

基于 FT-ICR 质谱仪的光解离光谱自动化谱图采集程序的开发与应用

张凯林^{1,2}, 周敏³, 石莹莹², 李树奇², 马利福¹, 张先焱^{3*}, 汪曩¹, 孔祥蕾^{2,4*}

1. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072
2. 南开大学化学学院, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071
3. 安徽师范大学物理与电子信息学院, 安徽 芜湖 241000
4. 南开大学化学科学与工程创新中心, 天津 300071

摘要 光解离光谱在气相离子结构及动力学研究中发挥着重要的作用。这种方法非常灵活,可在实验室中利用不同种类的激光器及质谱仪的结合来开展相应的研究。但也存在一些问题,例如,自动化水平低,费时,长时间的操作容易引入人为错误,使实验结果的可信度降低。为解决此类问题,该工作开发了一套可用于光谱自动采集和分析的程序 AutoMS。该程序包含:(1)AutoSpecMS 用于在无需改变原仪器配套的商业化操作软件的前提下,实现多台商业激光器及一台商业高分辨 FT-ICR 质谱仪的集成,只需要预设参数即可自动获取 action 光谱;(2)AutoDataMS 用于实验数据的分析,可以通过一维、二维或三维图示的方法来展示光解离质谱和光谱等。为验证改程序的可行性,针对 tetraphenylpyrrole (四苯基卟啉, TPP), tetra(4-carboxypyridyl)porphyrin (四对羧基苯基卟啉, TCPP) 以及 tetra(4-aminophenyl)porphyrin (四对氨基苯基卟啉, TAPP) 三种卟啉衍生物分别开展了相应的实验。使用光解离光谱自动采集程序采集了 TPP, TCPP 和 TAPP 在 210~700 nm 波段的紫外-可见光解离光谱。同时获得了相关光解离碎片离子的单通道光谱,有利于用户对所研究体系的解离机理及解离动力学等方面开展深入的分析探讨。光解离质谱可观察到目标离子在特定波长激光照射下的具体解离碎片,与光解离光谱相结合,可以更好地帮助研究者理解离子在特定波段内的光解离行为。使用 AutoDataMS 可分别获得样品的 2D 及 3D 光解离质谱-光谱,增强了结果的可视化,使研究者更方便地获得光谱中的相关信息。对数据进行进一步分析可看出,不同的取代基对紫外可见光谱的吸收产生了差异明显的影响。此外通过 AutoDataMS 程序的功能扩展,还实现了对质子化 TPP 在 500~650 nm 波段内各离子的相关度分析,加深了对实验数据的理解。由此可见该方法及程序具有较好的扩展性和实用性,并可以为其他相关的工作提供很好的参考。

关键词 光解离光谱; 数据采集; FT-ICR 质谱仪; 卟啉衍生物

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2325-07

引言

随着质谱技术和激光技术的发展,“Action Spectroscopy”(“行动光谱”)的方法已经成为气相离子化学研究中最有优势的方法之一^[1-6]。在这类实验中,光谱数据是通过对逐一改变激光波长所记录的质谱信号变化来进行推导得到的,这也使目标离子的浓度不再是离子光谱获取的关键因素。一方面,该方法的研究对象具有超强的延拓性,从小分子以及其相关的团簇分子延伸到生物分子及其相关化合物分子;另

一方面新的仪器和方法也可以及时被引入,如目前可使用的不同类型可调谐激光器,其波长范围可从紫外波段覆盖到红外波段。而装备了不同类型离子源和质量分析仪的质谱仪也在不停地发展和更新中^[1-2, 7-8]。

随着高分辨质谱分析和光解离光谱分析等方法的快速发展,也出现了一些问题亟待解决。例如,在针对离子的光解离光谱实验中,随着激光的可调谐范围变得越来越宽,越来越多的质谱和光谱数据需要进行采集和分析,会急剧增加工作量和时间。为了解决这一问题,不同课题组采用了不同的方法。如 FELIX 自由电子激光实验室使用自编的控制软件

收稿日期: 2020-07-04, 修订日期: 2020-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21627801)资助

作者简介: 张凯林, 1989 年生, 天津大学精密仪器与光电子工程学院博士研究生 e-mail: zhkl@tju.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: xyzhang@mail.ahnu.edu.cn; kongxianglei@nankai.edu.cn

通过 Bruker TrapControl 程序自带的 XML 脚本接口以及质谱仪的硬件控制辅助接口实现对激光及质谱仪的控制^[9]；有研究使用 Labview 通过激光器以及质谱仪的辅助接口实现光解离光谱的获取^[7]；有研究使用 Bruker 公司的 Amazon SL 离子阱质谱仪，借助商业软件预留的 SpectraScan LabView 接口实现光解离光谱的扫描^[10]。考虑到不同研究小组的研究平台和仪器有着非常大的差别，同时向仪器制造商定制非标准软件产品在很多情况下都不现实，所以非自动化采集数据的做法依然广泛地存在于众多实验室中。这些数据的采集工作不仅耗费人力和时间，还会在实验中不可避免地产生人为错误，降低了数据的可靠性和可比性。

另一方面，收集的大量实验数据中也包含很多相关的结构信息，以及所研究体系的光谱与动力学信息，但这些信息通常很难直接得到体现。即使一些用于质谱数据分析的商业软件可供选择，但受数据格式转换、分析模型、分析目标以及其价格等多方面因素的制约，这些软件也很难直接应用到实际研究之中。同时在数据分析和处理方法中存在很多新的科学问题，因而急需开发出针对用户实际需要的数据分析方法和相应的软件是急需的。

本研究开发了用于光解离光谱分析的软件程序，并与本实验室近期搭建的光解离光谱实验平台进行了集成，其中包括一台 FT-ICR 质谱仪以及两台由不同厂商制造的可调谐 OPO 激光器。目的在于实现光解离质谱数据的自动采集，并实现光解离光谱实验数据的自动分析。该软件的可行性已经在实际应用中得到了展示，其中数据分析的过程也极大地提高了实验效率。

1 实验部分

1.1 样品

Tetraphenylporphyrin(TPP)在艾览(上海)化工科技有限公司购买，tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin(TCPP)在北京伊诺凯科技有限公司购买，tetra(4-aminophenyl)porphyrin(TAPP)在天津希恩思生化科技有限公司购买。这些分子的结构如图 1 所示。所有样品没有经过任何前处理。为在串联质谱实验中得到稳定的离子信号，对不同样品的溶液配比及浓度进行了优化。TPP 以 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度溶解在配比为二氯甲烷：乙酸 = 98：2 的溶液中；TCPP 以 $5 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度溶解在配比为甲醇：乙酸 = 98：2 的溶液中；

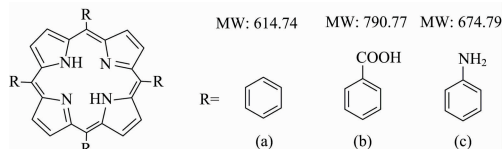


图 1 三种不同取代基的卟啉类化合物

(a): 4 苯基卟啉; (b): 四对羧基苯基卟啉;
(c): 四对氨基苯基卟啉

Fig. 1 Three species porphyrins compounds with different substituents

(a): TPP; (b): TCPP; (c): TAPP

TAPP 以 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度溶解在配比为二氯甲烷：甲醇：乙酸 = 49：49：2 的溶液中。

1.2 装置

所使用的装置已在之前的工作中做出过较详细的说明^[2, 11-12]，在此只做简单说明。如图 2 所示，光解离光谱使用一台 7.0 T 傅里叶变换离子回旋共振 (FT-ICR) 质谱仪结合两台可调谐激光器获得。电喷雾离子源 (ESI) 的探针电压设置在 2.8 kV 用于将样品电离。2 台可调谐激光器被集成在系统之中：第一台为桌面式可调谐 OPO (EKSPALA, NT-342C, 立陶宛)，其输出的激光可调谐范围为 192~2 600 nm；另一台可调谐激光器为可产生 2 600~3 700 nm 红外激光的桌面式 OPO (Msquared Firefly-IR, 英国)。目标离子使用“Stored Waveform Inverse Fourier Transform” (SWIFT) 的方法进行选择。紫外-可见激光 (单脉冲能量约为 1~1.5 mJ, 实验在 210~700 nm 波段内进行扫描) 的光路与 ICR 分析池同轴，穿过一个 CaF₂ 窗口法兰被引入到 ICR 分析池中用以光解离实验。两台激光器的光路可通过改变光学真空腔内其所对应反射镜的位置进行切换^[11]。激光照射时间为 2 s 使用一个机械快门 (Sigma-Koki, 日本) 进行控制，其控制信号由 FT-ICR 质谱仪的内部时序提供。实验数据全部通过自主开发的程序进行控制而获得。



图 2 实验装置

Fig. 2 A Picture of the experimental setup

2 结果与讨论

2.1 AutoMS 程序设计

AutoMS 程序由彼此独立的两个部分所组成。第一部分 AutoSpecMS 用于自动数据采集；第二部分 AutoDataMS 用于自动数据分析。两部分程序可以彼此独立运行。

AutoSpecMS 使用 Python 语言进行编写，是一种面向对象编译的脚本语言。其所需要解决的关键问题是在 Windows 操作系统下将三台产自不同厂商的商业仪器有序地集成在一起，并自动地获取光解离质谱与光谱数据。三台商业仪器分别为 7.0 T IonSpec FT-ICR 质谱仪、EKSPALA NT-342C 可调谐 OPO (激光覆盖范围 192~2 600 nm) 以及 Msquared Firefly 可调谐 OPO (激光覆盖范围 2 500~3 700 nm)。为解决上述问题，两台激光器和一台质谱仪分别抽象化成类 (class) 对象 OPO_NT, OPO_Firefly 和 FT_MS。当在主程序中调用它们时，分别进行实例化，从而实现控制。在与商业仪器进行通讯的过程中，主要采用 Python 语言的 pywin32

扩展库及 selenium 扩展库，分别实现 NT-342C 激光器控制软件，傅里叶变换离子回旋共振质谱仪控制软件及 Firefly-IR 激光器网页控制软件的通讯。

AutoSpecMS 程序的流程图如图 3(a)所示，在此做以简要说明：

- (1) 用户设置采集光谱的波长范围(a_1, a_2)，并初始化变量 i 的值为 a_1 ；
- (2) 判断 i 的值是否小于 a_2 ，若小于 a_2 ，则执行步骤(3)，否则执行步骤(9)；
- (3) 与激光器建立通讯，并实现控制；
- (4) 设置激光器波长的值为 i nm；
- (5) 与 7.0 TFT ICR MS 建立通讯，并实现控制；
- (6) 采集波长 i nm 下的光解离碎片离子质谱图；
- (7) 以特定的文件名称自动保存步骤(6)中采集的质谱图至用户指定的文件夹；
- (8) 更改 i 的值，令 $i=i+1$ ，并执行步骤(2)；
- (9) 关闭激光器，结束数据采集。

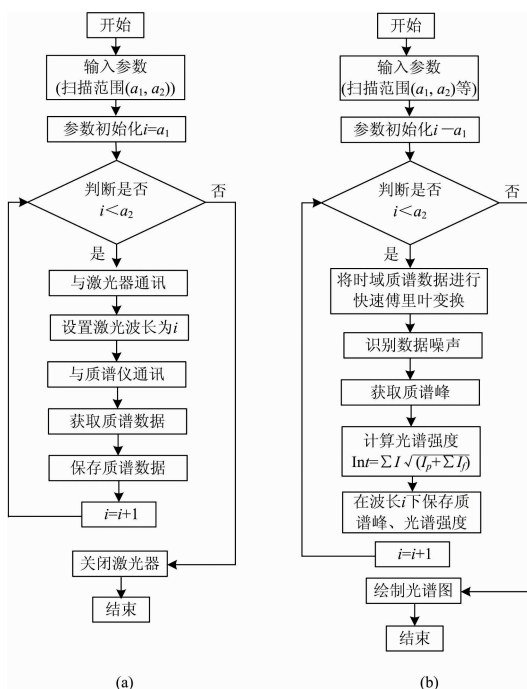


图 3 程序流程图

(a): AutoSpecMS; (b): AutoDataMS

Fig. 3 Software design flow charts

(a): AutoSpecMS; (b): AutoDataMS

AutoSpecMS 程序可以根据用户的需要自动采集大量串联质谱数据。例如，如果需要获取某些分子在 211~710 nm 波段，扫描步长为 1 nm 的紫外-可见光解离光谱，需要采集总共 500 张高分辨质谱。如果实验需要在每个波长下重复 3 次以获得实验的误差阈值，那么总共的质谱采集数据则为 1 500 张。不同于其他质谱仪，FTICR 质谱仪的数据量大，计算机处理速度是比较慢的。而这样大量的高分辨质谱数据的分析需要耗费巨大的人力。同时在长时间的重复实验当中，人为引入的错误很难被发现。因此对数据进行自动化分析是

不可或缺的。程序的第二部分 AutoDataMS 就是为了达到此目的而设计的，这部分程序使用 MATLAB 进行编写，其程序流程如图 3(b)所示，主要的步骤为：

- (1) 用户设置源文件路径，光谱强度数据保存的路径及文件名，信噪比，采集光谱的波长范围(a_1, a_2)，并初始化变量 i 的值为 a_1 ；
- (2) 判断 i 的值是否小于 a_2 ，若小于 a_2 ，则执行步骤(3)，否则执行步骤(9)；
- (3) 对 i nm 的时域质谱信号数据进行快速傅里叶(FFT)变换，得到质荷比对应强度信息的质谱图；
- (4) 对步骤(3)得到的质谱图进行噪声信号的评定；
- (5) 获取 i nm 质谱图中满足信噪比要求的碎片离子强度值；
- (6) 根据式(1)算出 i nm 目标离子的光谱强度值

$$Int = \frac{\sum I_f}{I_p + \sum I_f} \quad (1)$$

式(1)中 I_f 表示碎片离子的强度值， I_p 表示母体离子的强度值；

- (7) 保存 i nm 质谱图中的碎片离子强度值以及光谱强度值；
- (8) 更改 i 的值，令 $i=i+1$ 并执行步骤(2)；
- (9) 绘制光谱图，结束数据处理。

为了使用户便于操作，实现数据分析过程的可视化，本研究使用 MATLAB 的 GUI 编程语言进行了人机交互界面的编写。如图 4 所示，人机交互界面被分为参数设置区、功能区和结果显示区。图中左侧部分为参数设置模块，包括源文件名称、质荷比范围、激光扫描范围、扫描步长、信噪比阈值、母离子质荷比、质谱仪采样频率以及输出文件名等。图中右侧区域为用于结果的展示模块，将数据可视化的展现给用户，方便用户浏览实验结果。图中以一个 3D 光谱为例，作为展示结果，实验波长扫描范围为 210~700nm，质荷比范围为 m/z 400~630。其中所有的质谱和光解离光谱数据都可以被保存成为常规数据文件，方便使用其他分析软件进行下一步处理，比如 Origin 或 Excel。

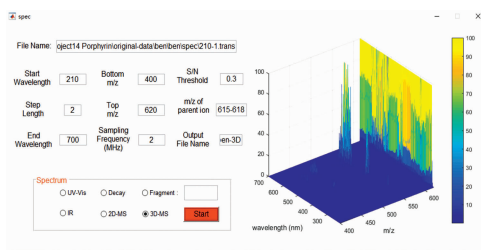


图 4 AutoDataMS 程序界面

Fig. 4 The interface of the AutoDataMS program

2.2 实验结果

为证明上述软件程序的可行性，选取了几种吡啉衍生物分子，开展了光解离质谱和光谱实验。作为一类大共轭体系的分子，吡啉类分子在集光、能量、电子转移反应和催化等方面有着非常重要的作用，并受到广泛关注。吡啉及其衍生

物分子具有很强的光吸收和光致发光性质,其分子结构及化学性质也被众多专家、学者所研究^[13]。例如, Seo 等利用离子迁移质谱仪结合红外多光子解离光谱的方法研究了 Protoporphyrin IX 早期聚合物的结构等性质^[14]。Chen 等使用 177 nm 纯固态深紫外激光发现 TPPs 的电离能可达 7.0 eV^[15]。Jäger 等使用一台商业 FT-ICR 质谱仪(Bruker Apex II)结合一台纳秒脉冲 OPO,研究了不同种类 M(II)-meso-tetra-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin (M = Pd, Cu 和 Zn) 化合物在 410~650 nm 波段内的“action”光谱^[16]。

实验中,波长扫描范围为 210~700 nm,扫描步长为 2 nm。利用 AutoSpecMS 实现了质谱数据的自动获取和保存。在 FT-ICR 质谱上采集每张光解离质谱图所需要的时间大概为 13s,每种化合物的光解离光谱实验在无人干预的情况下可在 1 h 内完成。

图 5 展示了质子化的 TPP, TCPP 和 TAPP 紫外-可见波段的光解离光谱。三种化合物的离子在 420~460 nm 波段内都出现了较明显的吸收。TCPP 的吸收在紫外波段内的吸收最强,且吸收带也是最宽的,其余两种化合物在此波段内的吸收与 TCPP 相比较弱。在 500~650 nm 波段内,TPP 和 TCPP 都有很强的吸收,但是 TCPP 的吸收带要明显窄于 TPP,然而 TAPP 与另外两种化合物相比在此波段内只可

观察到很弱的吸收。由实验光谱可得出结论,卟啉类分子的紫外-可见光谱可因其取代基不同而进行区分。

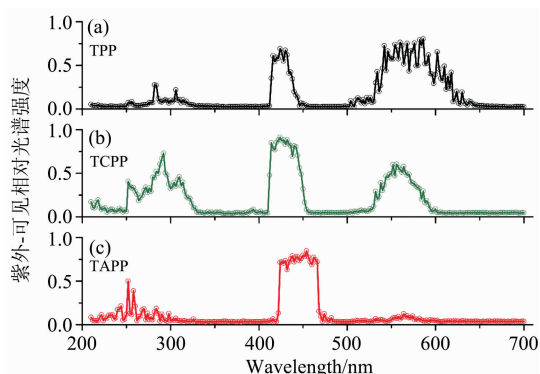


图 5 三种不同离子的紫外-可见光谱

(a): 质子化 TPP; (b): 质子化 TCPP; (c): 质子化 TAPP
所有光谱在 210~700 nm 波段内扫描,扫描步长 2 nm;数据使用 AutoSpecMS 程序自动采集

Fig. 5 UV-Vis action spectra of three different ions

(a): Protonated TPP; (b): Protonated TCPP;

(c): Protonated TAPP

All Spectra are acquired in the range from 210~700 nm and a step of 2 nm. The data were collected by the AutoSpecMS program automatically

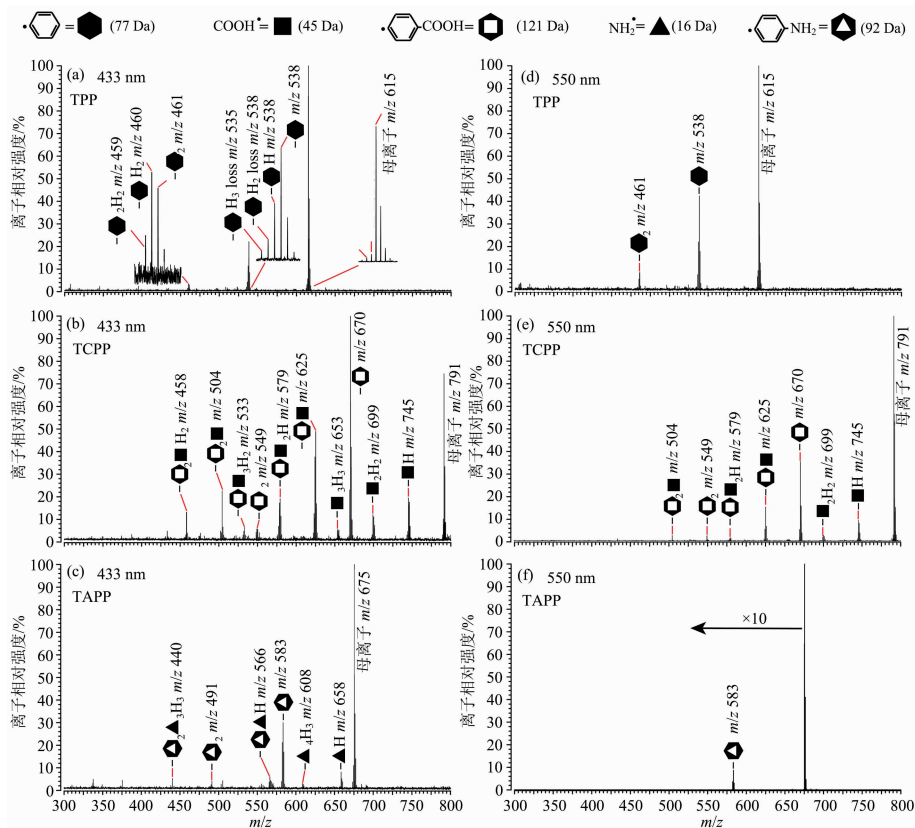


图 6 三种离子在不同波长激光照射下的光解离质谱

(a), (b)和(c)分别为质子化 TPP, TCPP 和 TAPP 在 433 nm 激光照射下采集; (d), (e)和(f)为分别为三者者在 550 nm 激光照射下采集

Fig. 6 Photodissociation mass spectra of selected ions obtained at different wavelengths

(a), (b) and (c) are the mass spectra of protonated TPP, TCPP and TAPP obtained with laser irradiation at 433 nm, while (d), (e) and (f) are ones obtained with laser at 550 nm, respectively

进一步观察三种化合物在 433 和 550 nm 处的光解离质谱[如图 6(a—f)所示],发现三种化合物在这两个波长的激光照射下都有很多不同的光解离通道。需要说明的是,以图 6(a)为例,图中可看到解离峰都是由一簇峰组成,每簇离子峰由其同位素峰以及-H 峰及-2H 峰组成。由于图中的空间有限,其他图中的离子峰簇仅指出最强的离子峰。每个被指出的碎片离子峰使用其对应的符号及其所对应的质荷比进行标识。图 6(a)和(d)分别为 TPP 在 433 和 550 nm 激光照射下的光解离质谱。为使所展示出的质谱图易于解读,不同的解离碎片使用不同的图形符号来代替,其注释被标注在图 6 的顶端。图中两个波长下的光解离质谱,可以明显地显示出其光谱中所对应的强吸收,这些碎片离子包括很多自由基离子。图 6(b)和(e)为 TCPP 的光解离质谱,可以明显看出其在 433 nm 处的光解离碎片从离子强度和种类,数量上皆大于 TPP。而对于质子化的 TAPP,在 433 nm 处可观察到很强的碎片离子且强度较大,但当激光调谐到 550 nm 时,只可观察到较弱的碎片离子。

本文所述的软件程序不仅可获得目标离子的光解离光谱,同时也可以获得单通道的光解离碎片离子产率谱。碎片离子产率谱既反映了单个光解离碎片离子随激光波长变化的强度变化,又反映了相应的解离通道对总光谱的贡献。图 7 显示了这三种化合物的某些光碎片离子的单通道光谱。

除此之外,如图 4 所示的 3D 紫外-可见光谱也能以 2D 的形式展现出来。图 8 为所涉及的三种吡啉衍生物分子的 2D 光谱,可以直接地展示出光碎片的质荷比以及对应的激光波长。由于在紫外-可见光解离实验中,母离子的强度始终

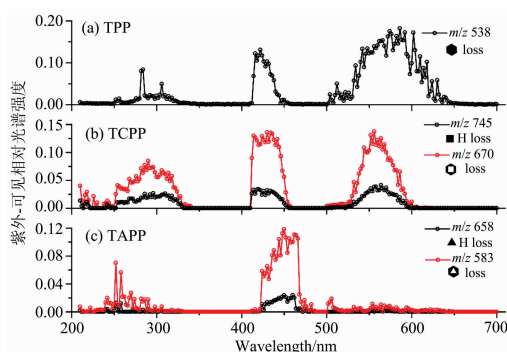


图 7 三种不同质子化离子光解离碎片产率光谱

(a): 质子化 TPP 的 m/z 538 光碎片;(b): 质子化 TCPP 的 m/z 670 (红色)光碎片及 m/z 745(黑色)碎片;(c): 质子化 TAPP 的 m/z 583 (红色)光碎片及 m/z 658(黑色)碎片

Fig. 7 Yield spectra of different fragment ions from different parent ions

(a): Fragment ion of m/z 538 from the protonated TPP; (b): Fragment ions of m/z 670 (in red) and m/z 745 (in black) from the protonated TCPP; (c): Fragment ions of m/z 583 (in red) and m/z 658 (in black) from the protonated TAPP

高于其他光碎片离子,因此一条对应母离子强度的较明显的黄色带始终可被观察到。对于图 8(a)中所示的 m/z 538 碎片离子,其对应于母离子在 250~350 及 400~450 nm 两个波段内的弱吸收,在 550~650 nm 波段内对应的强吸收也可以被反映出来。对于 TCPP 和 TAPP,也可轻易的看出各个光碎片的贡献以及其紫外-可见光谱的不同[图 8(b, c)]。

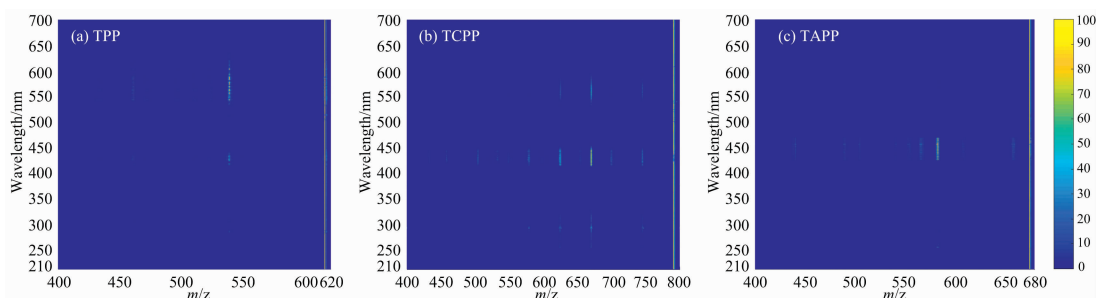


图 8 质子化离子 2D 光解离质谱图

(a): TPP; (b): TCPP; (c): TAPP

Fig. 8 2D photodissociation mass spectra of protonated

(a): TPP; (b): TCPP; (c): TAPP

另一方面,AutoDataMS 程序还可以非常方便地实现功能的扩展,以离子相关度分析为例加以说明。相关度分析可以使研究者得知两个或多个变量之间的变化趋势。之前的一些工作中曾表明,质谱的相关度分析可提供质谱定量分析、离子化以及解离机理等方面信息^[17]。以图 9 所示的结果为例,列出了 TPP(m/z 615)在 500~650 nm 波段内光解离后的一些主要碎片离子以及母离子的相关度分析结果。可以看出,母离子与光解离碎片离子的相关度为负,这是由于碎片离子的产生同时会伴随着母离子的消耗。

3 结 论

开发了用于光解离质谱-光谱分析研究的数据自动采集与分析软件程序 AutoMS。该程序基于本实验室自主搭建的研究平台设计。实验平台由一台商业 FT-ICR 质谱仪与两台商业 OPO 激光器组成,其光谱扫描范围为 210~3 700 nm。通过设置诸如扫描范围、扫描步长等重要参数之后,程序可使三台商业仪器协同自动运行,无需人工干预采集光解离质谱数据。该程序同时为高分辨 FT-ICR 质谱及紫外-可见-红

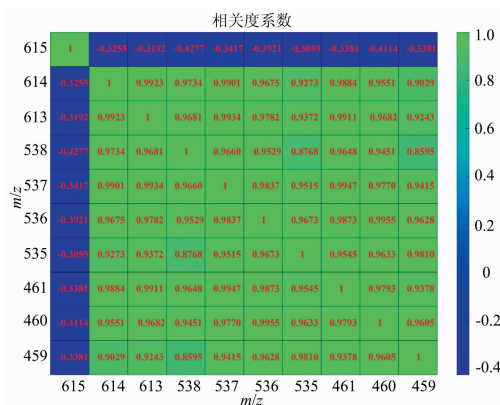


图 9 TPP 光解离碎片相关度系数表

Fig. 9 Correlation coefficient diagram of TPP photodissociation fragments

外光解离光谱提供了丰富的数据分析手段。目标离子的光解离光谱及碎片离子的产率光谱皆可通过程序获得。2D 或 3D 光解离质谱-光谱的获取也可使谱图的分析与比较更加直观。数据采集与数据分析两个模块彼此相互独立，程序也具有较好的可移植性与扩展性。利用本程序，在 210~700 nm 波段内采集并分析了 TPP, TCPP 与 TAPP 三种化合物的紫外-可见光谱。全部光谱扫描实验完成的时间不超过 3 h。实验结果为相关分子在光解离质谱和光谱研究方面提供了丰富的信息。三种化合物的光解离质谱由于其不同的碎片通道和对激光照射的不同响应而有所差异。结果展现出有机化合物的不同取代基对其光谱特征及光解离质谱所产生的影响。因此认为这一程序的应用可以帮助研究者高效率地采集光解离质谱及光谱数据，用于相关体系的结构及动力学研究，也可为复杂样品的分析提供有力的技术支持。

References

- [1] Pereverzev A Y, Koczor-Benda Z, Saparbaev E, et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(1): 206.
- [2] Shi Y, Zhou M, Zhang K, et al. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2019, 30(11): 2297.
- [3] Ma L, Ren J, Feng R, et al. *Chinese Chemistry Letters*, 2018, 29(9): 1333.
- [4] Yang Y, Liao G, Kong X. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 16592.
- [5] Xie M, Zhang Z, Zhang Y, et al. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2020, 33(1): 43.
- [6] Li H, Kong X, Jiang L, et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(9): 2162.
- [7] Dang A, Korn J A, Gladden J, et al. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2019, 30(9): 1558.
- [8] Inokuchi Y, Ebata T, Rizzo T R. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(31): 6781.
- [9] Martens J, Berden G, Gebhardt C R, et al. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(10): 103108.
- [10] Penna T C, Cervi G, Rodrigues Oliveira A F, et al. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2020, 34(S3): 1.
- [11] ZHANG Kai-lin, ZHOU Min, SHI Ying-ying, et al(张凯林, 周敏, 石莹莹, 等). *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报)*, 2020, 41(2): 181.
- [12] Zhang K, Ma L, Zhou M, et al. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(26): 5280.
- [13] ZHENG Xiao, ZHOU Tao, ZHANG Yan, et al(郑霄, 周涛, 张艳, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(3): 817.
- [14] Seo J, Jang J, Warnke S, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(50): 16315.
- [15] Chen J, Luo Z, Fu H, et al. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(24): 4626.
- [16] Jäger P, Brendle K, Schneider E, et al. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(11): 2974.
- [17] Yang S, Mu L, Feng R, et al. *ACS Omega*, 2019, 4(5): 8249.

Development and Application of an Automated Program for Photodissociation Spectroscopy Study Based on a FT ICR Mass Spectrometer

ZHANG Kai-lin^{1, 2}, ZHOU Min³, SHI Ying-ying², LI Shu-qi², MA Li-fu¹, ZHANG Xian-yi^{3*}, WANG Yan¹, KONG Xiang-lei^{2, 4*}

1. School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. The State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

3. School of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China

4. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract Photodissociation spectroscopy plays a significant role in studying the structure and kinetics of species in the gas phase. This method is very flexible and can be realized by combining different kinds of lasers and mass spectrometers in the laboratory. However, the method also brings some problems, such as time-consuming, mainly relying on manual operation, low degree of automation and prone to artificial errors. To solve the problem, we design a program named AutoMS, which can collect and analyze data automatically. The program consists of two parts. The first part AutoSpecMS integrates multiple commercial lasers and one commercial high-resolution FT ICR mass spectrometer. It can realize automatic scanning of the action spectrum through user setting parameters, reducing labor intensity and avoiding human error. The second part AutoDataMS is used for the analysis of obtained experimental data. It can be applied for displaying photodissociation mass spectra and action spectra in the forms of one-dimensional, two-dimensional or three-dimensional graphics. The feasibility of this program has been experimentally verified by the selected examples of tetraphenylpyrrole (TPP), tetra (4-carboxypyryl) porphyrin (TCPP) and tetra (4-aminophenyl) porphyrin (TAPP). The UV-Vis action spectra of TPP, TCPP and TAPP in the 210~700 nm band were collected automatically using the program. Yield spectra of some photofragment ions have also been obtained, which are helpful for users to analyze the dissociation mechanism and dynamics of the system. More valuable information can be obtained by considering the corresponding photodissociation mass spectra and photodissociation spectrum simultaneously. 2D and 3D spectra can also be obtained by the program of AutoDataMS, enhancing the visualization of the experimental data. Further data analysis about the three samples studied here showed that the UV-Vis action spectra of the molecules have obvious substituent effects. In addition, the correlation analysis of ions was fulfilled through the program, providing more information relative to the dissociation process. It is believed that the method and procedure described in this paper have good expansibility and applicability and can be applied as a good reference for many related works.

Keywords Photodissociation spectroscopy; Data collection; FT-ICR mass spectrometer; Porphyrin derivatives

(Received Jul. 4, 2020; accepted Nov. 12, 2020)

* Corresponding authors