溶液 pH 对羟基苯硫酚同分异构体脱羟基反应影响的 SERS 研究

葛登云,徐敏敏,袁亚仙*,姚建林*

苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123

摘 要 金属纳米结构因表面等离激元(SPR)而产生光学增强和催化效应已成为表面科学研究热点之一。 SPR 和电化学联用可以诱导催化一些非常规反应,并且不同 pH 值电解质溶液可改变表面吸附分子的存在 形式,影响 SPR 光催化反应。以羟基苯硫酚的同分异构体为探针,采用电化学表面增强拉曼光谱(SERS)研 究了取代基羟基位置、溶液 pH 值等对其在银电极表面吸附和 SPR 催化反应行为。结果表明,不同羟基取代 基位置的羟基苯硫酚 SPR 催化脱羟基反应对溶液 pH 值的敏感程度不同,邻羟基苯硫酚(OHTP)的 C-O 键谱峰强度的变化与溶液 pH 值相关,其 O 端更易与金属作用而吸附在表面,且随 pH 增大而增强。对羟基 苯硫酚(PHTP)在碱性条件下被完全抑制的脱羟基反应在间羟基苯硫酚(MHTP)和 OHTP 中均可发生。 MHTP 在中性(pH 7)溶液中 SPR 催化脱羟基反应效率最高,约为酸性(pH 2)的 1.36 倍,碱性(pH 12)的 2.70 倍。OHTP 在碱性(pH 12)溶液中 SPR 催化脱羟基反应效率最高,约为酸性(pH 2)的 13.71 倍,中性 (pH 7)的 4.95 倍。SPR 催化脱羟基主要源于非去质子化条件以及形成 Ag-O 键这两种途径。酸性条件下 MHTP及OHTP的脱羟基反应主要是未去质子化的羟基反应,碱性条件主要因去质子化后形成Ag-O键 所致。中性条件下,两种贡献同时发生。对 MHTP 而言,由于位阻效应仅部分分子去质子化后形成 Ag-O 键而促进 SPR 催化脱羟基,因此 pH 7 溶液中两种效应的同时作用导致催化效率最高。对于 OHTP 分子, 去质子化状态的 O 端更易与电极表面发生作用,且 pH 升高羟基呈现的去质子化程度更加彻底,更有利于 发生脱羟基反应,在 pH 12 溶液中脱羟基反应主要由于形成 Ag-O键,其效率亦最高。同分异构体结构以 及介质酸碱度对 SPR 催化脱羟基反应的研究对于拓宽 SPR 催化反应类型及从分子水平解析其机理具有重 要意义。

关键词 表面增强拉曼光谱;羟基苯硫酚;电化学 SPR 催化;同分异构体;溶液 pH 中图分类号: O647.11 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2076-06

引 言

从分子水平上获得电化学界面反应过程及产物的信息的 研究一直广受关注,其对于解析界面反应机理具有重要意 义。随着表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术的快速发展,因其极高的表面灵敏度 而在电化学体系研究中的应用越来越广泛,目前普遍认为其 巨大的增强效应主要来源于金属纳米结构的表面等离激元共 振(suface plasmons resonance, SPR),而此类金属纳米结构 通常具备良好的可见光吸收以及特殊的电子结构,在光学增 强和光催化领域发挥重要作用。因此 SPR 不仅产生光学增 强作用,且可以诱导催化反应,由此可利用高灵敏度的 SERS 技术现场跟踪 SPR 催化效应, 解析反应过程及产物结构或组成。

电化学体系中 pH 值、电极电位等对分子吸附方式和化 学反应过程等均产生显著影响^[1]。SPR 催化反应与溶液 pH 值密切相关,酸碱度的改变通常会影响分子在溶液中的存在 形式和吸附方式^[2],如早期 Hill 报 道了对氨基苯硫酚 (PATP)的氨基和苯环结构在不同 pH 溶液中的变化^[3],并 且可通过 pH 值改变表面分子的存在形式^[4-5],有效地控制 SPR 光催化反应,Sun等报道了 PATP 可在中性(pH 7)和碱 性(pH 10)溶液中发生氧化偶联反应生成对巯基偶氮苯 (DMAB)^[6],而酸性溶液(pH 3)中由于氨基易质子化偶联反 应被抑制^[7]。对硝基苯硫酚(PNTP)硝基捕获 H⁺后 N—O 键更易断裂,因而酸性条件有利于其偶联反应^[8]。对羟基苯

收稿日期: 2021-05-04,修订日期: 2022-06-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21773166,21673152)资助

作者简介: 葛登云, 1994 年生, 苏州大学材料与化学化工学部硕士研究生 e-mail: 979453846@qq. com

^{*} 通讯作者 e-mail: yuanyaxian@suda.edu.cn; jlyao@suda.edu.cn

硫酚(PHTP)的脱羟基反应是一个需要活性氢参与的还原反 应,酸性条件最利于反应的进行,pH值增大反应逐渐减弱 直至碱性条件下难以发生^[9]。由此可见对于不同分子结构的 SPR催化反应,溶液pH改变所产生的影响也有所不同。然 而上述 SPR催化反应均集中在对位官能团受pH值变化的 影响,关于取代位置不同的异构体分子反应方面鲜有报道。 间羟基苯硫酚(MHTP)和邻羟基苯硫酚(OHTP)作为PHTP 的同分异构体,羟基位置的不同可能导致空间位阻以及吸附 方式产生差异,使其在不同pH溶液中产生不同的反应行 为。本工作采用电化学现场 SERS光谱技术研究了不同pH 值溶液中羟基苯硫酚同分异构体在Ag电极表面的 SPR催化 脱羟基反应行为。

1 实验部分

1.1 粗糙 Ag 电极的制备

(1) 电极清洗:分别使用粒径为 0.3 和 0.05 μm 的 Al₂O₃ 粉末将 Ag 电极抛光至镜面,再依次采用超纯水、无 水乙醇、超纯水分别超声清洗 30 s。

(2) 电极粗糙:在 0.1 mol·L⁻¹ KCl 溶液中,使用电化 学氧化还原循环对银电极进行粗糙活化。具体过程为:初始 电位为 -0.5 V(*vs.* SCE,下同),以 0.1 V·s⁻¹的速度扫描 至-0.25 V,然后阶跃至+0.18 V,保持 10 s使电极表面氧 化,再以 0.2 V·s⁻¹的速度返回-0.25 V,将电位控制在 -0.26 V保持 30 s使电极表面彻底还原,使用超纯水淋洗 干净并用 N₂ 吹干,得到表面呈黄绿色的具有 SERS 活性的 Ag电极。

1.2 Ag 电极表面探针分子的组装

使用乙醇作为溶剂配制浓度为 10⁻³ mol·L⁻¹的探针分 子溶液。将经过处理的粗糙 Ag 电极表面浸没在 1 mL 探针 分子溶液中 30 min,确保探针分子满单层修饰在电极上。再 用无水乙醇淋洗电极表面除去物理吸附的探针分子,N₂ 吹 干后转移至光谱电解池中进行电化学 SERS 测试。

1.3 拉曼光谱的测定

将组装好的电解池连接电化学工作站,首先获得开路电 位下(open circuit potential, OCP)探针分子的 SERS 光谱, 再获得不同电位下的 SERS 光谱。配置 pH 分别为 2,7 和 12 的 0.1 mol·L⁻¹的 KCl 溶液作为电解质溶液,获得 OCP 和 负电位下 MHTP 和 OHTP 的电化学 SERS 光谱。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 溶液中 MHTP 和 OHTP 的 SERS 光谱

图 1(a)和(b)分别为吸附在粗糙 Ag 电极表面的 MHTP 和 OHTP 在 pH 分别为 2,7 和 12 的 KCl 溶液中开路电位下 的 SERS 光谱。由图可见, pH 12 溶液中 MHTP 位于 994 与 1 595 cm⁻¹的峰与酸性及中性溶液中观察到的谱峰特征相 比,也发生了类似以往报道 PHTP 中去质子化的现象,即碱 性条件下 994 cm⁻¹峰的位置几乎不发生改变,但其相对强度 明显 降 低,而 1 590 cm⁻¹ 的峰 位置 红 移 8 cm⁻¹ 至 1 582 cm⁻¹。



图 1 吸附在粗糙 Ag 电极表面的 MHTP (a)和 OHTP (b)在 pH 为 2,7 和 12 的 KCl 溶液中开路电位下的 SERS 光谱 Fig. 1 SERS spectra of MHTP (a) and OHTP (b) pre-adsorbed on a roughened Ag electrode in KCl solution of pH 2,7 and 12 at OCP

根据以往文献报道, 酚类溶液去质子化效应可导致光谱 特征的显著变化^[10]。如对巯基苯胺的氨基质子化程度取决 于溶液的 pH 值^[11],当 pH \ll *pK*_{1/2}(5.3)时,氨基处于完全 质子化的状态, pH 值与 *pK*_{1/2}相近时,氨基发生部分质子 化,随着 pH 的增大,氨基质子不断失去直至达到完全去质 子的状态。苯酚和苯硫酚 *pK*_a的值分别为10和7.8,显然当 pH 12 时 OHTP 已经处于完全去质子化的状态,从图 1(b) 中可明显观察到位于 1 233 cm⁻¹处可归属于 C-O 键的谱 峰,且信号强度随 pH 的增大而增强。根据相关文献报道, 邻羟基苯甲酸分子由于邻位羟基的影响可导致以羧基倾斜吸 附在金属表面^[12]。Ho 研究了对巯基苯甲酸(4-MBA)在不同 pH 中的吸附方式,认为碱性条件下分子以 COO⁻和 S 共同 吸附在基底上^[13]。邻吡啶羧酸(2-PCA)在 pH 超过 pKa 的溶 液中也被认为是脱质子的羧基氧和氮原子共同吸附在银表 面^[14]。由此可见,对于邻位羟基而言,O端更易与金属作用 而吸附在表面,其去质子化程度随 pH 增大而升高,也与 OHTP 的 C-O键谱峰强度的变化相对应。

2.2 溶液 pH 值对 MHTP 脱羧反应影响

图 2(a)为吸附在粗糙 Ag 电极表面的 MHTP 分别在中 性和碱性溶液中随电位变化的 SERS 光谱。由图可知, pH 7 时,当电位为一0.3 V,在1021 cm⁻¹处观察到新谱峰[如图 2(a 插图所示)],位于1571 cm⁻¹处逐渐显现,一0.6 V 时成 为主峰,一0.7 V 该谱峰强度达到最大值。这与酸性体系中 出现产物 TP 信号时的电位存在一定程度的负移。由图 2(b) 可见, pH 12 时,随电位负移也观察到了新谱峰的出现: -0.6 V在1021 cm⁻¹出现新峰,一0.8 V在1571 cm⁻¹有 较弱的肩峰出现,这些峰均与 TP 的特征谱峰吻合,需要说 明的是 TP 的其他谱峰因与 MHTP 的特征峰重合而被掩盖。 以上实验现象表明 MHTP 在碱性条件下依然可以发生脱羟 基反应,与 PHTP 的表面催化反应行为显著不同。

为了便于对比,将不同 pH 溶液中所对应的光谱列于图 3。由图可知,随电位负移三种不同 pH 值溶液中都出现可归 属于 TP 的特征峰,位于 1 021 cm⁻¹处的峰在 pH 7 溶液中 峰强最大,1 571 cm⁻¹的肩峰相比 pH 为 2 和 12 也明显高增 强。以位于 1 021 cm⁻¹(归属于产物 TP 的 CH 弯曲振动峰) 的峰面积与位于 880 cm⁻¹(归属于反应物 MHTP 的 CH 弯 曲振动峰)的峰面积的比值,作为 MHTP 脱羟反应产率的量 化值,不同 pH 值溶液中两者相对强度变化如图 3(b)所示。 pH 为 2,7 和 12 时的相对强度分别为 0.073,0.100 和 0.037,较小的相对强度说明了实际的反应效率较低,但在 中性条件下反应效率高于酸性和碱性溶液,这可能与 MHTP 中羟基取代基位置改变有关。已有研究表明同一种 取代基处于邻(o-)、间(m-)、对(p-)不同位置时分子酸性强 度存在显著差异。当取代基为甲氧基时,其对苯环产生+C







图 3 (a)吸附在粗糙 Ag 电极表面的 MHTP 在 pH 2, 7 和 12 的 KCl 溶液中随电位变化的 SERS 光谱; (b)不同 pH 值下 1 021 cm⁻¹(TP)和 880 cm⁻¹(MHTP)相对峰强度比值



(给电子共轭效应)(p-π)和-I(吸电子诱导效应)两种相反 的电子效应, 且+C效应≫-I效应, 得到分子酸性顺序为: m-甲氧基苯酚>苯酚>o-甲氧基苯酚>p-甲氧基苯酚。巯基 取代苯酚时,与上述甲氧基相似,也有方向相反的-I和+C 两种效应, 且+C效应>-I效应, 基于此可判断三种羟基 苯硫酚的酸性顺序为: MHTP>OHTP>PHTP。一方面 MHTP作为三种同分异构体中酸性最强的分子,当 pH 7 时 已经相当一部分分子已处于去质子状态,因此其较 pH 2 时 的反应活性更弱。此外文献报道间羟基苯甲酸(MHBA)为了 能稳定地吸附在 Ag 纳米粒子上, 以羧基的两个 O 原子垂直 吸附或者以羧基端 O 和羟基 O 侧立吸附^[12]。因此 MHTP 的 羟基处于间位使分子无法保持 C-S 垂直吸附, 而分子倾斜 吸附时增加了羟基 O 端与电极界面直接作用的概率,并且去 质子状态更利于 O 的吸附,促进了脱羟基反应的进行。 MHTP在pH7时分子处于部分质子化状态,少部分去质子 化状态导致 O 与表面直接作用, 而使其脱羟基反应较为有 利。MHTP与PHTP相比在 pH 12的条件下依然可以发生 脱羟基反应,是由于其中O的吸附使 MHTP 倾斜, Ag-O 成键形成多端吸附导致了碱性条件下脱羟基反应的发生,但 该条件下新谱峰出现以及强度达到最高时的电位均负于 pH 2 和 7 体系, 说明碱性电解质溶液一定程度上仍抑制了反应 的进行。

(a) 1000 cps 830 Intensity/a.u. pH 12 X10 -1.0 V pH 7 -1 0 V nH 2 X3 -0.7 V 800 1 0 0 0 1 200 1 400 1 600 Raman shift/cm⁻¹

2.3 溶液 pH 值对 OHTP 脱羧反应影响

仔细对比 OHTP 在 pH 2,7 和 12 溶液中生成 TP 的效 率,以 $I_{991 \text{ cm}^{-1}}/I_{830 \text{ cm}^{-1}}$ 的比值计算相对强度的对比结果 [如 图 4(b)所示],在 pH 12 的溶液中反而效率最高,这明显与 PHTP、MHTP不同。对于对位和间位取代而言,酸性介质 羟基较碱性介质去质子化羟基更有利于 SPR 催化脱羟基反 应,但实际上在间位的脱羟基反应中,中性条件下脱羟基效 率反而最高,且在碱性条件下仍然存在非常明显的脱羟基反 应,显然存在两种效应,即(1)未发生去质子化羟基的;(2) O与电极表面的作用。MHTP中两种效应的协同在 pH 7 的 溶液中最为明显, 而在 pH 12 溶液中较 pH 2 溶液的催化脱 羟基最弱。说明去质子化的 MHTP 与电极表面作用所引发 的脱羟基反应较酸性介质中的催化脱羟反应更弱,这与间位 取代基和电极表面的作用存在位阻效应有关。而对于邻位取 代而言,通常碱性条件下 O 端更易与金属作用,对位取代的 OH 键不可能与 Ag 电极作用, 随取代基与 SH 靠近, OH 与 Ag 电极表面作用的机率增加,在 SPR 及电化学作用下从 Ag 获得电子发生脱羟基反应,因此邻位的羟基较间位和对位更 易脱去。在 pH 12 时 OHTP 会呈现去质子化的状态, 羟基全 部与电极表面发生作用, OHTP 在碱性条件下更有利于脱羟 基反应。



图 4 (a)吸附在粗糙 Ag 电极表面的 OHTP 在 pH 2, 7 和 12 的 KCl 溶液中随电位变化的 SERS 光谱; (b)不同 pH 值下 991 cm⁻¹(TP)和 830 cm⁻¹(OHTP)相对峰强度比值

Fig. 4 (a) SERS spectra of OHTP pre-adsorbed on a roughened Ag electrode in KCl solution of pH 2, 7 and 12 at negative potential; (b) Relative ratio of band intensities at 991 cm⁻¹(TP) to 830 cm⁻¹(OHTP) at different pH values

3 结 论

在 pH 为 2,7 和 12 的电解质溶液中,羟基苯硫酚同分 异构体存在不同的催化脱羟基活性。酸性和中性电解质溶液 中 MHTP 和 OHTP 均可发生脱羟基反应,而碱性溶液中 MHTP 和 OHTP 仍发生脱羟基反应,这与 PHTP 在碱性条 件下催化脱羟基被完全抑制的现象完全不同。SPR 催化脱羟 基反应的活性由酸性体系中未发生去质子化的羟基催化脱离 以及羟基中 O 与电极表面作用的协同或单一作用所致。 PHTP 在酸性介质中最有利于脱羟基反应,在碱性条件下因 位阻效应使 O 无法与电极作用而导致脱羟基活性被完全抑 制。MHTP 与 OHTP 在中性及碱性介质中均可使 O 与电极 表面作用,尤其是 OHTP 更为明显,因此碱性条件下最有利 于脱羟基反应,说明 Ag-O 键的形成可提高 SPR 催化脱羟 基反应的活性。对于羟基苯硫酚同分异构体在不同 pH 溶液 中的脱羟基反应的研究为 SPR 催化反应种类的拓展以及机 理的深入研究提供了新途径。

References

- [1] Kurouski D, Mattei M, Van Duyne R P. Nano Letters, 2015, 15(12): 7956.
- [2] Zhang C L, Wang K J, Han D J, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 122: 387.
- [3] Hill W, Wehling B. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97: 9451.
- [4] Su H, Wang Y, Yu Z, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 185: 336.
- [5] Chowdhury J, Mukherjee K M, Misra T N. Journal of Raman Spectroscopy, 2015, 31: 427.
- [6] Sun M T, Huang Y Z, Xia L X, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(19): 9629.
- [7] Zong S F, Wang Z Y, Yang J, et al. Analytical Chemistry, 2011, 83(11): 4178.
- [8] Wang J G, Yong D, Li Y Z, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 153: 542.
- [9] Li X, Zhang C J, Wu Q, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49: 1928.
- [10] Lee H M, Kim M S, Kim K. Vibrational Spectroscopy, 1994, 6(2): 205.
- [11] Fu X Y, Mu T, Wang J, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 1998, 15: 5197.
- [12] Wu D, Fang Y. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(8-9): 1845.
- [13] Ho C H, Lee S. Colloids and Sufaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 475(5): 29.
- [14] Barthelmes J, Plieth W. Electrochimica Acta, 1995, 40(15): 2487.

Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Investigation on the Effect of Solution pH on Dehydroxylation of Hydroxythiophenol Isomers

GE Deng-yun, XU Min-min, YUAN Ya-xian*, YAO Jian-lin*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China

Abstract The optical enhancement effect and catalytic activities produced by surface plasmon resonance (SPR) of metallic nanostructures have become one of the hot fields in surface scientific research. The SPR and electrochemical control combine to induce and catalyze the unconventional reactions, and electrolyte solutions with different pH values affect the SPR photocatalytic reaction by changing the adsorption form of surface adsorbed molecules. In this study, the adsorption and reaction behaviors of the isomers of hydroxythiophenol were served as probes modified on the Ag electrode and were investigated by the combination of electrochemistry and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The results revealed that the SPR-catalyzed dehydroxylation reaction of hydroxythiophenol with different hydroxyl substituent positions exhibited different sensitivity to the pH value of the solution. The C-O bond peak intensity of o-hydroxythiophenol (OHTP) was related to the pH value of the solution. The O end was easier to interact with metal and adsorb on the surface, and it improved with increased pH. Under alkaline conditions, the dehydroxylation reaction of p-hydroxythiophenol (PHTP) was completely inhibited, and it could occur in both meta-hydroxythiophenol (MHTP) and OHTP. MHTP held the highest SPR catalytic dehydroxylation reaction efficiency in neutral (pH 7) solution, which was about 1.36 times that of acidic (pH 2) and 2.70 times that of alkaline (pH 12). OHTP exhibits the highest reaction efficiency in alkaline (pH 12) solution, which was about 13.71 times that of acidic (pH 2) and 4.95 times that of neutral (pH 7). SPR-catalyzed dehydroxylation was mainly contributed by two approaches non-deprotonation conditions and Ag-O formation. The dehydroxylation reaction of MHTP and OHTP under acidic conditions was mainly due to the undeprotonated hydroxyl reaction, and the formation of Ag-O mainly caused the alkaline conditions after deprotonation. Under neutral conditions, both contributions occurred simultaneously. For MHTP, due to the steric hindrance, only part of the molecules was deprotonated to form Ag-O, which promoted the catalytic dehydroxylation of SPR. Therefore, the simultaneous action of the two effects in the pH 7 solution led to the highest catalytic efficiency. For OHTP molecules, the O terminal in the deprotonated state was more likely to interact with the electrode surface, and the degree of deprotonation of the hydroxyl group as the pH increases was more thorough, more conducive to the dehydroxylation reaction. The dehydroxylation reaction in the pH 12 solution mainly occurred in Ag-O, where the efficiency was the highest. The study of the isomer structure and the pH of the medium on the SPR-catalyzed dehydroxylation reaction was of great significance for broadening the types of SPR catalytic reactions and analyzing the mechanism at the molecular level.

Keywords Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS); Hydroxythiophenol; Electrochemical SPR catalysis; Isomers; Solution pH

* Corresponding authors

(Received May 4, 2021; accepted Jun. 8, 2022)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学 共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我 国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和 促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和 科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要, 下同)为宜。

2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。

3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过10000字。

4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。

5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。

2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到"齐、清、定",中文、英文文字通顺,方可接受送审。

3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊**只接收网上在线投稿**,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的 投稿,严禁"一稿多投",对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。

4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须 在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中 数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab,Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig,.xls,.vsd,.opj),非".jpg"格式 的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。

5. 文中出现的单位必须按"中华人民共和国计量标准"及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词 头用正体字母。

6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。

7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以15~20条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。 日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。

8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修 改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个 月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。

2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。

3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊2册。

4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期 刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一 律认为已获作者授权认可。

5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院南门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070

e-mail: chngpxygpfx@vip. sina. com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip. sina. com 网址: http://www.gpxygpfx. com