

# 高精密饱和硫酸镉标准电池的研制

诸洵治 瞿 进 尤泉生 范龙飞

(扬州师范学院化学系)

本文提出从工业品原料提纯制备高精密标准电池的方法。有40个酸性电池(硫酸浓度 $0.0490N$ )，在1973—1979年间，于规定时间测定电动势值，每年平均上升 $0.33\mu V$ 。

初步分析了影响电池电动势值稳定性的各种因素，提出了实验数据。

在电化学和电化学分析研究中，常需精密可靠的电动势参考标准。本世纪初开始接受饱和硫酸镉标准电池作为电动势的实物基准。五十年代初诸洵治曾对硫酸镉标准电池作过初步研究<sup>[1]</sup>。72年我们开始研制电动势年变化值小于 $1\mu V$ 的高精密饱和硫酸镉标准电池。九年来，积累了比较齐全的技术数据。本文将对电池的制备、电动势稳定性及其它特性分别加以讨论。

## 原料的制备和提纯

1. 汞 原料汞(代号 Hg-1)经过滤后，注入5%稀硝酸，连续鼓泡十多天以洗去轻金属，再用蒸馏水漂洗、干燥，用Hulett<sup>[2]</sup>减压法蒸馏一次，最后在四级真空蒸馏器中完成四次连续蒸馏。

2. 硫酸与硝酸 将工业品酸按蒸馏提纯法制得优级纯<sup>[3]</sup>试剂酸，再在玻璃填料精馏器中精馏二次，每次取中段馏分。

3. 水 在专门设计的全硼硅玻璃蒸馏器中蒸馏，集取中段蒸馏水，用于制备电池的三次蒸馏水，在 $25^{\circ}C$ 的电导率为 $5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} m^{-1}$ 。

4. 金属镉 以工业品精制二号镉(代号 Cd-02)为原料，用电解法再精制，再在 $400^{\circ}C$ 于GG17号硼硅玻璃制的真空蒸馏器中蒸馏，兰色金属镉凝结在玻璃管的冷端。将蒸馏纯镉与纯汞以1:9的重量比在水浴上配制镉汞齐。

5. 硫酸镉 将精制二号镉锭洗净，再分散成镉花后与稀硝酸反应得硝酸镉，蒸浓、过滤、反复结晶四次。溶纯晶体于少量热水中得50%硝酸镉溶液(比重约1.64)，在搅拌条件下注溶液入浓硫酸中，得硫酸镉沉淀，过滤出沉淀并用 $12N$ 硫酸淋洗、吸干，在 $450^{\circ}C$ 灼烧3小时。将灼烧过的无水硫酸镉粉碎，用 $12N$ 硫酸浸泡过夜、吸干，在 $450^{\circ}C$ 再灼烧一次。经二次酸洗和灼烧的硫酸镉分析硝酸根含量<sup>[4]</sup>已小于 $0.2ppm$ 。用电导水配制硫酸镉饱和溶液、过滤，在无尘烘箱中于 $40^{\circ}C$ 结晶三至四次。

6. 硫酸亚汞 硫酸亚汞用直流电解氧化法制备<sup>[5]</sup>，盛汞于玻璃浅皿中作为阳极，浅

皿放在大烧杯底部稍架空 1 厘米。烧杯内盛 5N 稀硫酸为电解液至 2/3 高度,在离电解液面 1 厘米处装铂片阴极,在避光箱中搅拌电解,调节阳极电流密度在  $0.8-1.2 \text{ A/dm}^2$ 。为使阳极生成的硫酸亚汞能及时从汞面扫出而不使汞溅出,同时要求悬浮在电解液中的硫酸亚汞有足够的造粒时间,我们采用固定双环式搅拌桨,并将搅拌桨与汞面的距离稍调开,采用 300—400 RPM 的搅拌速度。这样制得的硫酸亚汞粒度很均匀,在显微镜下观察晶粒呈扁平八面体。

按上述方法提纯和制备的化学试剂,采用对杂质富集后用化学和物理化学分析方法检验,各个试剂的不纯物含量总和都在  $2 \times 10^{-4} \%$  以下。

电池各组分的主要物理和化学参数如下:电池玻璃壳取传统的 H 形,用上海玻璃仪器一厂的 5 号钠钙玻璃制作。电池的去极化剂硫酸亚汞颗粒的平均直径为 35 微米,镉汞齐含镉 10%,饱和硫酸镉溶液中硫酸浓度为 0.0490N,两极的硫酸镉晶体的平均直径为 2 毫米,电极面积均为  $1.5[\text{厘米}]^2$ 。

## 试 验 结 果

电动势的测定是与已知电动势值的参考标准电池在恒温条件下比较测得的。使用上海电表厂生产的 UJ26 型低电势电位差计和 AC11 型光电放大式检流计,调节装置的灵敏度达  $10 \text{ mm}/1 \mu\text{V}$ 。恒温油槽是经过改进的 HW-1 型油槽,控温精密度优于  $0.005^\circ\text{C}$ ;用差值对接法〔6〕测定电池的电动势,同一组电池五次(每天测一次)电动势测定值的复现性都在  $0.3 \mu\text{V}$  以内。

这批标准电池,大多数已留在各省级计量局作为伏特基准。其中 40 个电池有系统的电动势测定值,部分电池尚有内阻测定值,今分别用表列出(表 1 到表 4)

表 1 A 1016 号电池组历年电动势测定值

电池序号	20°C 电动势值(伏)							保存单位	检测单位
	72年2月	73年12月	74年11月	75年10月	76年10月	78年4月	79年10月		
1016-1	1.0186073 (530Ω)	1.0186073	1.0186075	1.0186061	1.0186075	1.0186088 (640Ω)	1.0186070	扬州师范学院化学系实验工厂	中国计量科学研究院电磁室
2	077 (550Ω)	093	087	076	089	097 (670Ω)	085		
3	079 (580Ω)	093	085	072	080	088 (770Ω)	081		
4	077 (580Ω)	083	067	069	079	084 (860Ω)	094		
5	063 (580Ω)	069	071	065	075	083 (740Ω)	090		
6	076 (590Ω)	081	078	073	079	088 (840Ω)	086		
全组平均值	1.0186074 (570Ω)	1.0186082	1.0186077	1.0186070	1.0186079	1.0186088 (750Ω)	1.0186084		

表1B 72012号电池组历年电动势测定值

电池序号	20°C 电动势值(伏)					保存单位	检测单位
	72年12月*	75年11月*	78年2月	79年1月	80年1月		
72012-1	1.0186070 (530Ω)	1.0186080 (600Ω)	1.0186086 (620Ω)	1.0186085	1.0186082	扬州师范学院化学系实验工厂	上海市计量局、扬州师范学院化学系
2	065 (540Ω)	070 (590Ω)	071 (620Ω)	070	068		
3	084 (550Ω)	110 (600Ω)	108 (620Ω)	111	107		
4	078 (560Ω)	090 (710Ω)	090 (750Ω)	083	084		
5	061 (480Ω)	070 (640Ω)	075 (660Ω)	081	081		
全组平均值	1.0186072 (530Ω)	1.0186084 (630Ω)	1.0186086 (650Ω)	1.0186086	1.0186085		

\* 为上海市计量局测定, 其余为扬州师范学院化学系实验工厂自测。

表2 1019、1026号电池组历年电动势测定值

电池序号	20°C 电动势值(伏)								保存单位	检测单位
	73年2月	73年11月	74年10月	75年4月	76年9月	77年9月	78年5月	79年8月		
1019	A 1.0186067	1.0186073	1.0186082	1.0186084	1.0186106	1.0186083	1.0186093	1.0186093	中国计量科学研究院电磁室	同左
	B 074	084	093	101	106	106	116	111		
1026	A 070	080	086	093	105	105	115	118		
	B 071	079	083	089	105	092	103	104		
平均值	1.0186071	1.0186079	1.0186086	1.0186092	1.0186106	1.0186097	1.0186107	1.0186107		

表3 72013号电池组历年电动势测定值

电池序号	20°C 电动势值(伏)					保存单位	检测单位
	73年4月*	74年4月*	75年4月*	77年5月	79年1月		
72013-1	1.018609 (480Ω)	1.018610	1.018611	1.018612	1.018614 (580Ω)	天津市计量局	中国计量科学研究院电磁室、天津市计量局
2	11 (650Ω)	12	13	15	16 (780Ω)		
3	09 (620Ω)	10	11	13	15 (620Ω)		
4	11 (540Ω)	12	14	16	17 (720Ω)		
5	09 (610Ω)	10	10	11	13 (740Ω)		
6	10 (440Ω)	11	11	11	12 (600Ω)		
全组平均值	1.0186098 (560Ω)	1.0186108	1.0186116	1.0186130	1.0186145 (670Ω)		

\* 为中国计量科学研究院电磁室测。

表4A 72011号电池组历年电动势测定值

电池序号	20°C 电动势值 (伏)			保存单位	检测单位
	73年 3 月	75年 5 月	79年 5 月		
72011-1	1.0186087	1.0186083	1.0186105	山东省计量局	同左
2	099	089	091		
3	106	106	115		
4	094	091	097		
5	110	110	—		
全组平均值	1.0186099	1.0186095	1.0186102		

表 1 到表 4 列出的标准电池电动势测定值, 虽非同一单位测定, 但电动势的参考标准各单位都是从国家伏特基准组传递来的, 测量方法和仪器装置也基本相同, 因此表中的电动势值是直接或间接与国家伏特基准组的比较记录。可见各电池的电动势年变化值都小于  $1\mu\text{V}$ , 平均每个电池在六年中电动势上升  $2.02\mu\text{V}$ , 即每年上升  $0.33\mu\text{V}$ 。有内阻测定记录的 17 个电池, 五年中内阻上升 25%, 平均每年上升 5%。

表4B 七组成对电池历年电动势测定值

电池序号		20°C 电动势值 (伏)			保存单位	检测单位
		73年 3 月	76年 3 月	79年 9 月		
1020	A	1.0186121	1.0186153	1.0186124	山东省计量局	同左
	B	129	148	121		
1024	A	138	145	121		
	B	125	131	121		
1025	A	137	145	148		
	B	124	130	136		
1028	A	079	104	098		
	B	072	099	088		
1029	A	109	133	141		
	B	122	146	145		
1031	A	088	109	093		
	B	078	108	092		
1032	A	079	100	104		
	B	079	102	108		
14只电池平均值		1.0186106	1.0186125	1.0186117		

## 影响标准电池电动势的主要因素

影响标准电池电动势的因素很多, 例如制备电池所用的试剂纯度、浓度、电池的温度、通过电池电流量和机械振动等都对电动势稳定性有很大影响。下面将对一些主要因素加以讨论。

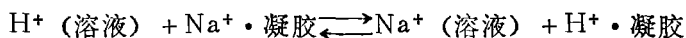
### (一) 电解液的硫酸浓度对电动势的影响

标准电池电动势值随着电解液中硫酸浓度的增加而下降, 其定量关系可用 Obata 公式<sup>[5]</sup>来表示:

$$\Delta E (\mu\text{V}) = -855N$$

式中  $N$  为硫酸镉溶液中硫酸的当量浓度。电解液中硫酸的浓度随着电池年龄的增长而逐步下降。

1. 玻璃壁面溶解物的影响 玻璃与水溶液接触, 表面逐步水化溶胀成凝胶层, 水化凝胶层中的一价阳离子与溶液中的质子发生交换反应<sup>[7]</sup>, 反应可表示为:



该反应的正反应平衡常数很大。玻璃长期浸泡在溶液中, 交换过程及干玻璃的水化溶胀过程同时在缓慢地进行着, 直到建立一稳定厚度的凝胶层。

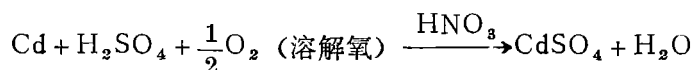
我们对沪产 5 号钠钙玻璃进行了快速水解试验, 测定粒度为 0.2—0.4 毫米的玻璃粉在沸水中碱的溶出量, 2 克样品连续在沸水中水解 10 小时, 碱溶出总量为 2.5 毫克 (以

Na<sub>2</sub>O计), 5号钠钙玻璃含 Na<sub>2</sub>O 12.5%、K<sub>2</sub>O 4.5%, 比重为 2.39, 由溶出碱量推算, 相当于有 0.4 微米的干玻璃表面层其钠钾离子已全部被氢离子所交换。当然, 凝胶层的真实厚度应大于 0.4 微米。同样粒度和重量的玻璃粉, 分别在 0.03 及 0.05*N* 的稀硫酸和同样酸度的饱和硫酸镉溶液中水解 10 小时, 被中和的硫酸量为 0.1—0.12 毫克当量, 相当于被氢离子交换的玻璃层厚度为 0.5—0.6 微米。

在标准电池中, 如果 5 号钠钙玻璃管壁有 0.5 微米厚的表面层中的 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 被 H<sup>+</sup> 所交换, 对内径为 14 毫米的电池玻壳, 进入电解液的碱量应是 0.2 毫克。若电池中有 20 毫升电解液, 则酸浓度应下降 0.0003*N*, 按 Obata 公式推算得电动势上升值为 0.25 μV。

我们把经过清洗的电池玻璃壳, 单独注入不同浓度稀硫酸 (从 0.01—0.1*N*) 和含不同硫酸量 (从 0.01—0.1*N*) 的硫酸镉饱和溶液, 进行长期水解试验。玻璃壳顶部熔封, 在 40°C 恒温箱中保存两年。每半年启开一部分玻璃壳封口, 分析溶液中硫酸浓度, 二年中完成全部试样分析。玻璃壳中硫酸浓度下降值都未超过 0.00025*N*/年。以上试验表明在标准电池中由玻璃壁面进入溶液的碱性物质, 对电池电动势值的影响不大于 0.2 μV/年。

2. 镉汞齐中镉的化学溶解 电解液中的硫酸若浓度超过 0.05*N*, 残留在镉汞齐中的微量不活泼金属将促使镉与硫酸反应并析出氢气。若电解液中存在硝酸根, 即使含量为 1 ppm 也能促使金属镉不经过析氢途径而缓慢地进入溶液。



这批基准标准电池制备六年后, 启开了四个电池的封口, 测得电解液中硫酸浓度为 0.0445*N*, 比原来浓度下降 0.0045*N*。从我们测定的 5 号 钠钙玻璃在硫酸镉溶液中溶解碱性物质质量来推算, 电解液中硫酸浓度在六年中的下降值应小于 0.0015*N*。因此, 其余 0.0030*N* 硫酸主要是被镉汞齐中的金属镉和氧化镉所消耗。

## (二) 硫酸亚汞晶粒的大小对电动势的影响

硫酸浓度为 0.03*N* 的酸性饱和硫酸镉标准电池, 在 20°C 名义电动势值为 1.0186186 伏, 实际上即使电解液中硫酸浓度和镉汞齐含量都相同的电池, 电动势值仍不一致, 甚至与名义值相差几十 μV, 主要是硫酸亚汞晶粒尺寸与形状不同所引起的。

早期 Vosburgh 对硫酸亚汞颗粒直径与电动势关系发表过一些不完整的记录<sup>[8]</sup>, 71—73 年我们测定了用不同粒度的硫酸亚汞制成的十多批电池 (共 900 余个) 的电动势, 得出硫酸亚汞平均直径与电动势值关系的记录。所测定的各批电池其镉汞齐电极的含镉量都是 10%, 电解液中硫酸浓度各批稍有不同。为便于比较, 所引电动势值已按 Obata 公式换算成浓度为 0.030*N* 的电动势值。以硫酸亚汞晶粒的平均直径的对数值为纵坐标, 相应的电动势值为横坐标, 在半对数坐标纸上作图, 得图 1 所示的二条直线。直线 (A) 是硫酸亚汞晶粒直径从 12—200 微米对电池电动势值的影响, 直线 (B) 是直径为 4—12 微米的硫酸亚汞小晶粒对电动势值的影响。

封装在电池中的硫酸亚汞, 颗粒成长速度很缓慢, 启开封口的四个电池, 六年多硫酸亚汞的平均直径从 35 微米长到 40 微米。

这四个启开封口的电池, 电解液中硫酸浓度的变稀和硫酸亚汞晶粒的长大, 这两项

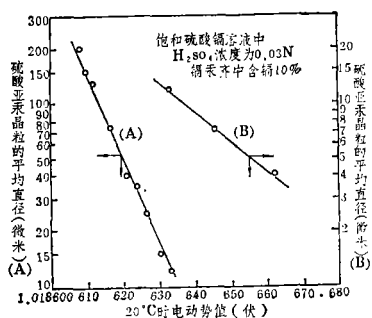


图 1 硫酸亚汞晶粒平均直径  
与电动势的关系  
曲线 A 纵坐标为左侧;  
曲线 B 纵坐标为右侧。

因素对电池电动势值的影响应分别为  $+3.90$  和  $-1.30\mu\text{V}$ , 总的影响是上升  $2.60\mu\text{V}$ , 平均每年上升  $0.43\mu\text{V}$ , 这与四个电池实测的电动势变化值和表 1—4 所列的 40 个电池的平均电动势变化行为 ( $+0.33\mu\text{V/1 年}$ ) 是一致的。

对年龄不到十年的新电池, 引起电动势上升的因素占主导地位。随着电池年龄的增长, 电动势上升趋势减少。一些年龄在二十年以上的老电池, 电动势值在下降。近年来用交流 Josephson 效应核对国际计量局的基准标准电池组, 其电动势值每年平均下降  $0.3-0.4\mu\text{V}$  [9]。

致谢: 本工作承我系王其龙、中国计量科学研究院胡衍瑞、洪永祥、李秀琴、天津计量局李淑兰、李玲和山东省计量局汪德才等同志大力协助与支持, 在此表示衷心谢意。

## 参 考 文 献

- [1] 诸洵治, 化学通报, 12, 748 (1955); 10, 33 (1956).
- [2] Hulett, G. A., *Phys. Rev.*, 21, 388 (1905).
- [3] “化学试剂汇编”, 95—101, 技术标准出版社, 1971年.
- [4] Stenger, V. A., “ACS Reagent Chemicals” 4th ed., ACS Publications, 1968.
- [5] Hamer, W. J., “Standard cells, their construction, maintenance, and characteristics” Nat. Bur. Stand. Monograph, 84, 1965
- [6] 中华人民共和国标准计量局, JJG 157-74, “标准电池检定规程”, 9, 技术标准出版社, 1974年.
- [7] Isard, J. O., in G. Eisenman, “Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations”, Marcel Dekker Inc., 1967.
- [8] Vosburgh, W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 104 (1924).
- [9] 平山宏之, 计測と制御, 15, 656, 1976.

## THE STUDY OF THE CONSTRUCTION OF HIGH PRECISION SATURATED CADMIUM SULFATE STANDARD CELLS

Zhu Xunzhi (Hsun-chih Chu), Qu Jin, You Quansheng and Fan Longfei

*(Department of Chemistry, Yangzhou Teachers' College, Yangzhou)*

### ABSTRACT

This paper describes the method for the preparation and purification of materials used in construction of high precision saturated cadmium sulfate standard cells from general technical grade chemicals. Forty acid cells ( $0.049\text{ N H}_2\text{SO}_4$ ) were studied, readings of emf were taken at intervals during the period of 1973 to 1979, the average change in emf is  $0.33\mu\text{V}$  per year.

Various factors are briefly discussed in the article. The following processes will take place during the aging period of the cells: the dissolution of alkali constituents from the inner surface of the glass container into the cells and the slight reaction of cadmium in the negative electrode with the acid in the solution, both these two processes will cause the increase of the emf. While another process, the gradual growth of the crystal sizes of the mercurous sulfate, will decrease the emf of the cells. Experimental data are given for these two factors.