

校准直线拟合中的异方差性研究-以食品中 苯甲酸检测为例

郑卫东¹, 张林², 陈鑫³, 王涛¹, 邓卉⁴, 何楠¹, 成桂红^{1*}

(1. 四川省食品药品检验检测院, 成都 611731; 2. 四川工商职业技术学院, 成都 611830;
3. 国网四川省电力公司成都市青白江供电分公司, 成都 610300; 4. 四川省畜牧科学研究院, 成都 610066)

摘要: **目的** 研究校准直线拟合中的异方差性问题。**方法** 基于液相色谱测定食品中苯甲酸的检测方法, 对半年累计的 25 条校准直线, 通过观察拟合残差与校准浓度之间的关系以及通过统计软件 VIEWS 直接检验其异方差性。**结果** 当拟合残差随校准浓度增加而增加时, 判定存在异方差性。在统计样本达到一定数量后, 二者检验结果一致。**结论** 检验异方差性, 统计样本应不低于 30 个数据对, 在异方差性存在的情况下, 应采用加权最小二乘法进行校准直线的拟合。

关键词: 苯甲酸; 检测分析; 异方差检验; 最小二乘法

Study on heteroscedasticity in the fitting of calibration line-taking the detection of benzoic acid in food as an example

ZHENG Wei-Dong¹, ZHANG Lin², CHEN Xin³, WANG Tao¹, DENG Hui⁴, HE Nan¹, CHENG Gui-Hong^{1*}

(1. Sichuan Institute for Food and Drug Control, Chengdu 611731, China; 2. Sichuan Technology and Business College, Chengdu 611830, China; 3. State Grid Sichuan Electric Power Company Chengdu Qingbai-jiang Power Supply Branch, Chengdu 610300, China; 4. Sichuan Animal Science Academy, Chengdu 610066, China)

ABSTRACT: Objective To study the heteroscedasticity in the fitting of calibration line. **Methods** Based on the detection method for the determination of benzoic acid in food by high performance liquid chromatography, it was focused on the heteroscedasticity of the 25 calibration lines accumulated in half a year by observing the relationship between the fitting residual and the calibration concentration, as well as by testing heteroscedasticity via statistical software EVIEWS. **Results** When the fitting residuals increased with the calibration concentration, it was judged that there was heteroscedasticity. When statistical sample reached a certain number, the results of the two ways were consistent. **Conclusion** By testing heteroscedasticity, the statistical sample should be no less than 30 data pairs. In the presence of heteroscedasticity, the weighted least squares method should be used to fit the calibration line.

KEY WORDS: benzoic acid; detection and analysis; heteroscedasticity test; least squares method

0 引言

当今, 绝大多数食品分析均为使用现代仪器对样品中目标组分进行比较测定, 以获得最终结果, 其中的一个

关键步骤就是校准直线拟合。有分析表明: 方法的所有测量不确定度分量中, 线性及校准分量所占的比例是最大的^[1], 说明在食品分析方法的验证或确认以及内部质量控制中, 正确地进行校准直线的拟合, 是工作的重中之重。

*通信作者: 成桂红, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测与食品安全。E-mail: 9085691@qq.com

*Corresponding author: CHENG Gui-Hong, Senior Engineer, Sichuan Institute for Food and Drug Control, No.8, Xingwen Road, Hi-tech West District, Chengdu 611731, China. E-mail: 9085691@qq.com

传统分析化学领域,使用的回归分析技术主要是最小二乘法(least squares),其定义是:通过最小化观测值与界定模型的预测值的差值的平方和,进行参数估计的技术^[2]。食品分析中绝大多数情况下,用到的是一元线性回归模型,通常用分析仪器检测有确定已知值(或参考值)的样本,以获得系列数据对 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$,此时一元线性回归模型为: $y = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i$ 。式中 y 为因变量, β_0 为截距, β_1 为斜率, x_i 是自变量, ε_i 为随机误差项。最小二乘法分为普通最小二乘法(ordinary least square, OLS)^[3]和加权最小二乘法(weighted least square, WLS)^[4-5]。应用 OLS 应满足 4 个假设条件^[6-7]: ①正态性假设,即 ε_i 服从均值为 0,方差为 σ^2 的正态分布; ②独立性假设,即 ε_i 之间相互独立,满足 $\text{COV}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0 (i \neq j)$; ③无偏性假设, ε_i 的条件期望值为 0; ④同方差性假设,即所有 ε_i 的方差都相同。经验表明在食品分析领域,绝大多数回归模型都能满足前 3 个假设条件,而不能满足最后一个假设条件,研究者们已经发现观测值的方差会随着自变量浓度的增加而变大,即所谓的“异方差(heteroscedasticity)”现象^[8-9],有的中文文献也叫“异方差性”^[10-11]。在这种情况下,就不能使用 OLS 而应使用 WLS 进行校准直线拟合^[12-13]。更加详细的研究和论述可参考本研究列出的参考文献。

进行 WLS 拟合时,要解决的问题有四:(1)是诊断回归模型是否有异方差存在,异方差的存在是采用 WLS 方法拟合的前提条件;(2)选择合适的权函数;(3)对拟合的回归方程进行质量检验;(4)必要时进行 OLS 和 WLS 2 种拟合效果的比较。然而,在食品分析领域,很少有人对这些问题进行过全面的研究。其他分析化学领域,国内外现有的研究结果主要集中在对 OLS 和 WLS 的理论阐述和拟合效果比较上^[8,14-23]。本研究在此先探讨如何进行异方差检验

的问题。通过检验才能知晓异方差是否存在,而异方差存在与否会导致线性回归时采取不同的拟合方法,最终影响拟合结果的准确度。在实际的检验检测工作中,选择恰当的检验时机,应用简便有效的检验方法是提高工作效率,保证数据有效性的前提条件,本研究以实例演示检验过程以供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1260 液相色谱仪(紫外检测器,美国安捷伦公司)。

食品防腐剂:苯甲酸溶液标准物质[证书号 GBW(E)100006, 1.00 mg/mL, 扩展不确定度 1%, $k=2$, 中国计量科学研究院]。

1.2 实验方法

本研究的检测方法是依据 GB 5009.28—2016《食品安全国家标准食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》^[24]中第一法—液相色谱法;检测目标组分为食品中苯甲酸。方法原理:样品经水提取,高脂肪样品经正己烷脱脂、高蛋白样品经蛋白沉淀剂沉淀蛋白,采用液相色谱分离、紫外检测器检测,外标法定量。

标准溶液配制方法:按 GB 5009.28—2016 的要求配制中间溶液和工作溶液。工作溶液的质量浓度分别为 0、1.00、5.00、10.0、20.0、50.0 mg/L。

2 结果与分析

在半年内收集校准直线各浓度点的峰面积数据 25 条,结果见表 1。

表 1 各标准溶液浓度点的峰面积原始数据
Table 1 Original peak area data of each standard solution concentration point

质量浓度/(mg/L)	0.00	0.20	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	50.00
1	0.00	6.70	16.75	33.63	144.96	324.57	653.17	1639.97
2	0.00	7.00	16.91	34.67	167.03	346.39	671.65	1680.03
3	0.00	6.72	16.69	32.72	166.82	322.07	650.26	1615.69
4	0.00	7.23	17.62	33.08	166.54	312.92	630.61	1610.92
5	0.00	6.84	17.15	32.08	162.63	319.56	636.90	1606.25
6	0.00	1.93	5.98	16.66	124.10	258.14	552.97	1488.63
7	0.00	6.59	17.17	34.43	167.05	340.61	663.63	1643.93
8	0.00	6.76	17.50	33.36	167.77	323.29	655.97	1626.88
9	0.00	7.10	15.51	30.77	154.56	304.90	608.73	1509.30
10	0.00	6.70	15.67	30.26	150.62	303.54	601.60	1501.86
11	0.00	6.21	15.23	30.59	151.73	307.76	631.25	1531.59

表 1(续)

质量浓度/(mg/L)	0.00	0.20	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	50.00
12	0.00	6.37	15.44	28.64	149.19	279.10	601.52	1476.12
13	0.00	6.35	15.62	30.57	158.79	314.71	630.69	1590.78
14	0.00	6.75	16.67	34.39	163.69	336.04	662.72	1658.38
15	0.00	6.69	16.52	33.95	162.91	335.54	662.66	1650.68
16	0.00	6.76	16.29	33.69	162.82	332.89	659.52	1640.14
17	0.00	7.43	17.28	33.57	169.31	335.13	669.48	1657.46
18	0.00	7.69	16.41	33.16	168.02	333.74	640.52	1660.07
19	0.00	6.71	17.02	34.16	167.67	334.88	670.10	1658.05
20	0.00	5.97	16.43	32.49	159.74	320.47	636.63	1620.84
21	0.00	7.36	17.08	33.15	166.86	327.99	670.13	1625.92
22	0.00	6.58	16.11	26.87	152.05	212.33	648.97	1575.96
23	0.00	6.37	16.01	32.74	160.43	324.51	652.23	1609.44
24	0.00	6.69	16.20	32.86	160.19	320.66	657.96	1589.19
25	0.00	6.66	16.48	32.73	159.81	313.23	665.62	1544.84
平均值	0.00	6.57	16.07	31.81	159.41	315.40	643.42	1600.52
方差	0.00	1.08	4.85	13.50	100.69	828.41	786.80	3509.39

2.1 异方差检验的方法

检验异方差的方法很多,有人简约介绍了9种方法^[24]。统计分析软件Eviews提供了4种可用于食品分析领域检验异方差的方法,其中的图方法最为直观。

2.2 图方法

从食品分析长期的经验得出,在绝大多数情况下分析结果的方差是随着自变量和因变量的改变而改变的。依据此,可计算表1中各浓度点的25个峰面积的方差,并以自变量、因变量为 x 轴,方差为 y 轴作图,见图1。

图1表明,随着自变量和因变量的增加,方差变大,存在一元线性回归的关系。

图1是累积了半年的数据得到的结果,虽然能表明随机误差项和2个变量之间的关系,但是在实际工作中难以做到累积数据之后做出判别结论。因此,可使用拟合残差分析法,即先对数据用OLS方法进行拟合得到回归方程 $\hat{y}=\beta_0+\beta_1x_i$,利用仪器检测得到的结果(y_i)减去用所得直线方程计算的拟合值,即拟合残差 $y_i-\hat{y}_i=y_i-(\beta_0+\beta_1x_i)$,将

$(y_i-\hat{y}_i)^2$ 与变量(x_i 或 y_i)做图,也能得到大致的结果。本研究对表1中的第1条校准直线数据,使用OLS方法进行拟合,回归方程为 $y=32.835x-3.3837$, $r^2=0.9999$,计算各浓度点对应的 $(y_i-\hat{y}_i)^2$,见表2。

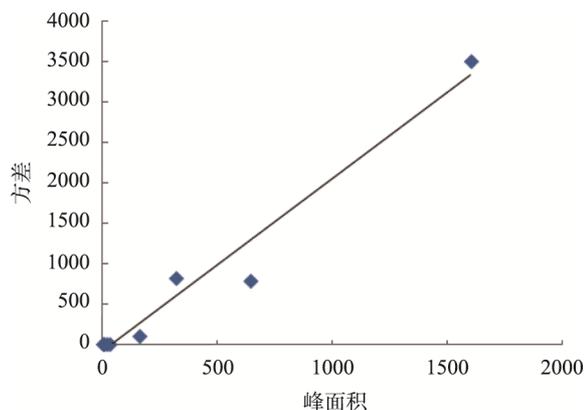


图1 自变量因变量于方差的关系

Fig.1 The relationship between independent variables, dependent variables and variance

表 2 校准直线 1 的残差分析

Table 2 Residual analysis of the calibration line 1

质量浓度/(mg/L)	0.00	0.20	0.50	1.00	5.00	10.00	20.00	50.00
y_i	0.00	6.70	16.75	33.63	144.96	324.57	653.17	1639.97
\hat{y}_i	-3.38	3.18	13.03	29.45	160.79	324.97	653.32	1638.37
$(y_i-\hat{y}_i)^2$	11.45	12.37	13.81	17.46	250.63	0.16	0.02	2.57

表 2 的结果表明, 在质量浓度为 0.00~5.00 mg/L 范围内, 残差平方和随标准液浓度增加而增加, 数据表现出异方差性, 其后的高浓度范围内, 残差平方和变小, 这是由于 OLS 拟合的特点^[5]所决定的。加之回归直线的样本量很小, 对总体的代表性不够, 导致这样的情况出现。但也能得出回归方程的误差项方差不相等的结论。

2.3 统计假设检验方法

2.3.1 方法概述

检验回归分析中异方差性的方法有很多^[3,7,24], 这些方法在诸多领域得到了成熟的应用, 但在食品分析领域暂未看到运用的例子。本研究拟对统计分析软件 Eviews 给出的方法进行考察。

2.3.2 单条校准直线的异方差性检验

Eviews 给出了 5 种检验异方差的方法^[7]。经过初步考察^[7,24], 这 5 种方法种有 4 种可用于分析化学领域。从表 1 中随机挑出 5 条校准直线(编号分别是 5、8、10、16、23), 先用 Eviews 给出的布罗什-帕干-古德弗雷检验(Breusch-Pagan-Godfrey, B-P-G)、哈维检验(Harvey)、戈列瑟检验(Glejser)分别检验其异方差性。

首先对数据进行 OLS 拟合, 在此基础上进行异方差检验。本研究不给出异方差检验过程, 对这部分内容有兴趣者可参考相应文献^[7]。给出表 1 中第 5 号校准直线的部分拟合结果见图 2。

```

Dependent Variable: SERIES05
Method: Least Squares
Date: 08/01/20 Time: 16:05
Sample: 17
Included observations: 7
    
```

Variable	Coefficient	Std. Error	t-Statistic	Prob.
C	-1.043778	3.428777	-0.304417	0.7731
SERIES01	32.13637	0.164905	194.8785	0.0000
R-squared	0.999868	Mean dependent var	396.9882	
Adjusted R-squared	0.999842	S.D. dependent var	579.7485	
S.E. of regression	7.286565	Akaike info criterion	7.044898	
Sum squared resid	265.4701	Schwarz criterion	7.029444	
Log likelihood	-22.65714	Hannan-Quinn criter.	6.853886	
F-statistic	37977.62	Durbin-Watson stat	1.905908	
Prob(F-statistic)	0.000000			

图 2 第 5 号校准直线的 OLS 拟合结果
Fig.2 OLS fitting results of calibration line No.5

从表面上看, OLS 的拟合效果非常好, 如决定系数(R-squared)达到 0.9999。但是这不能说明直线的预测效果就能满足要求。所以还需进一步考察。

给出 Breusch-Pagan-Godfrey、Harvey、Glejser 检验的结果见表 3。Eviews 中上述检验的第 1 假设均为无效假设, 即模型不存在异方差性, 设定的 $\alpha=0.05$ 或 $\alpha=0.01$ 。表 3 中 Obs*R-squared 统计量的相伴概率 Prob. Chi-Square(1)均远远的大于 α , 说明模型不存在异方差性, 而且 3 种检验的结论都相同。这是一个违背常理的结论, 即检验结论与实际情况不相符。仔细分析上述 3 种检验都对样本数量有严格的要求, 即都给出了适用于大样本的情形。而食品分析领域校准直线拟合的数据均为典型的小样本。所以, 必须累积更多的数据, 才能用上述方法检验。

表 3 针对单个模型检验的统计量和相伴概率
Table 3 Statistics and concomitant probability for a single model test

方法	B-P-G	Harvey	Glejser
F-statistic 统计量	0.4135	1.2475	0.7404
Prob F(1,5)	0.5485	0.3148	0.4288
Obs*R-squared	0.5347	1.3978	0.9029
Prob. Chi-Square(1)	0.4646	0.2371	0.3420
Scaled explained SS	0.1489	0.4875	0.4714
Prob. Chi-Square(1)	0.6996	0.4850	0.4923

2.3.3 累积足够数据后检验校准直线异方差性

将表 1 中 25 条校准直线的数据按 (x_i, y_i) 的形式, 组成自变量和因变量的数据对, 共 200 个数据对, 样本容量达到 200, 用于分析的样本就为一个典型的大样本(此处不给出数据对)。首先, 对此 200 组数据进行 OLS 拟合, 得到实验室半年来的校准直线的平均值, 直线方程为 $\hat{y}=32.0279x_i-0.4536$, R-squared 为 0.9976。针对此模型, 使用 B-P-G、Harvey、Glejser、White 4 种方法进行检验, 结果见表 4。

表 4 累积数据后对模型检验的统计量和相伴概率
Table 4 Statistics and concomitant probability of model testing after accumulating data

方法	B-P-G	Harvey	Glejser	White
F-statistic 统计量	66.3560	179.2939	161.1232	33.6995
Prob F(1,5)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Obs*R-squared	50.1406	94.8181	89.5321	50.9205
Prob. Chi-Square(1)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Scaled explained SS	279.8530	222.0477	186.4994	284.2056
Prob. Chi-Square(1)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

表4表明,4种检验方法,其统计量的相伴概率都远远小于设定的 $\alpha(\alpha=0.01)$,不能接受原假设,也就是数据存在异方差性,模型应用WLS方法进行拟合。同时印证了2.3.2中得出完全相反结论的原因是正确的。

检验异方差性的时候,究竟要累积多少数据比较合适?本研究没做这部分工作。不过,数理统计学通常认为大样本容量应大于30。从这个角度来看,假设校准直线设有6个标准浓度,实验室累积大于5条校准直线的数据就可以了。为了印证此推断,从表1中截取前面4组数据,使样本容量达到32对,按2.3.2中的程序,进行检验。OLS拟合的回归方程: $\hat{y}=32.7170x_i-0.4044, r^2=0.9995$ 。4种方法检验的结果见表5。结果表明,累积4组数据,是样本容量达到30以上,4个检验方法的结果都正常。

表5 累积4组数据后对模型检验的统计量和相伴概率
Table 5 Statistics and concomitant probability of model testing after accumulating 4 sets of data

方法	B-P-G	Harvey	Glejser	White
F-statistic 统计量	20.6688	26.8942	30.1852	10.0908
Prob F(1,5)	0.0001	0.0000	0.0000	0.0005
Obs*R-squared	13.0534	15.1266	16.0492	13.1311
Prob. Chi-Square(1)	0.0003	0.0001	0.0001	0.0014
Scaled explained SS	34.2893	26.4177	28.2922	34.4934
Prob. Chi-Square(1)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

3 结论与讨论

(1)在食品分析中的仪器分析领域,绝大多数情况下需要进行校准直线的拟合。如果线性回归模型存在异方差,仍旧用OLS估计模型参数,其结果是错误的。由于随机干扰项方差不恒定,加之这种情况下计算的参数估计量的标准差不再是无偏的,导致模型整体显著性检验中所构造的 F 统计量不再服从 F 分布,单个参数显著性检验所构造的 t 统计量不再服从 t 分布^[13]。所以在食品分析领域进行校准直线拟合时,首先最重要的关键步骤是判断模型是否存在异方差。

(2)在食品分析领域对异方差的存在和检验研究很少,大多数分析工作者,对异方差的意义和存在形式了解较少,对如何判断是否存在异方差、如何检验异方差认识很少。本研究涉及的领域还比较单一,获取的数据也不够充分,但是还是期望能有更多的人关注这一问题。

(3)由于化学分析领域没有专用的统计学计算工具,本研究借用了计量经济学领域的统计分析软件来研究食品分析领域的异方差问题,这种研究方式是否恰当,结论是否合适,还有待于更多的印证。数理统计学是一个基础工具,不但能在计量经济学领域应用,也能在其他领域应用。

(4)本研究的结果说明,食品分析中,在实施检验时进行异方差检验是行不通的,会得出相反的结论,原因是样本容量太小,不适合所选择的方法。那么,实验室在进行方法验证或方法确认阶段,通过累积较多的数据来进行异方差检验是可行的。好在异方差的存在是一个规律性也是经验性的问题,不会因为所得的校准直线不同而不同。一次证明异方差的存在后,做出在实际检测过程中使用WLS进行校准直线拟合的规定即可。

参考文献

- [1] GB/T 35657—2017 化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 基于样品消解的金属组分分析[S].
GB/T 35657—2017 Guidelines for validation and internal quality control of chemical analysis methods-Analysis of metal components based on sample digestion [S].
- [2] GB/T 3358.3—2009 统计学词汇及符号第3部分: 实验设计[S].
GB/T 3358.3—2009 Statistical vocabulary and symbols-Part 3: Experimental design [S].
- [3] 何晓群, 刘文卿. 应用回归分析[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2001.
HE XQ, LIU WQ. Applied regression analysis [M]. Beijing: China Renmin University Press, 2001.
- [4] 毕瑞峰, 张发玲. 加权最小二乘法线性回归模型参数的理论推导与计算实例[J]. 计量与测试技术, 2016, 43(2): 67-68.
BI RF, ZHANG FL. Theoretical derivation and calculation example of the parameters for weighted least square linear regression model [J]. Metrol Meas Tech, 2016, 43(2): 67-68.
- [5] 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, 16(5): 343-346
ZHONG DF. Some problems of establishing standard curve of biological analysis by weighted least square method [J]. Chin J Pharm Anal, 1996, 16(5): 343-346.
- [6] 李昕, 张明明. SPSS22.0 统计分析从入门到精通[M]. 北京: 中国工信出版集团电子工业出版社, 2019.
LI X, ZHANG MM. SPSS22.0 statistical analysis [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2019.
- [7] 马慧慧. Eviews 统计分析与应用[M]. 北京: 中国工信出版集团电子工业出版社, 2019.
MA HH. Eviews statistical analysis and application [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2019.
- [8] RAM BJ. Comparison of three weighting schemes in weighted regression analysis for use in a chemistry laboratory [J]. Clin Chim Acta, 2010, 411: 270-279
- [9] 张会儒, 唐守正, 胥辉. 关于生物量模型中的异方差问题[J]. 林业资源管理, 1999, (1): 46-49.
ZHANG HR, TANG SZ, XU H. Study on heteroscedasticity in biomass models [J]. Fore Res Manag, 1999, (1): 46-49.
- [10] 何晓群, 刘文卿. 应用回归分析[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2019.
HE XQ, LIU WQ. Applied regression analysis [M]. Beijing: China Renmin University Press, 2019.
- [11] 曾伟生, 骆期邦, 贺东北. 论加权回归与建模[J]. 林业科学, 1999,

- 135(5): 5–11.
ZENG WS, LUO QB, HE DB. Research on weighting regression and modeling [J]. *Sci Silv Sin*, 1999, 135(5): 5–11.
- [12] NETER J, WASSERMAN W. Applied linear statistical models [Z].
- [13] 刘明. 基于一元线性回归模型异方差对加权最小二乘法的考察[J]. *统计与决策*, 2012, (19): 11–14.
LIU M. Study on weighted least square method based on heteroscedasticity of unitary linear regression model [J]. *J Statis Decis Mak*, 2012, (19): 11–14.
- [14] 倪永年. 化学分析测试中的加权线性回归[J]. *江西大学学报自然科学版*, 1987, 11(4): 12, 53–56.
NI YN. Weighted linear regression in chemical analysis tests [J]. *J Jiangxi Univ(Nat Sci)*, 1987, 11(4): 12, 53–56.
- [15] 朱引保, 赵迎路. 应用加权回归方法分析特优汾酒中总酸总酯对应规律[J]. *酿酒*, 2001, 28(5): 46–48.
ZHU YB, ZHAO YL. Analysis of the best Fen baijiu on the relationship of total acidity and total ester by the method of weighted regression [J]. *Liquor Mak*, 2001, 28(5): 46–48.
- [16] 胡新华. 测定室内空气甲醛的加权回归直线与等权回归直线的对比[J]. *实验室科学*, 2011, 14(4): 113–117, 120.
HU XH. A contrast about the weighted regression line and the isobar regression line of the measurement about formaldehyde of indoor air [J]. *Lab Sci*, 2011, 14(4): 113–117, 120.
- [17] DHANASHREE HS. Development and validation of reverse-phase high-performance liquid chromatographic (RP-HPLC) method for quantification of Efavirenz in Efavirenz-Enfuvirtide co-loaded polymer-lipid hybrid nanoparticles [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2019, 175: 112765.
- [18] LING Z. Determination of indinavir in plasma by solid-phase extraction and column liquid chromatography [J]. *J Chromatogr B: Biomed Sci Appl*, 1999, 734(1): 63–71.
- [19] DUBEY SK, DUDELLELY S, JANGAIA H, *et al.* Rapid and sensitive reverse-phase high-performance liquid chromatography method for estimation of ketorolac in pharmaceuticals using weighted regression [J]. *Indian J Pharm Sci*, 2013, 75(1): 89–93.
- [20] DAVID MR, STEFAN L. A two-component model for measurement error in analytical chemistry [Z].
- [21] NAGARAJA NV, PALIWAL JK, GUPTA RC. Choosing the calibration model in assay validation [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 1999, 20(3): 433–438.
- [22] ALMEIDA AM, CASTEL-BRANCO MM, FALCÃO AC. Linear regression for calibration lines revisited: Weighting schemes for bioanalytical methods [J]. *J Chromatogr B*, 2002, 774(2): 215–222.
- [23] SZABO, BROWNE GK, AJAMI HK, *et al.* Alternatives to least squares linear regression analysis for computation of standard curves for quantitation by high performance liquid chromatography: Applications to clinical pharmacology [J]. *J Clin Pharmacol*, 1994, 34(3): 242–249.
- [24] 白雪梅. 异方差性的检验方法及评述[J]. *东北财经大学学报*, 2002, 6: 26–29.
BAI XM. Methods and comments of heteroscedasticity test [J]. *J Dongbei Univ Finan Econ*, 2002, 6: 26–29.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



郑卫东, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全和实验室管理。
E-mail: 542663298@qq.com



成桂红, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测与食品安全。
E-mail: 9085691@qq.com