

Laserová ablace ICP-MS aplikace v geologii



Jitka Míková

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů,
Universita Karlova v Praze

Česká geologická služba, Praha - Barrandov

Obsah přednášky



- ✓ **Geologické aplikace laserové ablace**
- ✓ Radioaktivní a stabilní izotopy
- ✓ Úvod do analýzy pomocí laserové ablace ICP-MS
- ✓ Analytický protokol
- ✓ Problémy - prvková a izotopická frakcionace
- ✓ Další problémy - hmotové rozlišení
- ✓ Aplikace stabilních izotopů - Fe
- ✓ Aplikace radiogenních izotopů - U(Th)-Pb datování
- ✓ Praktické tipy: příprava vzorků, průběžná údržba, dostupné referenční materiály

Přehled geologických aplikací LA ICP-MS



- Celková analýza hornin
- Stanovení stopových prvků v minerálech in situ
- Experimentální petrologie (distribuční koeficienty)
- Geochronologie
- Fluidní inkluze
- Mineralogie a Gemologie
- Zvětrávací procesy
- Enviromentální aplikace
- Archeologie

Následující téma



- ✓ Geologické aplikace laserové ablace
- ✓ Radioaktivní a stabilní izotopy
- ✓ Úvod do analýzy pomocí laserové ablace ICP-MS
- ✓ Analytický protokol
- ✓ Problémy - prvková a izotopická frakcionace
- ✓ Další problémy - hmotové rozlišení
- ✓ Aplikace stabilních izotopů - Fe
- ✓ Aplikace radiogenních izotopů - U(Th)-Pb datování
- ✓ Praktické tipy: příprava vzorků, průběžná údržba, dostupné referenční materiály

Izotopické variace v přírodě



Izotopické složení přírodních rezervoárů se řídí jednoduchými zákony např.:

Radioaktivní rozpad

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$
$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

Frakcionace stabilních izotopů
(Rayleighův zákon)

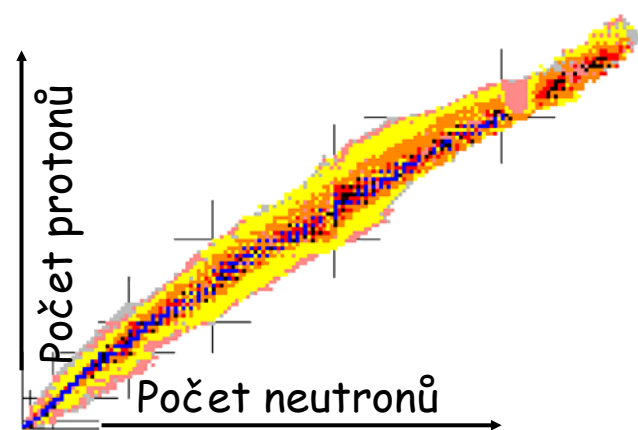
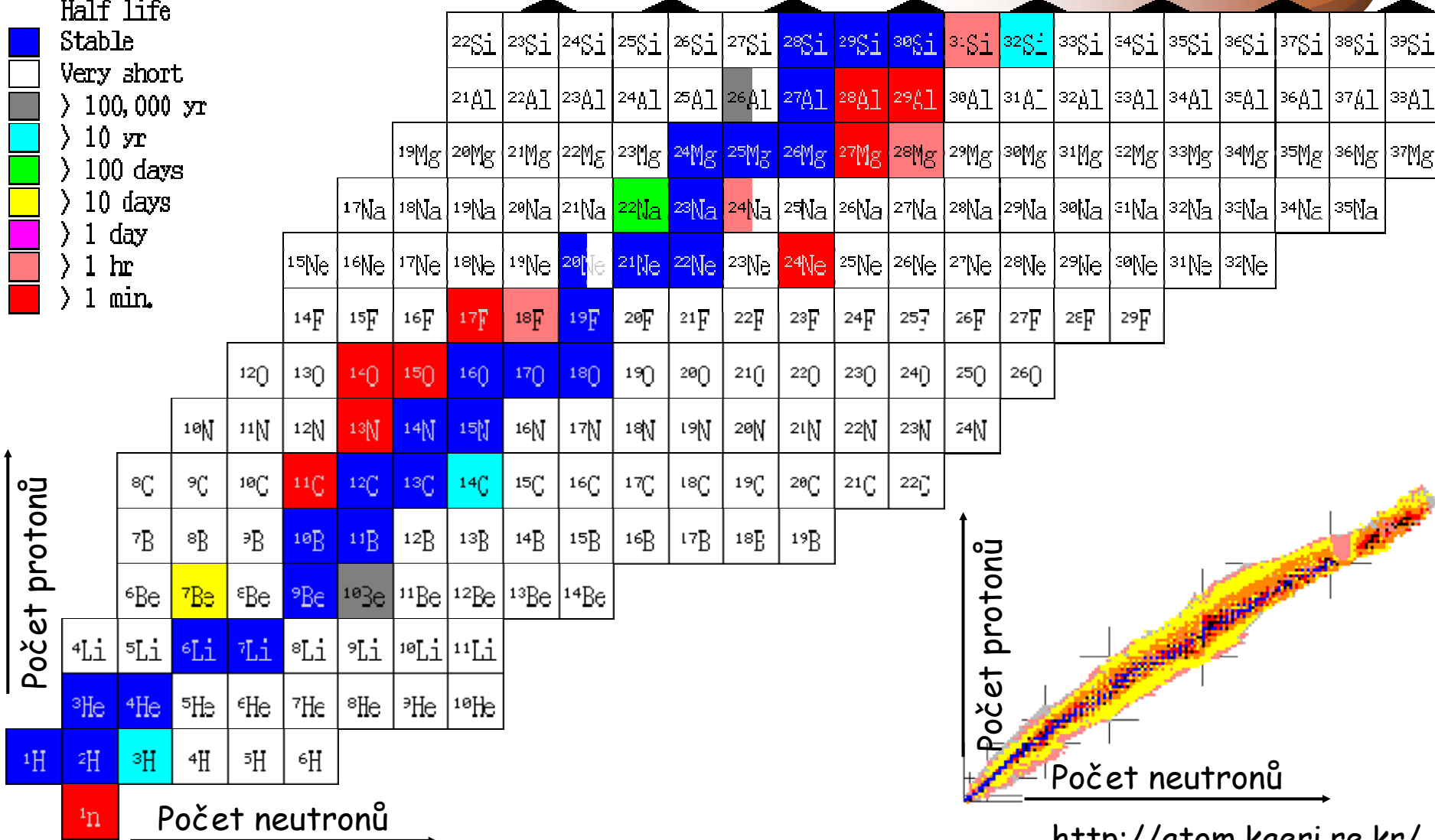
$$R = R_0 f^{(\alpha-1)}$$

Naproti tomu prvkové složení přírodních rezervoárů je ovlivňováno souborem chemických vlastností jednotlivých prvků.

Stabilita nuklidů

Half life

- Stable
- Very short
- > 100,000 yr
- > 10 yr
- > 100 days
- > 10 days
- > 1 day
- > 1 hr
- > 1 min.



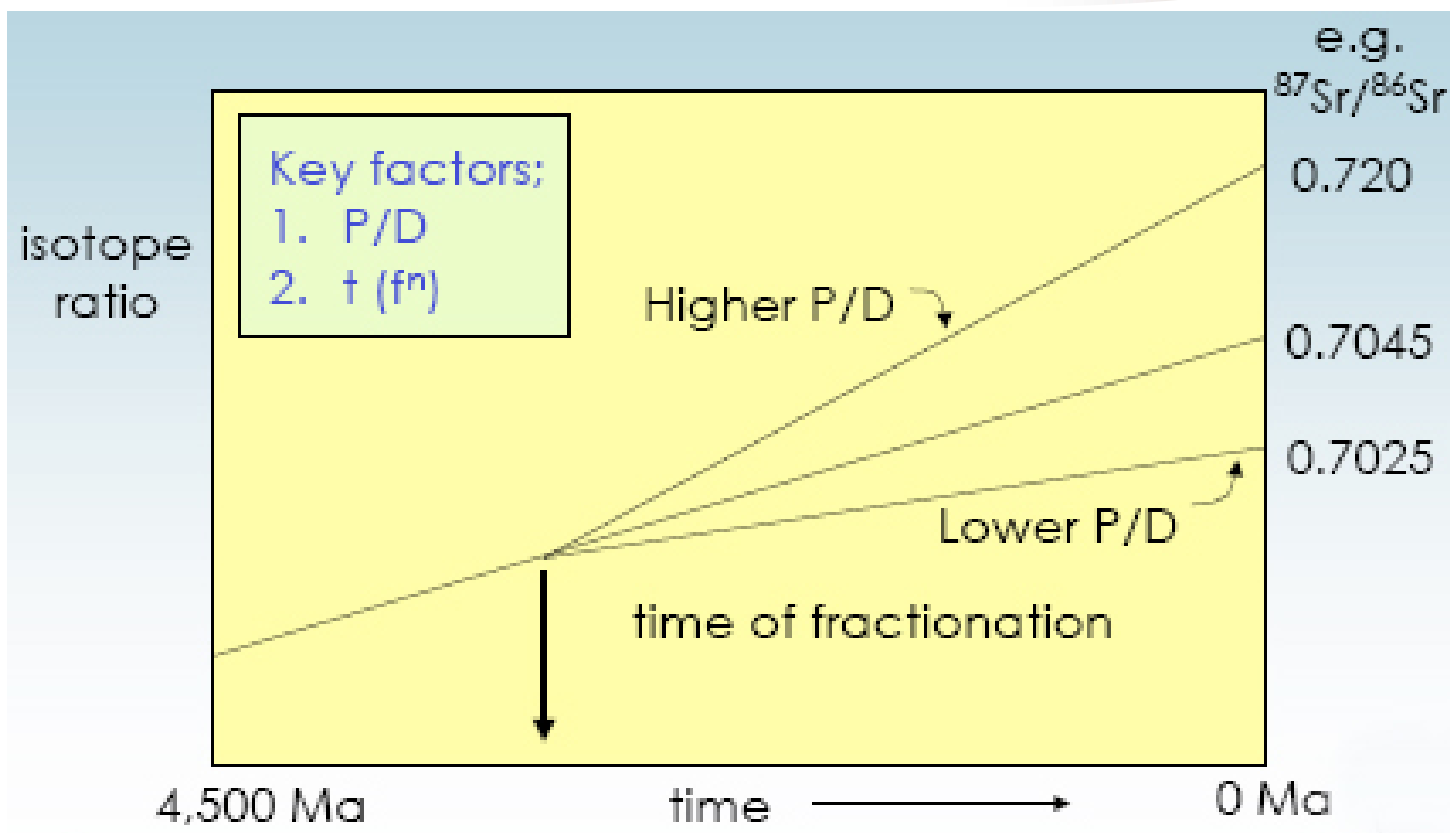
Rozpadové řady běžně používané v geochronologii

Předpoklady úspěšného použití:

- Systém je uzavřený pro mateřský i dceřiný prvek
- Známe rozpadovou konstantu
- Měření mateřských a dceřiných prvků musí být správné a přesné

PARENT/ DAUGHTER	EMITTANTS	HALF-LIFE (YR)	USEFUL AGE RANGE ^a
$^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$	α	1.1×10^{11}	10^8 to A_{\odot} yr
$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	$8\alpha, 6\beta$	4.5×10^9	10^7 to A_{\odot} yr
$^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$	$7\alpha, 4\beta$	7.1×10^8	10^7 to A_{\odot} yr
$^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$	$6\alpha, 4\beta$	1.4×10^{10}	10^7 to A_{\odot} yr
$^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$	β	4.9×10^{10}	10^7 to A_{\odot} yr
$^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$	EC^b	1.3×10^9	5000 to A_{\odot} yr
$^{14}\text{C}/^{14}\text{N}$	β	5370	0 to 70,000 yr
$^{222}\text{Rn}/^{210}\text{Pb}$	$3\alpha, 2\beta$	3.8 da	0 to 40 da
$^7\text{Be}/^7\text{Li}$	EC^b	53.4 da	0–1 yr

Radiogenní izotopy jako „stopovače“



Izotopická frakcionace (stabilní izotopy)



Izotopickou frakcionaci ovlivňují:

- Relativní rozdíly v atomových hmotnostech izotopů
- Chemická reaktivita
- Fyzikální vlastnosti

Procesy provázené frakcionací:

- Rovnovážné výměnné reakce (snaha systému dosáhnout minimální volné energie)
- Kinetické pochody (jednosměrné reakce, molekuly s lehčími izotopy reagují rychleji, jejich vazby jsou slabší než pro těžší izotopy)
- Fyzikálně-chemické procesy (vypařování, kondenzace, difúze, adsorpce, desorpce...)

Izotopická frakcionace

2 izotopy



Delta notace

$$\delta^i E_X = \left(\frac{R_X^{i/j} - R_{STD}^{i/j}}{R_{STD}^{i/j}} \right) 10^3$$

Izotopický
frakcionační faktor

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A^{i/j}}{R_B^{i/j}}$$

$$\alpha_{A-B} = \frac{1000 + \delta^i E_A}{1000 + \delta^i E_B}$$

Izotopická frakcionace

3 izotopy

Izotopický
frakcionační faktor

$$\alpha_{k/j} = \left(\alpha_{i/j} \right)^Z$$
$$Z = (m_i/m_k) \{ (m_k - m_j)/(m_i - m_j) \}$$

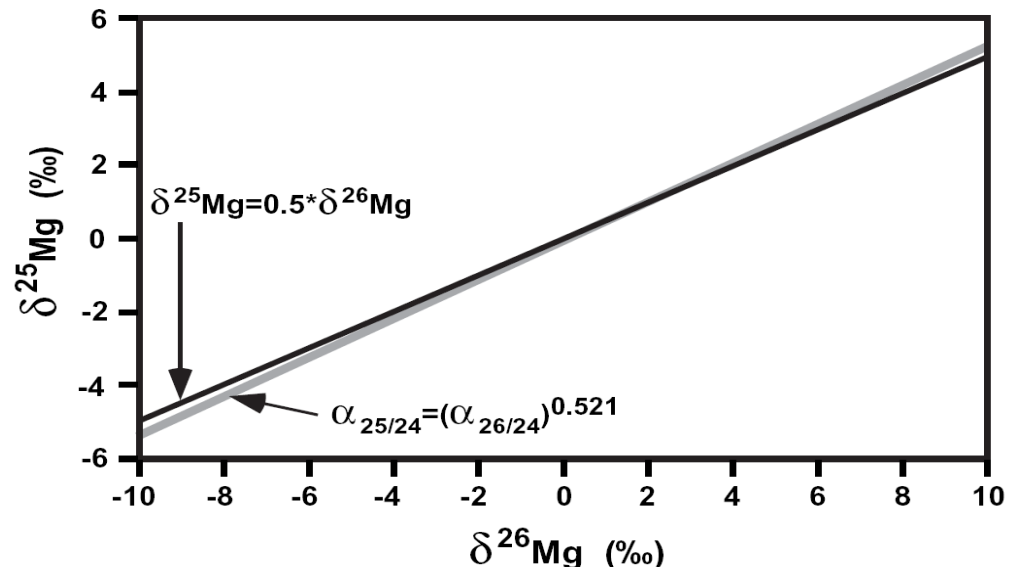
Např. ^{24}Mg , ^{25}Mg a ^{26}Mg

$$\alpha_{25/24} = (\alpha_{26/24})^{0.521}$$

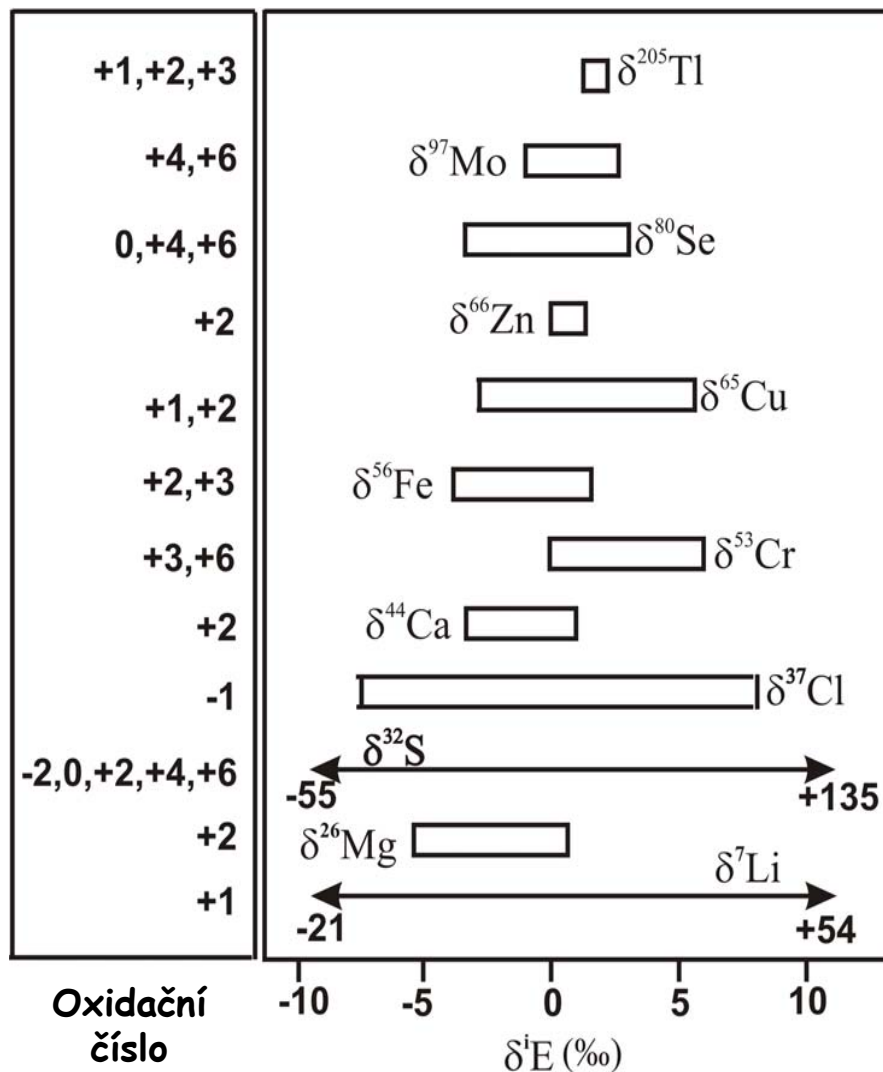
Nebo s využitím hmotnostních
čísel izotopů:

$$\delta^k E \approx \left(\frac{k-j}{i-j} \right) \delta^i E$$

$$\delta^{25}\text{Mg} \approx 0.5 \delta^{26}\text{Mg}$$



Rozsah izotopických variací v přírodě



Laserová ablace MC ICP-MS

Chyba měření 1 - 3‰
jako důsledek:

koncentrace
homogenity
interferencí
frakcionace

...

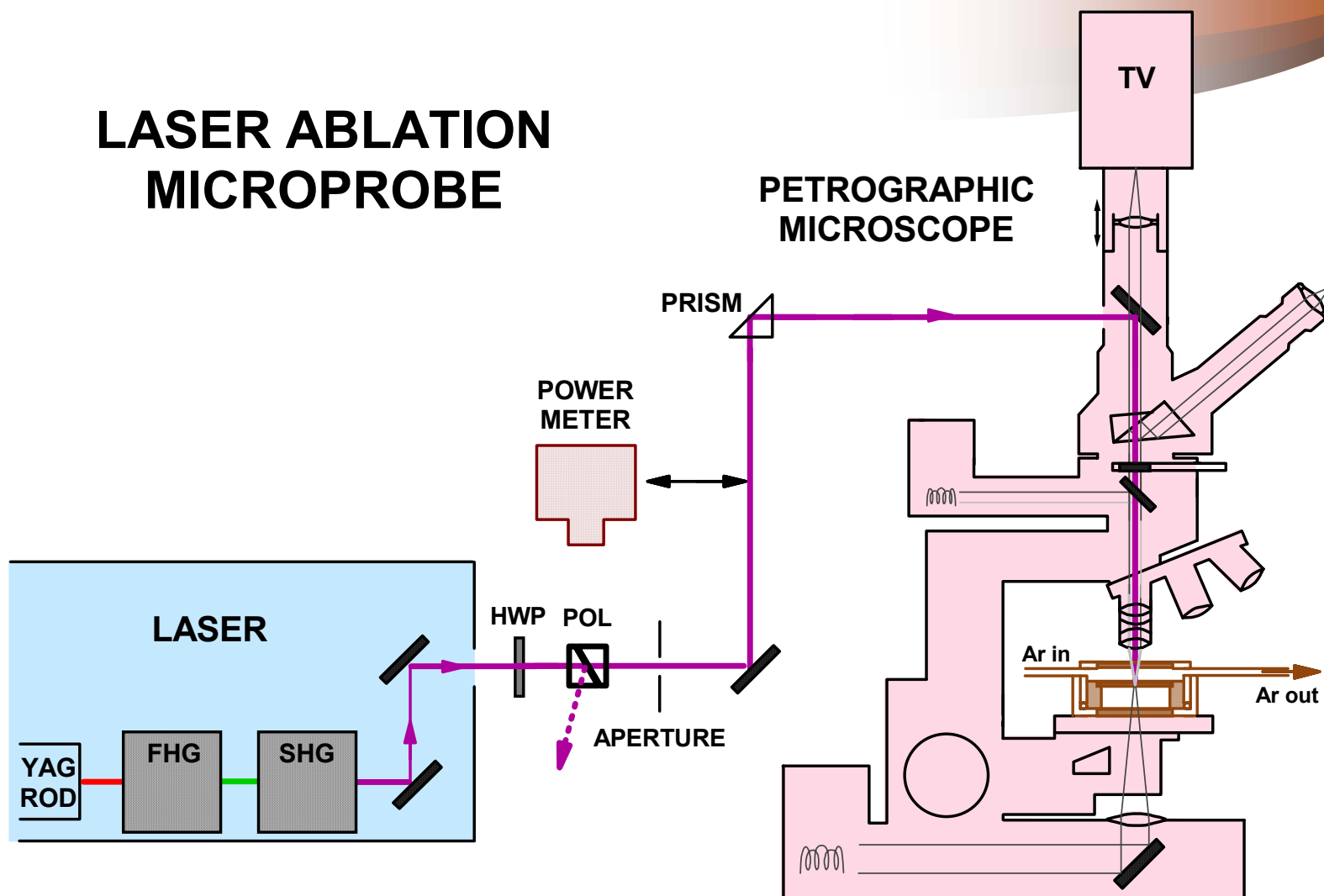
Následující téma



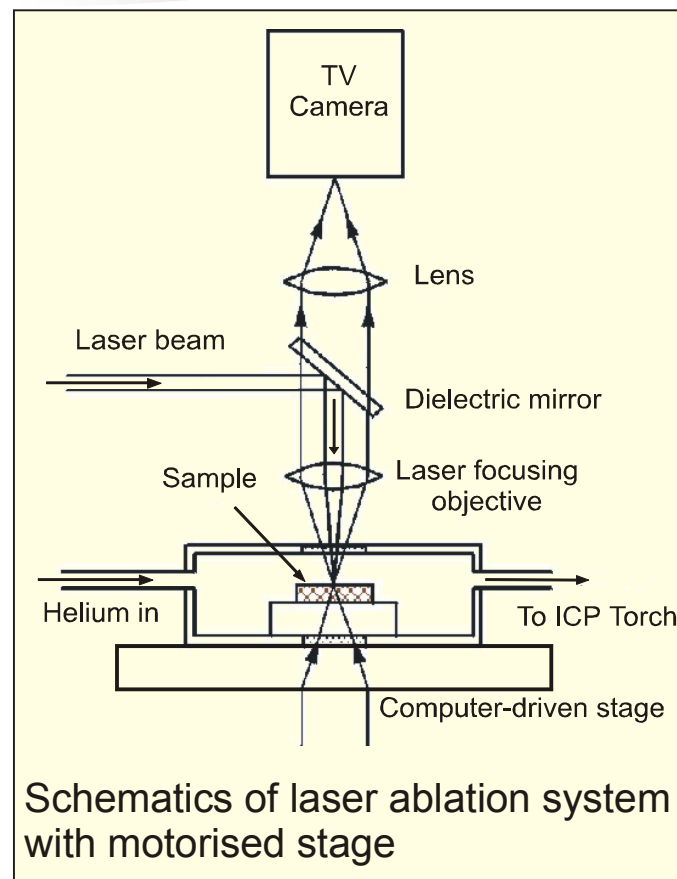
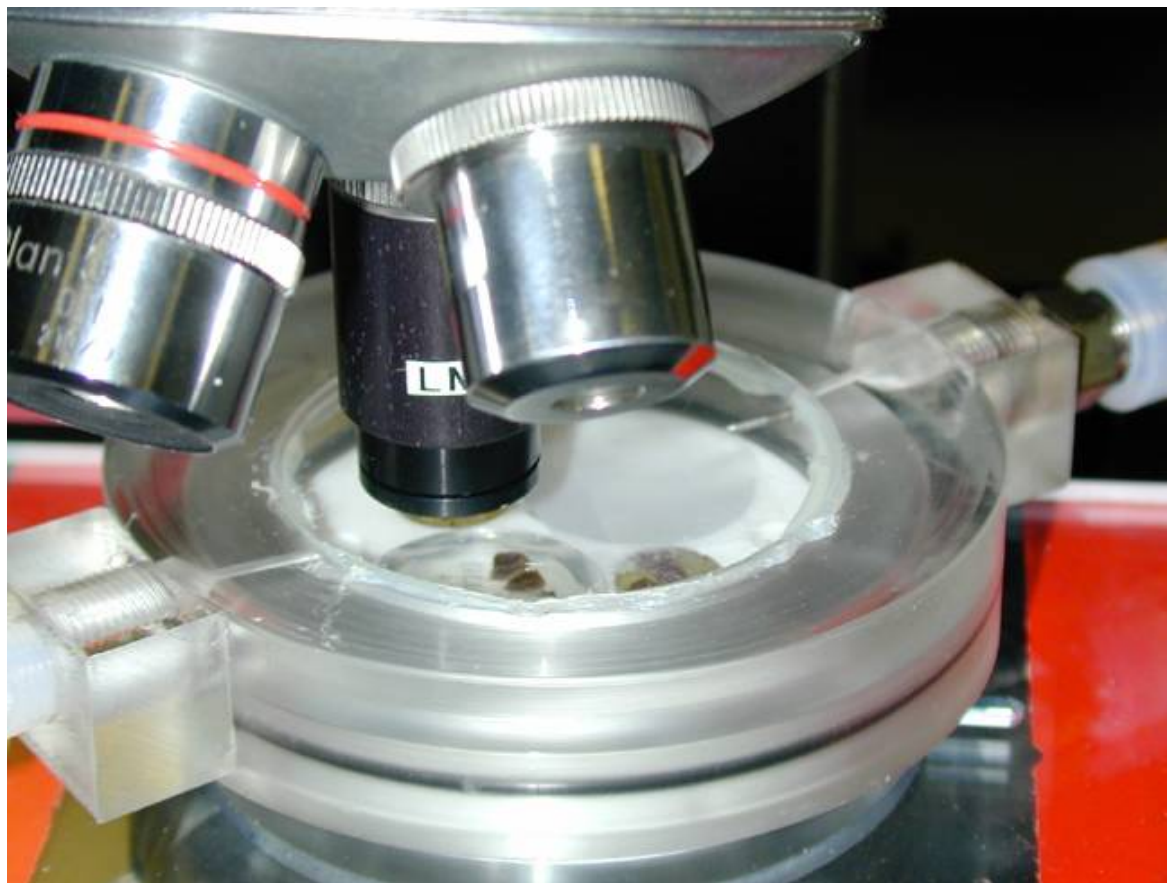
- ✓ Geologické aplikace laserové ablace
- ✓ Radioaktivní a stabilní izotopy
- ✓ Úvod do analýzy pomocí laserové ablace ICP-MS
- ✓ Analytický protokol
- ✓ Problémy - prvková a izotopická frakcionace
- ✓ Další problémy - hmotové rozlišení
- ✓ Aplikace stabilních izotopů - Fe
- ✓ Aplikace radiogenních izotopů - U(Th)-Pb datování
- ✓ Praktické tipy: příprava vzorků, průběžná údržba, dostupné referenční materiály

Schéma laserové ablace

LASER ABLATION MICROPROBE



Laserová ablační cela



Schematics of laser ablation system with motorised stage

Laserový ablační systém 1995



Následující téma



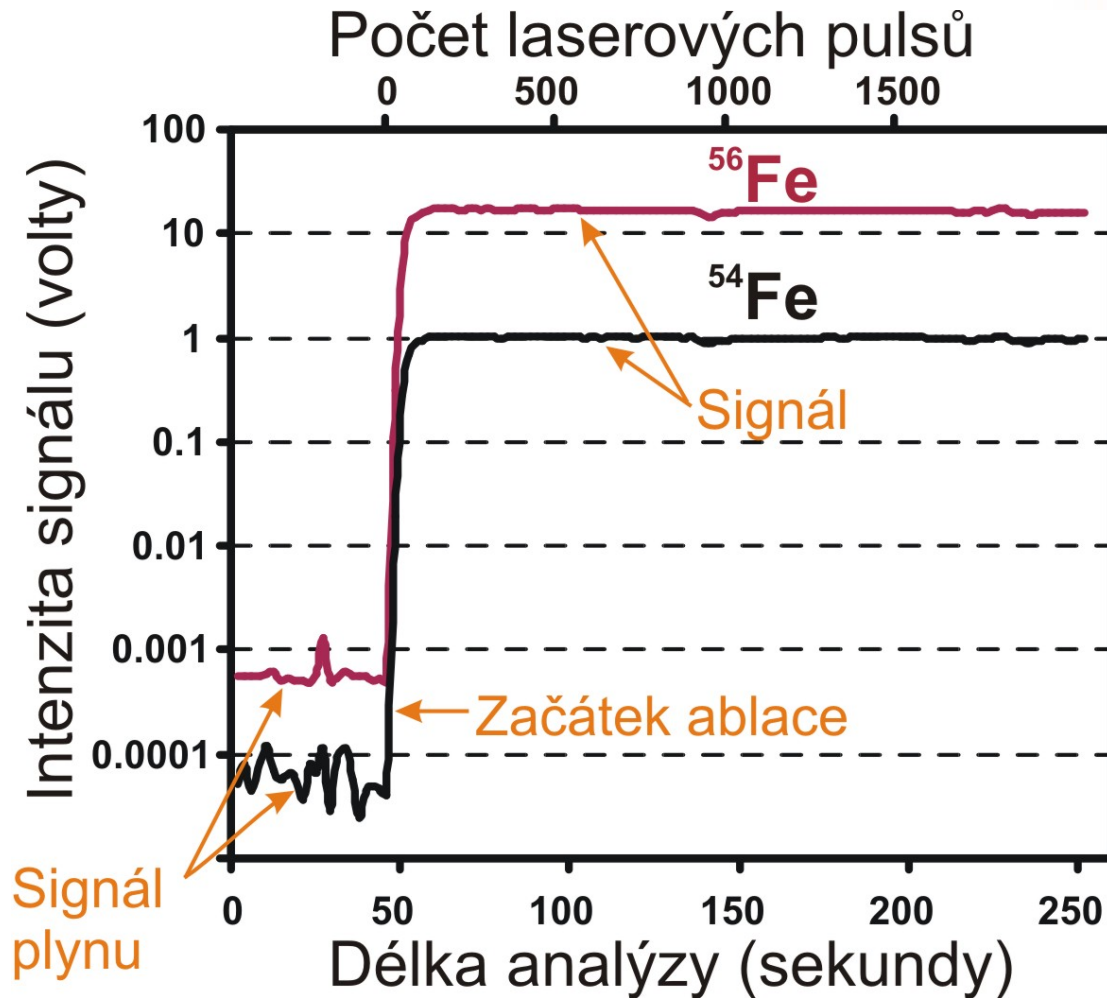
- ✓ Geologické aplikace laserové ablace
- ✓ Radioaktivní a stabilní izotopy
- ✓ Úvod do analýzy pomocí laserové ablace ICP-MS
- ✓ **Analytický protokol**
- ✓ Problémy - prvková a izotopická frakcionace
- ✓ Další problémy - hmotové rozlišení
- ✓ Aplikace stabilních izotopů - Fe
- ✓ Aplikace radiogenních izotopů - U(Th)-Pb datování
- ✓ Praktické tipy: příprava vzorků, průběžná údržba, dostupné referenční materiály

Doporučení pro analýzu pomocí single/multi kolektoru



- Používejte dobře připravené vzorky
- Nastavte parametry laseru tak, abyste získali dostatečně kvalitní signál po celou dobu měření
- Měřte pouze data pro prvek/izotop, který potřebujete
- Vyberte vhodný prvek/izotop jako interní standard
- Při každé analýze zaznamenávejte i signál plynu protékajícího ablační celou před samotnou ablací
- Používejte externí standardy (pro korekce driftu, frakcionace a hmotového rozlišení, je-li nutno) a jejich měření provádějte za stejných podmínek jako měření vzorku

Ukázka ideálního průběhu laserové analýzy



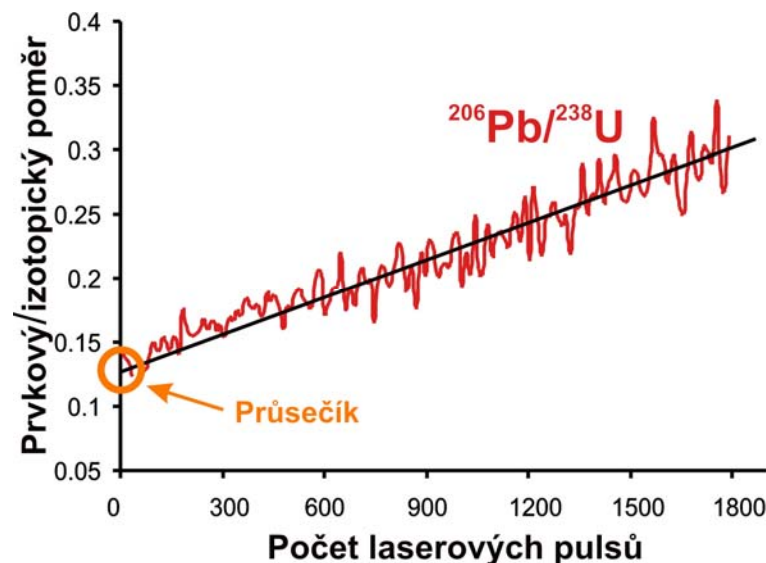
Zpracování dat korekce



- Vyber interval signálu pro nosný plyn i pro vzorek
- Proved' korekci signálu na blank (signál nosného plynu)
- Proved' korekci interferujících signálů na hmotové rozlišení
- Proved' korekci izobarických interferencí
- Pracuj pokud možno s jednotlivými analýzami (měřenými prvkovými/izotopickými poměry)
- Koriguj vliv frakcionace způsobené laserem

Korekce laserem způsobené frakcionace

- **Externí standard** - tzv. "bracketing"
měření v sérii **standard** - vzorek - **standard**
 - koriguje také hmotové rozlišení
 - může být závislé na matrici vzorku
 - časově náročné
- **Matematické korekce** - např. "metoda průsečíku"
 - frakcionace musí odpovídat známému průběhu pro daný materiál
 - liší se podle typu laseru a nastavených parametrů
 - šetří strojový čas spektrometru



Důležité parametry laseru



Pro každý laserový systém je část parametrů fixní (vlnová délka, trvání jednoho pulsu, typ ablační cely...)

Další parametry je možné kontrolovat

- Unášecí plyn (He, Ar, ...)
- Způsob vzorkování (jednotlivý bod x povrchový rastr)
- Průměr laserového paprsku
- Energie laserového paprsku
- Rozložení energie laserového paprsku (homogenní, Gausovské)
- ...

Pár praktických rad



- Vždy měřte více dat (delší signál) než si myslíte, že budete potřebovat
- Pracujte systematicky, reprodukovatelně (počítačem řízený laser, shodná délka analýz...) a dělejte si poznámky
- Měřte dostatek standardů, interních i externích, nejlépe kombinace obou
- Používejte zobrazovací metody (optický mikroskop, BSE, CL) pro kontrolu homogenity vzorku
- Kde to vzorek umožňuje, proveďte více než jednu analýzu

Následující téma



- ✓ Geologické aplikace laserové ablace
- ✓ Radioaktivní a stabilní izotopy
- ✓ Úvod do analýzy pomocí laserové ablace ICP-MS
- ✓ Analytický protokol
- ✓ Problémy - prvková a izotopická frakcionace
- ✓ Další problémy - hmotové rozlišení
- ✓ Aplikace stabilních izotopů - Fe
- ✓ Aplikace radiogenních izotopů - U(Th)-Pb datování
- ✓ Praktické tipy: příprava vzorků, průběžná údržba, dostupné referenční materiály

Prvková a izotopická frakcionace během laserové ablace



- **Prvková frakcionace**

změna v poměru měřených signálů prvků během jedné analýzy v závislosti na počtu laserových pulsů aplikovaných na vzorek

(Pb/U v NIST referenčních materiálech, zirkon - ZrSiO_4)

- **Izotopická frakcionace**

změna v poměru měřených signálů izotopů jednoho prvku během jedné analýzy v závislosti na počtu laserových pulsů aplikovaných na vzorek

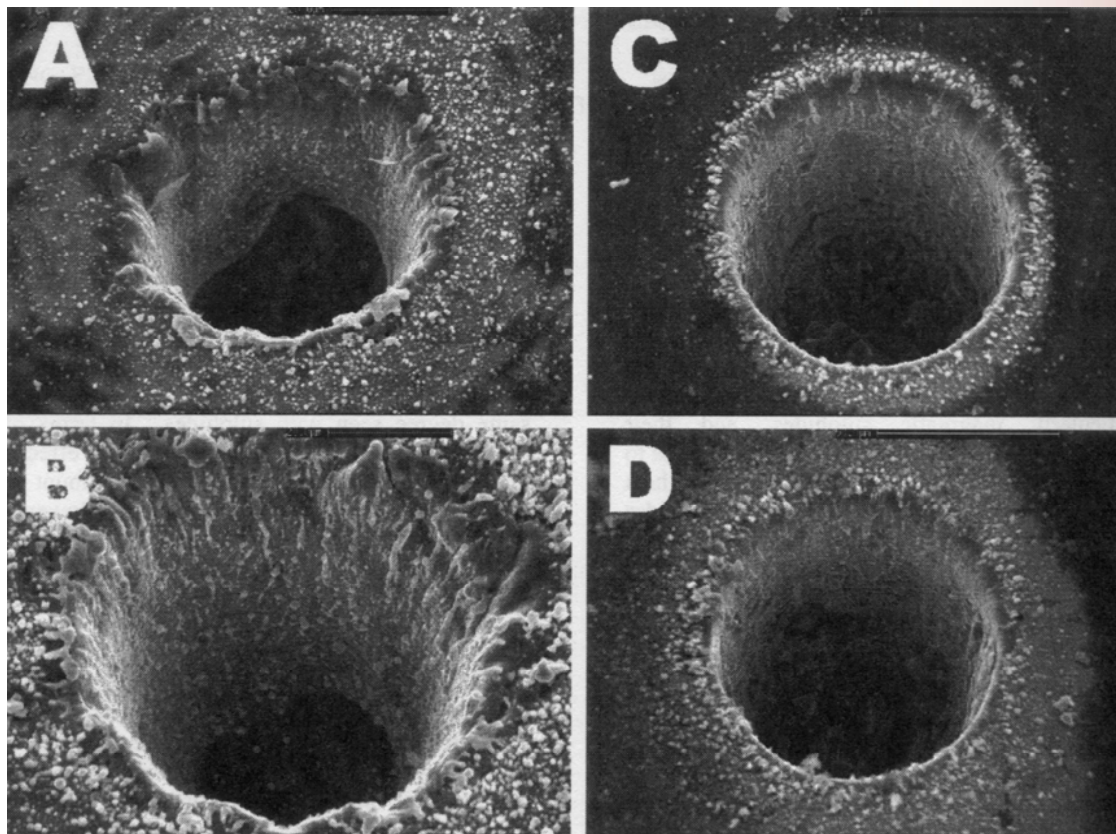
(Fe metalické, Fe sulfidy)

Hmotové rozlišení a matricový efekt



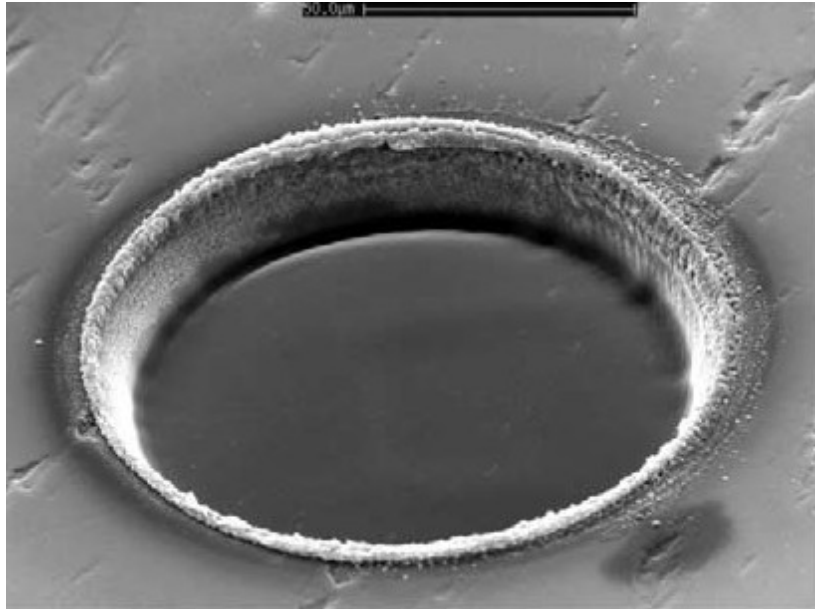
- **Hmotové rozlišení** (mass discrimination)
změna molární senzitivity s měnící se hmotou
- **Matricový efekt** (matrix effect)
změna v měřeném izotopovém poměru pro různé druhy materiálů

Vliv vlnové délky laseru ablace pyritu

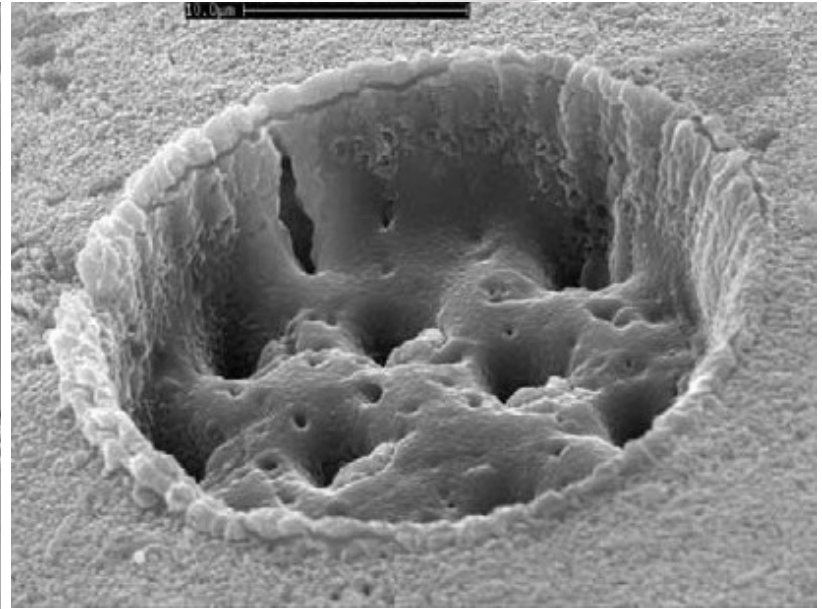


NdYAG 266 nm, Ar Excimer 193 nm, He-Ar

Vliv matrice vzorku ablace kalcitu



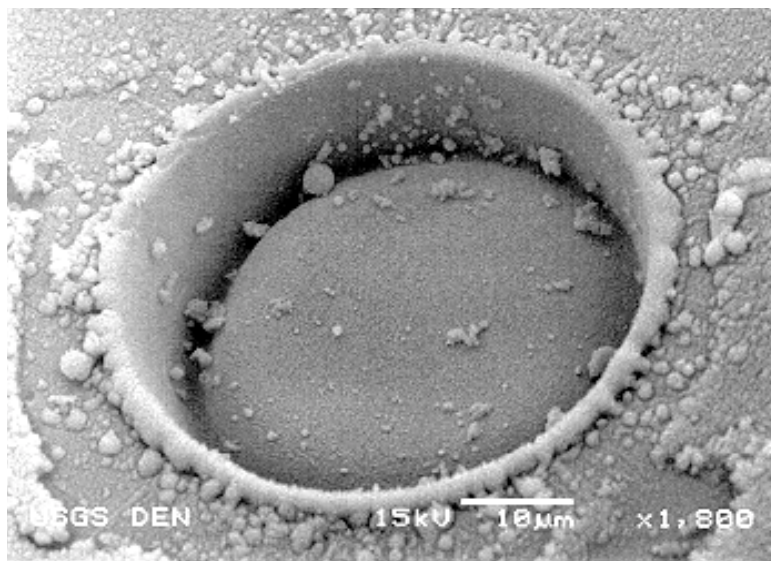
Islandský kalcit



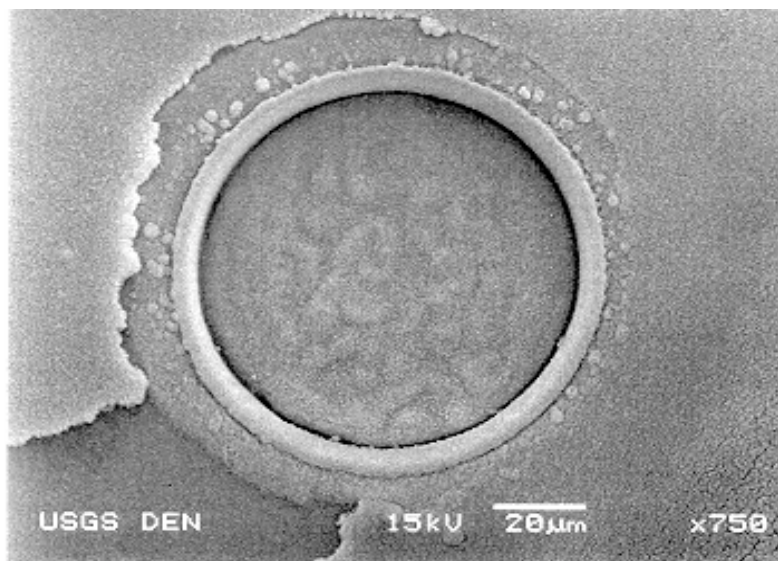
P. obliquiloculata

S. Eggins et al. / Earth and Planetary Science Letters 212 (2003) 291-306

Vliv plynu protékajícího ablační celou

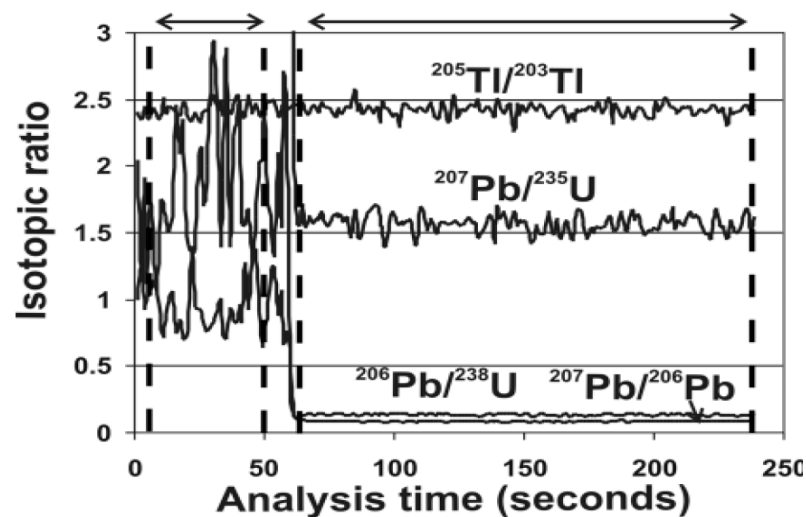
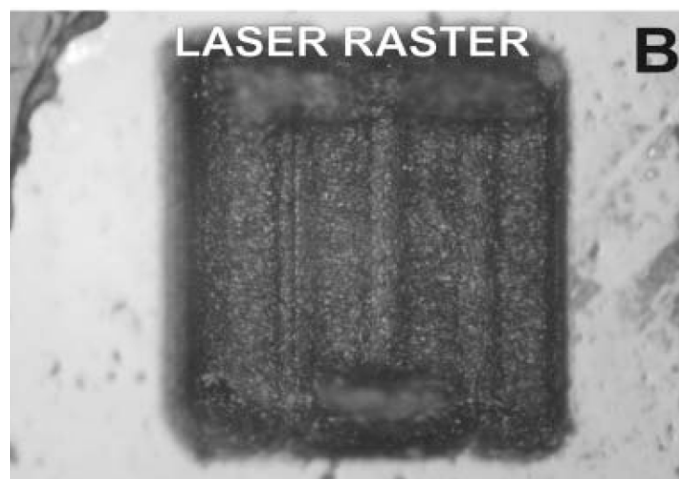
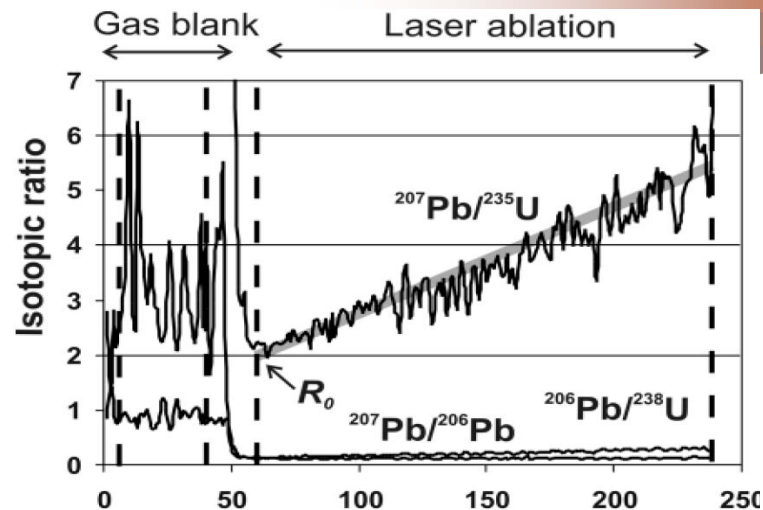
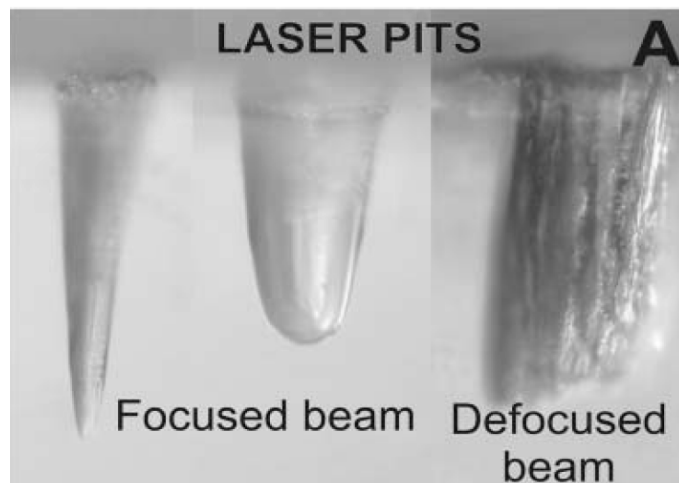


Ar unášecí plyn

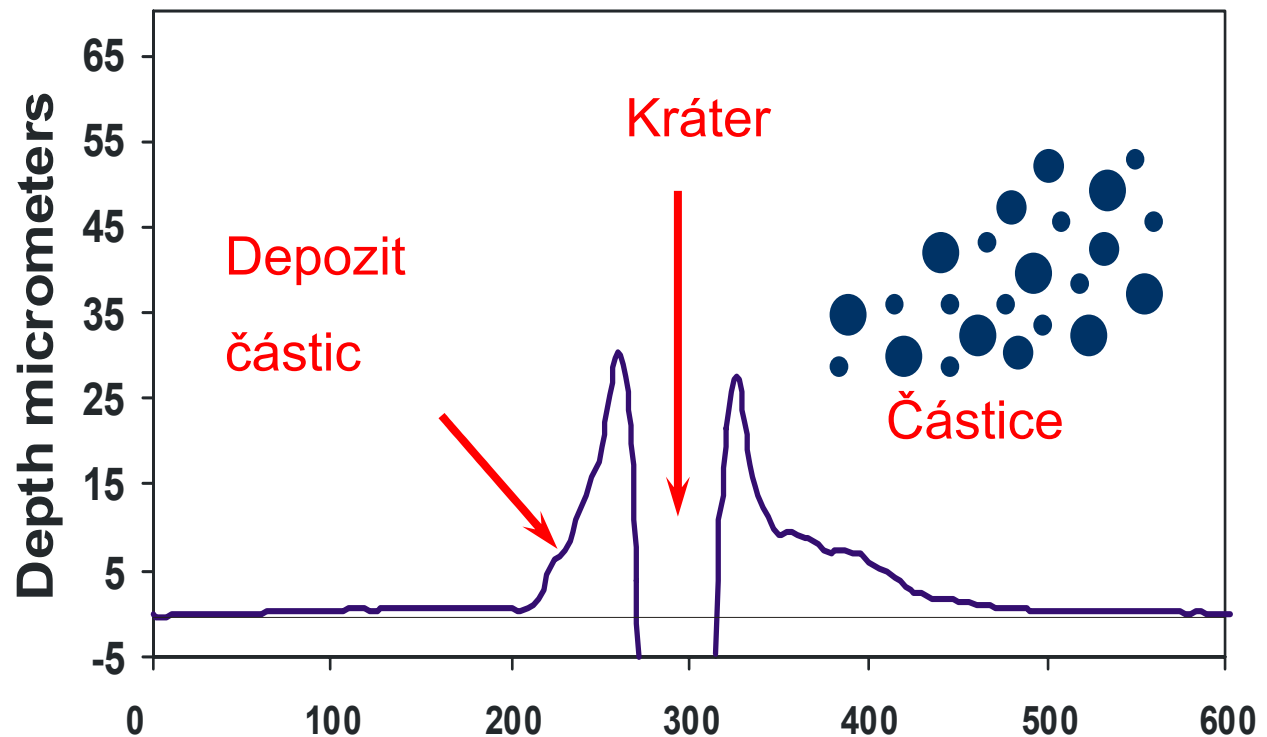


He unášecí plyn

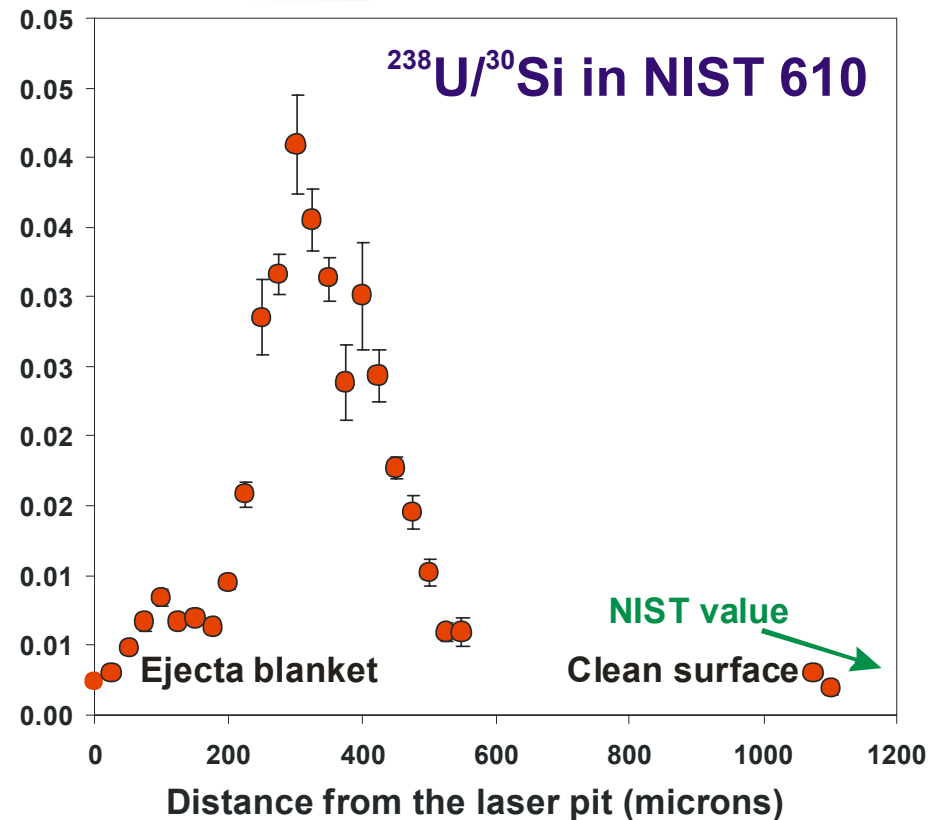
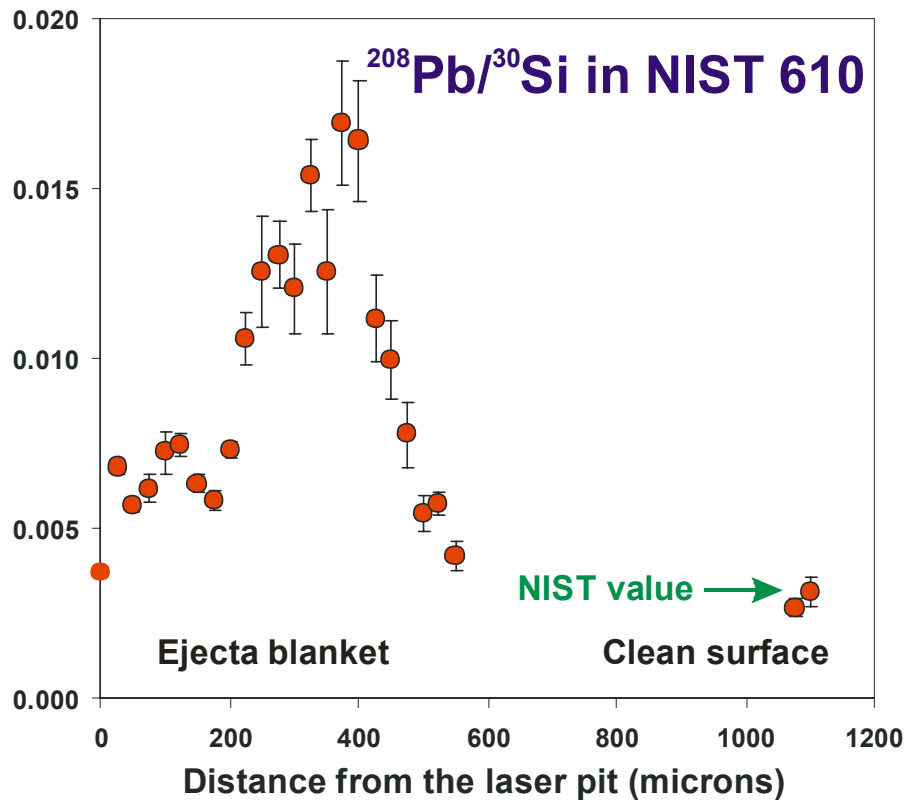
Vliv poměru hloubka/průměr kráteru



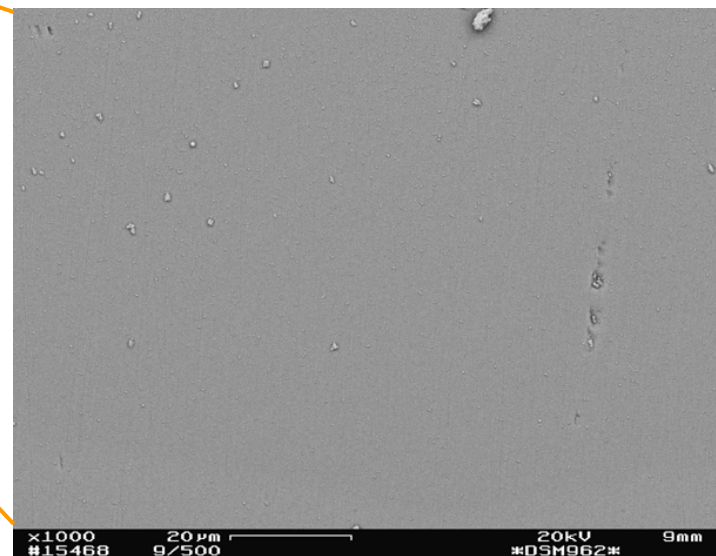
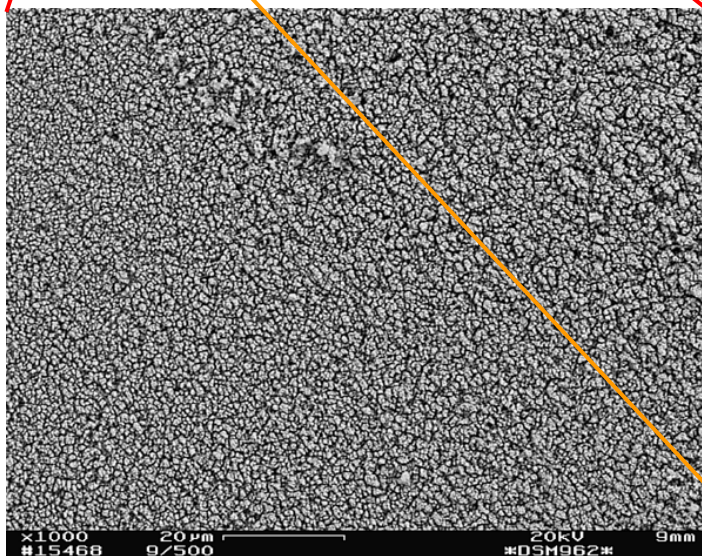
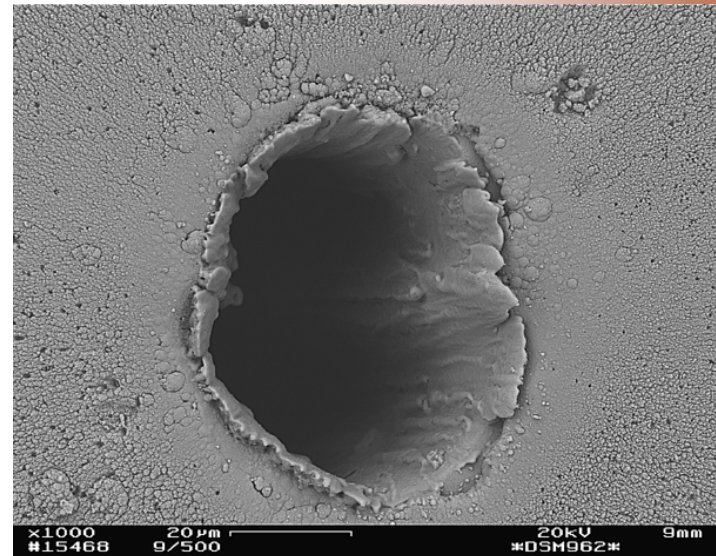
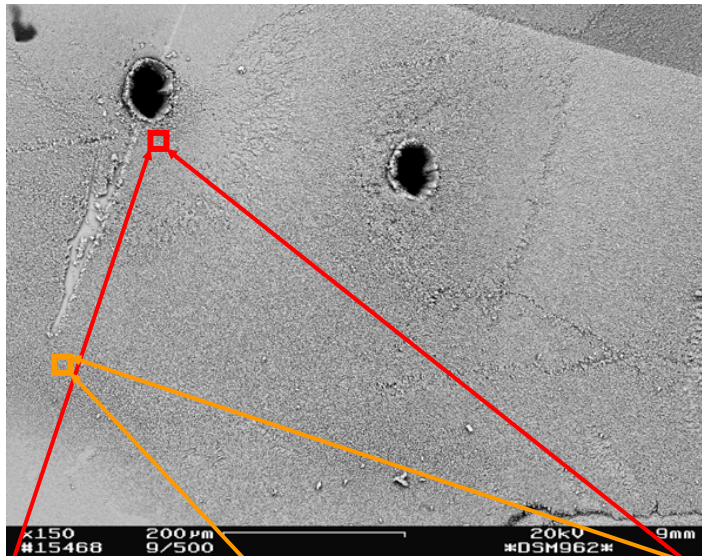
Studie laserem způsobené prvkové frakcionace Pb/U při analýze silikátů



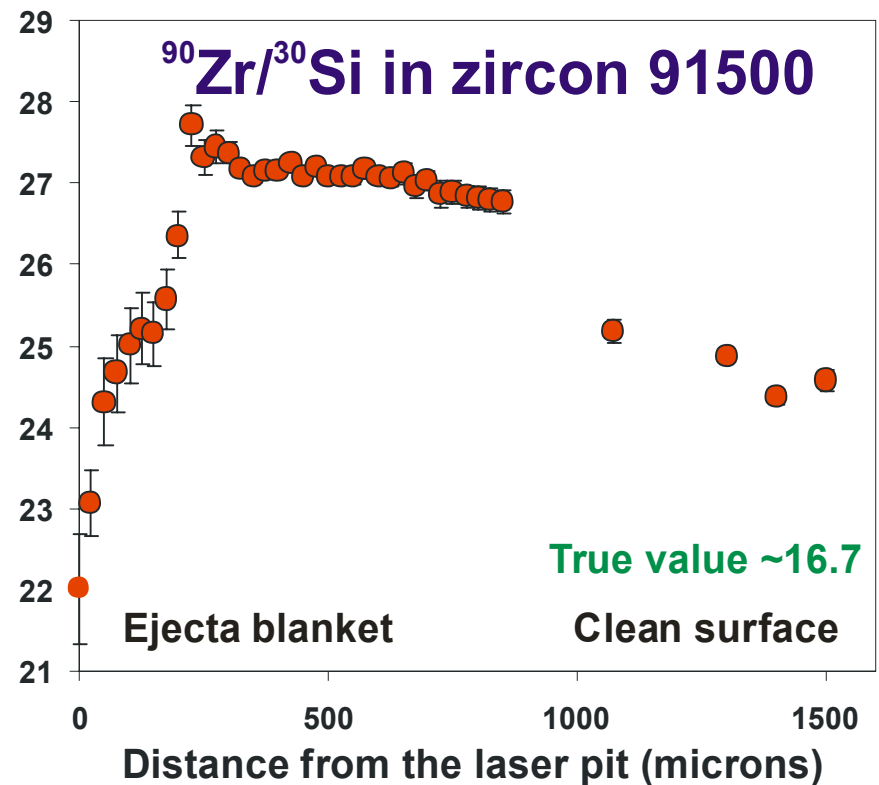
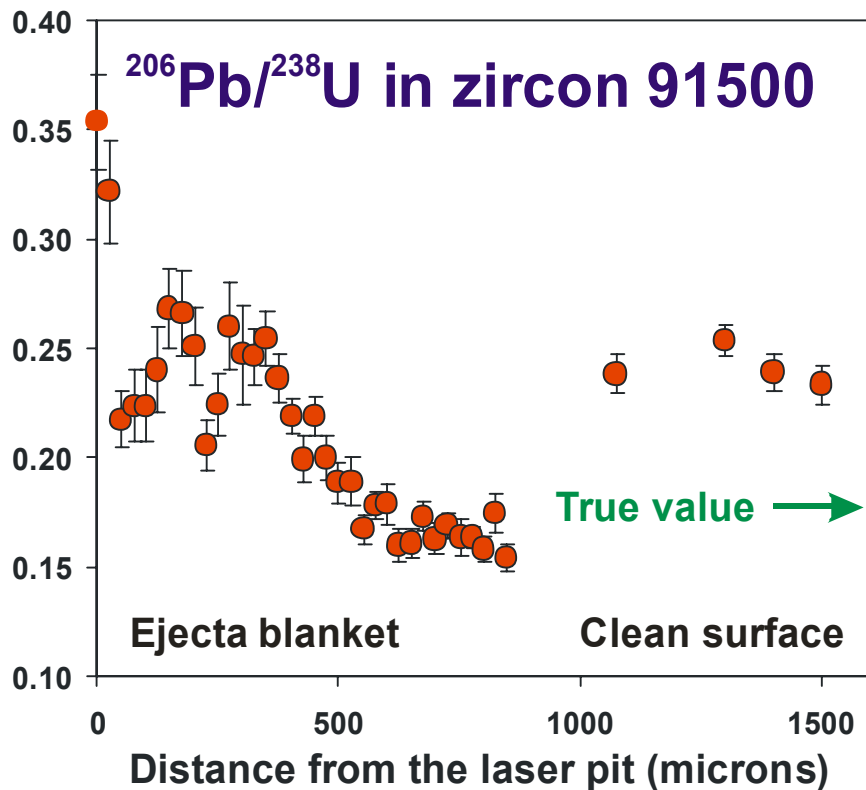
Složení depozitu na povrchu vzorku - NIST 610



Deposit na povrchu vzorku v okolí ablačního kráteru - Zirkon



Složení depozitu na povrchu vzorku - Zirkon (SIMS)



Rozdělení částic na velikostní frakce

Impaktor
(μm částice)

Filtr velikostních
frakcí částic
(nm částice)

Vstup částic

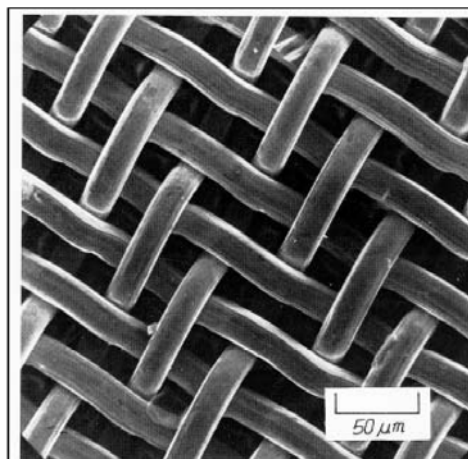
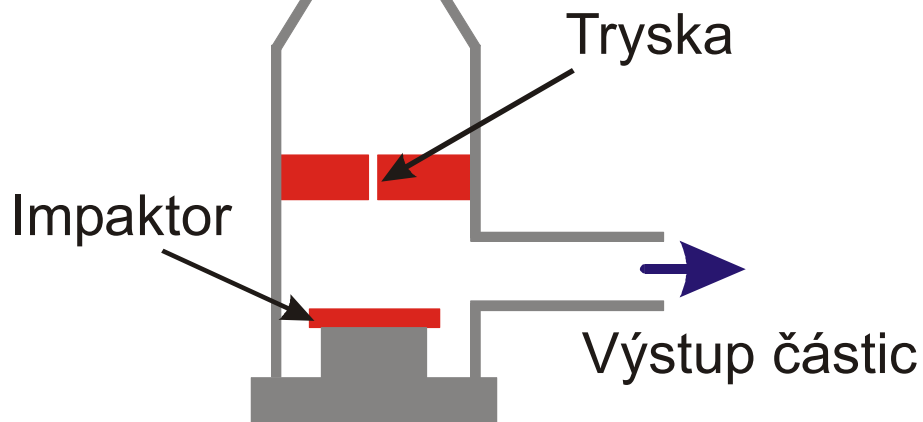
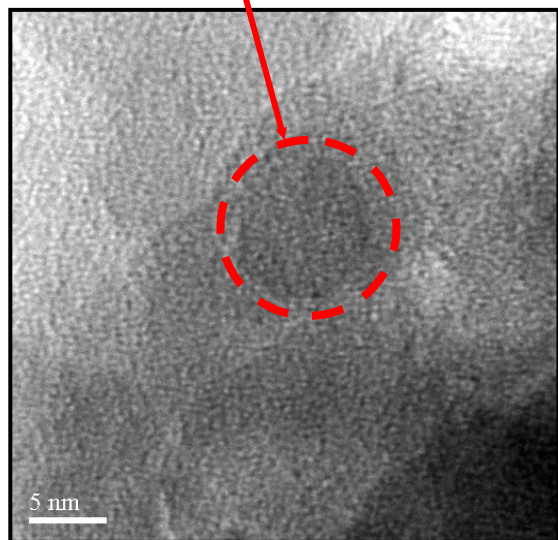
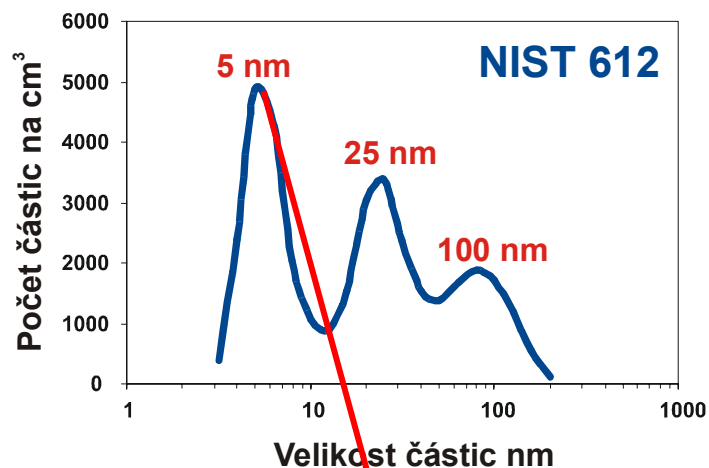
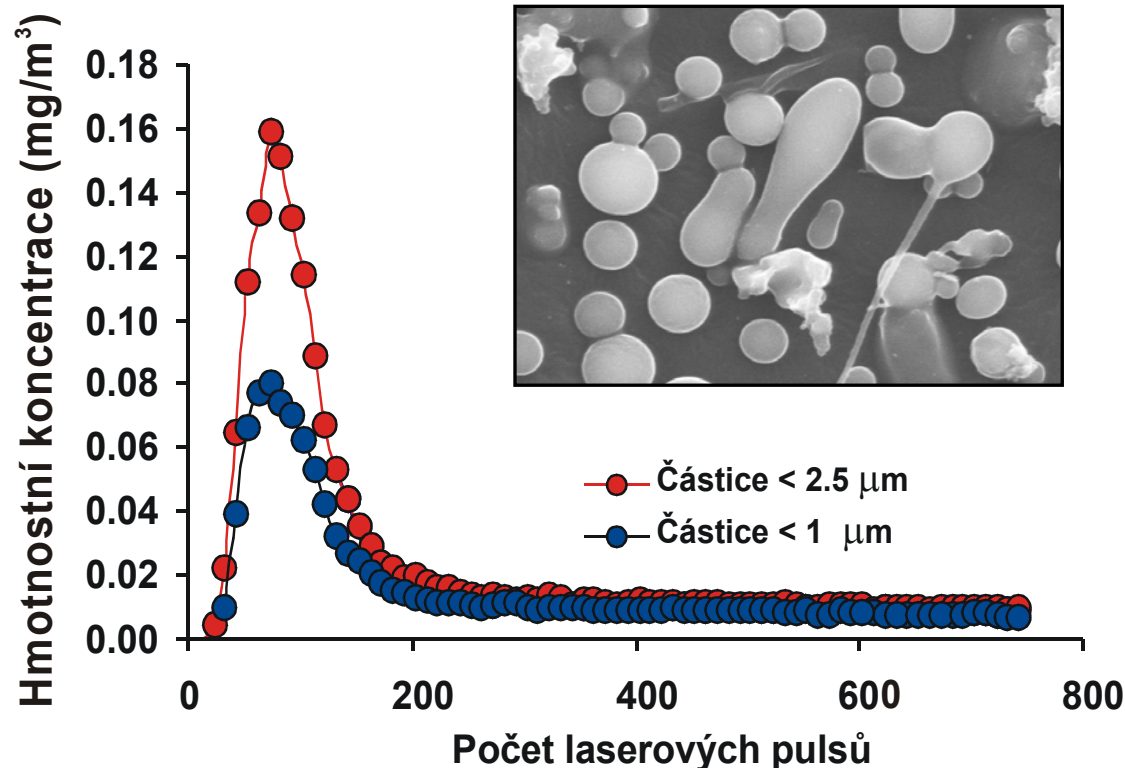


Fig. 1. A scanning electron micrograph of the screen used in the screen-type diffusion battery.

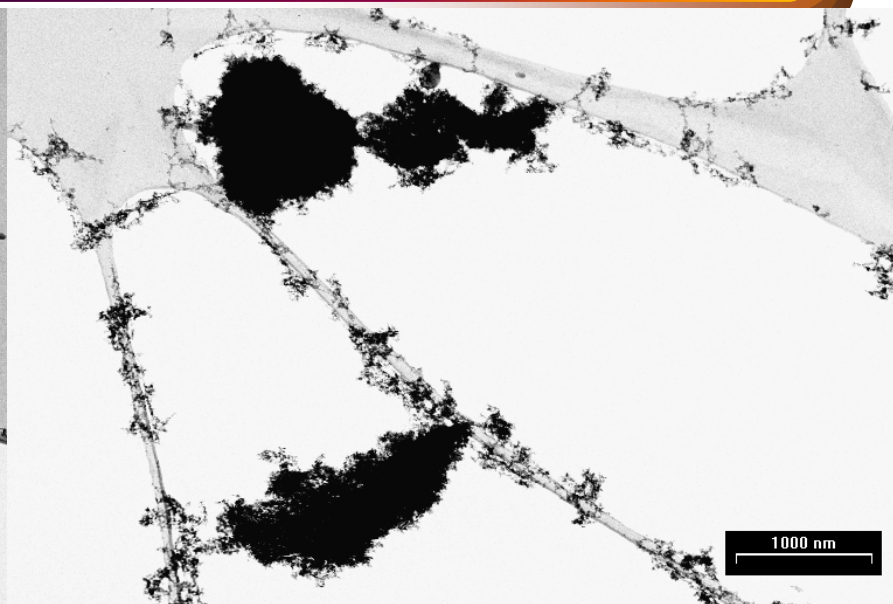
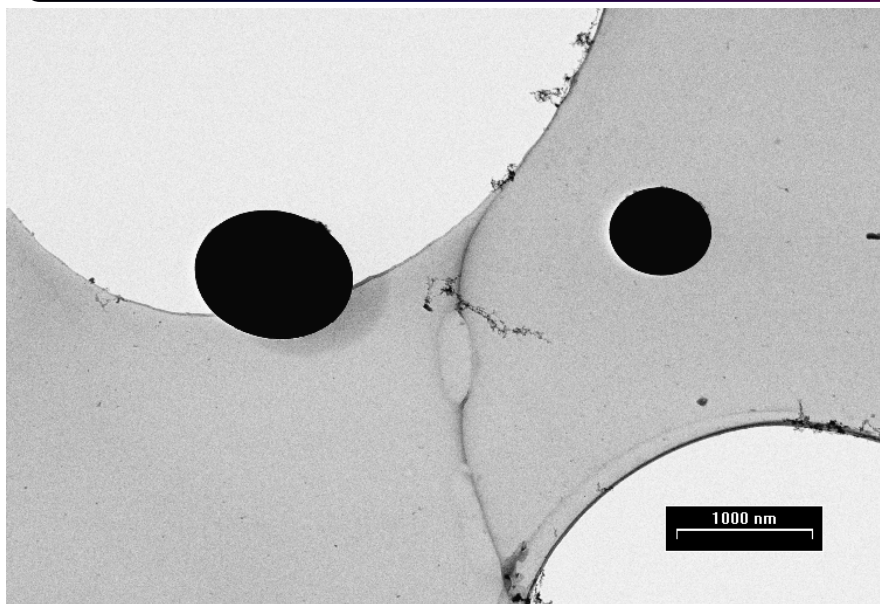
Distribuce velikostních frakcí



NIST 612 data z laserového fotometru



Složení částic (NIST 612)



Velké částice

NIST wt %

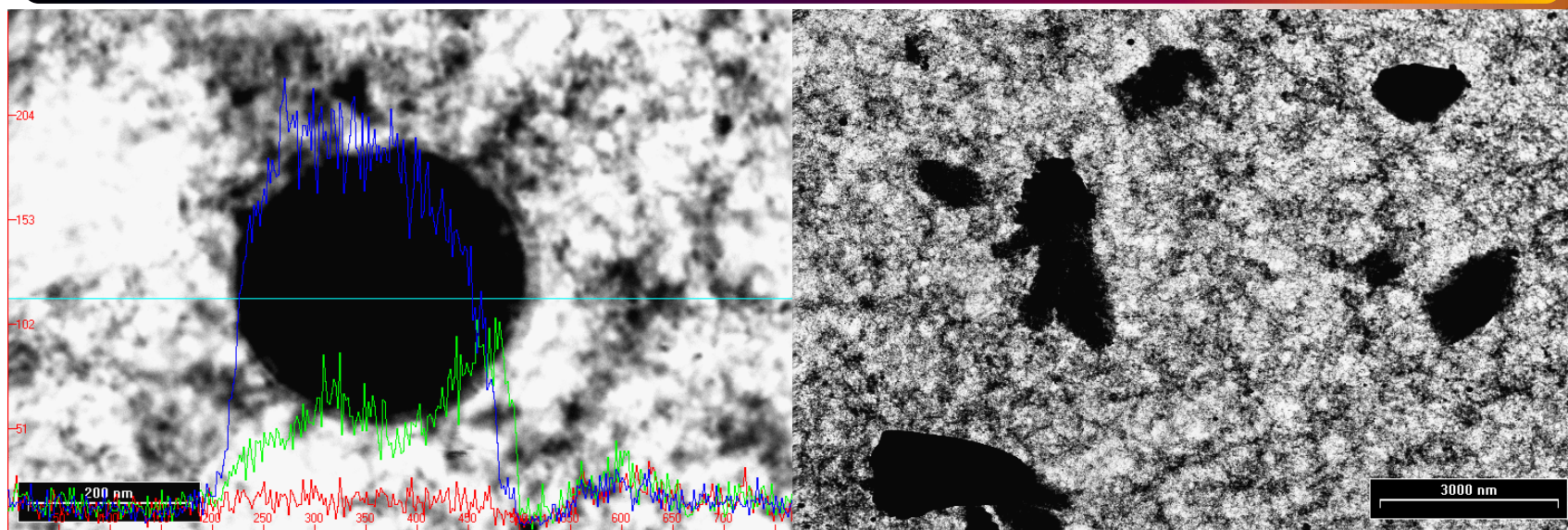
Agregáty malých částic

SiO_2	53 - 82
Al_2O_3	2 - 6
CaO	9 - 41
Na_2O	1 - 7

72
2
12
14

71.7
2.2
11.6
14.5

Složení částic (Zirkon)



- Sférické částice 0.2 - 0.5 μm amorf. & krystal. (některé mají lem z krystalické Si fáze)
- Sférické částice 5 - 50 nm krystalické
- Aglomeráty z ~ 5 nm částic amorf. & krystal.

SiO ₂	wt%	ZrO ₂
2 - 32		68 - 98
8 - 9		91 - 92
41 - 50		50 - 59

Zirkon

32.8

67.2

Závěry - frakcionace Pb/U během LA

- Částice vznikající při laserové ablaci se v průběhu jedné analýzy liší velikostí i složením
- Velké (> 200 nm) částice jsou krystalické a jsou tvořeny kapkami taveniny
- Malé (~ 5-7 nm) částice jsou amorfní a pravděpodobně kondenzují z plynné fáze
- Mechanismus frakcionace je závislý na chemickém a fázovém složení vzorků
- Pokud je při stanovení prvkového poměru Pb/U využíváno externí kalibrace, použité standardy by měly mít stejné chemické i fázové složení jako vzorek

Následující téma



- ✓ Geologické aplikace laserové ablace
- ✓ Radioaktivní a stabilní izotopy
- ✓ Úvod do analýzy pomocí laserové ablace ICP-MS
- ✓ Analytický protokol
- ✓ Problémy - prvková a izotopická frakcionace
- ✓ Další problémy - hmotové rozlišení
- ✓ Aplikace stabilních izotopů - Fe
- ✓ Aplikace radiogenních izotopů - U(Th)-Pb datování
- ✓ Praktické tipy: příprava vzorků, průběžná údržba, dostupné referenční materiály

Rozlišovací schopnost hmotového spektrometru

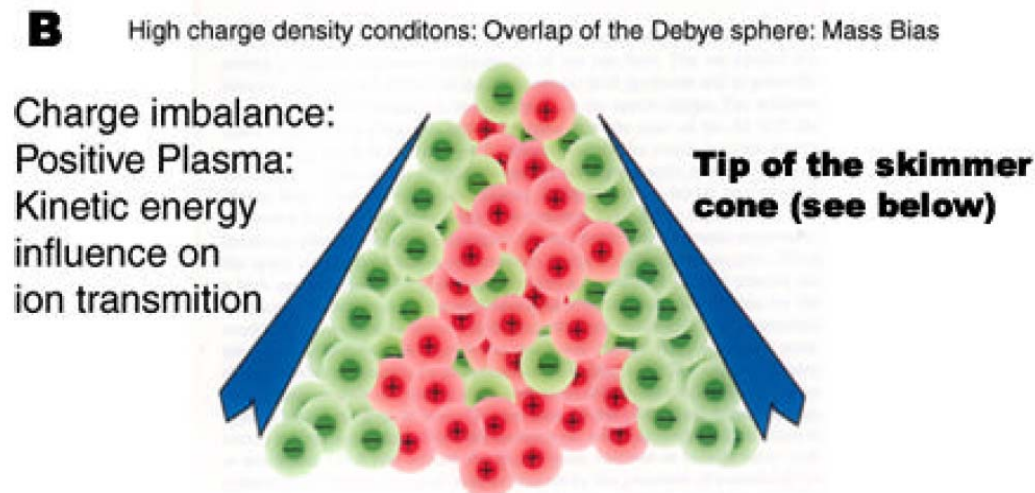
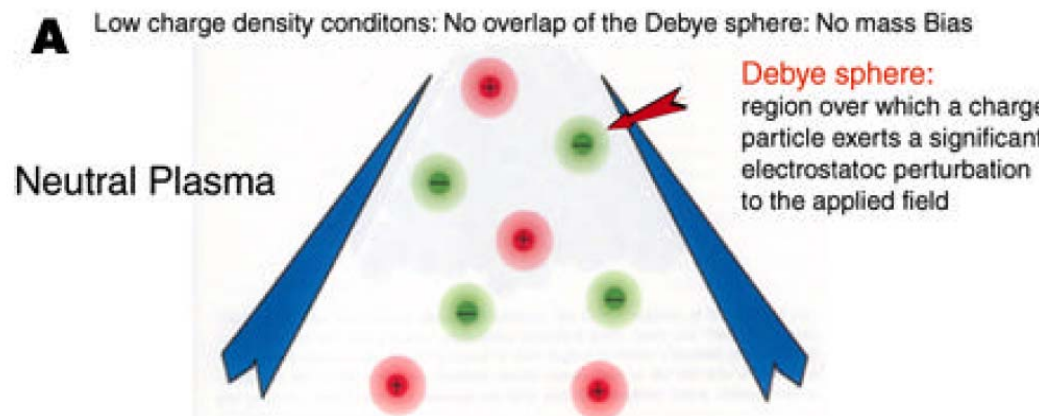


Korekci hmotového rozlišení je třeba provádět v případě, že měřený prvkový/izotopický poměr se liší od známého reálného poměru

To může být způsobeno:

- Rozdílem ionizačních potenciálů
- Vlivem matrice vzorku
- Prostorovým nábojem
- Přednostním přenosem jednoho typu iontu (např. těžšího)
- Reakcemi v rámci ICP (např. tvorba oxidů)

Vliv prostorového náboje na hmotové rozlišení

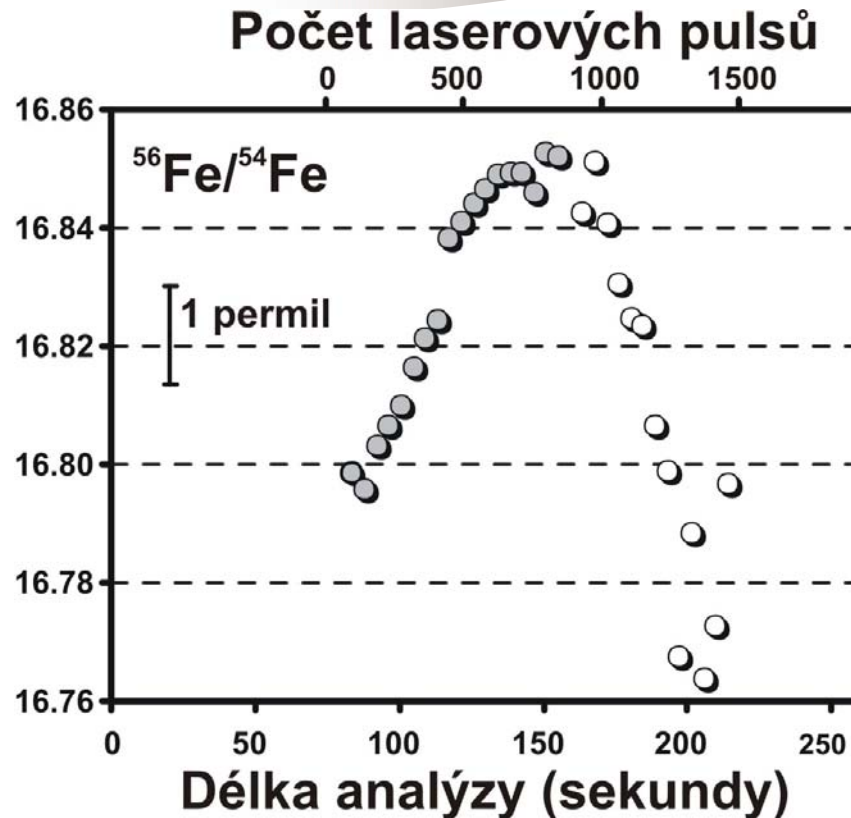
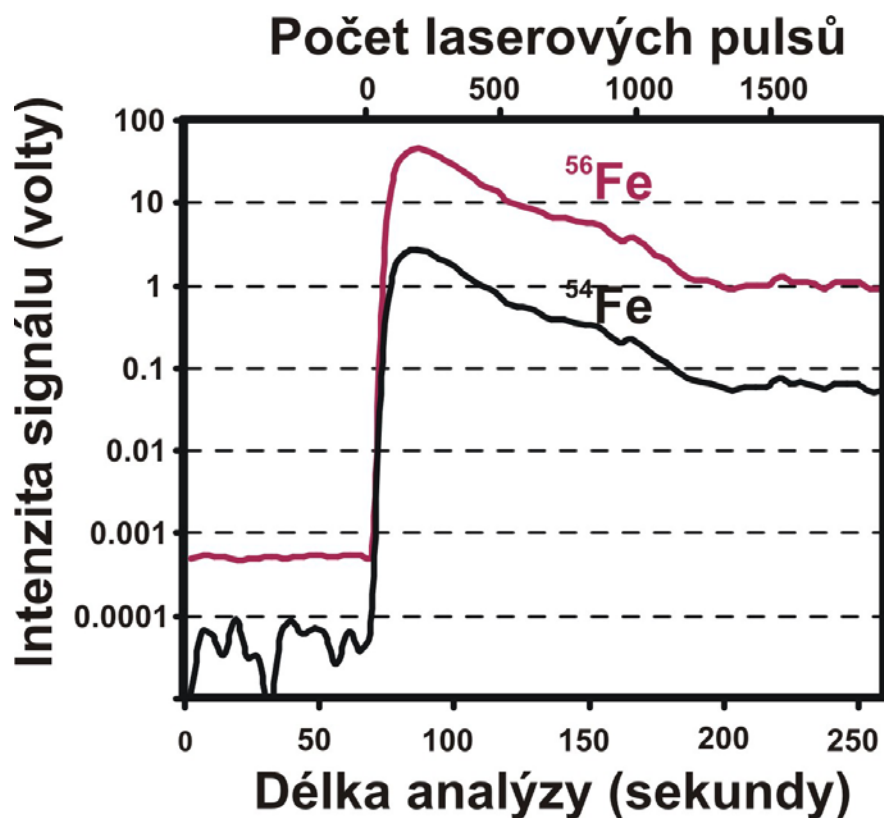


Následující téma

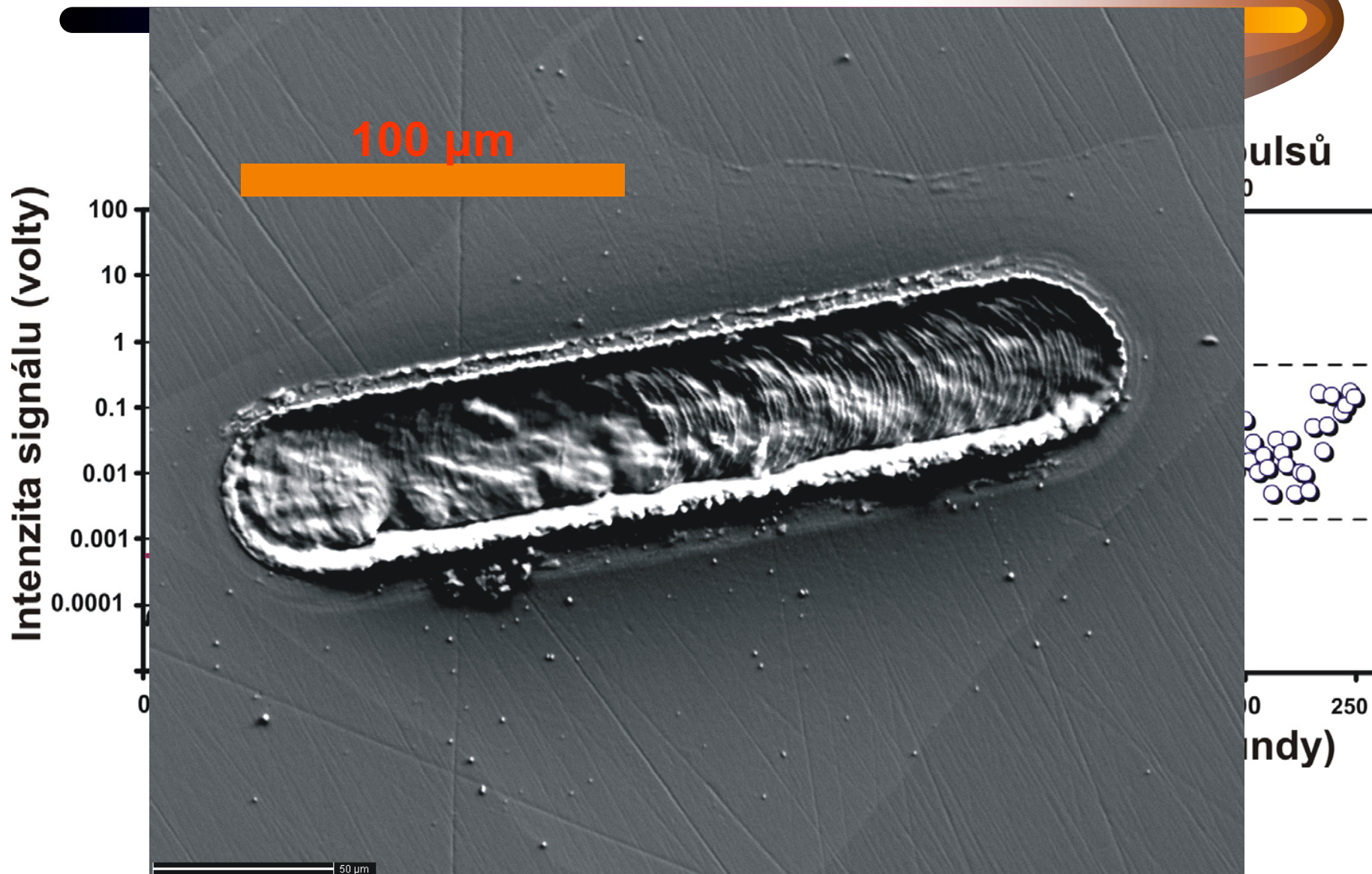


- ✓ Geologické aplikace laserové ablace
- ✓ Radioaktivní a stabilní izotopy
- ✓ Úvod do analýzy pomocí laserové ablace ICP-MS
- ✓ Analytický protokol
- ✓ Problémy - prvková a izotopická frakcionace
- ✓ Další problémy - hmotové rozlišení
- ✓ **Aplikace stabilních izotopů - Fe**
- ✓ Aplikace radiogenních izotopů - U(Th)-Pb datování
- ✓ Praktické tipy: příprava vzorků, průběžná údržba, dostupné referenční materiály

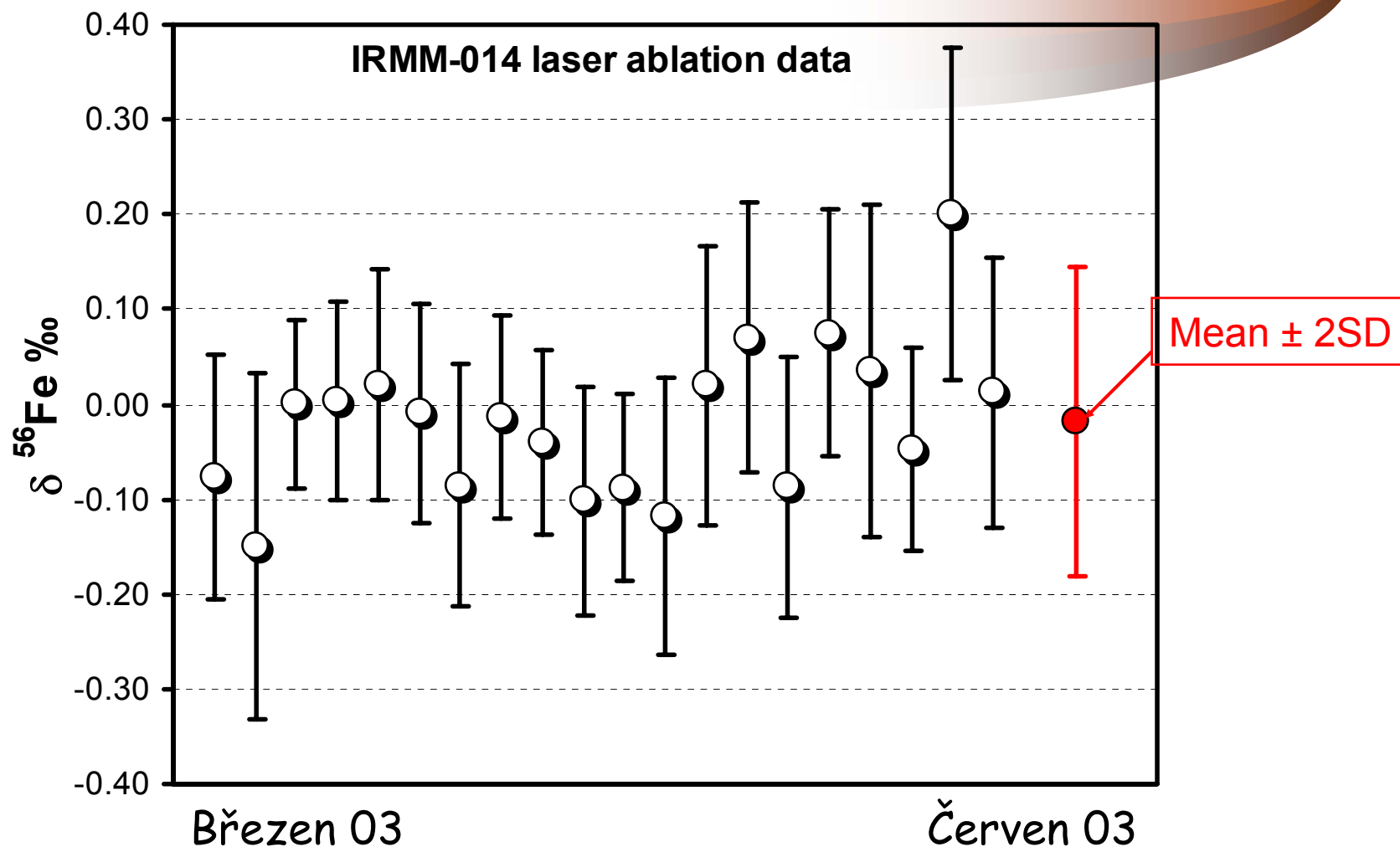
Bodová laserová ablace metalického Fe (IRMM -014)



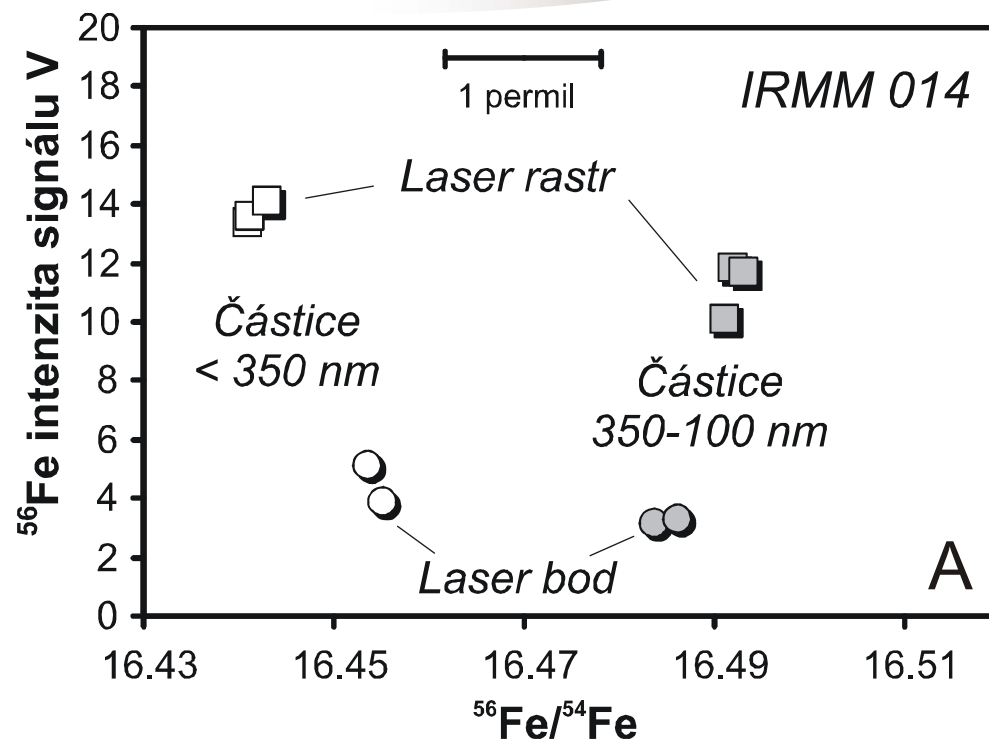
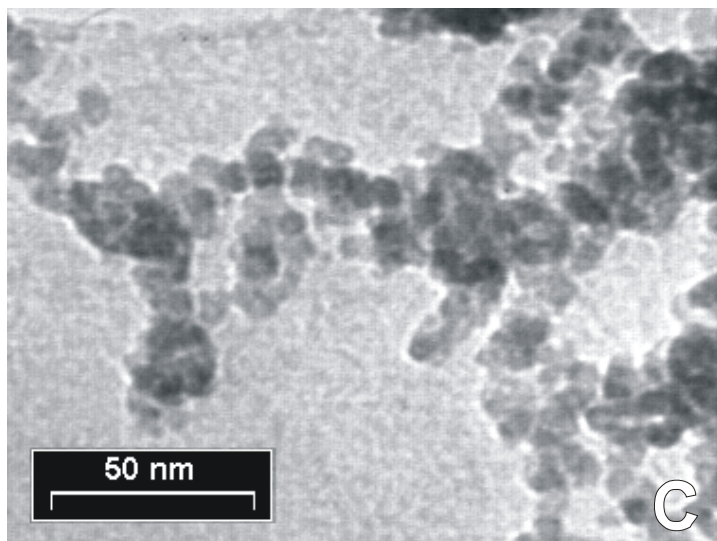
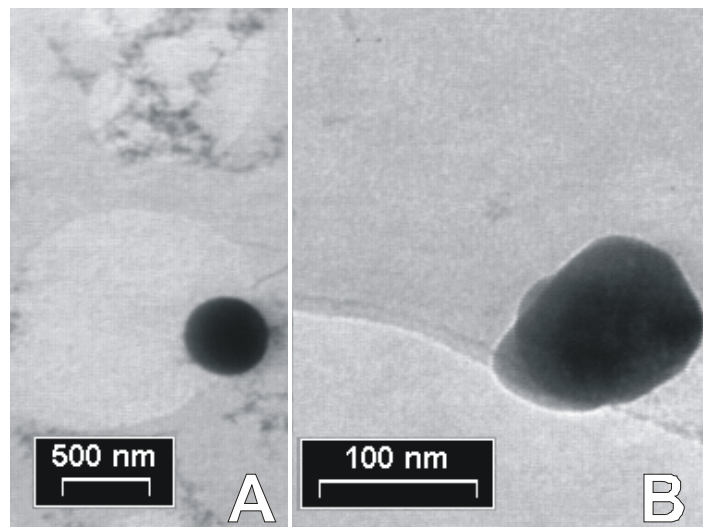
Plošná laserová ablace metalického Fe (IRMM -014)



Dlouhodobá reprodukovatelnost Fe dat



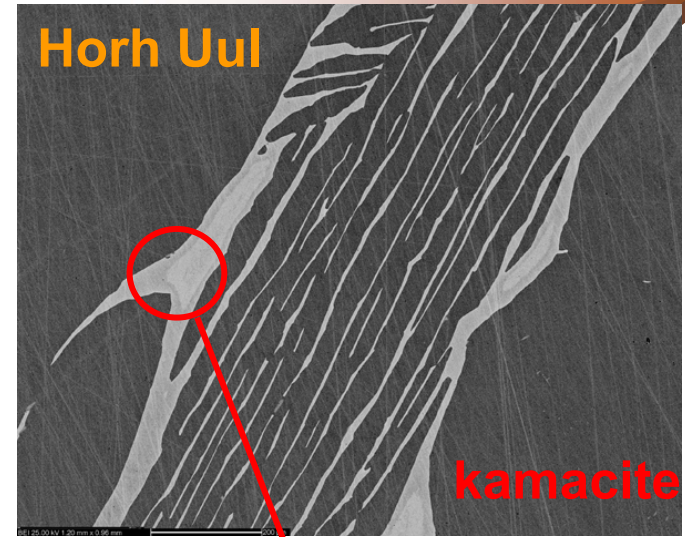
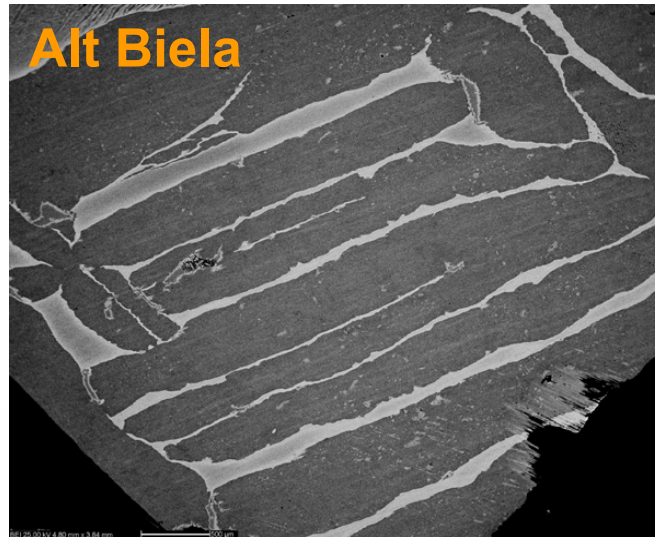
Složení částic IRMM-014



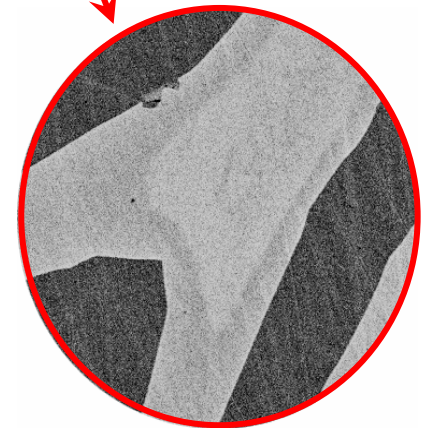
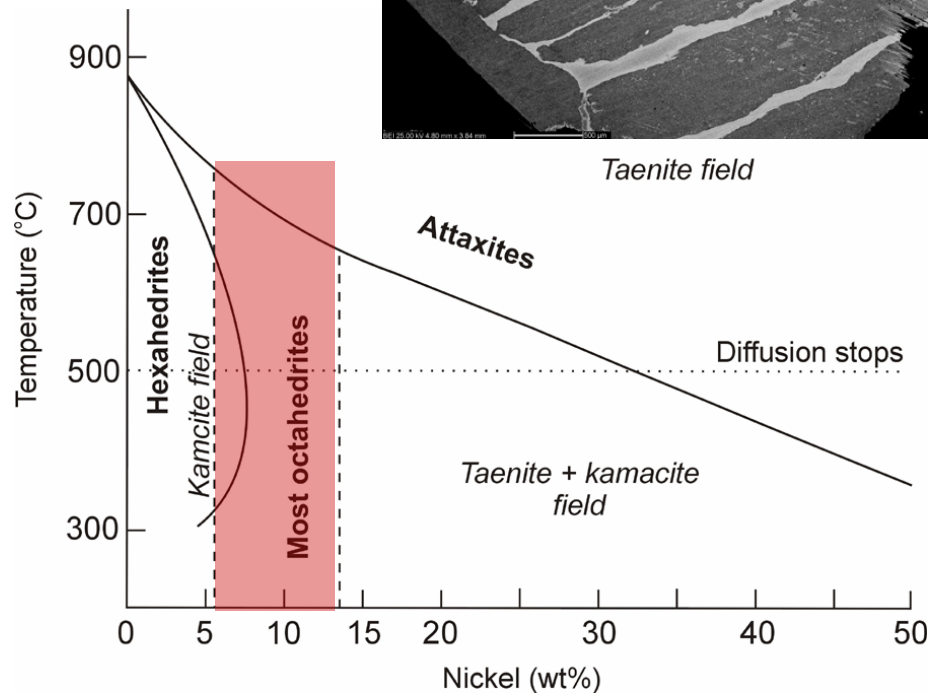
Závěry - frakcionace Fe během LA

- Izotopická frakcionace Fe během laserové ablace při analýze jednoho bodu je srovnatelná s izotopickými variacemi v přírodě
- Velké (> 100 nm) částice jsou krystalické a jsou tvořeny kapkami taveniny
- Malé ($\sim 5-7$ nm) částice jsou amorfní a pravděpodobně kondenzují z plynné fáze
- Malé částice mají izotopicky lehčí složení
- Ablace povrchového rastru výrazně snižuje frakcionaci izotopů Fe - je možné běžně dosáhnout reprodukovatelnosti $\sim 0.2\%$

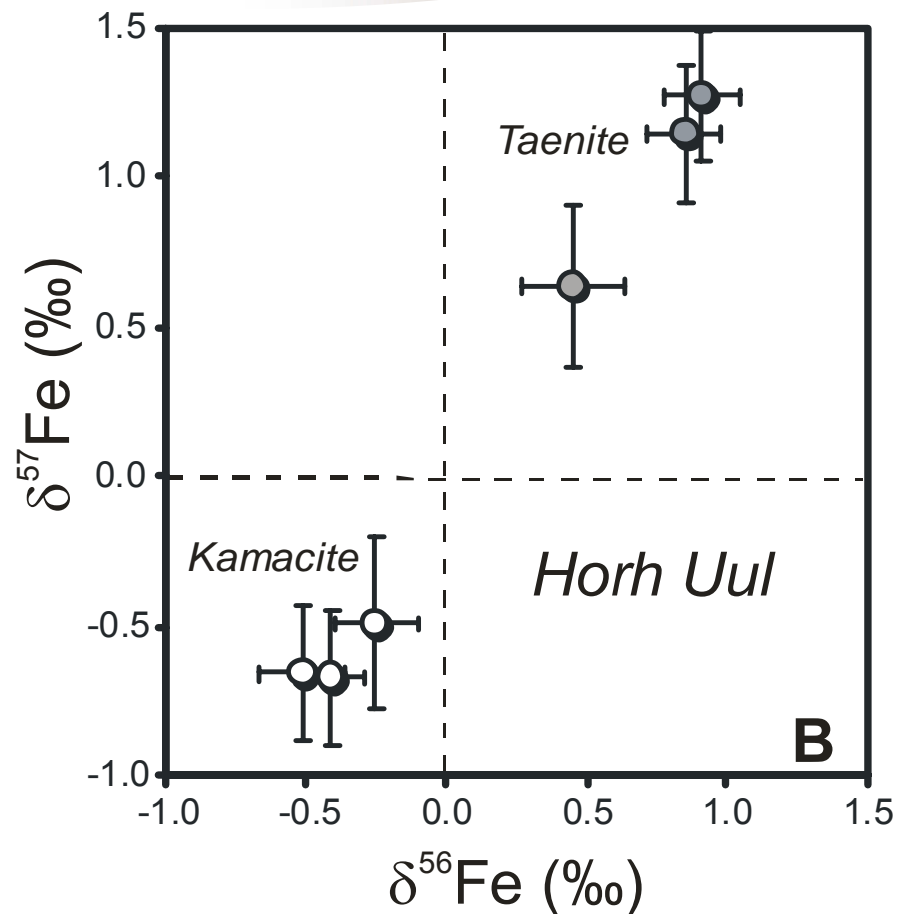
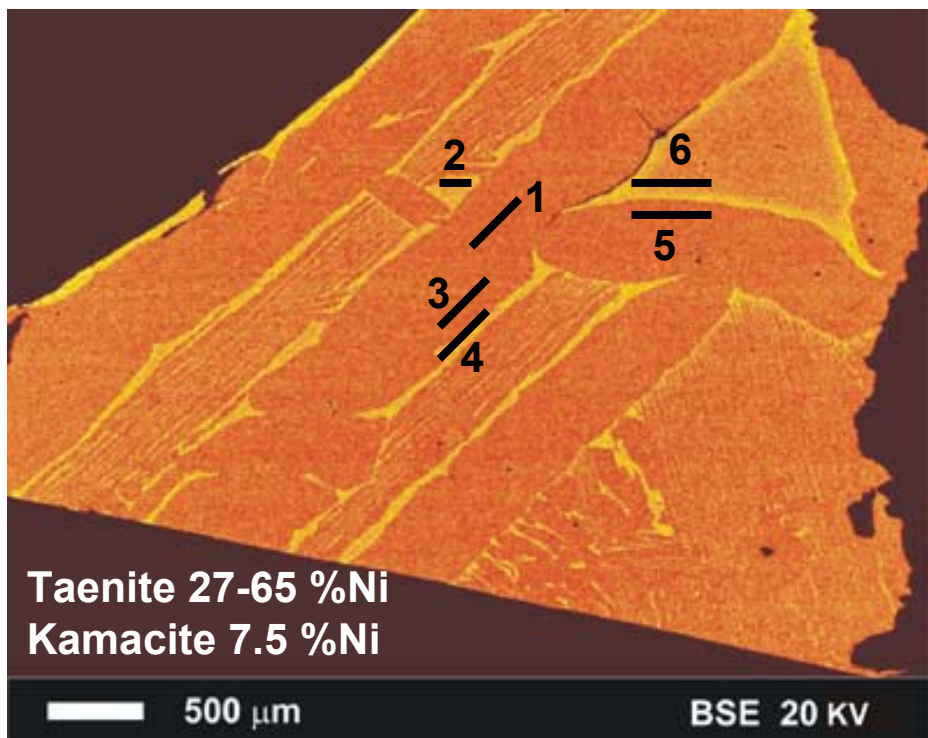
Studie izotopů Fe v železných meteoritech (Patricie Týcová)



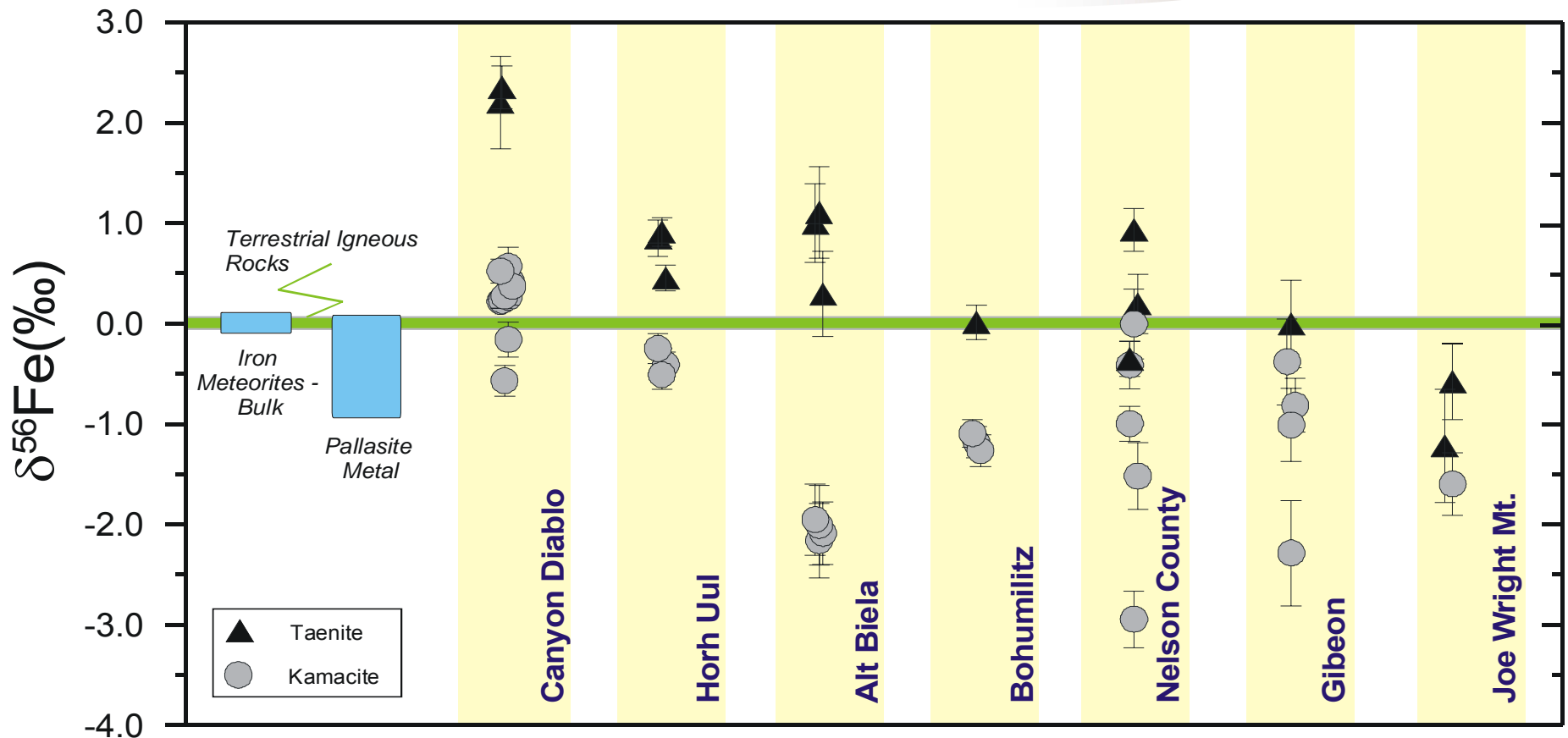
kamacite



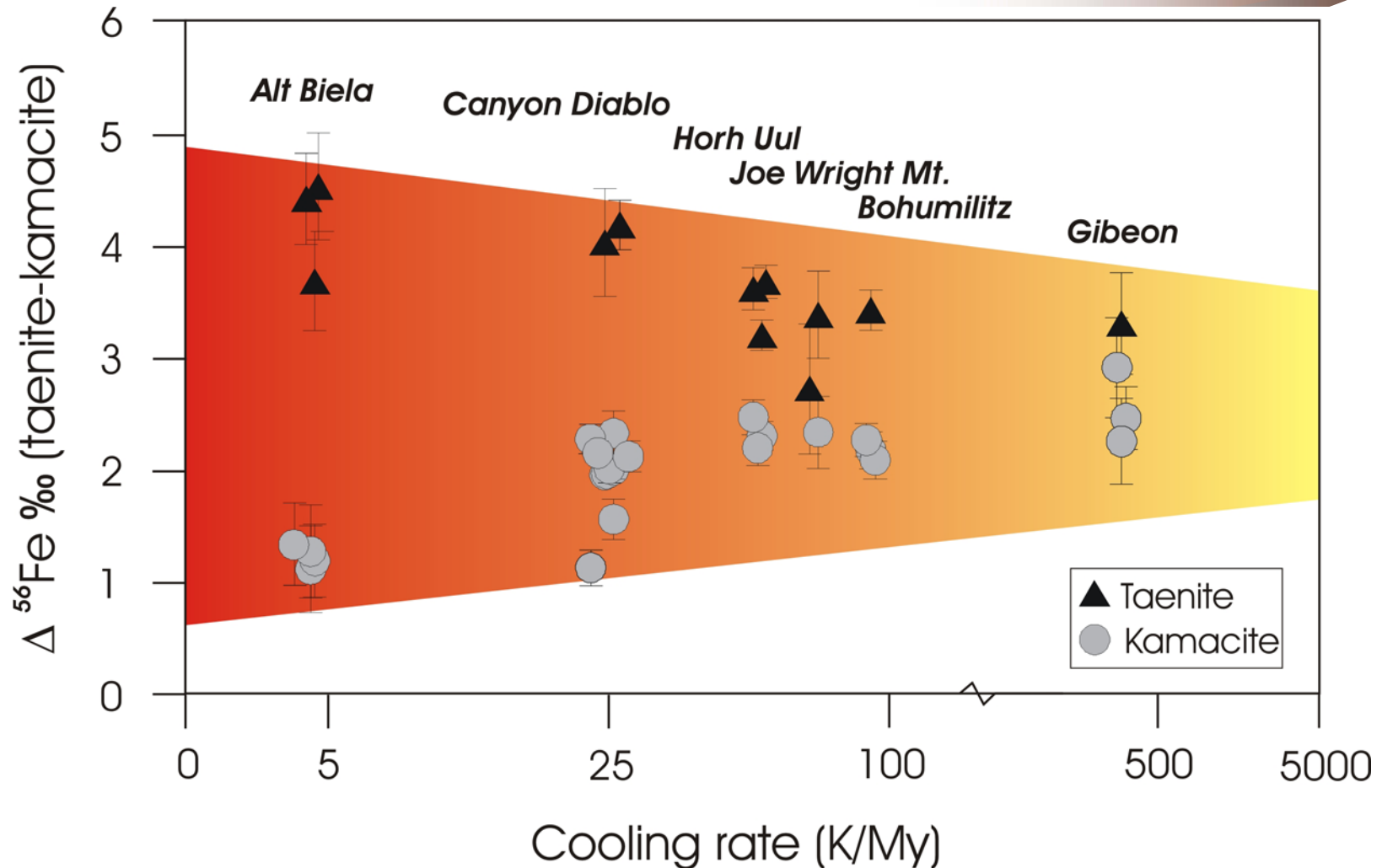
Výsledky pro meteorit Horh Uul



Izotopická složení páru taenit - kamacit v železných meteoritech



Izotopická složení páru taenit-kamacit vs. rychlost chlazenutí



Shrnutí



- Izotopické složení koexistujících FeNi fází je výrazně odlišné
- Izotopické složení taenitu je izotopicky těžší, než kamacitu ve všech studovaných vzorcích
- Rozpětí izotopického složení Fe v železných meteoritech je výrazně větší než izotopické složení Fe v terestrických materiálech
- Rozsah izotopických variací Fe je specifický pro každou skupinu chemicky příbuzných meteoritů
- Z izotopického složení Fe v železných meteoritech je možné usuzovat na termální historii jednotlivých těles a může pomoci objasnit vývoj planetárních těles

Následující téma



- ✓ Geologické aplikace laserové ablace
- ✓ Radioaktivní a stabilní izotopy
- ✓ Úvod do analýzy pomocí laserové ablace ICP-MS
- ✓ Analytický protokol
- ✓ Problémy - prvková a izotopická frakcionace
- ✓ Další problémy - hmotové rozlišení
- ✓ Aplikace stabilních izotopů - Fe
- ✓ Aplikace radiogenních izotopů - U(Th)-Pb datování
- ✓ Praktické tipy: příprava vzorků, průběžná údržba, dostupné referenční materiály

Minerály vhodné k datování



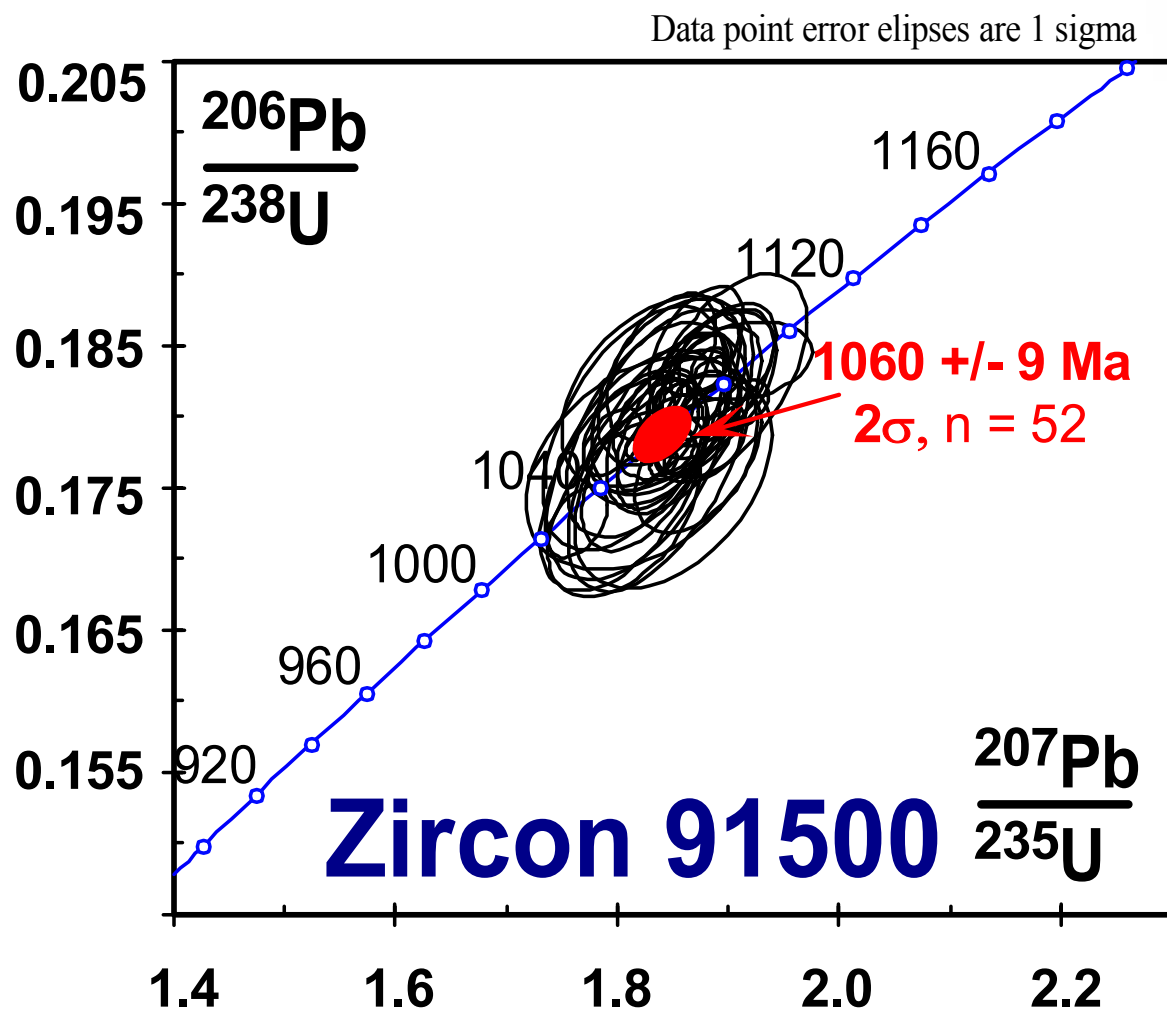
Není nutná korekce na iničální Pb:

- Zirkon - ZrSiO_4
- Monazit - $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})\text{PO}_4$
- Baddaleyit - ZrO_2

Je nutné korigovat na iniciální Pb:

- Titanit - CaTiSiO_4
- Allanit - $(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
- Rutil - TiO_2

Přesnost a správnost datování LA ICP-MS



TIMS age (2σ):

$$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 1065.4 \pm 0.6 \text{ Ma}$$

$$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 1062.4 \pm 0.8 \text{ Ma}$$

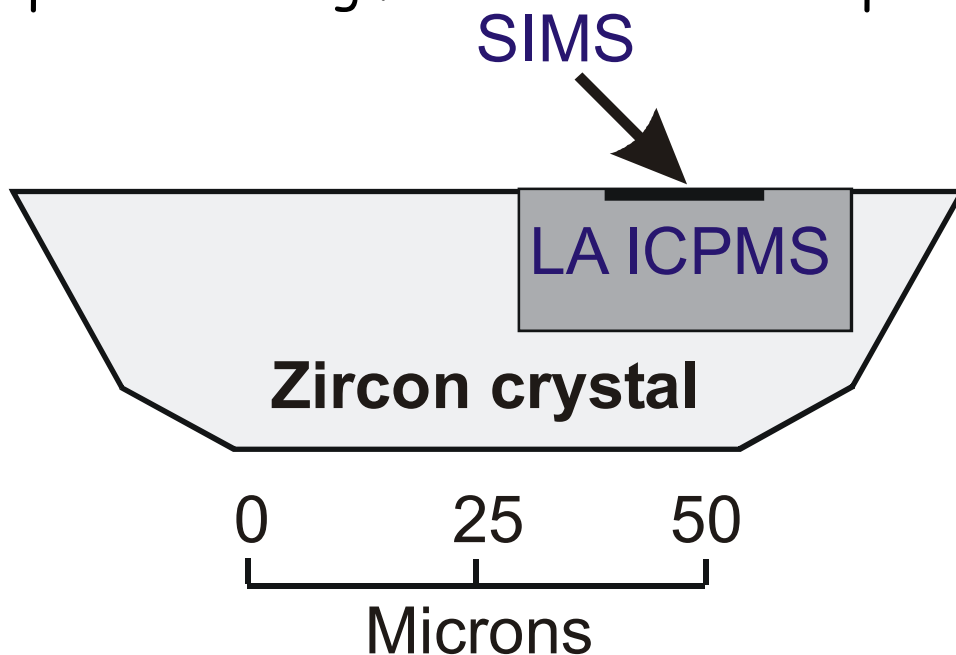
Srovnání technik pro datování zirkonů

SIMS

- 10-20 μm velikost bodu
- < 2 μm hloubkový dosah
- ~ 30 min analýza
- 0.5-5% přesnost 2sigma

LA ICP-MS

- 30-60 μm velikost bodu
- 10-20 μm hloubkový dosah
- ~ 4 min analýza
- 1-10% přesnost 2sigma

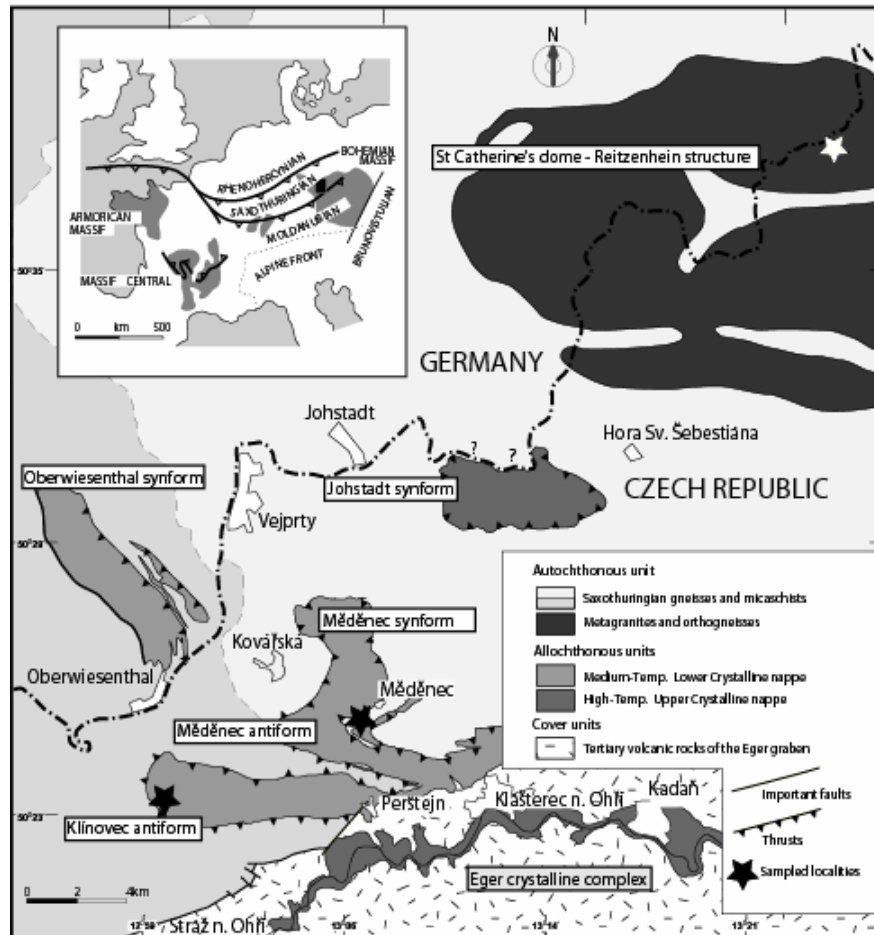


Studie stáří granitových ortorul v Krušných Horách

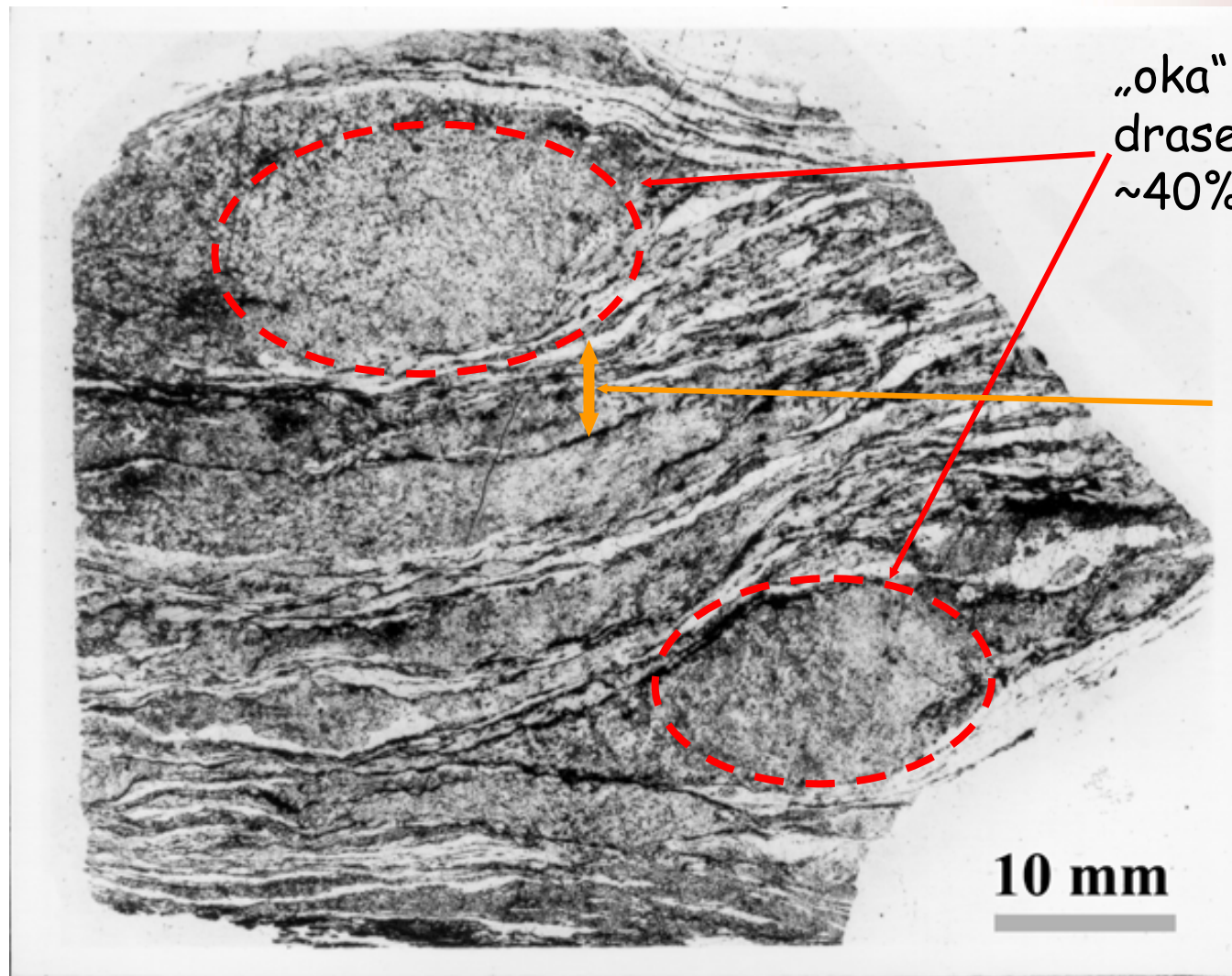
Košler J, Bowes DR,
Konopásek J, Míková J:

*Laser ablation ICPMS dating
of zircons in Erzgebirge
orthogneisses: evidence for
Early Cambrian and Early
Ordovician granitic plutonism
in the western Bohemian
Massif*

EUROPEAN JOURNAL OF
MINERALOGY 16 (1):
15-22 JAN-FEB 2004



Okatá rula - Měděnec

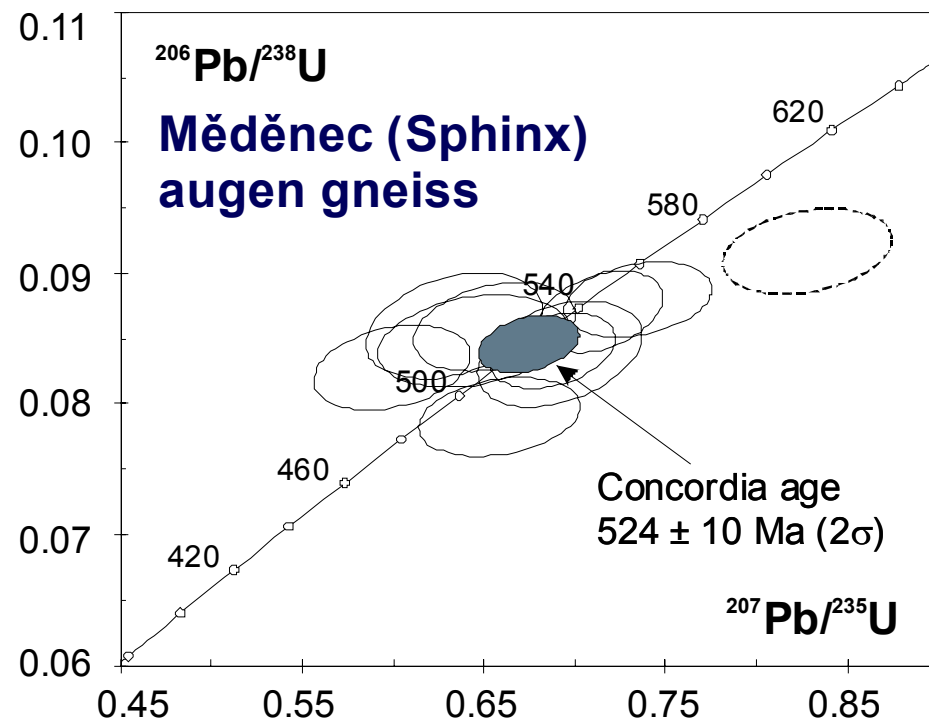
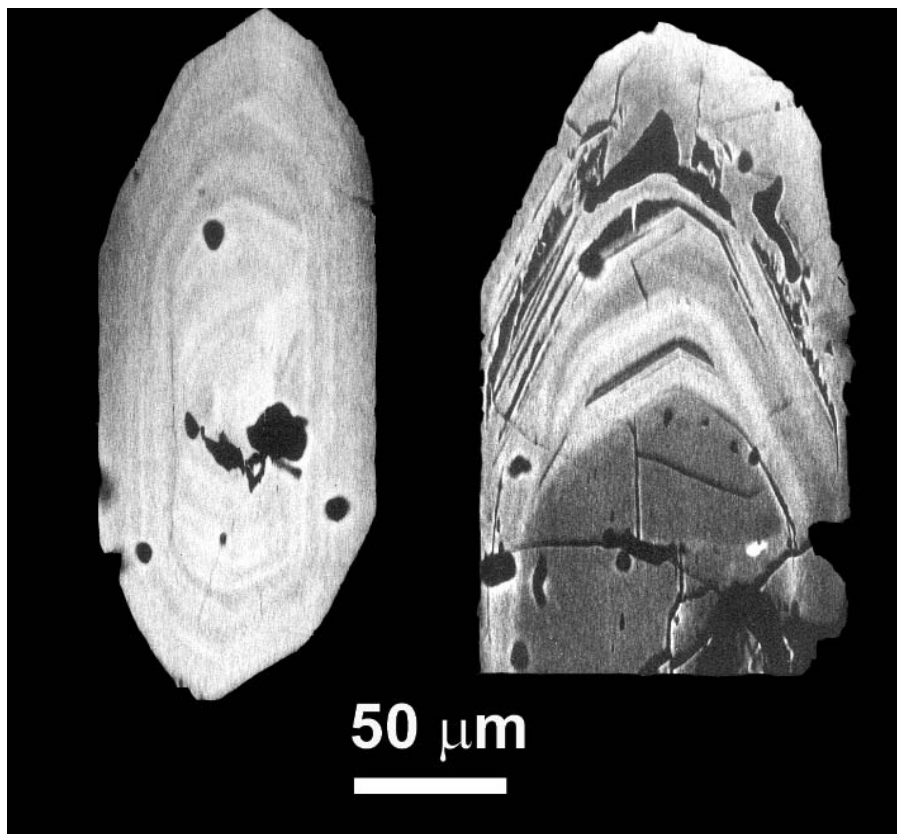


„oka“ tvořená
draselným živcem
~40% horniny

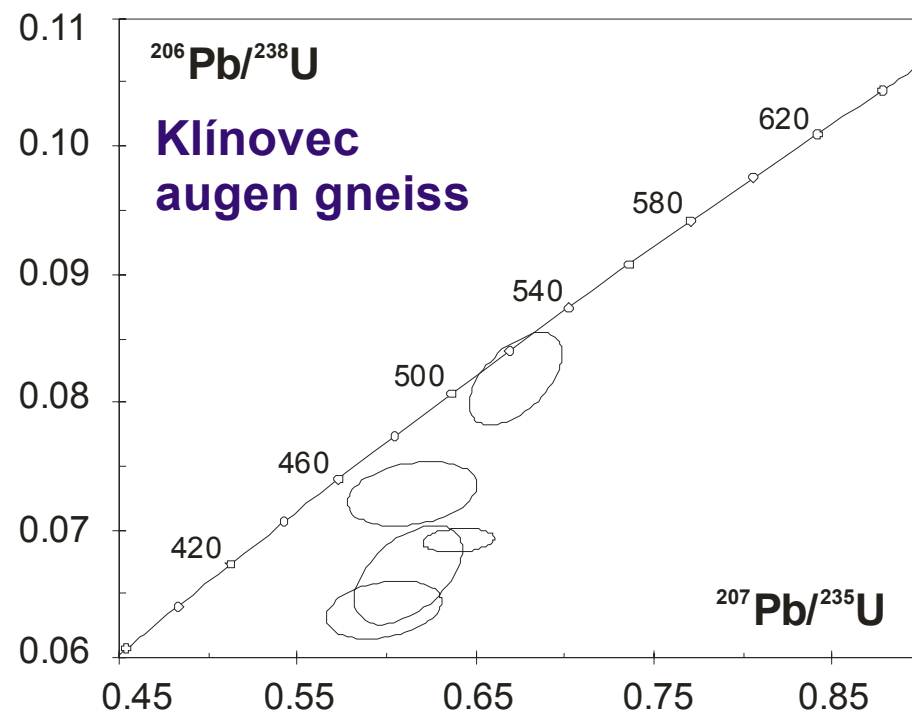
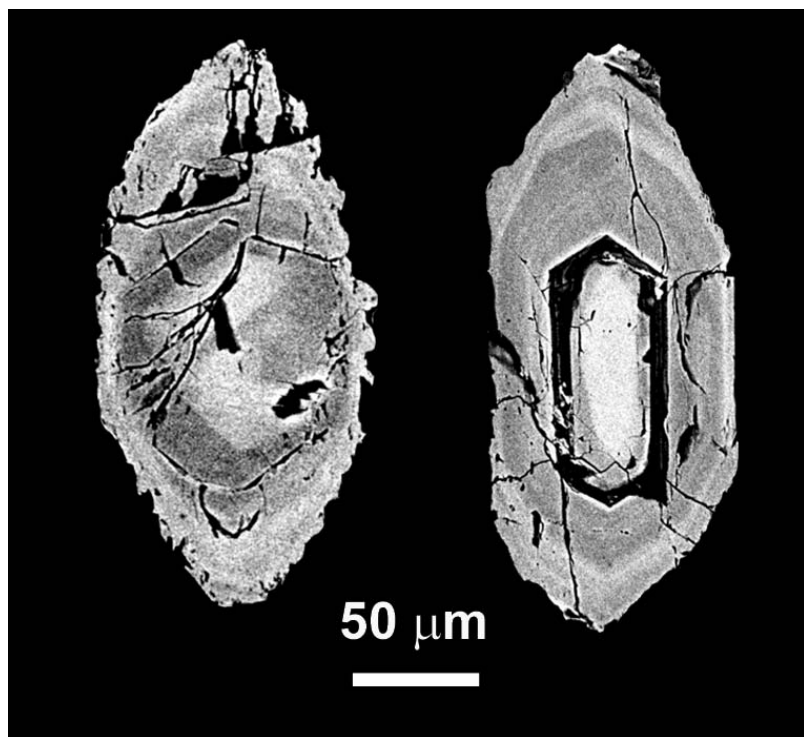
Pásy tvořené
Q, Bt, Ms, Ab +
akcesorickým
zirkonem

10 mm

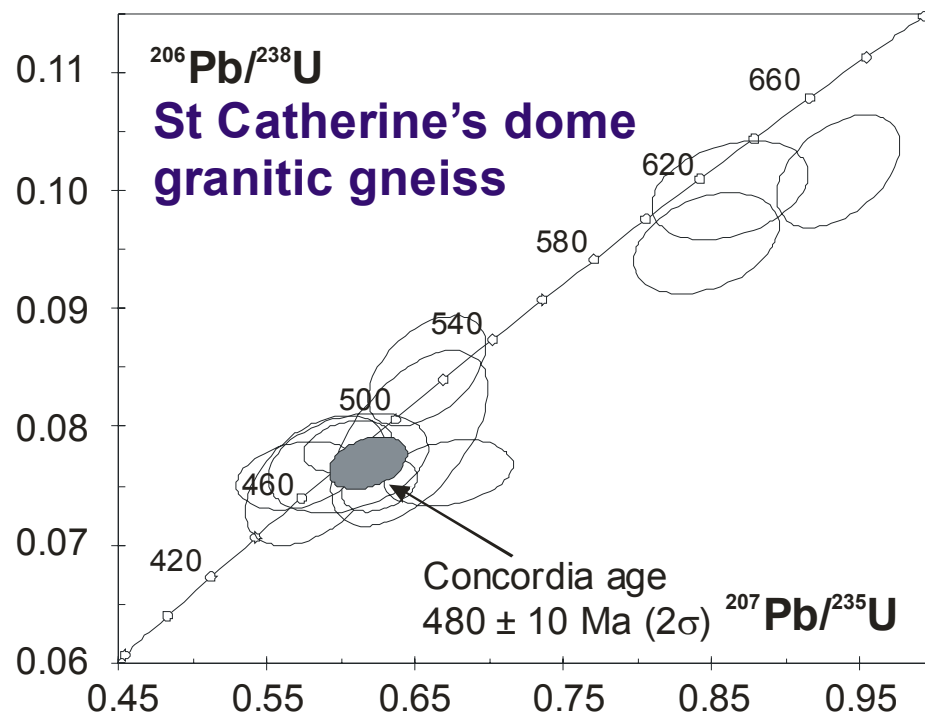
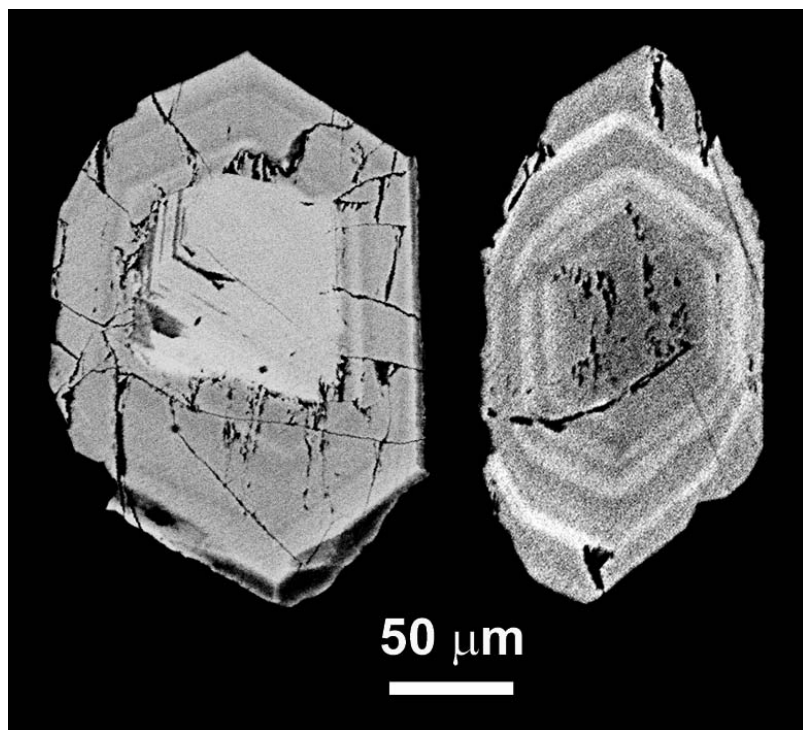
Okatá rula - Měděnec



Okatá rula - Klínovec



Granitová ortorula - Sv. Kateřina



Shrnutí



- U-Pb konkordantní stáří zirkonů z Měděnce je 524 ± 10 Ma ~ svrchní kambrium
- Stáří stejného typu ruly z Klínovce se nepodařilo reprezentativně změřit, pravděpodobně vzhledem k ovlivnění U-Pb systému a ztrátě Pb během násunu této jednotky během pozdního devonu-svrchního karbonu
- Zirkony z autochtonní jednotky Sv. Kateřiny mají stáří 480 ± 10 Ma odpovídající svrchnímu ordoviku
- Zjištěný rozdíl ~ 40 Ma mezi rulami z Měděnce a ortorulami ze Sv. Kateřiny je dostatečně významný na odlišení autochtonních a alochtonních jednotek a tato metoda může být použita v širším měřítku

Následující téma



- ✓ Geologické aplikace laserové ablace
- ✓ Radioaktivní a stabilní izotopy
- ✓ Úvod do analýzy pomocí laserové ablace ICP-MS
- ✓ Analytický protokol
- ✓ Problémy - prvková a izotopická frakcionace
- ✓ Další problémy - hmotové rozlišení
- ✓ Aplikace stabilních izotopů - Fe
- ✓ Aplikace radiogenních izotopů - U(Th)-Pb datování
- ✓ Jiné datovací techniky s využitím LA ICP-MS
- ✓ Praktické tipy: příprava vzorků, průběžná údržba, dostupné referenční materiály

Příprava vzorku



Jednotlivá minerální zrna

Drcení horniny, síťování, separace v těžkých kapalinách, magnetická separace, vybírání zrn pod optickým mikroskopem, zalití do epoxidu, broušení, leštění, BSE/CL

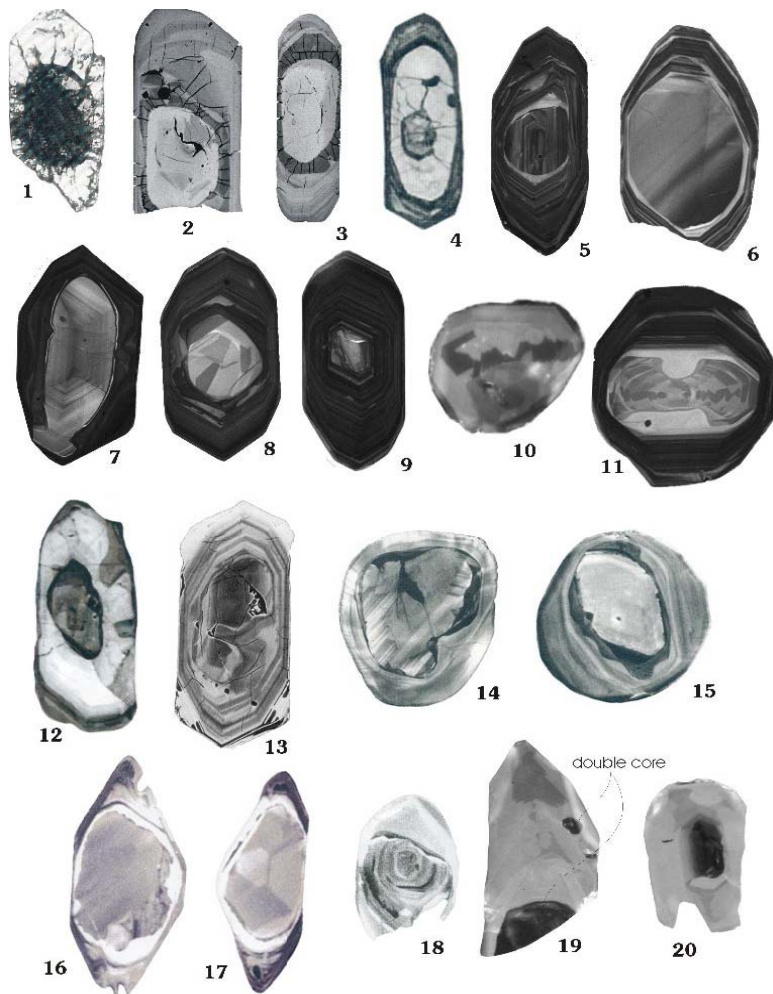
Nezakrytý petrologický výbrus

Určení minerálů za pomoci optického mikroskopu, nebo SEM
BSE/ CL

Zirkon - jednotlivá minerální zrna

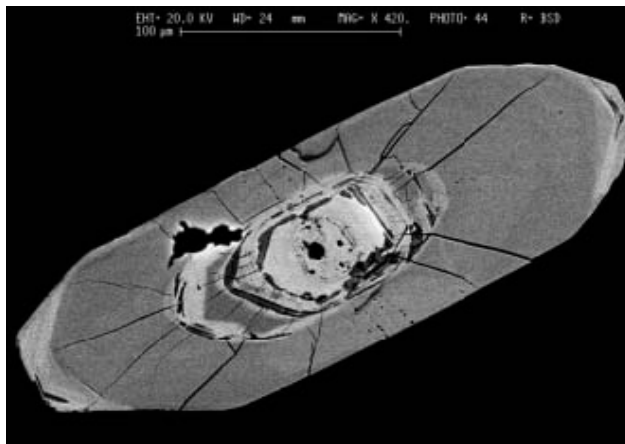


Zobrazení zrn pomocí BSE nebo CL & výběr bodu pro analýzu



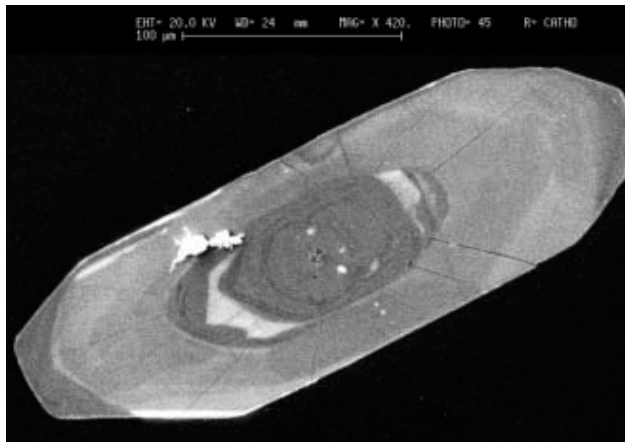
Umožňuje zjištění:

- ✓ Zonality
- ✓ Přítomnosti inkluzí
- ✓ Přítomnosti puklin
- ✓ Přítomnosti staršího jádra
- ✓ Rekrystalizace
- ✓ Metamorfózy



Zpětně odražené elektrony (BSE)

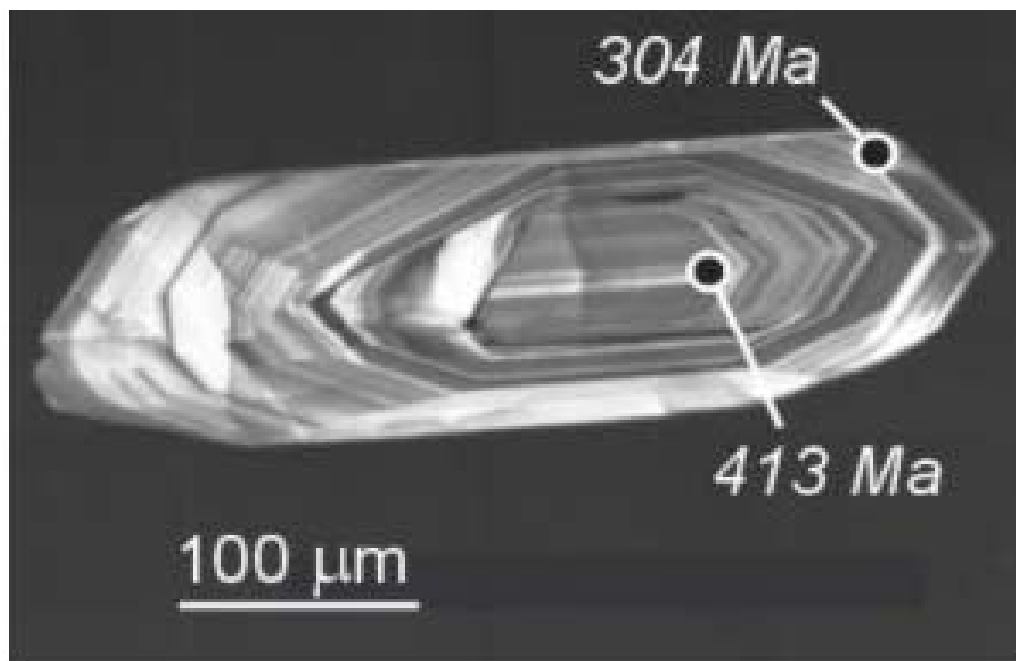
Oblasti obohacené stopovými prvky jsou světlejší.



Katodoluminiscence (CL)

Emise je potlačena radiačním poškozením materiálu, to co je světlé v BSE je tmavé v CL.

Analýza správného bodu



Veškeré zobrazovací metody by měly přispět k výběru vhodného místa pro analýzy.

Samotné měření je jen „třešničkou na dortu“ časově náročné a pracné přípravy vzorku.

Průběžná údržba laboratoře a stroje

- K omezení rizika kontaminace, zejména všudypřítomným Pb, je vhodné pravidelně čistit ICP kóny pomocí deionizované vody v ultrazvukové lázni
- Standardy jsou pravidelně přelešťovány, aby se odstranily ablační krátery a ablační depozit na jejich povrchu
- Ablační cela, skleněné části ICP, hadičky, vzorky a standardy jsou čištěny ve 2M HNO₃
- Kyselina používaná v laboratoři je před použitím podvarově destilována

Standards a referenční materiály

- Pro každý typ vzorku potřebujete referenční materiál s co nejpodobnější matricí (nejlépe identickou)
- Měly by být homogenní (pozor na jaké prvky je certifikován, obsahy ostatních mohou, ale nemusí být homogenní v celém objemu standardu)
- Musí obsahovat dostatečnou koncentraci zájmového prvku
- Měl by být dostupný v dostatečném množství