

电池检测不确定度的评定 (I)

王尔贤

(国家轻工业电池质量监督检测中心, 江苏 苏州 215006)

摘要: 介绍原电池和二次电池的尺寸、开路电压、负荷电压、放电电流和放电容量检测的不确定度评定方案。文章采用积木式评定, 用 EXCEL 软件进行统计及计算, 评定方案简明、易学、快速, 设计的电子表格可以重复使用。

关键词: 原电池; 二次电池; 不确定度; 检验; EXCEL

中图分类号: TM911; TM912 **文献标识码:** B **文章编号:** 1008 - 7923(2004)04 - 0213 - 04

Evaluation of uncertainty in the test of batteries (I)

WANG Er-xian

(Battery Quality Supervision and Inspection Center of State Light Industry , Suzhou Jiangsu 215006 , China)

Abstract: Introduced uncertainty projects about dimensions, open-circuit voltage, on-load voltage and service output of primary batteries and secondary batteries. The building block type evaluation was adopted in the project, and data was counted by using EXCEL software. This method was simple and easy to learn. And the spread sheet could be repeatedly used.

Key words: primary batteries; secondary batteries; uncertainty; test; EXCEL

1999 年 1 月国家质量技术监督局发布了计量技术规范 JJF 1059《测量不确定度评定与表示》^[1](以下简称 JJF 1059), 此规范原则上等同采用 ISO 等七个国际组织联合发布的《测量不确定度表示指南》(简称 GUM)^[2]。适用于各种准确度等级的测量领域, 在电池行业的生产过程、质量检验、仪器计量和校准、质量认证、实验室认证和贸易结算等方面都需要以 JJF 1059 为依据评定测量不确定度。

测量不确定度可以简称为不确定度, 是各种不确定度的通称, 意为测量结果正确性的可疑程度。例如: LR20 电池总高度不确定度报告为 (61.53 ± 0.02) mm, 如果在相同条件下测量另一个 LR20 电池的总高度, 测量得到的数据为 61.51 mm, 标准规定 LR20 的最大总高度为 61.5 mm, 可能有人会判定该电池的总高度不合格, 可是这是错误的判定, 因为没

有考虑到总高度的测量不确定度, 该电池总高度的真值在 61.49 mm ~ 61.53 mm 之间, 因此不能武断地判定总高度不合格。

JJF 1059 发布已有 3 年多, 国内有关测量不确定度的专著已出版多部。这些书籍中介绍的不确定度评定方法过繁, 而且偏重于计量工作, 与电池工业相关的内容也没有涉及, 初学者即使读完几大本, 也很难用于工作。笔者设计了适用于电池工业不确定度评定的简化方案, 一是采用积木式评定不确定度; 二是使用 EXCEL 中的函数和公式进行统计和计算。公式和函数的使用方法, 本文只作简单的介绍, 详细内容请参考 EXCEL 有关材料^[3]。在电子表格中各不确定度分量的计算及不确定度的合成都作为一块“积木”, 当将有关的“积木”叠加在一起后, 不确定度的全部信息瞬间在表中显示。如果测量方案不改变, 制成的电子表格可以反复使用, 再次使用时只需将新数据输入替代旧数据, 新的结果立即自动生成。

收稿日期: 2003 - 07 - 15

作者简介: 王尔贤(1936-), 男, 江苏省人, 高级工程师。

Biography: WANG Er-xian(1936-), male, senior engineer.

1 不确定度评定流程

不确定度评定前必须先剔除测量结果中的异常值。不确定度通常由测量过程的数学模型和不确定度的传播律来评定。不确定度依据评定方法可分为 A 和 B 两类, A 类标准不确定度可以简称为 A 类不确定度, 是通过对观测列进行统计分析的方法所评定出的不确定度; B 类标准不确定度可以简称为 B 类不确定度, 是通过非统计方法所评定出的不确定度。

1.1 建立数学模型

列出计算测量结果的公式, 电池检测项目多数是直接测量不需要计算。

1.2 不确定度来源分析

分析被测量的定义、样品代表性、测量方法、测量环境、仪器性能、标准物质、测量重复性和修正值等可能产生的不确定度分量。如果有的不确定度分量极小, 可以忽略不计。

1.3 A 类不确定度评定

在重复性或重现性条件下得出 n 个观察结果, 根据 JJF 1059 的 4.1 节, 用贝塞尔公式求标准差。

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

通常以算术平均值作为测量结果, 求出测量结果平均值的标准差等于测量结果的 A 类不确定度。

$$s(\bar{x}) = s(x_i) / \sqrt{n} = u(\bar{x})$$

1.4 B 类不确定度的评定

根据校准证书、产品说明书、产品标准、计量规程或其它资料中给出的仪器不确定度信息, 根据 JJF 1059 的 5.2 ~ 5.11 节内容选用评定方法, 下面介绍电池检验中常用的评定方法。

1.4.1 如果给出的是扩展不确定度 $U(x_i)$ 和包含因子 k , 则计算不确定度分量用公式:

$$u(x_i) = U(x_i) / k$$

如果给出的是扩展不确定度 $U(x_i)$ 和置信概率 p , 一般按正态分布评定, 通常 p 为 90%、95% 和 99%, 它们对应的包含因子 k_p 分别为 1.64、1.96 或 2.58, 用上述公式计算。

1.4.2 如已知信息表明 x_i 分散区间半宽为 a , x_i 以 100% 的概率落于 $x - a$ 至 $x + a$ 区间, 通过对其分布的估计, 正态分布、梯形分布和矩形(均匀)分

布的 k 分别为 3、2 和 $\sqrt{3}$ 。则计算不确定度分量用公式: $u(x) = a / k$

1.4.3 数字显示测量仪器, 如其分辨率为 δx , 则计算不确定度分量用公式:

$$u(x) = \frac{\delta x}{2\sqrt{3}} = 0.29\delta x$$

1.4.4 给出准确度级别时, 根据检定规程所规定的最大允许误差, 则计算不确定度分量用公式:

$$u(x) = a / \sqrt{3}$$

1.4.5 相对不确定度的计算公式:

$$u_{rel}(x) = u(x) / x$$

1.5 合成不确定度的评定

为了更直观地表明各不确定度分量, 先绘制一张不确定度分量一览表。合成不确定度用偏微分计算比较复杂, 本节介绍较简单的用相对不确定度计算方法(JJF 1059 的 6.6 节)。

在 X_i 彼此独立的条件下, 如果函数 f 的形式表现为: $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$, 则输出估计值 Y 的合成方差等于输出估计值 Y 的 A 类合成方差和输出估计值 Y 的 B 类合成方差的和。

$$u_c^2(y) = u_{cA}^2(y) + u_{cB}^2(y)$$

当输入量相关时, 应用 JJF 1059 的公式 22 评定。其有效自由度用韦尔奇 - 萨特思韦特公式计算:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$

1.6 扩展不确定度的评定

合成不确定度乘以包含因子 k 得到扩展不确定度, k 值一般为 2 ~ 3, 大多数是取 2。

1.7 不确定度报告

报告有两种方式: 在报告基础计量研究、基本物理常量测量和复现国际比对结果时, 采用合成不确定度表示; 除上述三种情况外, 一般均使用扩展不确定度, 因此电池行业中的不确定度评定都应使用扩展不确定度。请注意, 报告中不确定度最末位后面的数不论大小都要进位, 这里不采用通用的进舍规则。

2 有关标准对电池检验的要求

国家标准《原电池总则》^[4] 和国际标准 IEC 60086-1《原电池 第一部分:总则》(第9版)^[5]对测量仪器、环境条件和放电条件要求基本相同。其中“标准温度为 20℃ ± 2℃”(本文中全部测量均在此条件进行),在标准温度条件下测量,不需考虑因温度引入的误差和不确定度;负荷电阻(包括外电路的所有部分)的精确至 0.5% 以内;电压测量的“测量仪表的精度应该不大于 0.25%,内阻应不小于 1MΩ”。时间精度没有规定。二次电池没有“总则”,各个标准对测量仪器、环境条件和放电条件要求不完全相同。

3 电池尺寸测量不确定度评定

电池尺寸不确定度评定比较简单,不需要数学计算,故没有数学模型。

3.1 样品名称

LR20。

3.2 测量方法

样品在(20 ± 2℃)环境中存放 12h 以上,用电子数显卡尺测量电池任一处的直径,在同一处重复测量 20 次。LR20 电池是圆柱形电池,但是实际上电池的外形是近似圆柱体,各处的直径并不相同,测量时应和随机抽样一样,随机测量任一处的直径。

3.3 测量仪器

上海量具刃具厂生产的 0 ~ 150 mm 电子数显卡尺,分辨率 0.01 mm。

3.4 计量单位

mm。

3.5 不确定度来源分析

电池尺寸不确定度由两部份组成:一是测量操作引入的不确定度分量;二是测量仪表误差引入的不确定度。

3.6 直径不确定度

3.6.1 A 类不确定度

按本文 1.3 节方法评定。

建立工作表:打开 EXCEL。在“A1 ~ J2”单元格中各输入一个测量数据,参见表 1。

求平均值:用鼠标选定表 1 中“K2”单元格,单击常用工具栏中粘贴函数 $\sum x$ 钮,显示粘贴函数选择框。选择常用函数中的算术平均值函数[ERAGE]计算(以下凡是[]的英文都是 EXCEL 中的函数),选定

“A1 ~ J2”单元格,单击确定钮,在“K2”单元格显示直径平均值 33.243。

求不确定度:选定“E3”单元格,单击 $\sum x$ 钮,显示粘贴函数选择框。选择统计函数中的标准差函数[STDEV],选定“A1 ~ J2”单元格,确定。在“E3”中显示标准差结果。 $s(d_i) = u_A(d_i) = 0.015$

求平均值的不确定度:输入公式,选定“K3”单元格,在编辑栏中输入“= E3/20^0.5”(注: ^ 为乘幂),回车。在“K3”显示出结果。

$$u_A(\bar{d}) = u_A(d_i) / \sqrt{n} = 0.0034$$

其自由度为 $\gamma = n - 1 = 19$ 。

表 1 直径不确定度评定的电子表格

Table 1 Evaluation of diameter uncertainty

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	33.26	33.27	33.23	33.24	33.25	33.26	33.24	33.25	33.22	33.23	\bar{x}
2	33.23	33.22	33.23	33.25	33.23	33.24	33.26	33.24	33.27	33.24	33.243
3	$s(\bar{d}_i) = u_A(d_i) =$				0.015	$u_A(\bar{d}) = u_A(d_i) / \sqrt{n} =$				0.0034	
4	$u_B(\bar{d}) = U(x_i) / k =$				0.0050	$u_C(\bar{d}) = \sqrt{u_A^2(\bar{d}) + u_B^2(\bar{d})} =$				0.0061	
5	$v_{rel}(\bar{d}) = \frac{u_C(\bar{d})}{\bar{d}} = \frac{u_A(\bar{d})}{\bar{d}} + \frac{u_B(\bar{d})}{\bar{d}} =$				188	$U(d) = k u_C(d) =$				0.012	

3.6.2 B 类不确定度

0 mm ~ 150 mm 电子数显卡尺校准证书中的结果为: $U_{95} = 0.01$ mm; $k_{95} = 2$ 。

按本文 1.4 节的方法求 B 类不确定度:输入公式,选定“E4”单元格,在编辑栏中输入“= 0.01/2”,回车。在“E4”显示出结果。

$$u_B(d) = U(x_i) / k = 0.0050$$

其自由度为无穷大。

3.6.3 合成标准不确定度

表 2 不确定度分量一览表

Table 2 Components of uncertainty

不确定度来源	不确定度分量	自由度
直径重复性测量	0.0034	19
电子数显卡尺	0.0050	∞

按本文 1.5 节方法求合成不确定度。

选定“K4”单元格,在编辑栏中输入“= (K3^2 + E4^2)^0.5”,回车。在“K4”显示合成不确定度。

$$u_c(\bar{d}) = \sqrt{u_A^2(\bar{d}) + u_B^2(\bar{d})} = 0.0061$$

计算其自由度: 选定“E5”单元格, 在编辑栏中输入“=K4*4/(K3*4/19)” (因为 B 类不确定度的自由度为无穷大, $\frac{u_B^2(\bar{d})}{\infty} = 0$, 所以可以不输入), 回车。在“E5”显示出自由度。

$$v_{\text{eff}}(\bar{d}) = \frac{u_c^2(\bar{d})}{\frac{u_A^2(\bar{d})}{19} + \frac{u_B^2(\bar{d})}{\infty}} = 188$$

3.6.4 扩展不确定度

按本文 1.6 节求扩展不确定度, $p = 95\%$, 自由度为 188 可视同为无穷大, 查 t 值表, 得 $k = t = 1.96$ 。

选定“K5”单元格, 在编辑栏中输入“=1.96*K4”, 回车。在“K5”显示扩展不确定度。

$$U(d) = ku_c(d) = 0.012$$

3.6.5 不确定度报告 (按本文 1.7 节编写)

LR20 的直径测量结果:

直径 = (33.24 ± 0.02) mm; $k = 1.96$ 。

3.7 总高度不确定度评定

总高度不确定度评定方法和直径不确定度评定方法完全相同, 只需将测得的 20 个总高度的数据输入表 1 的“A1~J2”单元格中代替旧数据, 电子表格自动计算并显示总高度的不确定度评定的结果。

4 开路电压测量不确定度

评定方法参照本文第 3 节。不确定度评定比较简单, 不需要数学计算, 故没有数学模型。

4.1 样品名称

LR20

4.2 测量方法

测量在 20 °C ± 2 °C 恒温放电室中进行, 电池样品放置 12 h 后, 用 IDS 放电系统测量开路电压, 共测量 20 次。

4.3 测量仪器

轻工业化学电源研究所生产的 IDS 放电系统, 说明书规定的电压准确度 (最大允许误差 MPE) 为 ± 0.25%; 输入阻抗 < 1 MΩ。

4.4 计量单位

V。

4.5 不确定度来源分析

不确定度由两部分组成: 一是测量操作引入的不确定度分量; 二是测量仪表误差引入的不确定度。

4.6 A 类不确定度

用放电系统测量开路电压 20 次, 将测得的 20 个数据输入表 3 中, 文字和 B 类不确定度的公式作必要的修改。平均值为 1.5924; 平均值的不确定度为 0.00011, 其自由度为:

$$v = n - 1 = 19。$$

4.7 B 类不确定度

按本文 1.4.2 求 B 类不确定度, α 为均匀分布的半宽度, 查常用分布与 $k, u(x_i)$ 表, 得 $k = \sqrt{3}$, 使用公式 $u_B(V) = a / \sqrt{3}$ 计算, 得到 B 类不确定度为 $u_B(V) = 0.25\% \times 1.5924 / \sqrt{3} = 0.0023$, 其自由度为无穷大。

4.8 合成标准不确定度

合成标准不确定度为 0.0023, 其自由度为 3.3×10^6 。

4.9 扩展不确定度

$p = 95\%$, 自由度为 3.3×10^6 , 可视同为无穷大, 查 t 值表, 得 $t = k = 1.96$, 则

$$U = ku_c = 0.0048$$

表 3 开路电压不确定度评定电子表格

Table 3 Evaluation of uncertainty of open-circuit voltage

1.592	1.592	1.593	1.592	1.593	1.592	1.592	1.592	1.593	1.592	\bar{x}
1.593	1.592	1.593	1.592	1.593	1.593	1.592	1.592	1.593	1.292	1.5924
$s(V_i) = u_A(V_i) =$				0.00050	$u_A(\bar{V}) = u_A(V_i) / \sqrt{n} =$				0.00011	
$u_B(\bar{V}) = a / \sqrt{3} =$				0.0023	$u_c(\bar{V}) = \sqrt{u_A^2(\bar{V}) + u_B^2(\bar{V})} =$				0.0023	
$v_{\text{eff}}(\bar{V}) = \frac{u_c^2(\bar{V})}{\frac{u_A^2(\bar{V})}{19} + \frac{u_B^2(\bar{V})}{\infty}} =$				3.3E+06	$U(V) = ku_c(V) =$				0.0045	

4.10 不确定度报告

LR20 的开路电压测量结果:

开路电压 = (1.592 ± 0.005) V, $k = 1.96$ 。

(未完待续)