应的,反应(15)促进反应(13)和(14)并阻碍反应(16).由图 4 可见,在正向扫描过程中,随着生育酚浓度的增加,GNC/Ag<sub>r</sub>O/Ag 电极的响应电流降低;在反向扫描过程中,响应电流随着生育酚浓度增大而逐渐降低,Ag(III)至 Ag(II),Ag(II)至 Ag(I)用以氧化生育酚.



$\alpha$ -生育酚浓度依次为 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.16, 0.32, 0.64, 1.3, 2, 3, 4  $\mu\text{mol/L}$

图 4 GNC/Ag<sub>r</sub>O/Ag 电极在不同浓度的  $\alpha$ -生育酚溶液中的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of modified GNC/Ag<sub>r</sub>O/Ag electrode in different  $\alpha$ -tocopherol concentration solutions

### 2.5 $\alpha$ -生育酚的定量测定

#### 2.5.1 测试条件优化

##### (I)测试溶液的 pH

支持电解质的 pH 选择考察了乙醇-高氯酸-高氯酸钠溶液、乙醇-磷酸缓冲液和乙醇-碳酸缓冲液,相比之下乙醇-碳酸缓冲液峰型更佳.乙醇-碳酸缓冲液在不同 pH 下,由高至低依次考察了 10.0~14.0 范围内的 5 个 pH 值,用 1mol/L NaOH 调节 pH 值.如图 5 所示,分别为 pH = 10.44, 11.96, 12.86, 13.14, 14 时的 PSPRCV 伏安曲线,随着 pH 的增高,峰电位负移,峰电流先减后增,因此反应底液 pH 选择为 11.96 的乙醇-碳酸缓冲液.

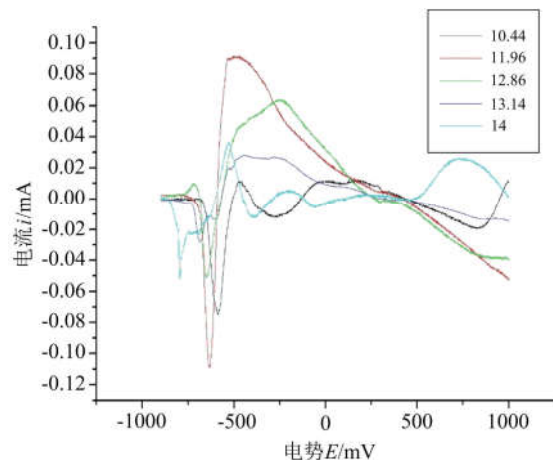


图 5 pH 依次为 10.44, 11.96, 12.86, 13.14, 14 时的 PSPRCV 伏安曲线

Fig.5 The curves of PSPRCV for pH=10.44, 11.96, 12.86, 13.14, 14

### (II) 测试液乙醇和水的比例

由于生育酚的脂溶性,在有机相中可更好地溶解<sup>[13]</sup>.支持电解质中乙醇和水的比例选择考察了 2:8,4:6,5:5,6:4,8:2 这五个比例.根据实验结果(见图 6),随着有机相比比例增大,水相比比例减少,峰电流先增后减,因此反应底液选择乙醇:碳酸缓冲液 4:6.

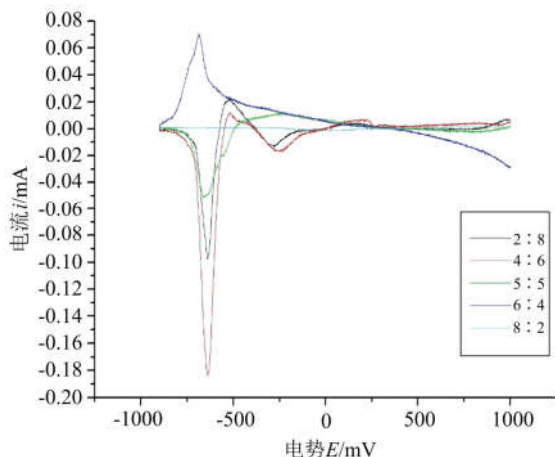


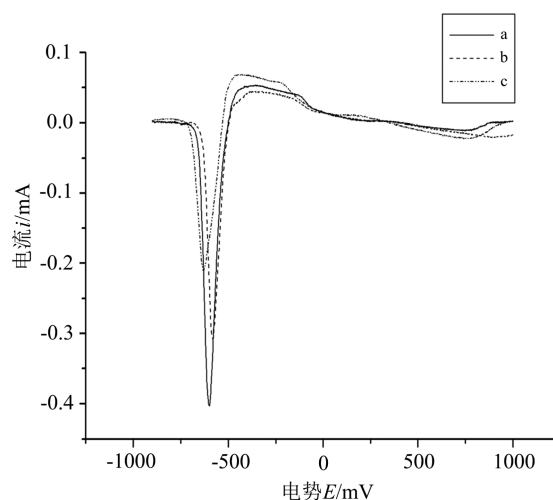
图 6 反应底液乙醇和水不同比例下 PSPRCV 的差值伏安图  
Fig.6 The PSPRCV curves for different ratio of ethanol to water

### (III) 不同修饰层对 $\alpha$ -生育酚的响应

我们在实验中考查了四种电极修饰镀层:裸银电极、氧化纳米银/银电极、羧基化石墨烯/银电极、羧基化石墨烯/氧化纳米银/银电极.如图 7 所示, a, b, c 依次为石墨烯/银纳米粒子/银电极、石墨烯/银电极、银纳米粒子/银电极对  $\alpha$ -生育酚的 PSPRCV 差值曲线.由图 7 可知,石墨烯/氧化纳米银/银电极有最佳响应信号,石墨烯/银电极次之,三种镀层中氧化纳米银/银电极响应信号最弱.其中,石墨烯/银电极相对石墨烯/银纳米粒子/银电极需要稳定更长时间用于氧化银电极表面;氧化纳米银/银电极由于无石墨烯保护层,一方面较难在空白底液中稳定,另一方面响应信号也低于另两种电极;而裸银电极则难以在空白检测底液中形成稳定基底曲线,故而难以用来进行检测.

(IV) 电位扫描速度对  $\alpha$ -生育酚在电极表面反应的影响

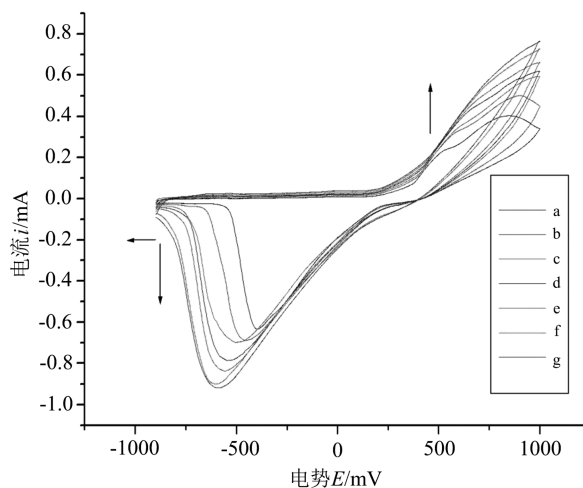
我们考查了不同扫描速率下  $\alpha$ -生育酚在电极表面的反应特性.图 8 所示依次为扫描速度为 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 mV/s 时  $\alpha$ -生育酚的循环伏安曲线.随着扫速增加,阳极、阴极电流均增大,还原电势负移,反应为准可逆过程.银本身在反应中遵循  $\text{Ag}(0) \rightarrow \text{Ag}(I) \rightarrow \text{Ag}(II) \rightarrow \text{Ag}(III)$  再逆向反应回



a: GNC/Ag, O/Ag; b: GNC/Ag; c: Ag, O/Ag

图 7 不同修饰电极在含有  $0.08\mu\text{mol/L}$   $\alpha$ -生育酚碳酸盐缓冲液-乙醇混合液中的 PSPRCV 差值伏安图

Fig.7 The PSPRCV curves for different chemical electrodes, in the electrolyte with  $0.08\mu\text{mol/L}$   $\alpha$ -tocopherol in the mixture of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  and Ethonal



a: 20 mV/s; b: 30 mV/s; c: 40 mV/s;

d: 50 mV/s; e: 60 mV/s; f: 80 mV/s; g: 100 mV/s

图 8 不同扫速下对  $\alpha$ -生育酚的 PSPRCV 差值伏安图,反应底液为含有  $0.08\mu\text{mol/L}$   $\alpha$ -生育酚的碳酸缓冲液-乙醇混合液

Fig.8 The PSPRCV curves at different scan rate in the electrolyte with  $0.08\mu\text{mol/L}$   $\alpha$ -tocopherol in the mixture of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  and Ethonal

$\text{Ag}(0)$  的变化过程,其中  $\text{Ag}(I)$  参与  $\alpha$ -生育酚的电极反应,在阳极扫描过程中,  $\text{Ag}(I)$  与  $\alpha$ -生育酚反应生成还原态的  $\text{TOH}_{\text{red}}$  和  $\text{Ag}(0)$ ,在反向扫描过程中,  $\text{TOH}_{\text{red}}$  再与  $\text{Ag}(I)$  反应得到  $\text{TOH}_{\text{ox}}$  (见反应(10)及反应(15)).在  $-500\text{mV}$  附近可见明显的阴极峰,该峰位置符合银在氧化还原过程中由  $\text{Ag}(I)$  被还原为  $\text{Ag}(0)$ .

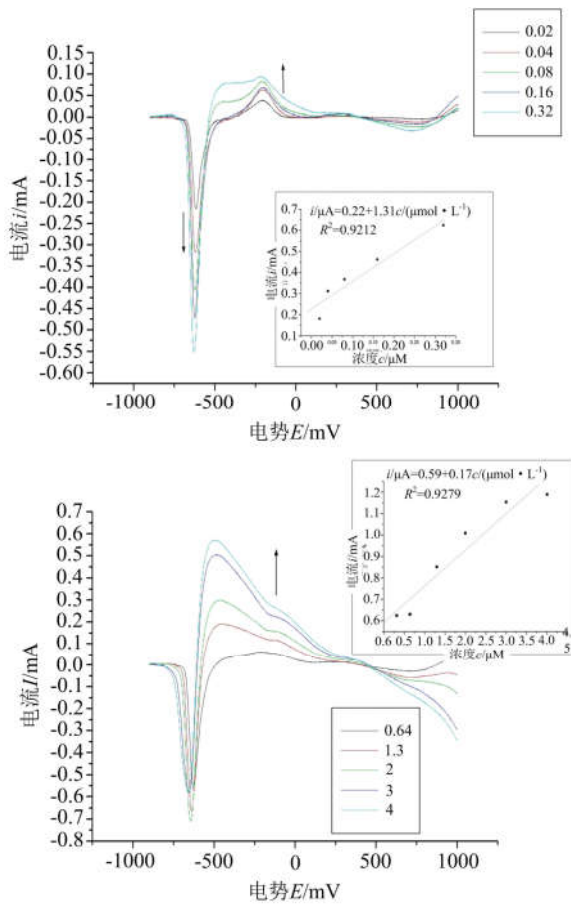


图 9 PSPRCV 法差减曲线:0.02~0.32  $\mu\text{mol/L}$ ,0.32~4  $\mu\text{mol/L}$   
 Fig.9 The PSPRCV curves:0.02~0.32  $\mu\text{mol/L}$ ,0.32~4  $\mu\text{mol/L}$

2.5.2 线性范围与检测限

从图 9 中可见,在差减之后,峰电流呈现规律性变化.对差减峰进行测量,在 0.02~0.32  $\mu\text{mol/L}$  的  $\alpha$ -生育酚浓度范围内的线性回归方程是  $i/\mu\text{A} = 0.22 + 1.31 c / (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) (R^2 = 0.921 2)$ ,在 0.32~4  $\mu\text{mol/L}$  下线性回归方程是  $i/\mu\text{A} = 0.59 + 0.17 c /$

表 1 不同方法检测  $\alpha$ -生育酚的检测限和线性范围

Tab.1 The analytical performance of different methods for detection of tocopherol

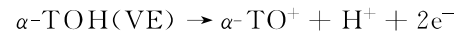
检测方法	电极材料	线性范围	检测限 LOD
UHPLC <sup>[12]</sup>		0.50~50.00 $\mu\text{mol/L}$	0.05 $\mu\text{mol/L}$
循环伏安法	MWNT/石墨 <sup>[13]</sup>	65~2000 $\mu\text{mol/L}$	0.05 mmol/L
方波伏安法	Nafion/石墨烯/玻碳 <sup>[23]</sup>	0.5~90 $\mu\text{mol/L}$	0.06 $\mu\text{mol/L}$
循环伏安法	BDD/MWNT/玻碳 <sup>[14]</sup>	0.5~3.5 $\mu\text{mol/L}$	41 nmol/L
PSPRCV	石墨烯/氧化银/银	0.02~0.32 $\mu\text{mol/L}$ ,0.32~4 $\mu\text{mol/L}$	0.01 $\mu\text{mol/L}$

参考文献(References)

[1] EVANS H M, BURR G O. Vitamin E: The ineffectiveness of curative dosage when mixed with diets containing high proportions of certain fats[J].

( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )( $R^2 = 0.927 9$ ).表 1 为本工作与文献报道的结果比较.

在不同的浓度范围下,我们得到了不同的线性方程,而且在低浓度下,灵敏度更高.这是由于在低浓度下,银离子的催化性更加显著,而在高浓度下,电极表面存在吸附作用所致.高浓度下生育酚主要表现为在石墨烯表面的电化学氧化<sup>[21-22]</sup>,反应如下:



2.5.3 重复性和稳定性

为了说明 GNC/Ag<sub>2</sub>O/Ag 电极的重复性,进行了对比试验.对于低浓度的 0.2  $\mu\text{mol/L}$   $\alpha$ -生育酚,连续测量 10 次,相对标准偏差(RSD)为 13.02%.

对于本电极的稳定性,当日进行 20 次实验,结果无明显差异.但长时间使用时,表面石墨烯修饰层可能出现剥落现象.

3 结论

本研究工作中,我们制备了一种基于银电极的羧基化石墨烯保护的氧化银电极.相比较之前的电极修饰方法,本方法虽然检测范围较窄,但是能达到更低的检测限.相对于之前多用的碳材料基底电极,采用了金属电极作为基底电极,利用了氧化银的催化性,以及石墨烯修饰后成网对氧化物的保护.银电极本身背景电流大,很难适用于低浓度物质的检测,因此我们采用了阳极扫描极化反相催化伏安法定量检测,该方法在很大程度上消除了背景的影响,增强了信噪比,提高了方法的检测灵敏度.此外,本方法首次应用于脂溶性物质的检测.本方法检测限达到 0.01  $\mu\text{mol/L}$ ,并且在极低浓度下体现了 Ag(I)离子显著的催化效果.

Journal of the American Medical Association, 1927, 88 (19): 1462-1465.

[2] RUPEREZ F J, MARTIN D, HERRERA E, et al. Chromatographic analysis of  $\alpha$ -tocopherol and related compounds in various matrices [J]. Journal of

- Chromatography A, 2001, 935(1): 45-69.
- [ 3 ] FARINA N, ISAAC M G E K N, CLARK A R, et al. Vitamin E for Alzheimer's dementia and mild cognitive impairment [J]. Cochrane Database of Systematic Reviews, 2012, 11 (11) :CD002854
- [ 4 ] BERMAN K, BRODATY H. Tocopherol (vitamin E) in Alzheimer's disease and other neurodegenerative disorders[J]. CNS Drugs, 2004, 18(12): 807-825.
- [ 5 ] KIVÇAK B, MERT T. Quantitative determination of  $\alpha$ -tocopherol in *Arbutus unedo* by TLC-densitometry and colorimetry [J]. Fitoterapia, 2001, 72 ( 6 ): 656-661.
- [ 6 ] DEMIRKAYA-MILOGLU F, KADIOGLU Y, SENOL O, et al. Spectrofluorimetric determination of  $\alpha$ -tocopherol in capsules and human plasma [J]. Indian Journal Of Pharmaceutical Sciences, 2013, 75(5): 563.
- [ 7 ] CERVINKOVA B, KRČMOVA L K, SOLICHOVA D, et al. Recent advances in the determination of tocopherols in biological fluids: From sample pretreatment and liquid chromatography to clinical studies [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(10): 2407-2424.
- [ 8 ] DU M, AHN D U. Simultaneous analysis of tocopherols, cholesterol, and phytosterols using gas chromatography[J]. Journal Of Food Science, 2002, 67(5): 1696-1700.
- [ 9 ] HUSSAIN N, JABEEN Z, LI Y, et al. Detection of tocopherol in oilseed rape (*Brassica napus* L.) using gas chromatography with flame ionization detector[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2013, 12 ( 5 ): 803-814.
- [10] PYKA A, NABIAŁKOWSKA D, BOBER K, et al. Comparison of NP-TLC and RP-TLC with densitometry to quantitative analysis of tocopherol acetate in pharmaceutical preparation [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2011, 34(20): 2548-2564.
- [11] KAND' ĀR R, NOVOTNÁ P, DRÁBKOVÁ P. Determination of retinol, -tocopherol, lycopene, and -carotene in human plasma using HPLC with UV-Vis detection: Application to a clinical study[J]. Journal of Chemistry, 2012, 2013.
- [12] CITOVA I, HAVLIKOVA L, URBANEK L, et al. Comparison of a novel ultra-performance liquid chromatographic method for determination of retinol and  $\alpha$ -tocopherol in human serum with conventional HPLC using monolithic and particulate columns [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(3): 675-681.
- [13] ZIYATDINOVA G, MOROZOV M, BUDNIKOV H. MWNT-modified electrodes for voltammetric determination of lipophilic vitamins[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(7): 2441-2447.
- [14] KONDO T, SAKAI K, WATANABE T, et al. Electrochemical detection of lipophilic antioxidants with high sensitivity at boron-doped diamond electrode [J]. Electrochimica Acta, 2013, 95: 205-211.
- [15] WU S, ZHANG Z, ZHAO Q, et al. Electrocatalytic oxidation of saccharides at MoO<sub>x</sub>/AuNPs modified electrode towards analytical application [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2014, 27(5): 600-606.
- [16] WANG L, WU S, SHI T, et al. Electrocatalytic oxidation of calcium folinate on carboxyl graphene modified Cu<sub>x</sub>O/Cu electrode [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2016, 29(6): 729.
- [17] YAMAMOTO Y, NISHIHARA H, ARAMAKI K. Self-assembled layers of alkanethiols on copper for protection against corrosion [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(2): 436-443.
- [18] ITOH M, NISHIHARA H, ARAMAKI K. The protection ability of 11-mercapto-1-undecanol self-assembled monolayer modified with alkyltrichlorosilanes against corrosion of copper [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(6): 1839-1846.
- [19] ZAMORA-GARCIA I R, ALATORRE-ORDAZ A, IBANEZ J G, et al. Thermodynamic and electrochemical study on the mechanism of formation of Ag (OH) <sub>4</sub>- in alkaline media [J]. Electrochimica Acta, 2013, 111: 268-274.
- [20] 万晔,王秀梅,张扬,等. 银在氢氧化钠溶液中的电化学行为[J].中国有色金属学报, 2014, 24(2): 5-541.  
WAN Ye, WANG Xiumei, ZHANG Yang, et al. Electrochemical behavior of silver in NaOH solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 5-541.
- [21] WEBSTER R D. New insights into the oxidative electrochemistry of vitamin E [J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(4): 251-257.
- [22] TAN Y S, CHEN S, HONG W M, et al. The role of low levels of water in the electrochemical oxidation of  $\alpha$ -tocopherol (vitamin E) and other phenols in acetonitrile [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(28): 12745-12754.
- [23] FILIK H, AVAN A A, AYDAR S, et al. Determination of tocopherol using reduced graphene oxide-nafion hybrid-modified electrode in pharmaceutical capsules and vegetable oil samples [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(6): 1745-1753.