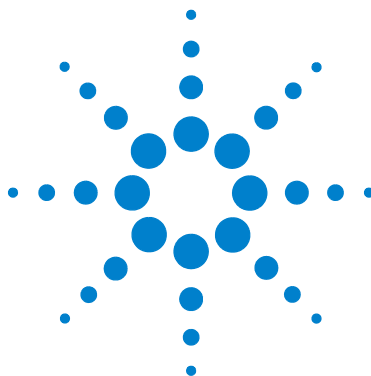




**Система
трехквadrupольного
ГХ-МС Agilent серии
7000**

**Руководство по
концепциям**

Комплексное представление



Agilent Technologies

Примечания

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Согласно законам США и международным законам об авторском праве запрещается воспроизведение любой части данного руководства в любой форме и любым способом (включая сохранение на электронных носителях, извлечение или перевод на иностранный язык) без предварительного письменного разрешения компании Agilent Technologies, Inc.

Шифр документа

G7000-98031

Издание

Второе издание, октябрь 2011 г.

Напечатано в США

Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Blvd.
Santa Clara, CA 95051

Microsoft® и Windows® — охраняемые в США товарные знаки корпорации Microsoft Corporation.

Версия ПО

Это руководство действительно для программного обеспечения Agilent MassHunter Workstation — программы Data Acquisition для тройного квадрупольной серии 7000 версии не ниже B.03.00 до тех пор, пока не будет заменено.

Гарантия

Материал представлен в документе «как есть» и может быть изменен в последующих изданиях без уведомления. Кроме того, в пределах допустимых действующим законодательством, компания Agilent отказывается от всех явных или подразумеваемых гарантийных обязательств в отношении данного руководства и любой содержащейся в нем информации, в том числе от подразумеваемой гарантии товарной пригодности и гарантии пригодности для конкретной цели. Компания Agilent не несет ответственности за ошибки, случайные или косвенные убытки, связанные с поставкой и эффективным применением на практике данного документа и любой содержащейся в нем информации. Если между компанией Agilent и пользователем подписано отдельное соглашение, условия гарантии которого не соответствуют условиям гарантий, содержащимся в данном документе, то силу имеют условия отдельного соглашения.

Технологические лицензии

Аппаратура и (или) программное обеспечение, описанные в данном документе, поставляются по лицензии и могут использоваться или копироваться только в соответствии с условиями лицензии.

Предупреждающие сообщения

Внимание

Сообщение **ВНИМАНИЕ** указывает на опасность. Данное сообщение предназначено для привлечения внимания к процедуре, методике и т. п., которые при неправильном выполнении или несоблюдении рекомендаций могут привести к повреждению продукта или потере важных данных. Если в документе встречается сообщение **ВНИМАНИЕ**, не следует продолжать выполнение действий до тех пор, пока указанные условия не будут полностью уяснены и выполнены.

Предупреждение

Сообщение **ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ** указывает на опасность. Данное сообщение предназначено для привлечения внимания к процедуре, методике и т. п., которые при неправильном выполнении или несоблюдении рекомендаций могут привести к травме или смерти. Если в документе встречается сообщение **ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ**, не следует продолжать выполнение действий до тех пор, пока указанные условия не будут полностью уяснены и выполнены.

В данном руководстве...

В руководстве по концепциям представлена «общая картина» скрытых процессов, происходящих внутри системы ГХ/МС Agilent Triple Quadrupole серии 7000, которая поможет понять, каким образом работают оборудование и программное обеспечение.

1 Обзор

Узнайте, как система Triple Quad серии 7000 помогает вам выполнять вашу работу.

2 Внутреннее устройство — сравнение МС с тройным квадруполом и МС с одиночным квадруполом

Познакомьтесь с основными понятиями, которые нужно знать, чтобы понять, как работает система Triple Quad серии 7000.

3 Тройной квадрупольный МС Agilent и чувствительность

Узнайте, как достигается высокая чувствительность системы Triple Quad серии 7000.

4 Программное обеспечение Agilent MassHunter Workstation — приложение Instrument Control для системы Triple Quad серии 7000

Познакомьтесь с основными понятиями, лежащими в основе разработки программного обеспечения Agilent MassHunter Workstation — приложения Instrument Control для тройного квадрупольного.

Содержание

1 Обзор

Описание системы	8
Помощь в областях применения	9
Помощь в сборе данных	10
Помощь в анализе данных	12

2 Внутреннее устройство — сравнение МС с тройным квадруполом и МС с одиночным квадруполом

Принцип действия МС с одиночным квадруполом	16
Конструкция масс-спектрометра с одиночным квадруполом	16
Принцип работы масс-спектрометра с одиночным квадруполом	18
Принцип действия МС с тройным квадруполом	25
Конструкция системы Triple Quad серии 7000	25
Инновационные усовершенствования системы Triple Quad серии 7000	26
Принцип работы масс-спектрометра с тройным квадруполом	28

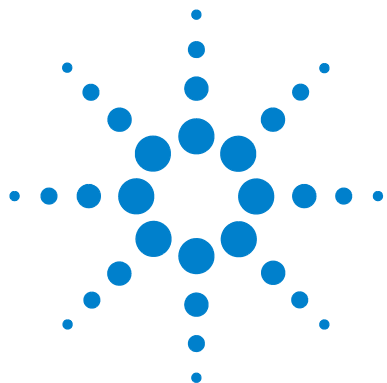
3 Система Triple Quad серии 7000 и чувствительность

Как система Triple Quad серии 7000 улучшает чувствительность	32
Чувствительность	32
Снижение химического шума с помощью MRM	35
Чувствительность и воспроизводимость системы Triple Quad серии 7000	37

Как каждая составная часть системы улучшает чувствительность	43
Технология обратной циркуляции капиллярного потока в ГХ Agilent 7890A	43
Источник ионизации электронным ударом	43
Квадрупольные фильтры масс	45
Предварительные и последующие фильтры	45
Коллизионная ячейка	47
Детектор	52
Насосная система нагнетания	54

4 Программное обеспечение Agilent MassHunter Workstation — приложение Instrument Control для системы Triple Quad серии 7000

Описание	56
Настройка	58
Сбор данных	60



Система трехквадрупольного ГХ-МС Agilent серии 7000 Руководство по концепциям

1 Обзор

Описание системы	8
Помощь в областях применения	9
Помощь в сборе данных	10
Помощь в анализе данных	12

В этой главе дан обзор составных частей ГХ/МС Agilent Triple Quadrupole серии 7000 и рассказывается, как они помогают выполнять работу.



Описание системы

МС Agilent Triple Quadrupole серии 7000 — это автономный масс-спектрометр с тройным квадруполем, используемый вместе с системой ГХ Agilent серии 7890А. Особенности системы Triple Quad серии 7000:

- один турбомолекулярный вакуумный насос с делением потока;
- роторно-лопастной форвакуумный насос;
- ионный источник с ионизацией электронным ударом с независимым подогревом в МС;
- гиперболические квадрупольные фильтры масс с независимым подогревом в МС;
- одинарная гексапольная коллизионная ячейка;
- электронный умножитель (детектор) с высокоэнергетическим динодом (ВЭД);
- интерфейс ГХ/МС с независимым подогревом в ГХ.

Данная конфигурация обладает преимуществами во многих областях применения. Данные интерпретируются с помощью программного обеспечения MassHunter Workstation, обеспечивающего количественный и качественный анализ получаемых данных.

Triple Quad серии 7000 — это единственная объединенная система ГХ/МС с тройным квадруполем, оснащенная гексапольной коллизионной ячейкой, которая заполнена азотом и гелием для улучшения фрагментации ионов перед завершающей фильтрацией и количественным определением.

Помощь в областях применения

Объединенная система Triple Quad серии 7000 позволяет количественно определять следовые количества органических соединений в сложных матрицах. Такой тип количественного анализа находит применение в следующих областях:

- исследования безопасности пищевых продуктов;
- исследования окружающей среды;
- поиск новых лекарственных средств;
- токсикология;
- судебно-медицинская экспертиза.

В паре с ГХ Agilent 7890A система Triple Quad серии 7000 обеспечивает точный воспроизводимый анализ целевых соединений в сложных матрицах. Благодаря этому достигаются:

- пределы обнаружения и количественное определение с точностью до фемтограммов;
- выборочный количественный анализ целевых веществ в пробах с высоким химическим фоном;
- улучшенные соотношения сигнал/шум в сложных матрицах;
- возможность удовлетворения строгих нормативов в отношении аналитических ограничений проб в определенных областях применения;
- упрощенная работа с программным обеспечением анализа данных Agilent.

Система Triple Quad серии 7000 обеспечивает повышенную чувствительность анализа ГХ/МС/МС, необходимую во многих коммерческих и регулятивных областях применения.

Помощь в сборе данных

С помощью ПО рабочей станции MassHunter WorkStation Instrument Control, находясь в одном окне, можно выполнять следующие задачи.

Подготовка прибора

- Запуск и остановка приборов с помощью ПО.
- Загрузка настроек в ГХ и Triple Quad в режиме реального времени для управления прибором.
- Оптимизация параметров МС в автоматическом или ручном режиме с помощью программ регулировки Agilent и печать отчета об автонастройке.
- Контроль состояния прибора в реальном времени.
- Просмотр в режиме реального времени хроматограмм и графиков параметров прибора (как ГХ, так и МС) и печать отчетов с графиками в режиме реального времени.
- Просмотр линейных центроидных спектров в спектральном профиле диапазона масс или пиков для выбранного пика в реальном времени.

Установка методов сбора данных

- Ввод в метод сбора данных и сохранение в нем значений параметров ГХ и Triple Quad.
- Выбор и маркировка общих ионных хроматограмм или извлеченных ионных хроматограмм для графического отображения в режиме реального времени.
- Настройка временных сегментов для каждого типа сканирования и анализа, когда параметры изменяются в зависимости от сегмента времени или сканирование выполняется в пределах сегментов времени.
- Печать отчета о методе сбора данных.

Сбор данных

- Ввод сведений о пробе и программ (сценариев) предварительной или последующей обработки и выполнение анализа одной пробы в интерактивном режиме.
- Ввод и автоматическое выполнение анализа отдельных проб и проб, упорядоченных в виде последовательности проб.
- Установка пред- или постсценариев для запуска между образцами в последовательности.
- Настройка и выполнение последовательности для оптимизации параметров сбора данных МС.
- Печать отчета о последовательности.
- Просмотр событий системы, в том числе времени начала и остановки, событий выполнения анализа и ошибок.
- Печать отчета о журнале событий.

Чтобы узнать, как начать работать с ГХ/МС Agilent Triple Quadrupole, см. Краткое руководство по началу работы с ГХ/МС Triple Quad серии 7000.

Чтобы узнать, как использовать ГХ/МС Agilent Triple Quadrupole с реальными пробами и данными, см. Руководство по ознакомлению с ГХ/МС Triple Quad серии 7000.

Чтобы узнать, как выполнять отдельные задачи с помощью ГХ/МС, см. онлайн-справку.

Чтобы узнать больше о системе ГХ Agilent 7890А, см. документацию по системе ГХ Agilent 7890А.

Помощь в анализе данных

Программа количественного анализа

Компания Agilent разработала приложение для количественного анализа, позволяющее проводить исследования малых количеств вещества. Эта программа обладает следующими уникальными функциональными возможностями:

- импорт информации непосредственно из метода сбора данных;
- предоставление помощника аппроксимации кривой для проверки всех аппроксимаций и статистики по качеству кривой;
- интегрирование с помощью автоматического непараметрического интегратора, использующего передовой алгоритм, оптимизированный для данных тройного квадрупольа;
- окно результатов серии, с помощью которого можно работать сразу с целой серией данных;
- автоматическое определение выбросов;
- предоставление предварительно настроенных шаблонов для составления основных отчетов и обеспечение возможности создания пользовательских отчетов в приложении Microsoft Excel.

О программе количественного анализа см. в документе ПО Agilent MassHunter Workstation (руководство по ознакомлению с программой количественного анализа) или в онлайн-справке.

Программа качественного анализа

Эта программа используется для быстрого просмотра качественных характеристик данных, таких как оптимальный предшественник для переходов ионов-продуктов, чтобы ускорить разработку методов.

Компания Agilent разработала приложение для качественного анализа с целью обработки больших объемов информации в одном центральном расположении. С помощью этой программы можно выполнять следующие операции с открытыми данными масс-спектрометра любого типа:

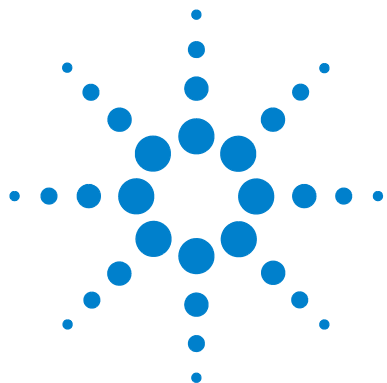
- извлекать хроматограммы;
- просматривать и извлекать спектры пиков;
- вычитать фон;
- интегрировать хроматограммы;
- проводить поиск соединений.

Можно настроить методы для автоматического выполнения изложенных выше и других задач при открытии файлов с данными.

О программе качественного анализа см. в документе ПО Agilent MassHunter Workstation (руководство по ознакомлению с программой качественного анализа) или в онлайн-справке.

1 Обзор

Помощь в анализе данных



2

Внутреннее устройство — сравнение МС с тройным квадруполем и МС с одиночным квадруполем

Принцип действия МС с одиночным квадруполем	16
Конструкция масс-спектрометра с одиночным квадруполем	16
Принцип работы масс-спектрометра с одиночным квадруполем	18
Принцип действия МС с тройным квадруполем	25
Конструкция системы Triple Quad серии 7000	25
Инновационные усовершенствования системы Triple Quad серии 7000	26
Принцип работы масс-спектрометра с тройным квадруполем	28

В этой главе объясняется внутреннее устройство системы Triple Quad серии 7000.

Основой для понимания работы тройного квадрупольного масс-спектрометра является знание принципа действия масс-спектрометра с одиночным квадруполем. Поэтому сначала мы объясним устройство масс-спектрометра с одиночным квадруполем.



Принцип действия МС с одиночным квадруполом

Для начала рассмотрим основные аспекты масс-спектрометра с одиночным квадруполом. Понимание принципа действия масс-спектрометра с одиночным квадруполом позволяет получить представление о характерных особенностях системы Triple Quad серии 7000.

Конструкция масс-спектрометра с одиночным квадруполом

Масс-спектрометрия основывается на анализе ионов, перемещающихся в вакууме.

Ионизация образца происходит в ионном источнике, который схематически изображен на Рис. 1 слева. В данном случае используется источник с ионизацией электронным ударом, который ионизирует пробу с помощью заряженной нити накала.

Ионы анализируются масс-анализатором (фильтром масс), который управляет движением ионов по мере их перемещения к детектору, где они преобразуются в фактические сигналы.

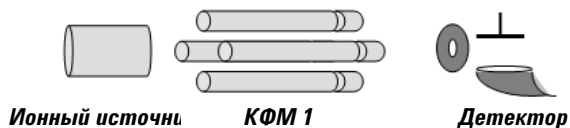


Рисунок 1 Схематическое изображение масс-спектрометра с одиночным квадруполом

Квадрупольные масс-анализаторы состоят из четырех параллельных стержней, на которые подается определенное напряжение постоянного тока и радиочастотное (РЧ) напряжение. Эти стержни отфильтровывают все ионы, кроме ионов с одним конкретным или любым из нескольких конкретных значений отношения массы к заряду (m/z), которые определяются прикладываемым напряжениями.

РЧ-напряжение прикладывается ко всем четырем стержням, но на отрицательных (–) стержнях оно сдвинуто по фазе на 180 градусов по сравнению с положительными (+) стержнями. Стержни маркированы знаками + и –, указывающими полярность напряжения постоянного тока, прикладываемого к ним.

В источнике образуются все ионы, способные генерироваться из пробы. Однако, когда прикладывается определенный набор напряжений, лишь ионы с определенным значением m/z могут пройти сквозь квадруполь и достичь детектора. Повышение напряжений до других значений позволяет проникать ионам с другими значениями m/z . Полное сканирование МС достигается путем повышения прикладываемого к четырем стержням напряжения постоянного тока и радиочастотного напряжения по всему расширенному диапазону значений.

Принцип работы масс-спектрометра с одиночным квадруполом

Теорию масс-спектрометра с одиночным квадруполом можно объяснить на примере концептуальной модели. См. Рис. 2.

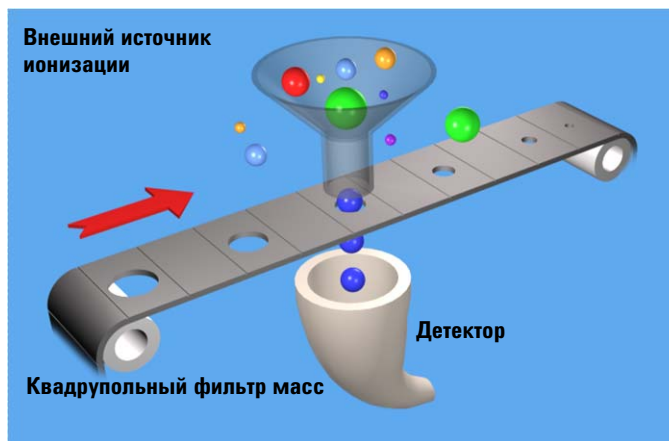


Рисунок 2 Концептуальная модель масс-спектрометра с одиночным квадруполом

В данной модели:

- Все ионы, содержащиеся в пробе, формируются во внешнем источнике ионизации и собираются в воронке. Шарики разных цветов и размеров представляют различные ионы с различными значениями m/z .
- Квадрупольный масс-анализатор представлен в виде подвижной ленты, которая служит для фильтрации ионов при их прохождении сквозь отверстия разных размеров. Ионы, находящиеся в воронке, проходят через масс-фильтр, попадая в детектор.
- Детектор представлен улавливающей воронкой, расположенной под фильтрующей лентой.

По мере продвижения ленты (анализатор) или изменения напряжений на стержнях ионы с различными значениями m/z отфильтровываются масс-спектрометром.

При последовательном увеличении в анализаторе значения m/z создается полный скан МС.

Если лента не движется, детектор продолжает контролировать одно и то же единственное значение m/z в течение всего периода сканирования. Такой тип анализа называют мониторингом выбранных ионов, или SIM. В этом режиме работы масс-спектрометр с одиночным квадруполем имеет наибольшую чувствительность.

Период сканирования выбирается (фиксируется) пользователем. Пользователь может задать время выдержки, чтобы сканировать определенный диапазон масс (например, m/z от 50 до 1 000), или оставить один выбранный ион (SIM), или перейти к нескольким выбранных ионам в течение периода сканирования. В режиме SIM квадрупольный фильтр масс не сканируется по всему диапазону. Прежде чем переходить к настройке для следующего SIM, устанавливаются необходимые напряжение постоянного тока и радиочастотное напряжение для фильтрации одной массы в течение заданного времени.

Одиночный квадруполь: SIM

Чтобы добиться наилучшей чувствительности или количественного измерения, одиночный квадруполь используется в режиме SIM (Рис. 3). Рабочий цикл представляет собой меру времени, фактически затраченного прибором на измерение сигналов. В режиме SIM одиночный квадруполь почти все время анализирует сигнал иона с определенным значением m/z . Это приводит к почти 100%-ному сбору данных в течение рабочего цикла.

2 Внутреннее устройство — сравнение МС с тройным квадруполом и МС с одиночным квадруполом

Принцип работы масс-спектрометра с одиночным квадруполом

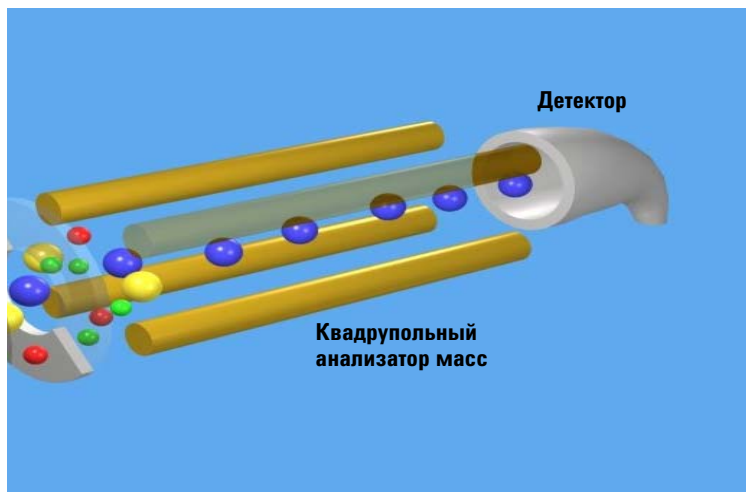


Рисунок 3 Одиночный квадруполь: SIM

В этом примере:

- 1** Все ионы (+, – и нейтральные частицы) формируются в источнике ионизации электронным ударом.
- 2** Ионная оптика направляет ионы на квадрупольный масс-анализатор.

Источник ионизации электронным ударом Agilent состоит из ряда линз и узла отражателя, которые направляют ионный пучок в анализатор.

- 3** Только ионы с конкретным значением m/z (представлены в виде голубых шариков) попадают в детектор.
- 4** Детектор завершает процесс анализа.

Данная система имеет ряд преимуществ:

- наилучшая чувствительность количественного определения;
- повышенная избирательность;
- улучшенная хроматографическая специфичность;
- отсутствие структурных данных.

Одиночный квадруполь: полное сканирование МС

При полном сканировании МС квадруполь используется в качестве меняющегося со временем масс-фильтра, и сканирование выполняется пошаговым повышением напряжения постоянного тока и радиочастотного напряжения. Такой режим обеспечивает фильтрацию соответствующих ионов со значениями m/z на протяжении процесса получения масс-спектра. См. Рис. 4.

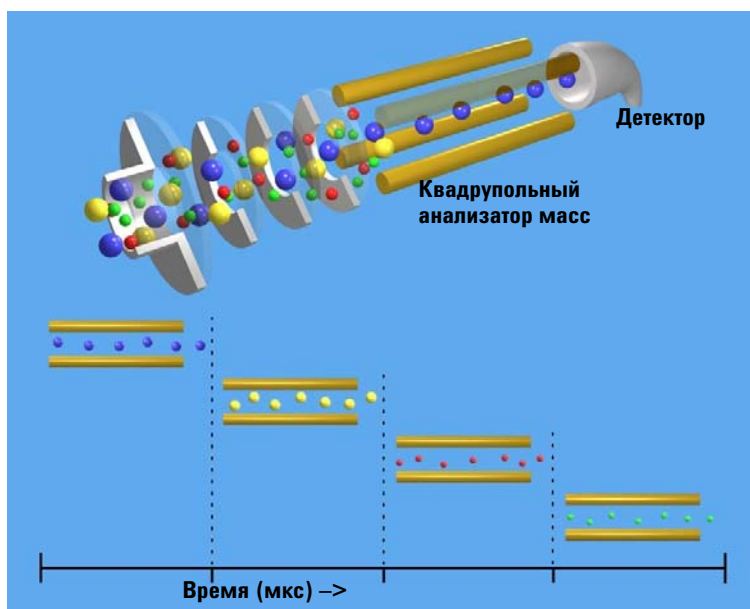


Рисунок 4 Одиночный квадруполь: полное сканирование МС

Режим полного сканирования МС менее чувствителен, поскольку рабочий цикл для каждого значения m/z значительно меньше 100 процентов. Квадрупольный анализатор масс сканирует ионы последовательно, пропуская определенные значения m/z в выбранном диапазоне к детектору.

2 Внутреннее устройство — сравнение МС с тройным квадруполом и МС с одиночным квадруполом

Принцип работы масс-спектрометра с одиночным квадруполом

И все же полное сканирование МС является полезным режимом работы, поскольку выявляются все ионы, сформированные в ионном источнике. Благодаря этому химик-аналитик предупреждается о других соединениях, которые элюируются вместе с интересующими соединениями, и эта информация полезна для разработки методов сбора данных в режиме SIM.

Что такое фрагментарные ионы?

Полные сканирования прибором с одиночным квадруполом также можно использовать для исследования фрагментарных ионов. См. [Рис. 5](#).

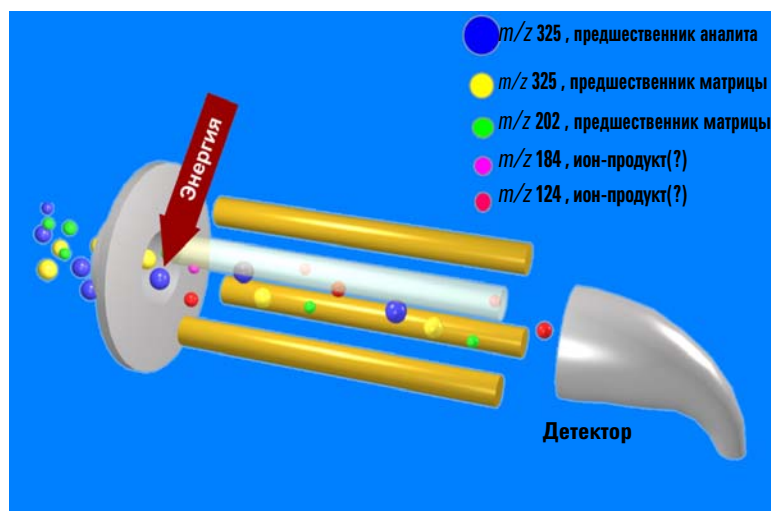


Рисунок 5 Фрагментарные ионы, определяемые МС с одиночным квадруполом

На рисунке показано, что фрагментарные ионы, называемые также ионами-продуктами, формируются путем фрагментации или распада исходных ионов. Исходные ионы, образуемые в ионном источнике, проходят через масс-анализатор без изменений, если к их движению не прикладывается дополнительная энергия в той области, где возможна фрагментация. Если ионы сталкиваются с молекулами газа и энергия поступательного движения достаточно высока, то в результате этих столкновений энергия поступательного движения преобразуется в молекулярные колебания, которые вызывают фрагментацию ионов. Это явление называют диссоциацией, индуцированной столкновениями (ДИС).

Фрагментация, или ДИС, может осуществляться в области низкого давления между ионным источником и масс-анализатором. На выход ионного источника воздействует вакуум, создаваемый двухступенчатым вакуумным насосом. В масс-спектрометре Agilent с одиночным квадруполом давление газа в области между ионным источником и квадруполом составляет примерно $10\text{--}20 \text{ Ч } 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$, что значительно ниже атмосферного давления (760 мм рт. ст.). При нормальной работе ко всей этой области прикладывается напряжение, чтобы проходящие через нее ионы продолжали двигаться к масс-анализатору. Даже если эти ионы сталкиваются с молекулами газа в данной области, обычно их энергии недостаточно для фрагментации.

Однако по мере повышения напряжения энергия поступательного движения ионов возрастает. Поэтому, если ионы сталкиваются с молекулами газа (Рис. 6), происходит ДИС. Даже если эта фрагментация происходит не в месте формирования ионов, ее все равно относят к типу «ДИС в ионном источнике».

2 Внутреннее устройство — сравнение МС с тройным квадруполом и МС с одиночным квадруполом

Принцип работы масс-спектрометра с одиночным квадруполом

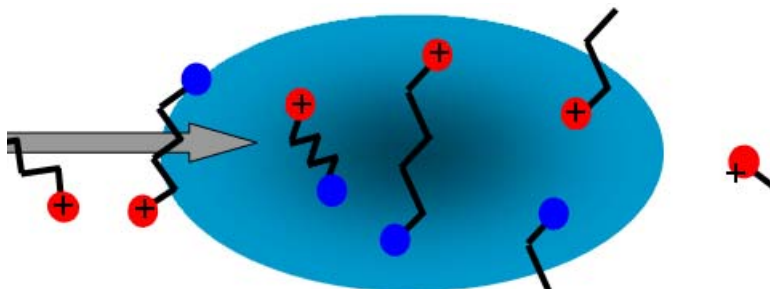


Рисунок 6 Фрагментация ионов вследствие диссоциации, индуцированной столкновениями

Масс-спектрометр с тройным квадруполом может выполнять анализ данных МС/МС с помощью фрагментации в коллизионной ячейке, как описано в следующем разделе.

Принцип действия МС с тройным квадруполом

Предыдущий раздел, посвященный работе масс-спектрометра с одиночным квадруполом, помогает объяснить принципы действия масс-спектрометра с тройным квадруполом.

Конструкция системы Triple Quad серии 7000

Масс-спектрометр с тройным квадруполом состоит из ионного источника с последующей ионной оптикой, направляющей ионы в первый квадруполь. Схема ныне действующей системы Triple Quad серии 7000 показана на [Рис. 7](#).

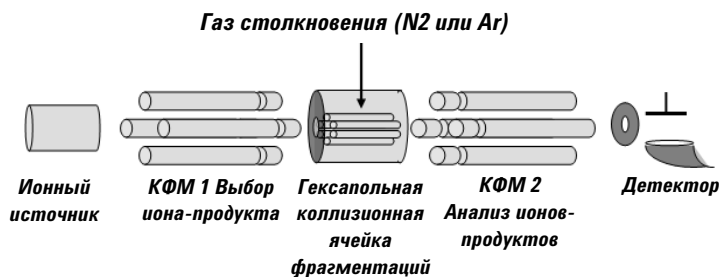


Рисунок 7 Инновационные усовершенствования системы Triple Quad серии 7000

Как и в МС с одиночным квадруполом, анализаторы состоят из четырех параллельных гиперболических стержней, посредством которых фильтруются выбранные ионы. После прохождения первого квадруполя отфильтрованные ионы попадают в коллизионную ячейку, где они фрагментируются. Коллизионную ячейку обычно называют вторым квадруполом, но в данном случае по своей геометрической форме она представляет собой гексаполь, наполненный азотом или другим газом столкновения.

Фрагментированные ионы, формируемые в коллизионной ячейке, направляются в третий квадруполь для второго этапа фильтрации, чтобы можно было изолировать и изучить несколько переходов предшественников в ионы-продукты.

Инновационные усовершенствования системы Triple Quad серии 7000

Ионы поступают в МС из ГХ Agilent 7890А. Одним из усовершенствований системы Triple Quad серии 7000 является ГХ 7890А, в котором реализована технология обратной продувки, снижающая унос фазы и улучшающая разделение пробы. Это приводит к меньшему разбавлению пробы при низких потоках и снижению химического шума с устранением ложных пиков в данных.

После разделения в ГХ проба передается в источник ионизации электронным ударом, где с помощью нити накала формируются ионы. Ионный источник содержит двойные нити накала, которые можно регулировать по отдельности и выбирать для использования в зависимости от их рабочих характеристик. Конструкция с двойной нитью накала позволяет продолжать выполнение анализа с одной нитью накала, даже если другую нить необходимо заменить или очистить.

После того как проба ионизирована, отражатель направляет ионы через ряд линз в первый квадрупольный анализатор, где они фильтруются по отношению массы к заряду.

Ионы, прошедшие через первый квадрупольный анализатор, направляются затем в усовершенствованную коллизионную ячейку, где они фрагментируются. В системе Triple Quad серии 7000 выходящий из квадруполя ионный пучок фокусируется путем добавления постфильтра, что гарантирует эффективную концентрацию ионов, покидающих квадруполь.

Коллизионная ячейка, по сути, представляет собой гексаполь, наполняемый потоком азота и гелия. Благодаря своим изобретениям компания Agilent разработала коллизионную ячейку с осевым ускорением для выполнения высокоскоростного анализа МС/МС. Использование гелия в качестве гасящего газа в коллизионной ячейке снижает шум, создаваемый нейтральными частицами гелия, а также повышает эффективность процесса фрагментации. В компании Agilent установили, что добавление гелия в поток газа коллизионной ячейки стабилизирует ионы большой массы, улучшает управление процессом фрагментации и снижает создаваемый нейтральными частицами шум в данных.

Фрагментированные ионы, формируемые в коллизионной ячейке, направляются затем в предварительный фильтр, прежде чем они попадают в третий квадруполь. Аналогично постфильтру первого анализатора этот предварительный фильтр фокусирует ионный пучок в квадруполь. В третьем квадруполе происходит второй этап фильтрации, приводящий к дальнейшему повышению концентрации ионов-продуктов.

Наконец, прошедшие через третий квадруполь ионы обнаруживаются высокоэнергетическим детектором. Дальнейшее повышение чувствительности системы Triple Quad серии 7000 достигается за счет трехосевого высокоэнергетического динода (ВЭД). В ВЭД используется внеосевая конфигурация, благодаря которой интересующий заряженный ион отрывается от нейтральных частиц, которые удаляются с помощью турбонасоса.

Высокоэффективный турбонасос с разделением потока обеспечивает вакуум и эффективно удаляет частицы газа-носителя и неионизированный материал, позволяя выполнять точный количественный анализ продукта.

Прошедшие через ВЭД ионы оцениваются количественно детектором с электронным умножителем. Благодаря нормализованной по усилению регулировке этого детектора обеспечивается постоянная чувствительность в течение всего срока службы электронного умножителя.

Принцип работы масс-спектрометра с тройным квадруполом

Тройные квадруполы обеспечивают потенциальные возможности для МС/МС несколькими способами (см. Рис. 8).

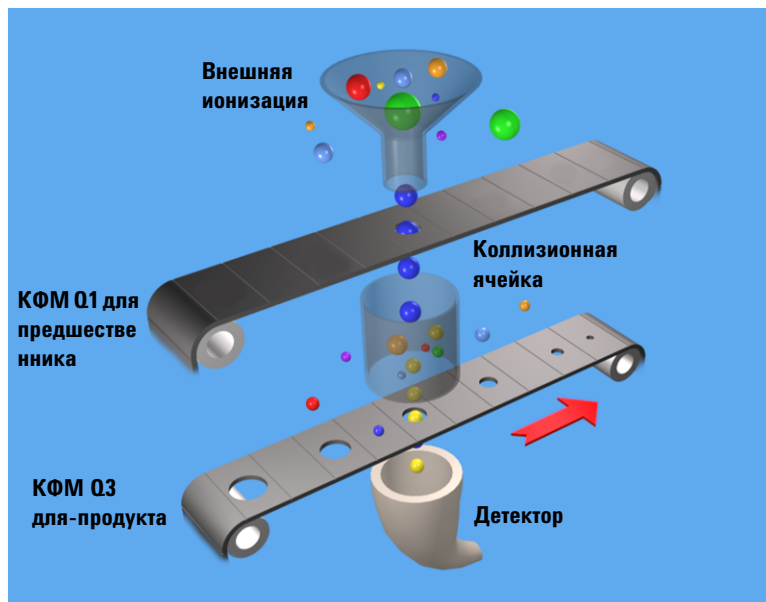


Рисунок 8 Концептуальная модель масс-спектрометра с тройным квадруполом: МС1 (Q1) в режиме SIM настроен для пропускания частиц с m/z исходного иона, МС2 (Q3) в режиме SIM настроен для пропускания частиц с m/z иона-продукта

Если представить квадрупольный масс-анализатор в виде движущейся ленты, то коллизионную ячейку можно поместить между лентами, чтобы фрагментировать ионы. Первую ленту можно фиксировать, чтобы выбирать, какие исходные ионы пропускать в коллизионную ячейку. Можно использовать коллизионные ячейки различных типов.

Ячейкой может быть другой квадруполь, гексаполь (шесть стержней, как в системе Triple Quad серии 7000), октуполь (восемь стержней) или даже волновод поперечной волны.

Независимо от того, какая геометрия используется, в качестве газа коллизионной ячейки должен использоваться инертный, неактивный газ. Кроме того, прилагаемые к коллизионной ячейке напряжения должны отличаться от напряжений, прилагаемых к квадрупольям, чтобы движение всех ионов ускорялось настолько, что их энергии столкновения было бы достаточно для фрагментации.

В этом примере исходный ион выбирается с помощью первого квадруполя и отправляется в коллизионную ячейку для фрагментации. Затем фрагменты сканируются при прохождении через третий квадруполь, и в результате получается скан ионов-продуктов в режиме МС/МС. Поскольку фрагментированные ионы являются обломками исходного иона, они представляют части общей структуры исходной молекулы. Они выбираются третьим квадруполем в соответствии с их отношением m/z точно так же, как исходные ионы выбираются первым квадруполем. Таким способом тройной квадруполь обеспечивает повышенную чувствительность точного анализа целевых соединений.

Полное сканирование МС/МС с использованием тройного квадрупольного МС тоже не самый чувствительный режим по той же причине, из-за которой полное сканирование МС с помощью одиночного квадруполя не является самым чувствительным режимом работы (первая лента остается неподвижной, вторая лента движется). Самый чувствительный режим работы прибора с тройным квадрупольным МС достигается фиксацией обеих лент и отслеживанием только определенного исходного иона и определенного иона-продукта. Этот режим называется мониторингом выбранных реакций, или SRM.

При нормальной работе прибор с тройным квадрупольным МС выполняет несколько SRM одних и тех же исходных ионов. Это называется мониторингом множественных реакций, или MRM.

2 Внутреннее устройство — сравнение МС с тройным квадруполом и МС с одиночным квадруполом

Принцип работы масс-спектрометра с тройным квадруполом



3

Система Triple Quad серии 7000 и чувствительность

Как система Triple Quad серии 7000 улучшает чувствительность 32

Чувствительность 32

Снижение химического шума с помощью MRM 35

Чувствительность и воспроизводимость системы Triple Quad серии 7000 37

Как каждая составная часть системы улучшает чувствительность 43

Технология обратной циркуляции капиллярного потока в ГХ Agilent 7890А 43

Источник ионизации электронным ударом 43

Квадрупольные фильтры масс 45

Предварительные и последующие фильтры 45

Коллизионная ячейка 47

Детектор 52

Насосная система нагнетания 54

В этой главе показано, как система Triple Quad серии 7000 снижает химический и электронный шум и как каждая составная часть системы вносит свой вклад в улучшенную чувствительность прибора.



Как система Triple Quad серии 7000 улучшает чувствительность

Чувствительность — это рабочий показатель системы Triple Quad серии 7000. Она выражается в соотношении сигнала к шуму. В трехквадрупольных масс-спектрометрах проявляются несколько источников шума, в том числе химический и кластерный фоны, а также электроника.

Чувствительность

При разработке системы Triple Quad серии 7000 чувствительности уделялось внимание на всех этапах создания оборудования, начиная с ионного источника и заканчивая детектором. См. [Рис. 9](#).

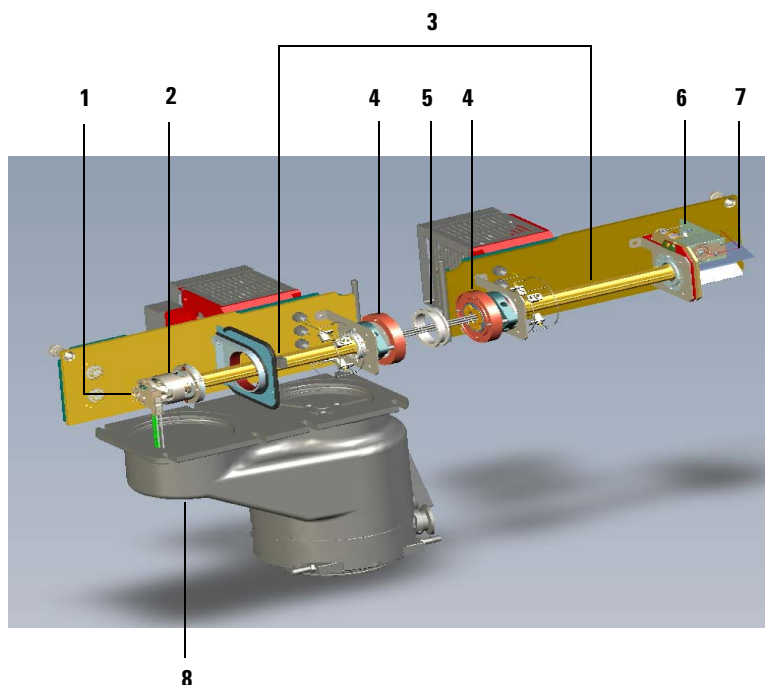


Рисунок 9 Источники шума

Каким образом прибор Triple Quad серии 7000 повышает чувствительность

- 1 В систему Triple Quad серии 7000 проба вводится из ГХ 7890А. В ГХ 7890А реализована технология обратной циркуляции капиллярного потока, обеспечивающая улучшенное разделение пробы и снижение уноса фазы для повышения чистоты пробы.
- 2 Ионный источник с ионизацией электронным ударом содержит двойные нити накала, которые можно регулировать, оптимизируя ионизацию, и использовать на выбор.

- 3** В переднем и заднем анализаторах используются гиперболические квадруполь для оптимизации пропускания ионов и спектрального разрешения.
- 4** Пропускание ионов в коллизионную ячейку из нее улучшается за счет РЧ-сегментов квадруполь (предварительный и последующий фильтры).
- 5** Высокоэнергетическая коллизионная ячейка с линейным ускорением оптимизирует фрагментацию МС/МС, одновременно устраняя перекрестные помехи даже при очень коротких временах выдержки. Узел высокочастотного гексаполя малого диаметра помогает захватывать и фокусировать фрагментированные ионы. Используемый в качестве гасящего газа гелий способствует процессу фрагментации, одновременно снижая в данных шум, создаваемый нейтральными частицами.
- 6** Внеосевой диодный детектор со сжатием сигнала логарифмического усилителя обеспечивает высокое усиление, длительный срок службы и низкий шум. Благодаря этой конструкции нейтральные частицы минуют детектор без столкновения.
- 7** Длительный срок службы умножителя объясняется тем, что его поверхность бомбардируется только электронами, но ни в коем случае не ионами. Постоянная чувствительность в течение всего срока службы умножителя обеспечивается нормализованной по усилению регулировкой детектора.
- 8** Детектор предваряется вакуумной системой, которая содержит турбомолекулярный насос с разделением потока, эффективно устраняющий нейтральные материалы.

Снижение химического шума с помощью MRM

Мониторинг множественных реакций (MRM) осуществим только с помощью тройного квадрупольного МС. В этом режиме работы передний анализатор действует в режиме SIM, контролируя определенный ион. Предполагается, что после фильтрации в первом квадруполе проходят только ионы с одним отношением m/z (см. Рис. 10). После фрагментации в коллизионной ячейке в действие вступает третий квадруполь, который тоже работает в режиме SIM для определенного диапазона значений m/z , чтобы захватывать ионы-продукты, полученные из исходного иона. Третий график на Рис. 10 показывает, насколько легко читаются данные, используемые для идентификации и количественного определения продукта.

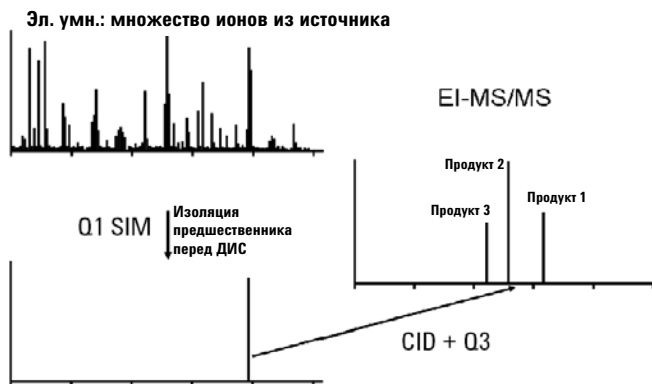


Рисунок 10 Чувствительность в режиме MRM

При преобразовании сигнала в процессе MRM система Triple Quad серии 7000 проходит через четыре этапа перехода (Рис. 11).

3 Система Triple Quad серии 7000 и чувствительность

Снижение химического шума с помощью MRM

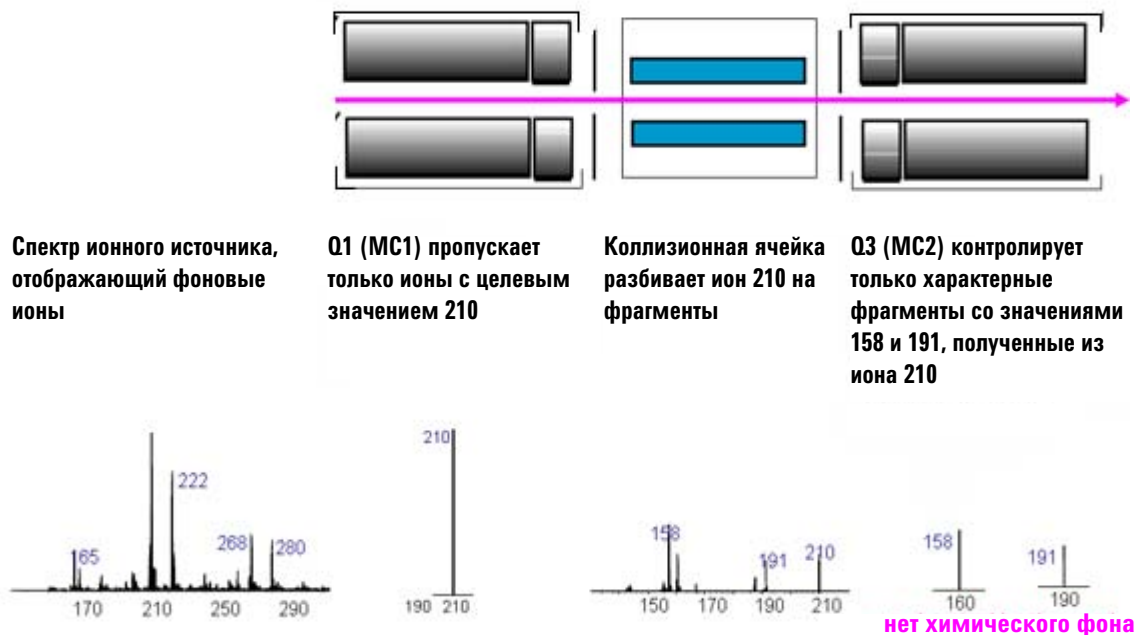


Рисунок 11 Мониторинг множественных реакций (MRM)

Шаг 1 Крайний слева спектр представляет все, что ионизируется в ионном источнике. При количественном анализе веществ с низким уровнем содержания в грязной матрице трехквадрупольный ГХ/МС снижает химический шум сильнее, чем ГХ/МС с одиночным квадруполем.

Шаг 2 На этом этапе осуществляется предварительный выбор интересующего химического вещества с значением 210 из попутно элюированных мешающих веществ, наблюдаемых в остальной части спектра. Второй спектр демонстрирует результат после прохождения первого квадруполь, или Q1 (MC1).

Шаг 3 После Q1 (MC1) в коллизионной ячейке формируются фрагментированные ионы. Соответствующий спектр MC/MC показан под коллизионной ячейкой.

Шаг 4 Для пропускания через квадруполь Q3 (MC2) можно выбрать определенные фрагментированные ионы. Они отбираются для количественного анализа и подтверждения.

На втором этапе отбора с использованием квадруполь Q3 (MC2) удаляется основная часть химического фона. Обычно вероятность наличия мешающего изотопического соединения точно с такой же массой, что и у фрагментированного иона, крайне мала.

Чувствительность и воспроизводимость системы Triple Quad серии 7000

На чувствительность данных MC влияют пределы обнаружения, разбавление пробы и загрязнение пробы. Улучшение чувствительности в MC достигается за счет повышенного уровня сигнала и снижения химического шума.

Согласно техническим характеристикам Triple Quad серии 7000 обладает чувствительностью на уровне фемтограммов. Прибор разрабатывался таким образом, чтобы при вводе 100 фг октафторнафталина (OFN) получать среднеквадратическое значение S/N не менее 100 : 1 для перехода иона с m/z 272 во фрагментированный ион с m/z 222, если используются параметры автонастройки. Это демонстрируется при установке прибора в учреждении заказчика. (См. Рис. 12).

3 Система Triple Quad серии 7000 и чувствительность

Чувствительность и воспроизводимость системы Triple Quad серии 7000

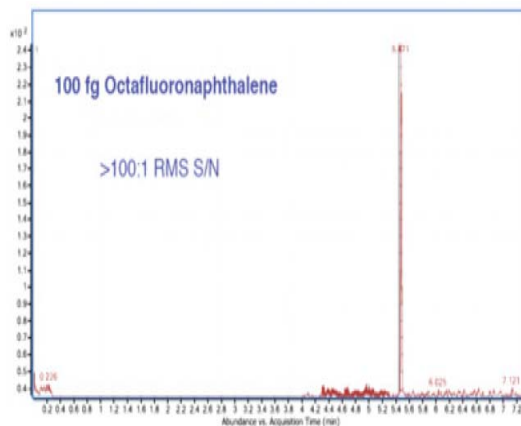


Рисунок 12 Анализ пробы OFN объемом 100 фг в режиме MRM (272 : 222)

Анализ с использованием трехквадрупольного ГХ/МС полезен при определении количеств целевых соединений в сложных матрицах. Система Triple Quad серии 7000 позволяет улучшить анализ в сложных матрицах. На [Рис. 13](#) показана хроматограмма двух родственных соединений ПХБ (ПХБ 153 и ПХБ 138), введенных в колонку по 400 фг каждый. Количественный анализ перехода выполняется при $360 \rightarrow 290$ m/z , причем переход квалификатора измеряется при $360 \rightarrow 325$ m/z в целях одновременного количественного анализа и подтверждения при самом низком пределе обнаружения. Полученные данные дают сильные сигналы на плоской базовой линии.

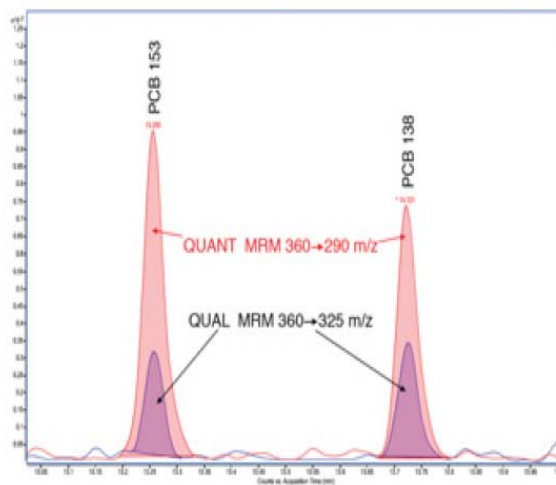


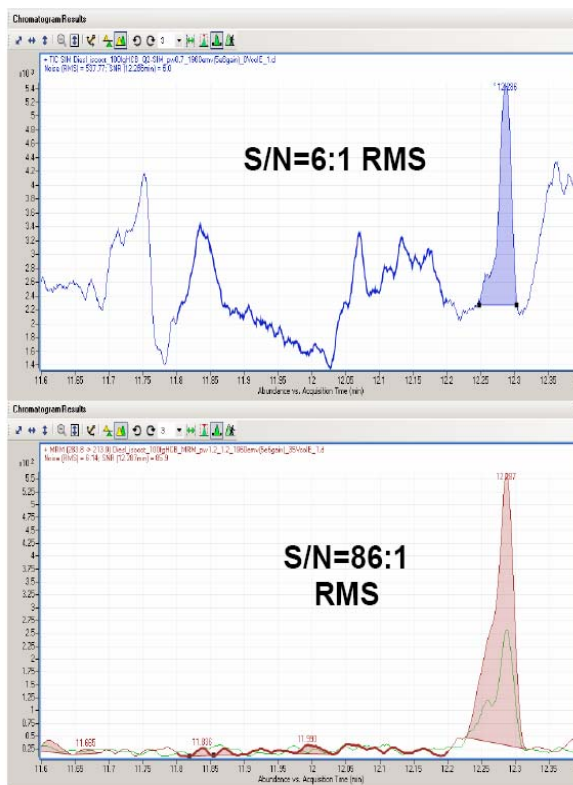
Рисунок 13 Идентификация целевых ПХБ в сложных матрицах

3 Система Triple Quad серии 7000 и чувствительность

Чувствительность и воспроизводимость системы Triple Quad серии 7000

Другим рабочим показателем системы Triple Quad серии 7000 является высокая чувствительность на загрязненных пробах. На Рис. 14 показан анализ содержания ГХБ в дизельном топливе. Данные, полученные в режиме SIM с одиночным квадруполем, демонстрируют низкое соотношение сигнал-шум при наличии множества пиков и химического фонового шума. На втором графике анализ пробы в режиме определения среднеквадратического значения дал s/m , равное 86 : 1, с количественным переходом 283,8 : 213,9 m/z . Эти результаты демонстрируют высокую чувствительность на «грязной» матрице.

300 фг ГХБ в дизельном топливе



Одиночный MC:
SIM 283, 8

MC/MC:
283,8/213,9

Рисунок 14 Анализ ГХБ с помощью системы Triple Quad серии 7000 в режиме MRM

Система Triple Quad серии 7000 дает четкие данные, помогающие оценить сложные пробы при низких уровнях. На Рис. 15 показана хроматограмма нескольких родственных соединений ПХБ в экстракте мидии, измеренных при вводе в колонку 2 пг пробы. Полученные в результате данные дают сильные сигналы на плоской базовой линии, обеспечивающие недвусмысленную интерпретацию.

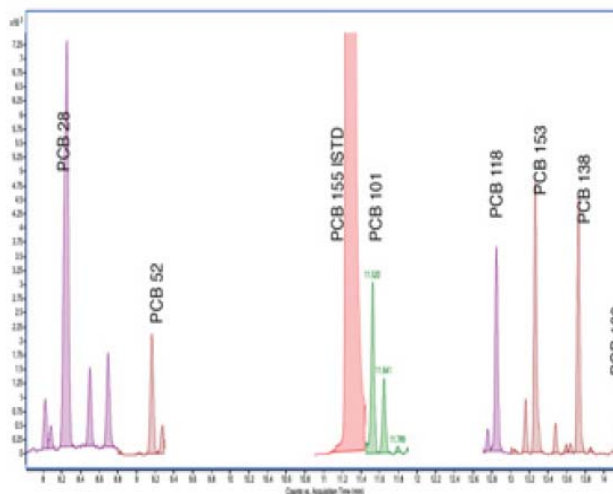


Рисунок 15 Обнаружение нескольких ПХБ при низких пределах обнаружения

3 Система Triple Quad серии 7000 и чувствительность

Чувствительность и воспроизводимость системы Triple Quad серии 7000

Воспроизводимость показывает, насколько хорошо согласуются данные от теста к тесту. На Рис. 16 показаны результаты ГХ/МС, полученные при анализе в режиме MRM фосфорорганического инсектицида «Цианофос», введенного в чеснок в концентрации 0,5 частей на миллиард. Наложенные друг на друга результаты по пяти вводам пробы, показывающие количественный анализ перехода 243 : 109 m/z , демонстрируют очень высокую воспроизводимость.

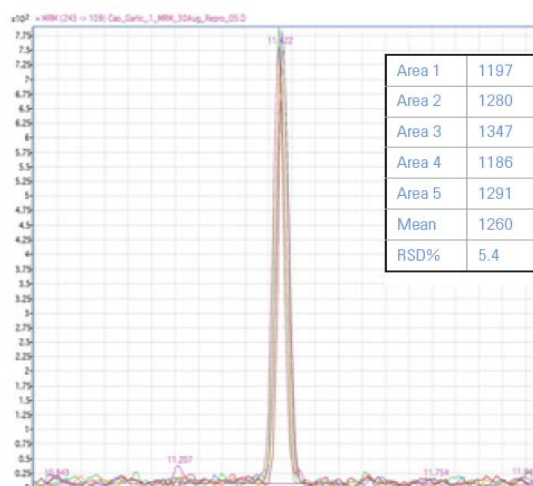


Рисунок 16 Воспроизводимость данных в системе Triple Quad серии 7000

Как каждая составная часть системы улучшает чувствительность

В этом разделе более подробно описывается, каким образом составные части системы Triple Quad серии 7000 вносят свой вклад в снижение шума ([Рис. 9](#)).

Технология обратной циркуляции капиллярного потока в ГХ Agilent 7890А

Капилляр в ГХ 7890А обеспечивает улучшенную передачу пробы благодаря технологии обратной циркуляции. Это та же самая конфигурация, что используется в приборе Agilent с одиночным квадруполом. С помощью обратной циркуляции из колонки удаляются элюированные на поздней стадии вещества, что приводит к уменьшению загрязнения пробы и создаваемого ими химического шума. Эта технология является неотъемлемой составляющей целостности и согласованности данных МС.

Источник ионизации электронным ударом

Основные составные части ионного источника показаны на [Рис. 17](#). В тройном квадруполе используется тот же самый метод внешней ионизации, что и в масс-спектрометре с одиночным квадруполом.

Работа ионного источника ЭУ основана на ионизации электронным ударом. Ионы пробы поступают в источник через интерфейс ГХ/МС. Проба ионизируется в ионизационной камере, состоящей из корпуса источника, отражателя и вставной пластины.

Нить накала, присоединенная к корпусу источника, испускает электроны в ионизационную камеру под воздействием магнитного поля. В результате взаимодействия этих электронов с молекулами пробы, происходит ионизация и фрагментация последних.

3 Система Triple Quad серии 7000 и чувствительность

Источник ионизации электронным ударом

Ионизационный источник системы Triple Quad серии 7000 содержит две нити накала, что позволяет выбирать нить накала в зависимости от результатов регулировки.

После ионизации пробы отражатель направляет ионы в блок с электростатическими линзами. На отражатель подается положительное напряжение, которое толкает положительные ионы в расположенные друг за другом линзы. Там ионы концентрируются в плотных пучок и выталкиваются в анализатор. Вырезы на корпусе источника позволяют вакуумной системе откачивать ионы газа-носителя и неионизированный материал при входе пробы в квадруполь, снижая тем самым создаваемый нейтральными частицами шум и повышая чувствительность.

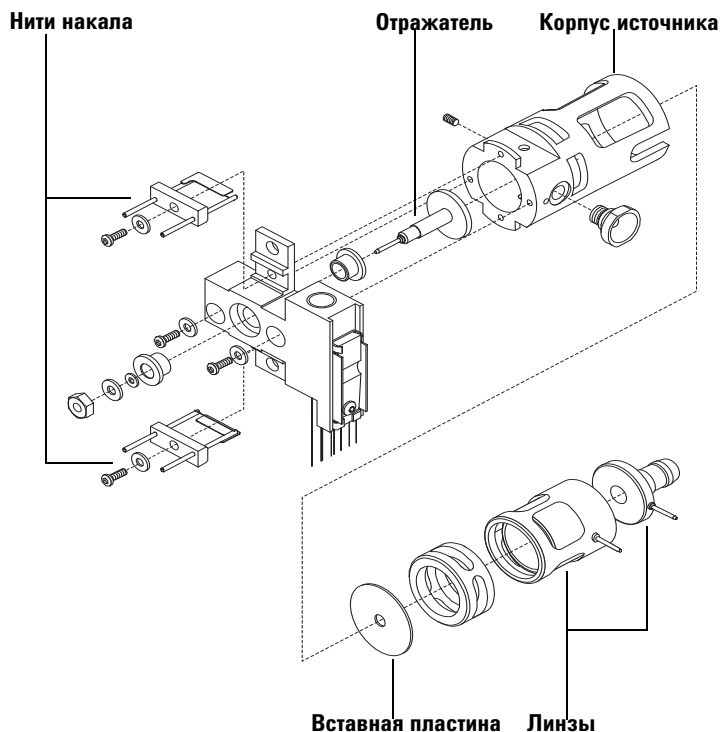


Рисунок 17 Ионный источник ЭУ

Квадрупольные фильтры масс

Квадруполи состоят из гиперболических стержней, которые оптимизируют пропускание ионов и спектральное разрешение. При такой конфигурации квадрупольная потеря ионов меньше, чем в случае квадрупольной с круглыми стержнями. Благодаря позолоченному кварцевому материалу анализатор может работать при высоких температурах и низком вакууме, избавляя от загрязнения, характерного для более низких температур.

Предварительные и последующие фильтры

Конечная часть узла квадрупольной Q1 (MC1) тоже состоит из коротких гиперболических стержней, но прикладываемых к ним РЧ-напряжений достаточно лишь для направления ионов в коллизионную ячейку. Подобный набор стержней на выходе коллизионной ячейки является частью квадрупольной Q3 (MC2). Эти короткие стержни, к которым прилагается только РЧ-напряжение, действуют в качестве предварительных и последующих фильтров для квадрупольных, обеспечивая оптимальное пропускание ионов в коллизионную ячейку и из нее.

3 Система Triple Quad серии 7000 и чувствительность

Предварительные и последующие фильтры

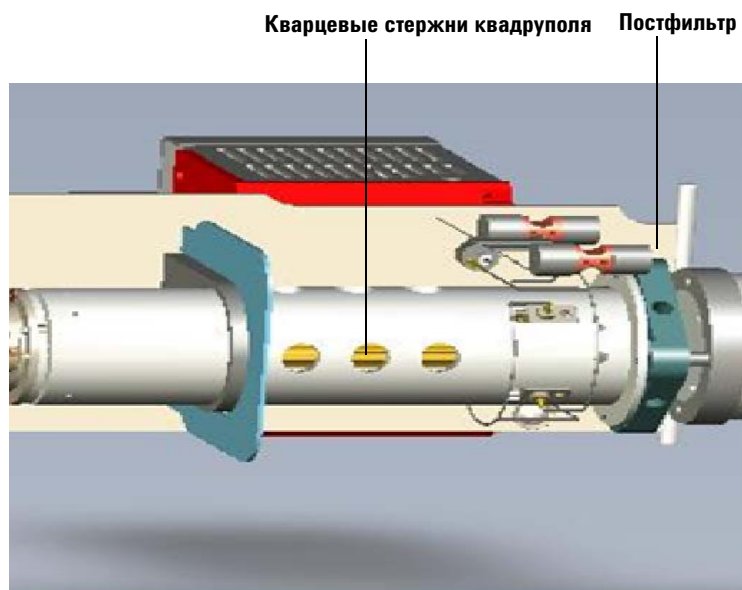


Рисунок 18 Узел квадруполя Q1 (МС1)

Коллизионная ячейка

Что представляет собой коллизионная ячейка?

Коллизионная ячейка — это еще одно новшество. Коллизионная ячейка собирает предшественников исходных ионов и фрагменты ионов, термализует ионный пучок и фокусирует пучок во второй анализатор. Коллизионная ячейка представляет собой гексапольный узел под высоким давлением, линейное ускорение в котором регулируется для оптимизации фрагментации МС/МС с одновременным устранением перекрестных помех даже при очень коротких временах выдержки (Рис. 19).

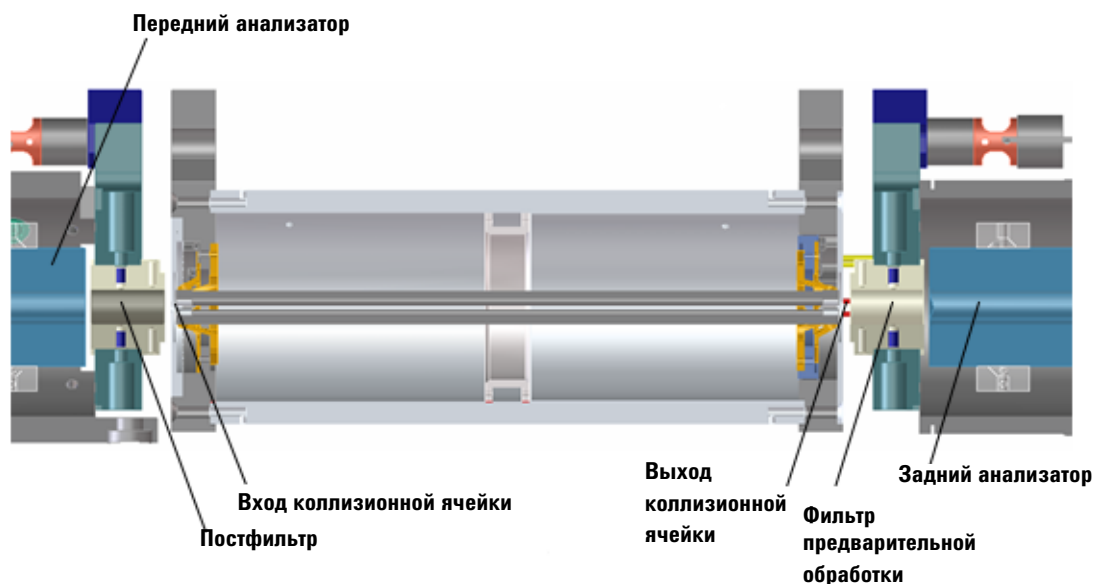


Рисунок 19 Технология коллизионной ячейки обеспечивает более высокую чувствительность и более быстрые отклики без эффектов памяти или перекрестных помех

Составляющие этой повышенной чувствительности и ускоренного отклика:

- гексапольная коллизионная ячейка малого диаметра;
- высокочастотная гексапольная коллизионная ячейка;
- линейное осевое ускорение;
- коллизионная ячейка высокого давления;
- высокоскоростная цифровая электроника.

Коллизионная ячейка содержит азот и гелий. Компанией Agilent установлено, что гелий повышает управляемость процессом фрагментации, особенно в случае ионов высокой массы. Он добавлялся в поток азота для снижения создаваемого нейтральными частицами шума путем термализации метастабильных частиц, не позволяя им попадать в детектор. После этого гелий удаляется вакуумным насосом вместе с газом-носителем и нефрагментированными ионами пробы. Малый диаметр гексапольного узла помогает захватывать фрагментированные ионы.

Преимущества гексаполя

Геометрическая форма гексаполя обладает преимуществами в двух областях: ионная фокусировка и пропускание ионов (Рис. 20).

- Первое преимущество связано с фокусировкой ионов. Согласно исследованиям, квадруполь фокусирует ионы лучше гексаполя, а гексаполь лучше октуполя. Следовательно, ионная фокусировка улучшается с уменьшением числа полюсов в фильтре.
- Второе преимущество касается пропускания ионов по всему широкому диапазону масс, или полосы пропускания m/z . В этом случае октуполь лучше гексаполя, который лучше квадруполя.

Гексаполь выбран в результате огромной работы по моделированию, имитации и экспериментированию, поскольку он позволяет достичь наилучшего компромисса между фокусировкой квадруполя и пропусканием ионов октуполя.

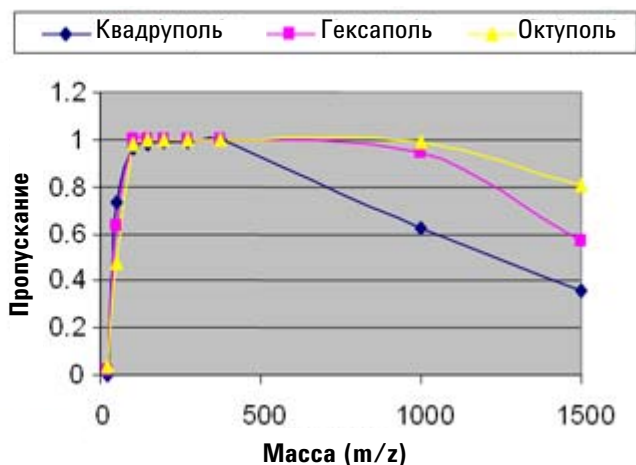
Пропускание диапазона масс (окту > гекса > квад)

Переменные:

Число полюсов
(т. е. четыре, шесть, восемь)
Вписанный диаметр (R_0)
Частота возбуждения

Оценка:

Теоретическое моделирование:
- расчет, имитации
Экспериментальные результаты



Ионная фокусировка: квад > гекса > окту

Рисунок 20 Широкий диапазон пропускания ионов и повышенная эффективность пропускания, достигаемые с помощью гексаполя

Конструкция коллизионной ячейки

Гексапольная коллизионная ячейка состоит из шести стержней с резистивным покрытием, используемых для создания разности потенциалов по всей длине коллизионной ячейки (Рис. 21).



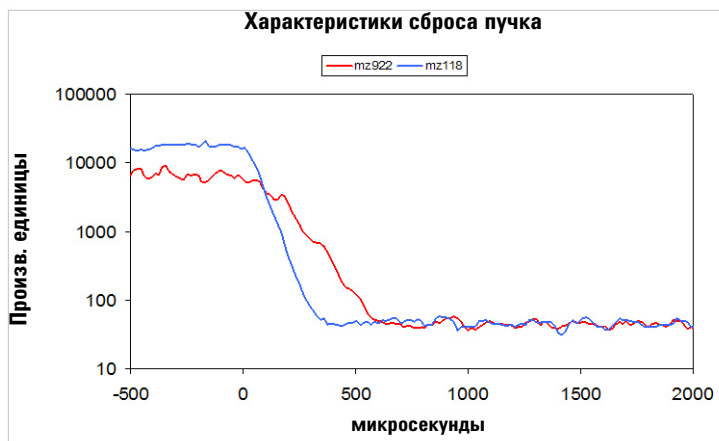
Рисунок 21 Конструкция коллизионной ячейки

Разность потенциалов присутствует всегда. Благодаря этому исходные ионы, поступающие из Q1 (MC1), или фрагментарные ионы, формируемые в коллизионной ячейке, пропускаются через ячейку и не могут двигаться беспорядочно.

Выметание ионов таким способом позволяет избежать проблем с перекрестными помехами, когда остаточные ионы-продукты из предыдущего эксперимента MRM могут вмешиваться в спектр ионов-продуктов последующего эксперимента MRM (см. Рис. 22). Напряжение энергии столкновения накладывается на напряжение линейного ускорения для получения фрагментарных или ионов-продуктов.

Продолжительность продувки коллизионной ячейки

Низкий уровень перекрестных помех можно продемонстрировать, изучив, сколько времени занимает освобождение коллизионной ячейки от ионов (Рис. 22).



Энергия столкновения 0 В

Наложенный осевой потенциал 5 В

Рисунок 22 Профиль очистки коллизионной ячейки
(500 пг алпразолама, время выдержки 20 мс)

Этот рисунок иллюстрирует анализ пробы, обычно выполняемый с помощью ЖХ и трехквадрупольного МС. Эта модель полезна для показа того, что, чем выше масса соединения, движущегося через тройной квадруполь, тем больше времени требуется для опорожнения коллизионной ячейки. Например, с наложением линейного потенциала при m/z 922 для освобождения коллизионной ячейки требуется 600 мкс, тогда как при m/z 118 требуется всего лишь 350 мкс. Она также демонстрирует низкий уровень перекрестных помех, так как по оси Y используется логарифмический масштаб, что свидетельствует о полном очищении ячейки. Это означает, что задержки в 1 мс между сканированиями будет более чем достаточно для продувки всех ионов из коллизионной ячейки.

Детектор

Узел детектора — это уникальная разработка компании Agilent (Рис. 23). Он представляет собой высокоэнергетический динод с электронным умножителем.

Трехосевой детектор

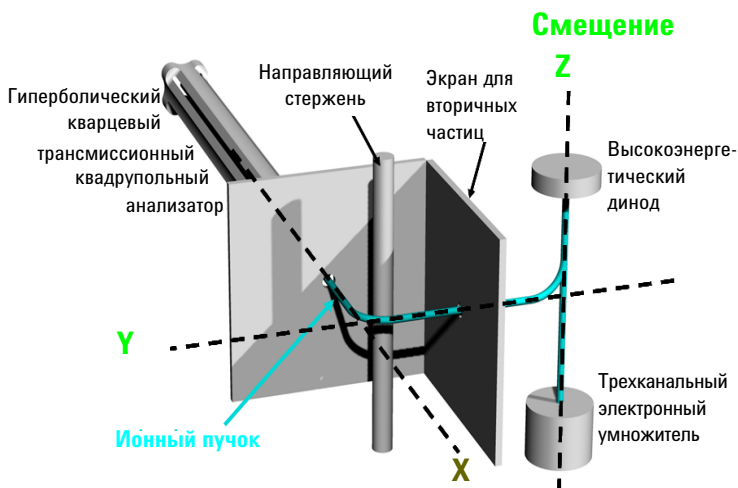


Рисунок 23 Составные части детектора

Высокоэнергетический динод расположен не на центральной оси заднего квадрупольного анализатора. Такая ориентация снижает вероятность соударения нейтральных молекул с детектором и в то же время притягивает ионы с высокими разностями потенциала. Когда ионный пучок сталкивается с динодом, ионы преобразуются в электроны, прежде чем они столкнутся с умножителем. Эти электроны притягиваются рупором электронного умножителя, обладающим более высоким положительным зарядом. Благодаря внеосевой конструкции детектора нейтральные частицы минуют детектор и удаляются вакуумной системой.

Срок службы умножителя большой, так как электроны не сталкиваются с ним. Ионы никогда не достигают его поверхности. Благодаря нормализованной по усилению регулировке обеспечивается постоянная чувствительность в течение всего срока службы электронного умножителя. Отсюда согласованность результатов между разными масс-спектрометрами и лабораториями.

Насосная система нагнетания

Работу всей вакуумной системы обеспечивает один турбомолекулярный насос с разделением потока. Вакуум, достаточный для всего процесса, достигается разделением потока турбонасоса с целью многоэтапного создания вакуума. Вакуумная система удаляет частицы газа-носителя и любые неионизированные или нефрагментированные молекулы пробы на выходе ионного источника из коллизионной ячейки и обоих анализаторов. Этот насос поддерживается одним форвакуумным (механическим) насосом (Рис. 24).

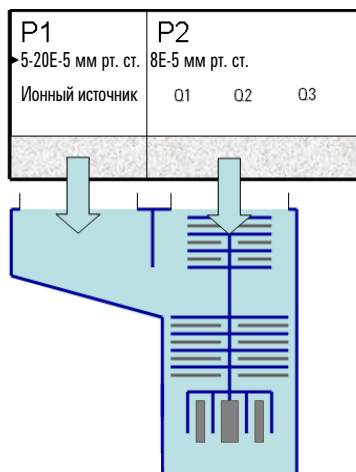
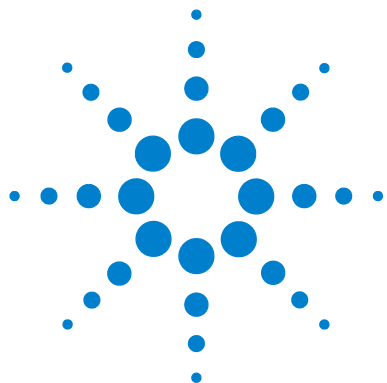


Рисунок 24 Вакуумная система



4 Программное обеспечение Agilent MassHunter Workstation — приложение Instrument Control для системы Triple Quad серии 7000

Описание 56
Настройка 58
Сбор данных 60

Этот раздел поможет понять замысел и работу программного обеспечения Agilent MassHunter Workstation или приложения GC/MS Instrument Control для системы Triple Quad серии 7000.



Описание

Характеристики программы управления приборами (Рис. 25):

- Отображение прибора во время работы с помощью графиков в реальном времени.
- Выполнение анализа нескольких проб с помощью таблицы последовательности, напоминающей интерфейс электронной таблицы.
- Управление и контроль настроек прибора.
- Настройка прибора.
- Настройка параметров сбора данных для ГХ и Triple Quad.
- Слежение за хроматограммой и масс-спектрами в ходе анализа пробы.
- Настройка последовательностей проб.

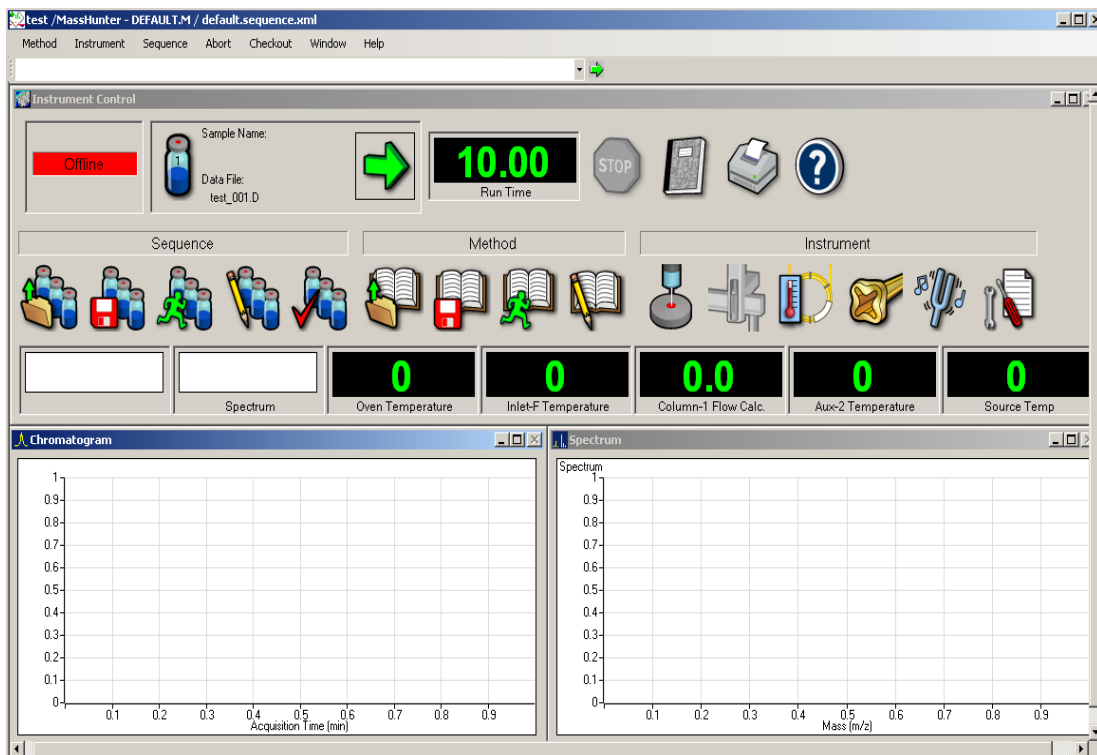


Рисунок 25 Управление прибором

Настройка

Автонастройка

Автонастройку, занимающую около восьми минут, можно использовать, когда требуется всесторонняя настройка (Рис. 26). В этом режиме все выполняется автоматически. Регулировочная смесь подается системой доставки калибранта (CDS), которая включается автоматически во время настройки.

Ручная настройка

Доступна ручная настройка задаваемых пользователем масс ионов с использованием шести соответствующих масс профиля.

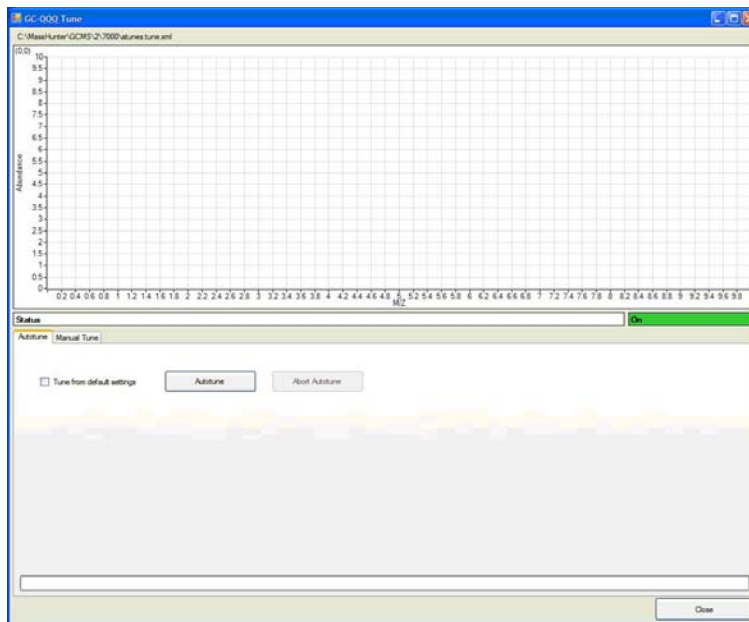


Рисунок 26 Выполняется автонастройка

Вверху справа отображается линейное изменение напряжения постоянного тока линзы 2 при отключенном РЧ-напряжении. Доступна также автоматическая версия этой настройки, выполняемая с помощью регулировочной смеси и функции автонастройки.

Отчеты о настройке

Предусмотрены также отчеты о настройке.

4 Программное обеспечение Agilent MassHunter Workstation — приложение Instrument Control для системы Triple Quad серии 7000

Сбор данных

Сбор данных

Управление и контроль ГХ/МС Triple Quad серии 7000 можно осуществлять с помощью панели управления прибором, представляющей собой окно, которое используется для доступа к настройкам сбора данных и спискам последовательностей (Рис. 27, 28 и 29).

Кроме того, на панели графиков в режиме реального времени можно отображать результаты ГХ и МС.

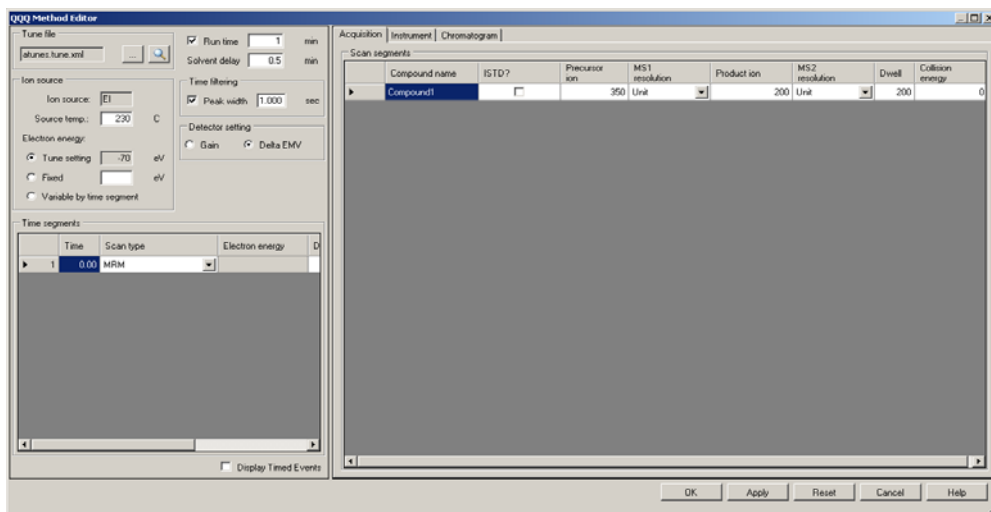


Рисунок 27 Настройки сбора данных МС

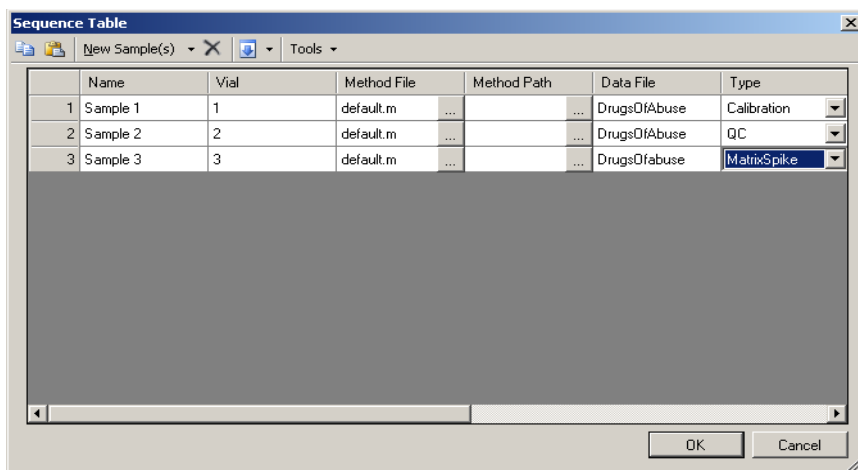


Рисунок 28 Таблица последовательности

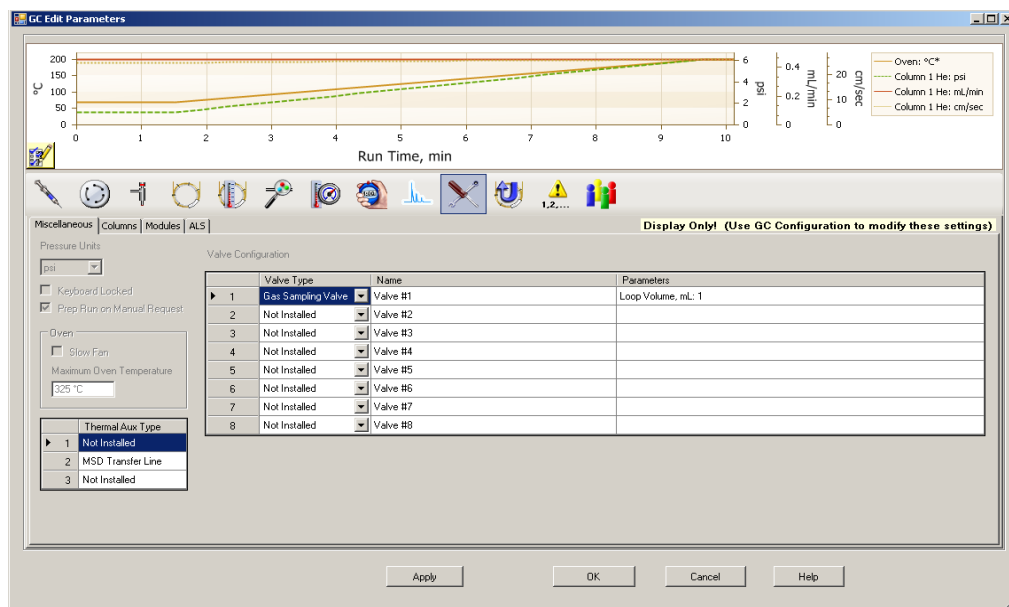


Рисунок 29 Настройки сбора данных ГХ

4 Программное обеспечение Agilent MassHunter Workstation — приложение Instrument Control для системы Triple Quad серии 7000

Сбор данных

www.agilent.com

© Agilent Technologies, Inc. 2011

Второе издание, октябрь 2011 г.



Agilent Technologies