

표준전지 및 표준전지 항온함 제작에 관한 연구

黃義鎭* · 李華心 · 李鎭旭 · 姜洪烈
한국표준과학연구원 전기화학연구실
(1992. 4. 28 접수)

A Study on the Standard Cell and Its Enclosure

Euijin Hwang*, Hwashim Lee, Jinuk Lee, and Hong Yol Kang
Electrochemistry Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science,
Daeduk Science Town P.O. Box 3, Taejeon 305-606, Korea
(Received April 28, 1992)

요약. 기전력의 단위인 volt를 유지하기 위하여 사용되는 Weston 산성 포화전지를 만들어, 온도가 일정하도록 특별히 고안하여 제작한 enclosure에 넣어 성능을 평가하였다. 전지 제조에 사용되는 황산카드뮴은 진공 상태에서 재결정하였으며, 수은이 분산된 황산수은(I) 침전은 전기분해에 의해 제조하였으며, 카드뮴 아말감도 전기분해에 의하여 정확한 조성으로 제조할 수 있었다. 표준전지 항온함은 순환식 항온조를 이용하여 제작하였으며, 실내 온도가 심하게 변하는 경우에도 ± 5 mK 이내로 표준전지의 온도를 안정시킬 수 있었다. 표준전지의 기전력을 5~30°C의 온도 범위에서 측정하였으며 전지간의 기전력 표준편차는 약 1 ppm이었다.

ABSTRACT. Acid type saturated Weston cells that can be used as the standard of electromotive force unit were constructed and their characteristics in a specially designed enclosure were evaluated. Cadmium sulfate was purified by recrystallization under vacuum. Mercurous sulfate with dispersed mercury and the exact composition of cadmium amalgam were obtained by means of electrolysis. The enclosure was constructed using a commercial circulator. Temperature of the enclosure was only drifted in the range of ± 5 mK in the case of extreme change of room temperature. The electromotive force of standard cells was measured over the temperature range of 5~30°C. The standard deviation of the electromotive forces was about 1 ppm.

서 론

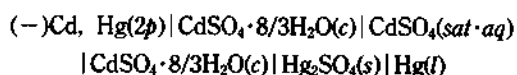
표준전지는 기전력(electromotive force, emf)의 표준으로서 오래 동안 사용되어 왔으며, 표준저항과 함께 사용되어 전류를 정밀하게 측정하는 데에도 사용되어 왔다. 산업의 여러 분야에서 정밀한 전압 측정이 점점 중요하게 되면서 표준전지의 사용도 급격히 증가하였다.

역사적으로 볼 때¹, 1836년 Daniell 전지가 처음 표준전지로 사용되었다. 이 전지는 장기간에 걸친 안정성이 좋지 않았으며, 기전력이 용액의 농도와 산도에 따라 1.07에서 1.14 V까지 변한다. 그럼에도 불구하고 1872년 Clark 전지가 고안될 때까지 기

전력의 표준으로 사용되어 왔다. Clark 전지는 아연 음극에서 수소 기체가 발생하고 주위온도가 조금만 바뀌어도 농도차가 심해져 기전력이 심하게 변했으므로, 1882년 Rayleigh와 Sidwick¹²는 이 단점을 보완하기 위하여 아연 금속을 아연 아말감(amalgam)으로 대체하였으며, H 형태의 용기를 사용하였다. 1893년에 있었던 International Electrical Congress (IEC)의 모임에서 Clark 전지가 기전력의 표준으로 채택되었다. Clark 전지는 아말감 위로 서서히 기체가 발생되고, 백금선과 아연이 서서히 합금을 만들어 유리용기가 깨지는 현상 때문에 그 수명이 수년에 불과하였다¹². 이 이후 Clark 전지에 대한

관심이 계속 지속된 가운데 Edward Weston이 고안한 카드뮴 전지가 Clark 전지보다 많은 장점이 있다는 것을 알게 되어, 1905년에 Charlottenburg에서 있었던 비공식 국제회의에서 Weston 전지를 volt를 유지하는데 표준으로서 사용하자는 제안이 있었으며, 1908년 전기단위와 표준에 관한 London 국제회의에서 공식적으로 채택되었다.

Weston 전지는 일반적으로 두 가지 유형으로 분류된다. 즉, 전해질 용액이 포화 상태인가 불포화 상태인가에 따라 포화전지와 불포화전지로 구분된다. Weston 일반전지로 불리는 포화전지는 정밀한 전지로서 기전력의 단위를 유지하는데 사용되고 있다. 그러나 포화전지는 기전력의 온도계수가 비교적 커서 기전력을 정밀하게 유지하기 위해서는 항온을 유지해야 하는 불편함이 있다. 불포화전지는 포화전지에 비해 비교적 안정도가 떨어지지만, 온도 계수가 작아서 상온에서 0.05 mV의 정확도로 만족할 수 있는 경우에 널리 쓰이고 있다¹. Weston 일반전지는 다음과 같이 표현된다.



여기에서 2p는 액체와 고체 상태(2 phases)가 공존함을 의미한다.

포화전지나 불포화전지는 모두 중성 또는 산성전지로 다시 분류된다. 역사적으로 Weston 일반전지는 중성 포화전지를 일컫는다. 황산수은(I)의 가수분해 현상을 줄이기 위해 소량의 황산을 용액에 첨가하여 산도를 0.03에서 0.1 N 정도 되도록 한 전지를 산성전지라 한다. 오늘날 표준전지는 대부분 산성으로 만들고 있다³.

표준전지의 기전력 온도계수는 20°C에서 약 $-40 \mu V/^\circ C$ 이며 30°C에서 약 $-60 \mu V/^\circ C$ 이다²⁴. 따라서 30°C에서 표준전지의 기전력 변화를 $\pm 1 \mu V$ 이내로 유지하기 위해서는 항온함(enclosure)의 온도를 $\pm 17 mK$ 이하의 항온으로 유지하여야 한다. 본 연구의 목표는 $\pm 1 \mu V$ 의 정밀도(재현성)를 가지는 표준 유지급 표준전지(10% 카드뮴 아말감, 산도 0.023 N)를 제작하는 것이었으며, 이를 위하여 복잡한 재래식 방법을 탈피하여 사용물질을 정제 및 제조하였고, 표준전지로서 적합한가를 시험하기 위하여 간단하게

항온함을 제작하여 표준전지의 성능을 측정하였다.

실 험

시 약. 수은과 황산은 Merck사의 Suprapur급을 사용하였으며 더 이상 정제하지 않았다. 카드뮴은 Aldrich사의 순도 99.999%, 지름 4 mm, 길이 10 cm 봉을 정제하지 않고 사용하였다. 황산카드뮴($CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$)은 Merck사의 Guaranteed Reagent(GR)급의 시약을 진공 건조용기 안에서 재결정하여 사용하였다. 진공 속에서 재결정을 한 이유는 $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ 는 온도가 43.6°C를 넘으면 $CdSO_4 \cdot H_2O$ 가 되며, 4°C 이하에서는 $CdSO_4 \cdot 7H_2O$ 가 되고⁶, 온도에 따른 용해도의 차이도 작기 때문이다¹⁷. 물은 수돗물을 탈이온기(Corning Mega-Pure DF system)를 통과시킨 후, 염기성 $KMnO_4$ 용액으로 만들어 증류하고 다시 수증기속의 작은 물방울을 제거하는 장치(droplet trap)가 설치된 증류장치에서 증류하였다.

황산수은(I) 제조. 황산수은(I)은 여러 가지 방법으로 제조될 수 있으나 제조방법에 따라 함유된 불순물이 틀릴 뿐 아니라 표준전지의 기전력에 상당히 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹⁸⁻²¹. 여러 제조방법 중에서 직류 전기분해에 의하여 제조된 황산수은(I)이 가장 바람직한 것으로 알려져 있다^{1,10,12,13}. 이 방법의 장점은 불순물이 적고 결정립의 크기가 작고 균일할 뿐 아니라 제조과정에서 수은이 잘게 부수어져 분산되므로 황산수은 반죽 제조시 수은을 첨가하여 균일하게 섞을 필요가 없다는 것이다. 본 연구에서는 종래의 전기분해 cell¹을 간편하고 수득률이 크게 Fig. 1과 같이 개조하여 제작하였다. 수은을 양극으로 하고, 지름 0.25 mm, 길이 약 30 cm의 백금선(회성금속, 99.99%)을 나선으로 감아 음극으로 사용하였다. 전해질 용액은 1:6 황산용액이었으며, 전류밀도는 약 $4.4 mA/cm^2$ 이었다. 이 때 제어주는 막대의 크기는 지름 4 mm, 길이 10 mm이었으며 조금 더 굵은 것을 사용하면 수은이 분산되지 않았다. 자석식 칫계(VWR DYLASTIR)는 되도록 빨리 돌려 주었다. 황산수은(I)을 다룰 때는 자외선을 피하기 위하여 백열전등의 반사광을 사용하였다. 이렇게 제조된 황산수은(I)은 1:6 황산용액 속에 넣어 어두운 곳에 보관하였다.

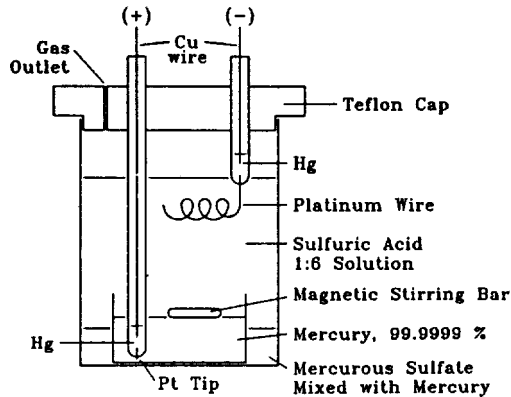


Fig. 1. Cell for electrolytic preparation of mercurous sulfate.

카드뮴 아말감 제조. 원하는 비율이 되도록 수은과 카드뮴의 무게를 달아 도가니에 넣고 온도를 높여 아말감을 만드는 방법은 산화된 찌꺼기가 아말감 위에 형성되므로 정확한 조성을 맞추기 힘들었다⁴. 따라서 Fig. 2에서 보는 바와 같이 전기분해 용기를 제작하여 전기분해에 의해 카드뮴 아말감을 만들었다. 카드뮴의 조성비는 주로 10%와 12.5%가 사용되고 있다. 10% 아말감은 $-8\sim 51^{\circ}\text{C}$ 사이에서, 12.5% 아말감은 $12\sim 62^{\circ}\text{C}$ 사이에서 액체와 고체 α 상이 공존하므로 이 범위가 사용 온도 범위가 된다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ 의 온도 범위가 $4\sim 43.6^{\circ}\text{C}$ 이므로 이 범위를 포함하도록 카드뮴의 조성비를 10%로 선택하였다. 무게를 정확히 측정할 수온을 환원전극으로 하고 카드뮴 봉을 산화전극으로 하였으며 전해질 용액으로는 황산카드뮴 포화용액을 사용하였다. Princeton Applied Research(PAR)사의 model 273 potentiostat을 이용하여 800 mV의 전압을 걸어주고 원하는 전기량인 호를 때까지 기다렸다. 이렇게 만든 아말감은 표면을 증류수로 깨끗이 씻어내고 여과지로 물기를 제거한 뒤 석출된 카드뮴의 무게를 확인하였다. 아말감이 산화되는 것을 최소화 시키기 위하여 묽은 황산용액으로 표면을 덜어 보관하였다.

표준전지 전해질 용액 제조. 먼저 0.1 N 황산용액을 제조하고 프탈산 수소칼륨(KHP)으로 표준화한 NaOH 표준용액으로 농도를 정확히 측정하였다. 황산용액과 물의 밀도로부터¹⁵ 0.1 N 황산용액의 밀도

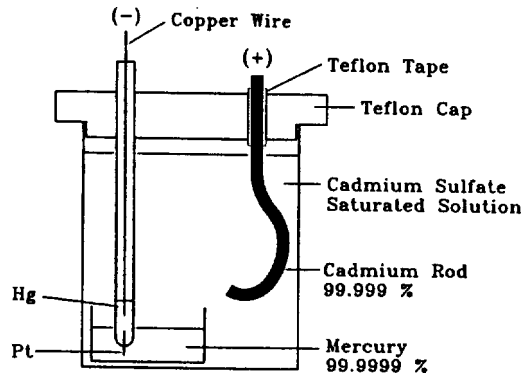


Fig. 2. Cell for electrolytic preparation of cadmium amalgam.

를 구하여 0.03 N 황산용액 500 ml를 만드는 데 필요한 0.1 N 황산용액의 무게를 달아서 500 ml 메스 플라스크에 옮겨 묽혔다. 이렇게 정확한 농도의 황산용액을 만든 이유는 황산농도가 0.01 N 증가함에 따라 기전력은 $6\mu\text{V}$ 씩 낮아지기 때문에¹ 황산용액의 농도를 재현성있게 만들기 위함이다. 이 0.03 N 황산용액에 $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ 결정을 과량 넣어 포화용액을 만들었다. 이 때, 황산의 농도는 0.023 N이 된다.

표준전지 조립. 표준전지의 외형은 백금선과의 봉합과 초자가공에 어려움이 없는 반경질 유리(한국유리)를 사용하였다. 백금선은 Aldrich사의 제품으로 지름이 0.25 mm, 순도가 99.99%이었다. 이 표준전지 외형과 모든 초자기구는 크롬 황산 세척 용액에 하루 동안 담그어 둔 후 증류수로 여러번 헹구고 다시 증류수에 담그어 두었다가 건조기에서 말려 사용하였다. 카드뮴 아말감은 물기를 제거한 후 51°C 이상 온도를 올려 액체 아말감으로 만들어 조성분포가 균일한 상태에서 표준전지에 넣었다. 1:6 황산용액에 저장되어 있는 황산수은(I)은 유리 거르거 위에서 전해질 용액으로 씻어내고 황산카드뮴 결정을 소량 첨가하여 전해질 용액으로 반죽하여 표준전지에 넣었다. 모든 내용물을 채우고 용액에 열이 가해지지 않도록 조심하면서 전지 윗부분을 봉하였다. 제작된 표준전지의 모습은 Fig. 3과 같으며 높이는 약 10 cm이었다. 지금까지 위에서 설명한 방법으로 표준전지를 네차례 제작하였으며, 각 단계마다 다시 처음부터 물질을 정제하고 제조하였다.

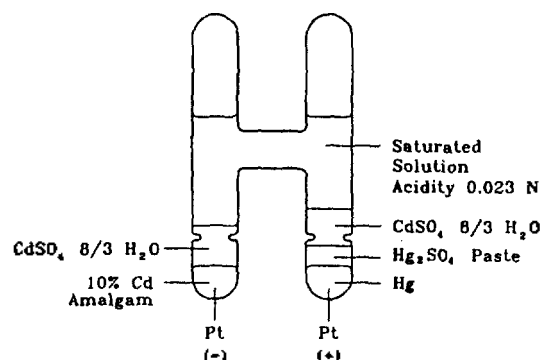


Fig. 3. Schematic of the standard cell.

각 차례마다 제작된 전지들을 군(Group)으로 표시하였으며 이 논문에서는 400번군과 500번군에 대해서만 언급하고자 한다. 400번군 전지는 1990년 9월 27일에 5개 제작되었으며 측정에 사용된 전지는 4개이었다. 500번군 전지는 1990년 11월 3일에 제작되었으며 5개 모두 측정에 사용되었다.

항온함 제작. 항온함의 내부 공간은 넓이가 30 cm×30 cm, 높이가 12 cm이었다. 항온함 내부의 온도 분포를 고르게 하기 위하여 항온함의 벽은 두께 1 cm의 알루미늄 판을 사용하였다. 항온함을 항온으로 유지시키기 위하여 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 스테인레스 강(두께 1 mm)으로 만든 이중벽(두께 3 cm) 상자속에 넣었으며 이것과 항온함 사이에 유리섬유 단열재를 3 cm 두께로 넣어 온도변화를 최소화 시켰다. 이중벽에는 Haake F3K 순환식 항온조에 의하여 온도가 일정한 물을 흘렸다. 외부온도(실온) 변화에 따라 이중벽 상자의 물 온도가 변하는 것을 막기 위해 유리섬유 단열재를 5 cm 두께로 감싸고 스티로폼을 붙였다. 항온함 안에는 표준전지 지지대를 설치하여 표준전지 40개를 수용할 수 있도록 하였으며, 온도를 측정하기 위하여 백금 저항 온도계를 설치하였다.

측정 system. 전지와 전지 사이의 기전력 차이는 수 μV 이하이므로 적어도 0.1 μV 까지 정확히 측정하기 위하여 Keithley 181 Nanovoltmeter를 사용하였다. 이 기기의 정확도는 2 mV 범위에서 측정값의 $\pm 0.015\%$ 이며 분해능은 1 nV이다. 온도에 따른 기전력 변화 등 절대값 측정은 Fluke 8505A Digital Multimeter를 본 연구원 전기연구실에서 교정하여

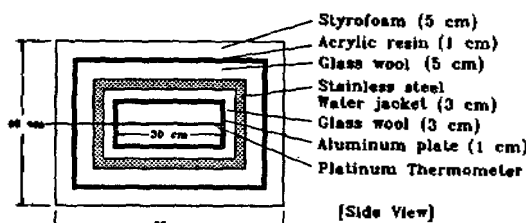


Fig. 4. Cross section view of standard cell enclosure.

사용하였으며, 이 기기의 정확도는 2 V 범위에서 $\pm 18 \mu\text{V}$ 이며 분해능은 1 μV 이다. 항온함과 순환식 항온조의 온도는 Automatic Systems Laboratories (ASL) F25 Precision Thermometer를 사용하여 측정하였으며, 온도 측정탐침은 백금 저항온도계로서 정확도는 $\pm 25 \text{ mK}$ 이고 분해능은 1 mK이었다. 긴 시간에 걸친 온도변화 측정은 General Purpose Interface Bus(GPIB)와 Hewlett Packard HPIB board를 사용하여 ASL F25를 IBM PC/AT model 5170 컴퓨터와 연결하여 자동측정 하였다. 소프트웨어는 BASIC 언어로 작성하였다. 실온의 변화는 Sato Thermohygraph 온도 습도 기록계로 측정하였다.

표준전지의 백금선 끝에 구리로 만든 단자를 붙이고 구리단자를 붙인 구리 에나멜선을 플라스틱 나사로 서로 이어 지지대에 고정시켰다. 구리 에나멜선을 항온함 밖으로 뽑고 구리단자를 달아 Teflon판에 고정시켰다. 측정기기와의 연결도 구리망으로 차폐된 구리 동축 케이블이었으며 그 끝에도 구리로 된 접계를 붙였다. 이와 같이 모든 전기 접촉에 구리를 사용한 이유는 온도차에 의한 열기전력을 최소화 시키기 위해서이다¹⁶. 항온함의 온도를 5°C 바꿀 경우 표준전지의 기전력이 안정되는데 약 2주가 걸렸으며, 온도를 바꾼 경우 모든 측정은 3주 뒤에 하였다. 이 밖의 자세한 측정 방법과 자료처리 과정은 인용문헌¹⁷을 참고하기 바란다.

결과 및 고찰

항온함의 온도변화. 항온함의 내부온도 변화를 실온이 급격히 변했던 연말연시의 연휴기간 동안 측정하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 실온이 5°C 이상 변하는 상황에서 순환식 항온조의 물온도는 ± 10

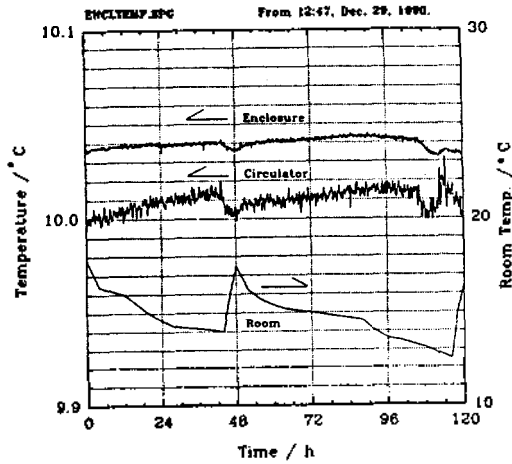


Fig. 5. Temperature drift of enclosure and circulator with the variation of room temperature.

mK, 항온함 내부온도는 ± 5 mK의 온도변화가 있었다. 이 정도의 변화는 표준전지의 기전력 온도계수가 큰 30°C 에서도 기전력을 $\pm 0.3 \mu\text{V}$ 변화시킬 뿐이다. 따라서, 이 항온함은 표준전지의 성능검사에 만족할 만하였다. 더군다나, 모든 측정은 실온의 변화가 가장 작고 표준전지의 온도가 안정된 주 중에 하였으므로 온도변화에 따른 측정오차는 $0.3 \mu\text{V}$ 보다 훨씬 작았을 것이다. 이 그림에서 순환식 항온조와 항온함의 온도가 서로 다른 것은 항온조의 온도가 측정하는 장소에 따라 다소 차이가 나기 때문이다.

표준전지의 기전력. Fig 6에 1년간 측정한 표준전지의 기전력 표준편차의 변화를 나타내었다. 400번군 전지는 시간이 흐를수록 점점 편차가 작아지는 경향을 보였으며, 500번군 전지는 다소 증가하였다. 표준편차는 약 $1 \mu\text{V}$ 이었으며 기전력이 약 1V 이므로 상대적 표준편차는 약 1 ppm이었다. 특히, 500번군 전지는 표준편차가 400번군 전지보다 훨씬 작았다. 그 이유는 제작기술이 더욱 좋아져서 불순물의 함유량이 적었기 때문인 것으로 추정된다. 아직 측정 자료가 부족하여 이 논문에서 언급하고 있지 않은 600번군 전지의 경우는 현재까지의 측정결과로 볼 때 표준편차가 500번군 보다 더 작게 나타나고 있다. 미국 표준국(NBS, 현재의 NIST)에서 1972년에 발표한 결과에 따르면 세 제작자가 만든 전지군의 표준편차는 각각 1.2, 2.1, $3.7 \mu\text{V}$ 이었다¹⁸. 전압표준은 표준전지군의 기전력 평균값으로 유지되기 때문에

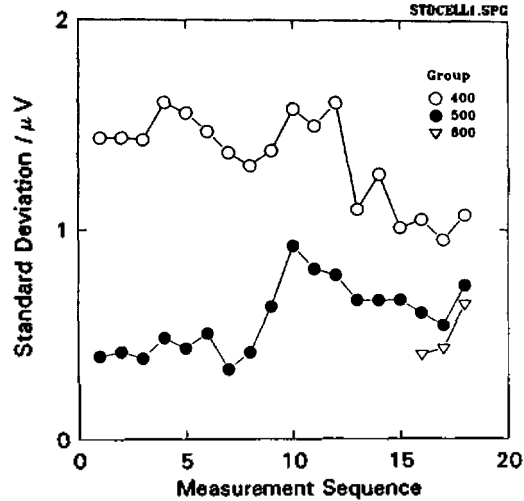


Fig. 6. Variation of the standard deviations of standard cell EMFs during a year.

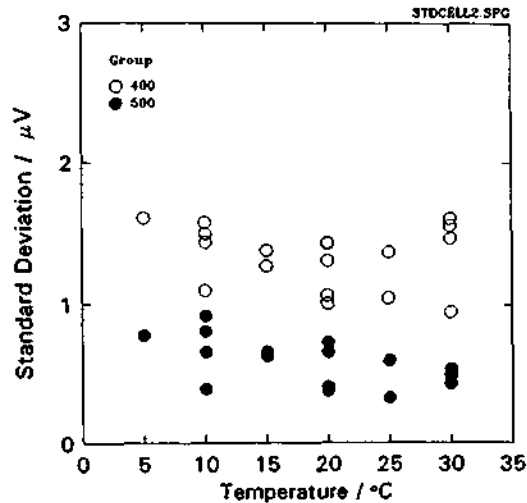


Fig. 7. Variation of the standard deviations of standard cell EMFs vs. temperature.

전지간의 기전력 편차가 작을수록 정밀도가 커진다. 따라서, 앞서 언급한 방법으로 제작된 표준전지가 표준유지에 매우 적합하다는 것을 알 수 있다. 표준전지 기전력 표준편차가 온도와 관계가 있는가를 알아보기 위해 Fig. 7과 같이 그려보았다. 전반적으로 볼 때 온도 범위가 $15 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 에서 편차가 다소 작아지는 경향이 있으나 다른 온도에서의 편차와 큰 차이는 없었다.

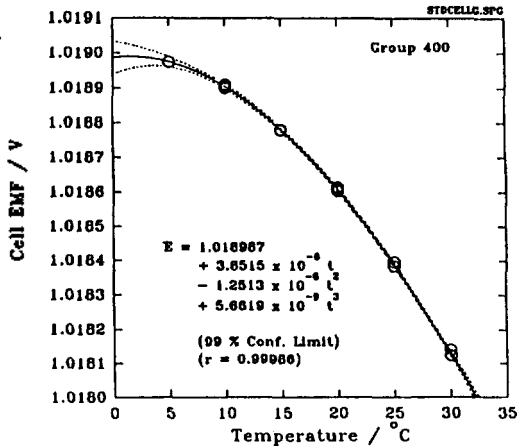


Fig. 8. Relation of the EMF of group 400 to the temperature. Solid line, the third order regression result; dashed lines, 99% confidence limits.

온도에 따른 전지군의 기전력 변화를 각각 Fig. 8과 9에서 볼 수 있다. 여기에서 실선은 기전력을 온도의 3차식으로 나타낸 것이며 점선은 99% 신뢰구간을 나타낸다. 20°C를 기준온도로 하여 각 전지군의 기전력 온도식(Temperature Formula)을 구해보면 다음과 같다.

$$E_{400} = E_{20} - [39.41(t-20) + 0.912(t-20)^2 - 0.00566(t-20)^3] \times 10^{-6} \text{ V}$$

$$E_{500} = E_{20} - [39.52(t-20) + 0.916(t-20)^2 - 0.00592(t-20)^3] \times 10^{-6} \text{ V}$$

여기에서 E_{400} 과 E_{500} 은 각각 400번군과 500번군 전지의 기전력을 나타내며, E_{20} 은 20°C에서의 기전력을 의미한다. 표준전지 기전력의 국제온도식¹은

$$E = E_{20} - [40.60(t-20) + 0.950(t-20)^2 - 0.010(t-20)^3] \times 10^{-6} \text{ V}$$

으로 알려져 있다. 그러나 이 식은 12.5% 카드뮴 아말감을 사용한 중성전지에 대한 식이므로 10% 카드뮴 아말감을 사용한 산성(0.023 N) 전지에 대한 우리 식과 비교하는 것에는 다소 무리가 따른다. 따라서 10% 카드뮴 아말감을 사용한 산성전지에 대한 온도식을 문헌에서 살펴보면 다음과 같다.

$$(\text{산도 } 0.021 \text{ N})^{18}$$

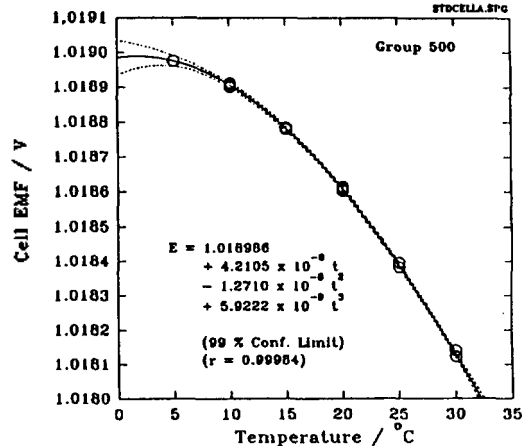


Fig. 9. Relation of the EMF of group 500 to the temperature. Solid line, the third order regression result; dashed lines, 99% confidence limits.

$$E = E_{20} - [40.44(t-20) + 0.921(t-20)^2 - 0.00866(t-20)^3] \times 10^{-6} \text{ V}$$

$$(\text{산도 } 0.061 \text{ N})^{18}$$

$$E = E_{20} - [40.14(t-20) + 0.888(t-20)^2 - 0.00668(t-20)^3] \times 10^{-6} \text{ V}$$

$$(\text{산도 } 0.025 \text{ N})^{18}$$

$$E = E_{20} - [39.28(t-20) + 0.986(t-20)^2 - 0.00943(t-20)^3] \times 10^{-6} \text{ V}$$

$$(\text{산도 } 0.026 \sim 0.030 \text{ N})^{18}$$

$$E = E_{20} - [39.94(t-20) + 0.929(t-20)^2 - 0.0090(t-20)^3 + 0.00006(t-20)^4] \times 10^{-6} \text{ V}$$

이상에서 살펴본 바와 같이 우리가 제작한 표준전지의 기전력 온도계수는 다른 기관에서 제작한 표준전지와 크게 차이가 나지 않았으며 그 범주에 든다고 할 수 있다. 양질의 표준전지가 갖추어야 하는 조건으로서 20°C에서 전지의 기전력이 1.018 630 V \pm 30 μ V일 것, 온도계수가 -37.9 ~ -43.8 μ V/°C일 것 등¹⁹에 비추어 보아도 이 조건을 만족한다. 따라서, 장기간의 안정성만 보장된다면 우리의 표준전지 제작방법을 그대로 사용한다고 하여도 아무 문제가 없을 것으로 생각된다. 장기간의 안정성은 앞으로 본 연구원 전기연구실에서 더욱 정밀하게 측정될 예정이다.

이 연구에 도움을 주신 한국표준과학연구원 전기 연구실 여러분께 감사드리며, 특히 매번 Digital Multimeter를 교정해 주신 강전홍씨께 고마움을 표합니다. 이 논문은 과학기술처에서 시행한 일반출연 연구사업의 연구결과이다.

인 용 문 헌

1. W. J. Hamer, "Standard Cells: Their Construction, Maintenance, and Characteristics," *NBS Monograph*, **84**, 1965.
2. G. W. Vinal, D. N. Craig, and L. H. Brickwedde, *Trans. Electrochem. Soc.*, **68**, 139 (1935).
3. Y. Hu, *Scientia Sinica*, **23**, 1481 (1980).
4. F. A. Wolff, *Bull. BS*, **5**, 309 (1908).
5. L. H. Brickwedde, *J. Res. NBS*, **36**, 377 (1946).
6. "International Critical Tables", **1**, 120 (1926).
7. G. W. Vinal and L. H. Brickwedde, *J. Res. NBS.*, **26**, 455 (1941).
8. G. A. Hulett, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **6**, 109 (1904).
9. H. S. Carhart, *ibid.*, **6**, 118 (1904).
10. W. C. Vosburgh and M. Eppley, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 104 (1924).
11. W. C. Vosburgh, *ibid.*, **47**, 1255 (1925).
12. G. D. Vincent, *Ire Trans. Instrum.*, **1-7**, 221 (1958).
13. Y. Hu, *Proc. Multi-Nat'l Instrum. Conf.*, 101-107 (1983).
14. H. Y. Kang, E. Hwang, and H. Lee, "Study on the Stability of Standard Cell (I)", KSRI-90-9-IR, 1989.
15. *CRC Handbook of Chem. and Phys.*, 65th Ed., CRC Press, Boca Raton, 1984.
16. Keithley Model 1483 Low Thermal Connection Kit Manual.
17. E. Hwang, H. Lee, and J. Lee, "Study on the Stability of Standard Cell (II)", KSRI-91-26, 1990.
18. W. J. Hamer, A. Skapars, and B. F. Field, *J. Res. NBS*, **76A**, 321 (1972).
19. H. Hirayama and K. Shimazaki, *IEEE Tran. Instr. Measurement.*, **IM-21**, 319 (1972).