

Doporučené parametry validací

Pro validaci metod je doporučeno se zabývat a předložit výsledek u následujících parametrů týkajících se sledovaných znečišťujících látek:

1. Rozsah metody – rozsah koncentrací sledovaných znečišťujících látek ve venkovním ovzduší, pro které je metoda vhodná
2. Hodnoty mezí detekce a stanovení – nejnižší koncentrace, které lze považovat za nenulové (mez detekce – standardně vypočtené jako trojnásobek SD – směrodatné odchylky z náhodného výběru směsného polního pokusu měřeného nejméně jako 10 samostatných vzorků) resp. u nich jsme schopni s určitou mírou nejistoty stanovit koncentraci (desetinásobek SD)
3. Pokud není metoda standardizovaná:
 - a. confirmace identity – že metoda měří to, co chceme, aby měřila a
 - b. posouzení specifičnosti/selektivity metody – zjištění možných interferencí
4. Výběr vhodného typu (obecně) křivky závislosti signálu detektoru na koncentraci analytu (regresní závislost, např. lineární) a potvrzení, že tato závislost je funkční (zjištění linearity metody)
5. Citlivost metody – vliv množství analytu na signál detektoru
6. Správnost metody:
 - a. pomocí certifikovaných materiálů (matricových (jsou-li k dispozici) nebo standardů) potvrzení, že naměřené výsledky jsou správné – výtěžnost metody je blízká 100 % – a
 - b. pomocí výsledků mezilaboratorního porovnávání zkoušek (MPZ) – u metod a analytů, u kterých je to možné, výsledky parametru z-skóre mezi -2 a $+2$ (včetně krajních hodnot), případně En-čísla mezi -1 a $+1$ (včetně krajních hodnot) u porovnání s jinou laboratoří, není-li MPZ k dispozici.
7. Odhad či lépe výpočet standardní nejistoty (kombinované/celkové) metody včetně odběru pomocí obecných vzorců:
 - a. odhad standardní nejistoty u určíme obecným vzorcem pro sčítání dílčích nejistot u_i , rozšířenou nejistotu U pak získáme rozšířením standardním faktorem pokrytí $k = 2$, což pro normální rozdělení odpovídá pravděpodobnosti pokrytí přibližně 95 %. Všechny nejistoty jsou relativní, tedy v procentech

$$u = \sqrt{\sum_i u_i^2} \quad U = u \cdot k$$

- b. u souběžných měření (ať už u paralelních odběrů, různých metod, různých přístrojů stejné metody nebo u opakovaných měření vzorků na různé kalibrace – pořadí, druh, stáří standardů,...) lze pro určení dílčí relativní nejistoty w vystihující zmíněné rozdíly jako pomocný použít speciální software nebo následující vzorec, ve kterém $y_{i,1}$ a $y_{i,2}$ jsou souběžné výsledky, y je celkový průměr souboru, i značí vzorek (např. odběrový den, přístroj A, kalibrace I) a n značí počet párů

$$w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,1} - y_{i,2})^2}{2 \cdot n \cdot \bar{y}^2}}$$

- c. při sčítání nejistot pod odmocninou se může stát, že nějaký vliv bude započten vícekrát – při takovém případě, jej lze odečíst, pokud jej lze kvantifikovat a oddělit od ostatních vlivů (při tomto postupu se však gestor metody nesmí dostat do záporných čísel pod odmocninou vypovídajících o nadhodnocení odečítaného dílu)
- d. Celkovou rozšířenou nejistotu (U_c) je nutno vyjádřit v procentech vztažených k měřené hodnotě přinejmenším v oblasti imisního limitu (aby bylo možné posoudit vhodnost metody ve vztahu k parametrům nastaveným v legislativě (v rozmezí dolní meze pro posuzování až imisní limit a výše, LAT–IL+), lépe v oblasti hodnot nízkých, středních a vysokých koncentrací (koncentrační středy běžně měřené třetin vzorků) – samozřejmě včetně výpočtu pro oblast LAT–IL+ – a nejlépe jako funkci koncentrace (pokrývající všechno zmíněné) – např. pomocí vzorce pro logistickou regresi nebo (jednodušeji) obecným vzorcem s fixním (U_A) a v závislosti na koncentraci (c_x) měřené veličiny proměnným příspěvkem (U_B reprezentuje rychlost nárůstu nejistoty s rostoucím množstvím měřené látky)

Při pravidelných verifikacích validací je třeba prověřovat parametry, které se mohou v čase měnit (např. vlivem stárnutí přístrojů nebo změnou personálu), minimálně jsou to meze detekce a stanovení a nejistoty metod.

Závěrem validační zprávy metody (nebo její verifikace) musí být prohlášení o vhodnosti metody pro daný účel včetně případných omezení metody (např. v jejím rozsahu, potenciálních interferencí apod.).