

## 溶剂残留(甲苯)校准回归方程的建立及评价

李志平<sup>1</sup>, 吴雄杰<sup>1,2</sup>, 赵康<sup>1,2</sup>, 方强<sup>1</sup>, 金仲<sup>1</sup>, 汪佳<sup>3</sup>, 江小平<sup>1,2</sup>  
(1.安徽省包装印刷产品质量监督检验中心, 桐城 231400; 2.国家高分子材料  
质量监督检验中心, 桐城 231400; 3.安徽大学, 合肥 230601)

**摘要:** **目的** 为了提高溶剂残留检测水平, 以溶剂残留中的甲苯为例详细说明校准回归方程的建立以及评价方法。**方法** 以 GB/T 10004—2008 中溶剂残留分析方法为基础, 建立甲苯加权最小二乘法校准回归方程, 并通过判定系数、标准差、统计检验、置信区间、控制限、线性范围、不确定度对加权校准回归方程进行系统综合评价, 对普通与加权最小二乘法得到的校准回归方程的实际回归效果进行比较。**结果** 加权校准回归方程模型恰当、线性显著、拟合程度高, 能有效消除异方差对校准回归方程的影响, 显著降低低浓度测定时的相对误差, 保证测量结果的精确性、可靠性。**结论** 文中方法对于实验室进行校准回归方程的建立和评价、质量控制以及数据处理和分析具有一定的指导意义。

**关键词:** 甲苯; 普通最小二乘法; 加权最小二乘法; 校准回归方程; 残留物检测

**中图分类号:** TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)09-0059-06

### Establishment and Evaluation of Calibration Regression Equation for Residual Solvent (Methylbenzene)

LI Zhi-ping<sup>1</sup>, WU Xiong-jie<sup>1,2</sup>, ZHAO Kang<sup>1,2</sup>, FANG Qiang<sup>1</sup>, JIN Zhong<sup>1</sup>,  
WANG Jia<sup>3</sup>, JIANG Xiao-ping<sup>1,2</sup>

(1. Anhui Provincial Packaging and Printing Product Quality Supervision and Inspection Center, Tongcheng 231400, China;

2. National Center for Quality Supervision and Testing of Polymer Materials, Tongcheng 231400, China;

3. Anhui University, Hefei 230601, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the building and evaluation methods of calibration regression equation for methylbenzene in solvent residues in order to improve the test level of solvent residues. Based on the analysis method for solvent residues in GB/T 10004—2008, the weighted least square method of methylbenzene was adopted to establish the calibration regression equation. The weighted calibration regression equation was evaluated systematically and comprehensively through coefficient of determination, standard deviation, statistical test, confidence interval, control limits, linear range and uncertainty. The practical regression effects of calibration regression equations obtained in ordinary and weighted least square methods were compared. The weighted calibration regression equation model was appropriate and of significant linearity and remarkable fitting degree. It could effectively eliminate the effects of heteroscedasticity on the calibration regression equation, reduce the relative error in low-concentration determination significantly, and ensure the accuracy and reliability of the test results. The proposed method can be important guide for the building and evaluation of calibration regression equation, quality control and processing and analysis of data in the laboratory.

**KEY WORDS:** methylbenzene; ordinary least square method; weighted least square method; calibration regression equation; detection of residues

溶剂残留容易迁移到内表面从而污染食品, 是食品包装复合膜、袋中重要的检测和控制参数<sup>[1]</sup>。溶剂

残留中甲苯属于公认的强致癌物, 但由于其优良性能, 仍广泛用作复合材料粘合剂和印刷油墨的稀释剂<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2016-07-21

作者简介: 李志平(1987—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为包装材料检测及工艺。

不确定度研究表明<sup>[3-4]</sup>校准回归方程是影响测量结果准确性最重要的因素之一,目前大多数文献中关于校准回归方程的建立通常忽视了模型中可能存在的异方差,在评判校准回归方程时,通常选择判定系数、线性范围等评价指标。评价指标太少,不足以综合、全面评判校准回归方程的性质。

文中针对溶剂残留之一的甲苯进行了5个浓度梯度、3个重复水平的测试,通过相关分析建立线性模型,通过普通和加权最小二乘法分别得到校准回归方程模型,对2个模型是否存在异方差进行检验,最后对加权校准回归方程进行综合评价,并对2个校准回归方程的实际回归效果进行比较。

## 1 实验

### 1.1 试剂

主要试剂为甲苯(纯度为99.8%)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF,色谱纯)。

### 1.2 方法

1) 标准溶液的配制。准确称取1 mL左右甲苯( $m_{\text{甲苯}}=0.8645\text{ g}$ ),并用DMF定容至25 mL,该溶液中的甲苯质量浓度 $w_1=3.4511\times 10^{-2}\text{ mg}/\mu\text{L}$ ,并逐级稀释成质量浓度 $w_2=3.4511\times 10^{-3}\text{ mg}/\mu\text{L}$ , $w_3=3.4511\times 10^{-4}\text{ mg}/\mu\text{L}$ , $w_4=3.4511\times 10^{-5}\text{ mg}/\mu\text{L}$ , $w_5=3.4511\times 10^{-6}\text{ mg}/\mu\text{L}$ 。

2) 具体测试方法。取各级( $n=1, 2, 3, 4, 5$ )标准溶液4  $\mu\text{L}$ ,每级标准溶液重复测定3次( $k$ 为重复次数, $k=1, 2, 3$ )。样品为取0.04  $\text{m}^2$ 的复合膜裁成10 mm $\times$ 20 mm的小片。其余测试步骤及条件参考《包装用塑料复合膜、袋中溶剂残留量的不确定度评估》<sup>[4]</sup>。

3) 数据分析与处理软件。文中使用SPSS 22.0和Excel 2010。

## 2 结果与讨论

### 2.1 异常值检验

文中涉及统计检验的置信水平均为95%,校准实验结果见表1。

异常值的检验方法采用PайT法则<sup>[5]</sup>。具体方法:设 $V_n=y_{nk}-y_n$ ,甲苯峰面积 $y_{nk}$ 标准偏差为 $S_n$ ,若 $|V_n/3|>S_n$ ,则认为该 $y_{nk}$ 为异常值,予以剔除。 $y_n$ 和 $S_n$ 的计算公式为:

$$y_n = \frac{1}{k} \sum_{k=1}^3 y_{nk} \quad (1)$$

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^3 (y_{nk} - y_n)^2}{k-1}} \quad (2)$$

表1 校准回归方程测量结果

Tab.1 The test results about the calibration regression equation

甲苯质量 $m_n/\text{mg}$	甲苯峰面积 $y_{nk}/(\text{pA}\cdot\text{s})$		
	$k=1$	$k=2$	$k=3$
$1.3804\times 10^{-1}$	11 629.5	11 800.6	11 491.8
$1.3804\times 10^{-2}$	1155.538	1166.154	1146.219
$1.3804\times 10^{-3}$	115.689	115.551	114.296
$1.3804\times 10^{-4}$	11.728	11.638	11.615
$1.3804\times 10^{-5}$	1.303	1.267	1.307

异常值分析结果见表2。根据表2可知,校准实验结果中无 $|V_n/3|>S_n$ ,即无异常值,数据可直接进行相关的数据分析。

表2 异常值分析结果

Tab.2 The analysis result of outlier

甲苯质量 $m_n/\text{mg}$	$S_n/(\text{pA}\cdot\text{s})$	$ V_n/3 /(\text{pA}\cdot\text{s})$		
		$k=1$	$k=2$	$k=3$
$1.3804\times 10^{-1}$	154.701	3.711	53.322	49.611
$1.3804\times 10^{-2}$	9.975	0.141	3.395	3.251
$1.3804\times 10^{-3}$	0.768	0.170	0.124	0.294
$1.3804\times 10^{-4}$	0.060	0.023	0.007	0.015
$1.3804\times 10^{-5}$	0.022	0.004	0.085	0.005

### 2.2 相关分析

采用Person相关系数 $r$ 来度量 $y_n$ 和 $m_n$ 之间的具体线性相关程度。

$$r = \frac{\sum_{n=1}^5 (m_n - \bar{m}_n)(y_n - \bar{y}_n)}{\sqrt{\sum_{n=1}^5 (m_n - \bar{m}_n)^2 \sum_{n=1}^5 (y_n - \bar{y}_n)^2}} \quad (3)$$

$$\text{式中: } \bar{m}_n = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^5 m_n; \quad \bar{y}_n = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^5 y_n。$$

经计算可得 $r\approx+1.0$ ,说明甲苯峰面积 $y_n$ 与甲苯质量 $m_n$ 之间存在高度正线性相关。相关系数的检验通常用Fisher提出的 $t$ 分布检验。计算统计量 $t$ 值:

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (4)$$

计算可得 $t=253.607$ ,由Excel中的[TDIST<sub>(253.607, 3, 2)</sub>]函数得概率为 $1.352\times 10^{-10}\ll 0.05$ ,再一次证明2个变量间存在显著的线性相关<sup>[6]</sup>。

### 2.3 建立模型

结合2.1和2.2中的结论,建立一元线性理论回归模型:

$$Y_n = a + bm_n + \varepsilon_{nk} \quad (5)$$

式中: $Y_n$ 为甲苯峰面积回归值; $a$ 为校准回归方程截距; $b$ 为校准回归方程斜率; $\varepsilon_{nk}$ 为随机因素引起

的误差。

如果  $\varepsilon_{nk}$  的方差等于一个有限的常数，则可认定该模型为同方差模型，如果  $\varepsilon_{nk}$  的方差不再是某一相等的常数，而是随着自变量  $m_n$  的变化呈现规律性变化，则说明该模型为异方差模型。

## 2.4 普通最小二乘法

### 2.4.1 参数的估计

估计的校准回归方程为：

$$Y_n = \beta_0 + \beta_1 m_n \quad (6)$$

式中： $\beta_0, \beta_1$  分别为式(5)中  $a, b$  的估计值； $Y_n$  为自变量是  $m_n$  时的峰面积回归值。

在 Excel 中对  $m_n$  和  $y_n$  直接拟合<sup>[6-7]</sup>，得到普通最小二乘法估计的校准回归方程：

$$Y_n = -2.18879 + 84339.5m_n, R_1^2 \approx 1 \quad (7)$$

### 2.4.2 异方差性的识别与检验

根据式(7)——(8)求得  $m_n$  的拟合值  $Y_n$  以及残差值  $e_{nk}$ ，结果见表 3。

$$e_{nk} = y_{nk} - Y_n \quad (8)$$

表 3 普通最小二乘法残差分析结果  
Tab.3 The result of residual error about least squares method

$m_n/\text{mg}$	$Y_n/(\text{pA}\cdot\text{s})$	$e_{nk}/(\text{pA}\cdot\text{s})$		
		$k=1$	$k=2$	$k=3$
$1.3804 \times 10^{-1}$	11 640.0	-10.539	160.561	-148.239
$1.3804 \times 10^{-2}$	1162.03	-6.496	4.120	-15.815
$1.3804 \times 10^{-3}$	114.233	1.455	1.317	0.062
$1.3804 \times 10^{-4}$	9.453	2.275	2.185	2.162
$1.3804 \times 10^{-5}$	-1.025	2.328	2.291	2.331

残差值  $e_{nk}$  可以看作是误差项  $\varepsilon_{nk}$  的估计值，从表 3 可以看出残差值  $e_{nk}$  的残差散度随着拟合值  $Y_n$  的增大逐渐增大，表明同方差性的假设不成立<sup>[8]</sup>。根据式(2)计算得到甲苯峰面积重复测量标准偏差（见表 2）随  $m_n$  的增加而增加，其“斜率为 0”检验<sup>[9]</sup>的概率为  $1.705 \times 10^{-5} \ll 0.05$ ，说明斜率与 0 存在显著性差异，证明标准偏差与  $m_n$  之间存在规律性的变化，进一步说明同方差的假设不成立。

## 2.5 加权最小二乘法

加权最小二乘法是一种最常用的消除异方差性影响的方法，加权可以使方差定常化。

### 2.5.1 参数估计

设加权最小二乘法得到的估计校准回归方程为：

$$Y_n = \gamma_0 + \gamma_1 m_n \quad (9)$$

式中： $\gamma_0, \gamma_1$  分别为式(5)中  $a, b$  的估计值； $Y_n$  为自变量是  $m_n$  时的峰面积回归值。

$m_n$  作为自变量和权重变量， $y_n$  作为因变量，进

行 SPSS 分析<sup>[6]</sup>，分析结果为  $\gamma_0=0.13614$ ，截距  $\gamma_0$  的标准差  $\sigma_{\gamma_0}=0.0068776$ ，检验统计量  $t=19.7948$ ，显著性为  $2.81736 \times 10^{-4}$ ； $\gamma_1=83728.4$ ，截距  $\gamma_1$  的标准差  $\sigma_{\gamma_1}=223.939$ ，检验统计量  $t=373.89$ ，显著性为  $4.21918 \times 10^{-8}$ ；校准回归方程估计标准差  $\sigma=435.26$ ；判定系数  $R_2^2=0.999979$ ；权重  $\omega_n=1/m_n^2$ 。

故加权最小二乘法估计的校准函数为：

$$Y_n = 83728.4m_n + 0.13614 \quad (10)$$

### 2.5.2 同方差性的判定<sup>[8]</sup>

式(10)中模型左右两边分别除以  $m_n$ ，即可变换为  $Y_n/m_n=0.13614/m_n+83728.4$ ，等价于：

$$Z_n = 0.13614m_n + 83728.4 \quad (11)$$

式(11)实际上是  $1/y_{nk}$  对  $1/m_n$  作回归<sup>[9]</sup>，使用  $m_n$  替代式(11)中的  $m$ ，求得拟合值  $\hat{Z}_n$ ，残差值：

$$u_{nk} = Z_{nk} - \hat{Z}_n \quad (12)$$

式中： $Z_{nk}=Y_{nk}/m_n$ 。拟合值  $\hat{Z}_n$  及残差值  $u_{nk}$  结果见表 4。

通过表 4 发现残差值  $u_{nk}$  散度相对于加权拟合值  $\hat{Z}_n$  无规律性变化，类似于表 3 中残差散度范围随拟合值增大的现象消失。

表 4 加权最小二乘法残差结果  
Tab.4 The result of residual error about weighted least squares method

$m_n/\text{mg}$	$\hat{Z}_n/(\text{pA}\cdot\text{s})$	$u_{nk}$		
		$k=1$	$k=2$	$k=3$
$1.3804 \times 10^{-1}$	83 729.4	517.910	1757.41	-479.627
$1.3804 \times 10^{-2}$	83 738.3	-27.889	741.170	-703.007
$1.3804 \times 10^{-3}$	83 827.0	-18.956	-118.992	-1028.18
$1.3804 \times 10^{-4}$	84 714.7	249.261	-402.289	-570.646

通过式(13)计算加权最小二乘法模型重复测量标准差  $S$ ，计算结果分别为：915.044，589.999，454.014，353.571，1305.08。重复测量标准差  $S$  对  $1/m_n$  的“斜率为 0”检验概率为  $0.105 > 0.05$ ，说明斜率与 0 无显著性差异，即为同方差模型。

$$S = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{k=1}^3 (Z_{nk} - \bar{Z}_{nk})^2} \quad (13)$$

## 2.6 加权最小二乘法校准回归方程评价

### 2.6.1 判定系数

由前文可得判定系数  $R_2^2=0.999979$ ，说明加权最小二乘法拟合直线对各测量值拟合程度较好。

### 2.6.2 标准差

校准回归方程估计标准差  $\sigma=435.26$ ， $\sigma$  反映的是除自变量  $m_n$  外  $y_n$  随机波动大小的估计量<sup>[10]</sup>。截距  $\gamma_0$  的标准差  $\sigma_{\gamma_0}=0.0068776$ ，斜率  $\gamma_1$  的标准差  $\sigma_{\gamma_1} =$

223.939。σ<sub>γ<sub>0</sub></sub>和σ<sub>γ<sub>1</sub></sub>反映的是a和b的离散程度。

### 2.6.3 回归方程的统计检验

1) 回归方程的显著性检验——F检验<sup>[6]</sup>。

$$F = \frac{S_{sr} \times (n-2)}{S_{se}} = \frac{R_2^2 \times (n-2)}{1-R_2^2} \quad (14)$$

式中：S<sub>sr</sub> = ∑<sub>n=1</sub><sup>5</sup>(Z<sub>n</sub> - Z<sub>nk</sub>)<sup>2</sup>；S<sub>se</sub> = ∑<sub>n=1</sub><sup>5</sup>(Z<sub>nk</sub> - Z<sub>n</sub>)<sup>2</sup>；

Z<sub>nk</sub> = 1/k ∑<sub>k=1</sub><sup>3</sup>Z<sub>nk</sub>。S<sub>sr</sub>可以看作是自变量引起的波动，S<sub>se</sub>

是除自变量外其他变量引起的波动。S<sub>sr</sub>越大，F值越大，线性也就越显著。概率为4.219×10<sup>-8</sup><<0.05，说明该回归方程具有显著的线性关系。

2) 回归方程截距γ<sub>0</sub>检验——t检验<sup>[9]</sup>。概率为2.817×10<sup>-4</sup><<0.05，故校准直线的截距γ<sub>0</sub>与0并无显著性差异，说明校准直线较为理想。

3) 回归方程斜率γ<sub>1</sub>检验——t检验。从表4可以看出，F检验和斜率t检验结果是一致的<sup>[6]</sup>，故不再进行斜率t检验。

4) 校准函数的失拟检验。回归方程的F检验说明回归方程有显著性，仅能说明m<sub>n</sub>对y<sub>nk</sub>有显著性影响，并不能表明拟合得很好<sup>[11]</sup>。残差由纯误差和失拟误差构成，纯误差是由分析过程中各种不稳定因素造成的，无法绝对避免和消除，失拟误差则与模型的选择有关，模型选择恰当，失拟误差就小，反之就大。失拟检验就是通过比较失拟误差/纯误差和F<sub>1-α</sub>(n-2, nk-2)的大小来判断模型是否恰当，F<sub>1-α</sub>(n-2, nk-2)是自由度为n-2和nk-2的F分布的(1-α)分位数。

纯误差估计为：

$$\hat{\sigma}_p^2 = \frac{1}{nk-n} \sum_{n=1}^5 \sum_{k=1}^3 (Z_{nk} - \bar{Z}_{nk})^2 \quad (15)$$

失拟误差估计为：

$$\hat{\sigma}_l^2 = \frac{1}{n-2} \left[ \sum_{n=1}^5 \sum_{k=1}^3 (u_{nk})^2 - \sum_{n=1}^5 \sum_{k=1}^3 (Z_{nk} - \bar{Z}_{nk})^2 \right] \quad (16)$$

通过计算得到：σ<sub>p</sub><sup>2</sup>=965 932，σ<sub>l</sub><sup>2</sup>=568 354，F'=σ<sub>l</sub><sup>2</sup>/σ<sub>p</sub><sup>2</sup>=0.588 399<F<sub>0.95(3, 10)</sub>=3.708 26，故认为加权最小二乘法建立的校准回归方程模型恰当<sup>[8]</sup>。

### 2.6.4 校准回归参数的置信区间

置信区间反映的是在给定置信度(95%)下真实参数的范围<sup>[12]</sup>，在误差为正态分布的条件下，截距a的置信区间为：[γ<sub>0</sub>-t<sub>(α/2, n-2)</sub>×σ<sub>γ<sub>0</sub></sub>，γ<sub>0</sub>+t<sub>(α/2, n-2)</sub>×σ<sub>γ<sub>0</sub></sub>]，斜率b的置信区间为：[γ<sub>1</sub>-t<sub>(α/2, n-2)</sub>×σ<sub>γ<sub>1</sub></sub>，γ<sub>1</sub>+t<sub>(α/2, n-2)</sub>×σ<sub>γ<sub>1</sub></sub>]。t<sub>(α/2, n-2)</sub>为自由度n-2、置信水平为100(1-α)%的t临界值(通常α取0.05)。经计算，截距a和斜率b的置信区间分别为[0.114 253, 0.158 028]和[83 015.8, 84 441.1]。

### 2.6.5 校准回归方程的有效期

使用控制图可以识别测量系统的异常变化或者漂移等非正常的变异源，从而确定校准回归方程是否需要重新绘制<sup>[8]</sup>。

1) 上下控制限的计算。上控制限U<sub>c</sub>和下控制限L<sub>c</sub>的计算公式分别为：

$$U_c = \frac{W}{\gamma_1} t_{(1-\mu/2)(nk-2)} \quad (17)$$

$$L_c = -\frac{W}{\gamma_1} t_{(1-\mu/2)(nk-2)} \quad (18)$$

式中：W = √[1/(nk-2) ∑<sub>n=1</sub><sup>5</sup> ∑<sub>k=1</sub><sup>3</sup>(u<sub>nk</sub>)<sup>2</sup>]；t<sub>(1-μ/2)(nk-2)</sub>为自由度为nk-2的t分布的(1-μ)分位数；μ为具有U<sub>c</sub>和L<sub>c</sub>界限的单个标准样品的显著性水平。

当α较小时：

$$\mu = 1 - \exp[\ln(1-\alpha)/x] \approx \alpha/x \quad (19)$$

式中：x为做控制图选择标准样品的个数，这里假设x=2。

经计算(α=0.05时)得：W=934.977，t<sub>(1-μ/2)(nk-2)</sub>=2.532 64，上控制限U<sub>c</sub>=0.028 281 4，下控制限L<sub>c</sub>=-0.028 281 4。

2) 控制值数据获取。取x=2个标准样品m<sub>1</sub>和m<sub>5</sub>，按照一定时间间隔进行测量，控制值λ的计算方法为：

$$\lambda = \frac{\hat{m}_n - m_n}{m_n} \quad (20)$$

式中：n=1, 5；m<sub>n</sub>为m<sub>n</sub>对应峰面积求得的回归值。

若有控制值λ超出控制限，需要仔细分析异常值产生的原因，再确定是否需要重新校准，从而保证测量结果的准确性。

### 2.6.6 线性范围

通常将最高浓度点和最低浓度点之间的范围称为线性范围，因此校准回归方程的线性范围为[1.3804×10<sup>-5</sup>, 0.013 804]。一般不建议在超出线性范围外使用校准回归方程<sup>[13]</sup>。

### 2.6.7 校准回归方程引入的不确定度

样品测试结果：Y<sub>样-1</sub>=21.141 97 pA·s，Y<sub>样-2</sub>=21.117 95 pA·s。校准回归方程求得样品中甲苯含量m<sub>样</sub>时引入的标准不确定度u<sub>样</sub>为<sup>[3]</sup>：

$$u_{\text{样}} = \frac{1}{\gamma_1} \sqrt{\sigma_{Y_{\text{样}}}^2 + S^2 \times \left[ \frac{1}{\sum_{n=1}^5 \omega_n} + \frac{(m_{\text{样}} - \bar{m}_n)^2}{\sum_{n=1}^5 \omega_n m_n^2 - \left( \sum_{n=1}^n \omega_n m_n \right)^2 / \sum_{n=1}^n \omega_n} \right]} \quad (21)$$

式中：Y<sub>样</sub>为样品中甲苯峰面积平均值，Y<sub>样</sub>=(Y<sub>样-1</sub>+Y<sub>样-2</sub>)/2；m<sub>样</sub>为样品中甲苯含量平均值，将Y<sub>样</sub>代入式(10)得m<sub>样</sub>为250.737 ng；σ<sub>样</sub>为样品峰面积测得值

的方差,  $\sigma_{\text{样}}$  为 0.000 144 24;  $S^2$  为余差,  $S^2 = \frac{1}{n-2}$

$\sum_{n=1}^5 \omega_n (y_n - Y_n)^2 = 189 451$ 。经计算得  $u_{\text{样}}$  为 81.3731 ng。

## 2.7 2个校准直线回归效果的比较

根据回归值  $\hat{m}_n$  的相对误差  $e$ , 来比较 2 个方程实际回归效果<sup>[14]</sup>。

$$e = (m_n - \hat{m}_n) / m_n \times 100\% \quad (22)$$

式中:  $\hat{m}_n = (y_n - \text{截距}) / \text{斜率}$ , 截距和斜率分别指式(7)和式(10)中的  $a$  和  $b$ 。

通过表 5 发现, 普通最小乘法拟合结果值的相对误差随浓度降低逐渐增加, 而且趋势较为明显, 加权最小二乘法相对误差变化无明显趋势, 且相对误差均在 1% 以内, 大幅降低低浓度时的相对误差。

表 5 2 个校准回归方程实际回归效果比较

Tab.5 The comparison about actual regression effects between the two calibration regression equations

$m_n/\text{mg}$	相对误差/%	
	普通最小二乘法	加权最小二乘法
$1.3804 \times 10^{-1}$	0.005	0.715
$1.3804 \times 10^{-2}$	-0.521	0.004
$1.3804 \times 10^{-3}$	0.812	-0.464
$1.3804 \times 10^{-4}$	18.959	-0.288
$1.3804 \times 10^{-5}$	199.006	0.033

## 2.8 讨论

校准回归方程的建立, 通常建议多点校准<sup>[15]</sup>, 通过置信区间的计算公式可知: 增加测量浓度点个数可缩减置信区间的长度, 从而提高参数估计精确度<sup>[9]</sup>。每个浓度点建议至少重复 2 次, 浓度点范围尽量包括平时样品的测定浓度。统计学中, 一般是不主张超过线性范围时使用校准回归方程, 因为校准回归模型只是针对线性范围内有效, 超过线性范围, 测量不确定度值也会大大增加。实际测量过程中, 如果需要在非线性范围外使用校准直线, 需要有充分的理论基础证明不会有太大的偏差, 最好是将样品浓度经过合适的稀释或浓缩后以满足线性回归方程的线性范围。校准直线测量数据结束后需进行异常值检查, 若存在少量异常值, 且该异常值对其他数据无影响, 在排除该异常值后其余数据仍可使用<sup>[8]</sup>。浓度分布较大时, 通常呈现异方差, 异方差的存在会增加低浓度测量的相对误差。散点图可直观查看模型线性相关程度以及异方差存在可能性, 但无法量化线性相关程度及异方差存在可能性。普通最小二乘法拟合校准直线  $R_1^2$  与加权最小二乘法拟合直线  $R_2^2$  均较高, 但从实际回归效果来看, 普通最小二乘法拟合校准方程误差较大, 说明单纯地以判定系数的大小说明

校准方程的优劣是不恰当的。

## 3 结语

得到甲苯加权校准回归方程  $Y_n = 83 728.4 m_n + 0.136 14$ ; 判定系数  $R_2^2 = 0.999 979$ ; 回归方程标准差  $\sigma = 435.260$ ; 斜率标准差  $\sigma_{\gamma_1} = 223.939$ , 置信区间为 [83 015.8, 84 441.1], 显著性概率  $P = 4.219 18 \times 10^{-8}$ ; 截距标准差  $\sigma_{\gamma_0} = 0.006 877 6$ , 置信区间为 [0.114 253, 0.158 028], 显著性概率  $P = 2.817 36 \times 10^{-4}$ ;  $F$  检验显著性  $P = 4.219 18 \times 10^{-8}$ ; 失拟检验  $F = 0.588 399$ ; 上控制限  $U_c = 0.028 281 4$ , 下控制限  $L_c = -0.028 281 4$ ; 线性范围为  $[1.3804 \times 10^{-5}, 0.013 804]$ ; 只考虑校准回归方程不确定度分量, 样品中甲苯含量可表示为  $(0.250 737 + 0.081 373) \mu\text{g}$ ,  $k=2$ ,  $P=95\%$ ; 标准品回归值相对误差  $e$  小于 1%。

上述结果表明, 加权校准回归方程模型恰当、线性显著, 能保证测量结果的精确性、可靠性。校准回归方程建立及评价过程对方法选择及评价、质量控制、数据处理与分析有一定的参考和借鉴意义。

## 参考文献:

- [1] 徐春祥, 杨洋, 高俊伟, 等. 食品包装复合膜中 15 种溶剂残留的同时测定方法[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 496—498.  
XU Chun-xiang, YANG Yang, GAO Jun-wei, et al. Simultaneous Determination of 15 Kinds of Residual Organic Solvents in Laminated Films Used for Food Packages by Head-space Gas Chromatography[J]. Food Science, 2008, 29(9): 496—498.
- [2] 王翠青, 张雅莉, 孙奇, 等. 影响塑料食品包装溶剂残留量的因素[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 496—498.  
WANG Cui-qing, SUN Ya-li, SUN Qi, et al. Factors Influencing Solvent Residual Amount of Plastic Food Packages[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 496—498.
- [3] CNAS-GL06, 化学分析中不确定度的评估指南[S].  
CNAS-GL06, Guidance on Evaluating the Uncertainty in Chemical Analysis[S].
- [4] 李志平, 吴雄杰, 汪佳, 等. 包装用塑料复合膜、袋中溶剂残留量的不确定度评估[J]. 包装工程, 2016, 37(17): 48—53.  
LI Zhi-ping, WU Xiong-jie, WANG Jia, et al. Evaluation on Uncertainty of Determination of Solvent Residues in Plastic Laminated Films and Pouches for Packaging[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(17): 48—53.
- [5] 许禄, 邵学广. 化学计量学方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.  
XU Lu, SHAO Xue-guang. Method of Chemometrics[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [6] 何晓群, 刘文卿. 应用回归分析[M]. 北京: 中国人民

- 大学出版社, 2015.
- HE Xiao-qun, LIU Wen-qing. Applied Regression Analysis[M]. Beijing: China Renmin University Press, 2015.
- [7] 董夫银. Excel 进行线性回归分析及测量不确定度的计算[J]. 光谱实验室, 2005, 22(6): 1234—1238.
- DONG Fu-yin. Linear Regression Analysis and Calculation of Uncertainty with Excel Software[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2005, 22(6): 1234—1238.
- [8] GB/T 22554—2010, 基于标准样品的线性校准[S]. GB/T 22554—2010, Linear Calibration Using Reference Materials[S].
- [9] 张启锐. 实用回归分析[M]. 北京: 地质出版社, 1988.
- ZHANG Qi-rui. The Practical Regression Analysis[M]. Beijing: Geologized Publishing House, 1988.
- [10] 伍德里奇. 计量经济学导论: 现代观点[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2003
- WOOLDRIDGE M J. Introductory Econometrics: A Modern Approach[M]. Beijing: China Renmin University Press, 2003
- [11] 郭东星, 何大卫. 失拟分析在曲线拟合中的应用[J]. 中国卫生统计, 1999, 16(6): 331—332.
- GUO Dong-xing, HE Da-wei. The Application of Lack of Fit Analysis in the Curve Fitting[J]. Chinese Journal of Health Statistics, 1999, 16(6): 331—332.
- [12] 古扎拉蒂. 计量经济学基础[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2011.
- GUJARATI N D. Basic Econometrics[M]. Beijing: China Renmin University Press, 2011.
- [13] 陈希孺. 概率论与数理统计[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000.
- CHEN Xi-ru. Probability and Mathematical Statistics[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2000.
- [14] 钟大放. 以加权最小二乘法建立生物分析标准曲线的若干问题[J]. 药物分析杂志, 1996(5): 343—346.
- ZHONG Da-fang. The Several Problems of Standard Curve of Biological Analysis Established by the Weighted Least Squares Method[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 1996(5): 343—346.
- [15] 雷红松, 张学英. 标准曲线法在分析检测中的应用及讨论[J]. 酿酒科技, 2007(10): 57—59.
- LEI Hong-song, ZHANG Xue-ying. Investigation on the Application of Standard Curve Method in Measurement[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2007 (10): 57—59.