

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

60450

Première édition
First edition
1974-01

**Mesure du degré de polymérisation moyen
viscosimétrique de papiers neufs et vieillis
à usage électrique**

**Measurement of the average viscometric
degree of polymerization of new and aged
electrical papers**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 60450: 1974

Numéros des publications

Depuis le 1er janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000.

Publications consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles dans le Catalogue de la CEI.

Les renseignements relatifs à des questions à l'étude et des travaux en cours entrepris par le comité technique qui a établi cette publication, ainsi que la liste des publications établies, se trouvent dans les documents ci-dessous:

- **«Site web» de la CEI***
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement
(Catalogue en ligne)*
- **Bulletin de la CEI**
Disponible à la fois au «site web» de la CEI* et comme périodique imprimé

Terminologie, symboles graphiques et littéraux

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 60050: *Vocabulaire Electrotechnique International* (VEN).

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera la CEI 60027: *Symboles littéraux à utiliser en électrotechnique*, la CEI 60417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*, et la CEI 60617: *Symboles graphiques pour schémas*.

* Voir adresse «site web» sur la page de titre.

Numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series.

Consolidated publications

Consolidated versions of some IEC publications including amendments are available. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available in the IEC catalogue.

Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is to be found at the following IEC sources:

- **IEC web site***
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates
(On-line catalogue)*
- **IEC Bulletin**
Available both at the IEC web site* and as a printed periodical

Terminology, graphical and letter symbols

For general terminology, readers are referred to IEC 60050: *International Electrotechnical Vocabulary* (IEV).

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications IEC 60027: *Letter symbols to be used in electrical technology*, IEC 60417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets* and IEC 60617: *Graphical symbols for diagrams*.

* See web site address on title page.

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

60450

Première édition
First edition
1974-01

**Mesure du degré de polymérisation moyen
viscosimétrique de papiers neufs et vieillis
à usage électrique**

**Measurement of the average viscometric
degree of polymerization of new and aged
electrical papers**

© IEC 1974 Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from the publisher.

International Electrotechnical Commission
Telefax: +41 22 919 0300

3, rue de Varembé Geneva, Switzerland
e-mail: inmail@iec.ch IEC web site <http://www.iec.ch>



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

N

Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue

SOMMAIRE

	Pages
PRÉAMBULE	4
PRÉFACE	4
INTRODUCTION	6
Articles	
1. Objet de la spécification	6
2. Domaine d'application	6
3. Principe	8
4. Solution de cupriéthylène-diamine	8
5. Appareillage	10
6. Préparation de l'échantillon de papier	10
7. Mode opératoire	12
8. Expression des résultats	14
9. Contrôle de la validité des résultats	16
10. Procès-verbal d'essai	18
ANNEXE A — Préparation de la solution de cupriéthylène-diamine	20
ANNEXE B — Détermination du rapport c_{ED}/c_{Cu} de la solution de cupriéthylène-diamine	24
ANNEXE C — Valeurs numériques du produit $[\eta] \cdot c$ en fonction de η_s , calculées d'après la formule de Martin ($k = 0,14$)	26
ANNEXE D — Exemple de répartition des valeurs du degré de polymérisation de papiers neufs destinés à l'isolation des transformateurs	27

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
PREFACE	5
INTRODUCTION	7
Clause	
1. Object of specification	7
2. Field of application	7
3. Principle	9
4. Cupriethylene-diamine solution	9
5. Apparatus	11
6. Preparation of paper sample	11
7. Experimental procedure	13
8. Calculations	15
9. Validity of results	17
10. Test report	19
APPENDIX A — Preparation of the cupriethylene-diamine solution	21
APPENDIX B — Checking the ratio c_{ED}/c_{Cu} of the cupriethylene-diamine solution	25
APPENDIX C — Numerical values of the product $[\eta] \cdot c$ as a function of η_s according to Martin's formula ($k = 0.14$)	26
APPENDIX D — Example of distribution of the values of the degree of polymerization of new papers intended for the insulation of transformers	27

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**MESURE DU DEGRÉ DE POLYMÉRISATION MOYEN VISCOSIMÉTRIQUE
DE PAPIERS NEUFS ET VIEILLIS À USAGE ÉLECTRIQUE**

PRÉAMBULE

- 1) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par des Comités d'Etudes où sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 2) Ces décisions constituent des recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 3) Dans le but d'encourager l'unification internationale, la CEI exprime le vœu que tous les Comités nationaux adoptent dans leurs règles nationales le texte de la recommandation de la CEI, dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Toute divergence entre la recommandation de la CEI et la règle nationale correspondante doit, dans la mesure du possible, être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

PRÉFACE

La présente recommandation a été établie par le Sous-Comité 15A: Essais de courte durée, du Comité d'Etudes N° 15 de la CEI: Matériaux isolants.

Un premier projet, basé sur un document établi par le Comité d'Etudes N° 15 de la C.I.G.R.E., fut discuté lors de la réunion tenue à Washington en 1970. A la suite de cette réunion, un projet définitif, document 15A(Bureau Central)15, fut soumis à l'approbation des Comités nationaux suivant la Règle des Six Mois en mars 1971.

Conformément à une demande de la C.I.G.R.E., une modification, document 15A(Bureau Central)22, fut soumise à l'approbation des Comités nationaux suivant la Procédure des Deux Mois en janvier 1973.

Les pays suivants se sont prononcés explicitement en faveur de la publication:

Afrique du Sud (République d')	Italie
Allemagne	Japon
Australie	Norvège
Autriche	Portugal
Belgique	Roumanie
Canada	Royaume-Uni
Danemark	Suède
Etats-Unis d'Amérique	Suisse
Finlande	Tchécoslovaquie
France	Turquie
Hongrie	Union des Républiques Socialistes Soviétiques
Israël	Yougoslavie

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**MEASUREMENT OF THE AVERAGE VISCOMETRIC DEGREE
OF POLYMERIZATION OF NEW AND AGED ELECTRICAL PAPERS**

FOREWORD

- 1) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, prepared by Technical Committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 2) They have the form of recommendations for international use and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 3) In order to promote international unification, the IEC expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the IEC recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the IEC recommendations and the corresponding national rules should, as far as possible, be clearly indicated in the latter.

PREFACE

This recommendation has been prepared by Sub-Committee 15A, Short-time Tests, of IEC Technical Committee No. 15, Insulating Materials.

A first draft, based on a document prepared by C.I.G.R.E. Study Committee No. 15, was discussed at the meeting held in Washington in 1970. As a result of this meeting, a final draft, document 15A(Central Office)15, was submitted to the National Committees for approval under the Six Months' Rule in March 1971.

In accordance with a request of C.I.G.R.E., an amendment, document 15A(Central Office)22, was submitted to the National Committees for approval under the Two Months' Procedure in January 1973.

The following countries voted explicitly in favour of publication:

Australia	Italy
Austria	Norway
Belgium	Portugal
Canada	Romania
Czechoslovakia	South Africa (Republic of)
Denmark	Sweden
Finland	Switzerland
France	Turkey
Germany	Union of Soviet Socialist Republics
Hungary	United Kingdom
Israel	United States of America
Japan	Yugoslavia

MESURE DU DEGRÉ DE POLYMÉRISATION MOYEN VISCOSIMÉTRIQUE DE PAPIERS NEUFS ET VIEILLIS À USAGE ÉLECTRIQUE

INTRODUCTION

Cette spécification a été établie à la suite de travaux réalisés par le Groupe de Travail « Papier-Huile » du Comité d'Etudes « Huiles isolantes » de la C.I.G.R.E., en prenant pour base le mode opératoire décrit dans la spécification française AFNOR NF T 12 005.

Les divers détails du mode opératoire qui figurent ci-après doivent être respectés lorsqu'on désire obtenir des valeurs du degré de polymérisation reproductibles d'un laboratoire à l'autre. Si la dissolution n'est pas satisfaisante après la durée préférentielle fixée à 2 h, celle-ci peut être prolongée jusqu'à 18 h au maximum.

Les risques de dégradation entraînés par cette prolongation sont faibles pour un papier vieilli.

1. Objet de la spécification

La présente spécification a pour objet la détermination conventionnelle du degré de polymérisation moyen viscosimétrique (l'abréviation: $\overline{DP}_v$) de papiers, neufs ou vieillis, utilisés pour l'isolation de matériel électrique. Cette détermination s'effectue à partir de la mesure de la viscosité intrinsèque d'une solution du papier dans un solvant approprié.

Le degré de polymérisation (ou de condensation) est le nombre de monomères anhydre β glucose $C_6H_{10}O_5$ dans la molécule de cellulose considérée.

Dans un échantillon de papier, toutes les molécules de cellulose n'ont pas le même degré de polymérisation et le degré de polymérisation moyen viscosimétrique $\overline{DP}_v$ déterminé en suivant les prescriptions de la spécification n'est pas nécessairement le même que celui qui peut être obtenu par les méthodes osmotiques ou d'ultracentrifugation, par exemple.

2. Domaine d'application

Cette spécification est applicable à tous les papiers à base de cellulose « pure » utilisés pour la fabrication de transformateurs, câbles ou condensateurs. Elle s'applique aux papiers neufs ou vieillis. A titre d'information, l'annexe D donne un exemple de répartition statistique des valeurs de $\overline{DP}_v$ de papiers neufs destinés à l'isolation des transformateurs, ainsi que des informations concernant les papiers utilisés dans les câbles et les condensateurs. Néanmoins, lors de l'évaluation de l'état de dégradation de papiers vieillis, il est toujours préférable de prendre comme référence la valeur du $\overline{DP}_v$ d'un papier neuf d'origine identique, le $\overline{DP}_v$ des papiers neufs étant fonction de leur densité et du procédé adopté pour leur fabrication.

La spécification peut être également appliquée pour la détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de papiers modifiés chimiquement, si ceux-ci se dissolvent complètement dans le solvant sélectionné. Mais on ne doit l'utiliser qu'avec circonspection dans le cas des papiers chargés.

MEASUREMENT OF THE AVERAGE VISCOMETRIC DEGREE OF POLYMERIZATION OF NEW AND AGED ELECTRICAL PAPERS

INTRODUCTION

This specification has been prepared as the result of work carried out by the Working Group "Paper-Oil" of C.I.G.R.E. Study Committee "Insulating Oils". It is based on the experimental procedure described in the French Specification AFNOR NF T 12 005.

To obtain values of the degree of polymerization which are reproducible in different laboratories, the requirements of the present test procedure shall be observed in all respects. However, it may be found that the sample is not satisfactorily dissolved after the preferred solution time of 2 h, in such a case this time may be increased up to a maximum of 18 h.

For a sample of aged paper, there is little risk that this increase of solution time will cause further significant degradation.

1. Object of specification

This specification describes a standard method for determining the average viscometric degree of polymerization (abbreviated $\overline{DP}_v$) of new or aged electrical papers. The determination is made by measuring the intrinsic viscosity of a solution of the paper in an appropriate solvent.

The degree of polymerization (or the degree of condensation) of a particular cellulose molecule is the number of anhydrous- β -glucose monomers, $C_6H_{10}O_5$, in the cellulose molecule.

Within a sample of paper, all the cellulose molecules do not have the same degree of polymerization so that the mean value measured by viscometric methods is not necessarily the same as that which may be obtained by, for instance, osmotic or ultracentrifuging methods.

2. Field of application

This specification may be applied to all papers made from "pure" (unmodified) cellulose, as used in transformer, cable or capacitor manufacture. It applies to new or aged papers. For information, Appendix D shows an example of statistical distribution of $\overline{DP}_v$ values for new papers intended for the insulation of transformers, together with information relative to cable and capacitor papers. Nevertheless, where evaluating the decomposition stage of aged papers, care should always be taken to use, as a reference, the $\overline{DP}_v$ value of a new paper of the very same origin, $\overline{DP}_v$ of new papers being a function of their specific gravity and of their manufacturing process.

The methods described can also be used for the determination of the intrinsic viscosity of solutions of chemically modified papers, provided that these dissolve completely in the selected solvent. The method described shall be used with caution when it is applied to loaded papers.

3. Principe

La méthode consiste à mesurer la viscosité spécifique* d'une solution de papier dans la cupriéthylène-diamine. De cette mesure on déduit la viscosité intrinsèque de la solution, à partir de laquelle on calcule facilement le degré de polymérisation.

La viscosité spécifique η_s est définie par la relation:

$$\eta_s = \frac{\text{viscosité de la solution de papier} - \text{viscosité du solvant}}{\text{viscosité du solvant}}$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ par:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_s}{c} \right]$$

dans laquelle c est la concentration de la solution.

Le degré de polymérisation moyen viscosimétrique $\overline{DP}_v$ (quotient de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique par la masse moléculaire du motif de polymérisation) est lié à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par la relation:

$$[\eta] = K \cdot \overline{DP}_v^\alpha$$

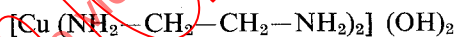
K et α étant des coefficients caractéristiques du système polymère-solvant (papier, cupriéthylène-diamine) et du motif de polymérisation.

Le calcul de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à partir de la viscosité spécifique η_s de la solution et de sa concentration c s'effectue par la formule empirique liant les trois grandeurs, telle qu'elle a été donnée par Martin:

$$\eta_s = [\eta] \cdot c \cdot 10^{[\eta] \cdot c}$$

4. Solution de cupriéthylène-diamine

La formule attribuée à la cupriéthylène-diamine (CED):



implique un rapport molaire de la concentration d'éthylène diamine à la concentration de cuivre,

$$\frac{c_{\text{ED}}}{c_{\text{Cu}}} = 2$$

La solution de cupriéthylène-diamine peut être d'origine commerciale; sa concentration d'origine est égale à 1,5 molécule-gramme de cupriéthylène-diamine par litre; elle peut être conservée un an à l'abri de la lumière; elle est alors diluée à 1 M (1 molécule-gramme de cupriéthylène-diamine par litre) au moment de son utilisation, soit fabriquée directement en concentration 1 M selon le mode opératoire décrit à l'annexe A.

La conservation de la solution 1 M est limitée dans le temps. On doit contrôler aussi souvent que nécessaire la stabilité de cette solution par:

- la vérification du rapport $\frac{c_{\text{ED}}}{c_{\text{Cu}}}$ qui doit être égal à $2,0 \pm 0,1$. Cette vérification s'effectue suivant la méthode décrite à l'annexe B;
- la vérification d'une absence de précipité. La solution doit être filtrée ou décantée chaque fois qu'elle présente un dépôt solide.

* Les solutions de cellulose sont des fluides non newtoniens et leur viscosité a les caractéristiques d'une « viscosité de structure »: la viscosité décroît quand la vitesse d'écoulement augmente. Cependant, la viscosité des solutions diluées varie peu avec le gradient du module de la vitesse. En toute rigueur, la précision des résultats ne peut être assurée qu'en observant les conditions expérimentales définies dans cette norme; gradient maximal du module de la vitesse: 300 à 500 s⁻¹.

3. Principle

The method used is to measure the specific viscosity* of a solution of the paper in cupriethylene-diamine. From this measurement the intrinsic viscosity of the solution is deduced, and from this the degree of polymerization is easily calculated.

The specific viscosity η_s is defined by:

$$\eta_s = \frac{\text{viscosity of paper solution} - \text{viscosity of solvent}}{\text{viscosity of solvent}}$$

The intrinsic viscosity $[\eta]$ is defined by:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_s}{c} \right]$$

where c is the concentration of the solution.

The average viscometric degree of polymerization $\overline{DP}_v$ (the ratio of the mean molecular mass indicated viscometrically to the molecular mass of the monomeric unit) is related to the intrinsic viscosity $[\eta]$ by the equation:

$$[\eta] = K \cdot \overline{DP}_v^\alpha$$

K and α being characteristic coefficients of the polymer-solvent system (paper, cupriethylene-diamine) and of the monomer.

The intrinsic viscosity $[\eta]$ is calculated from the specific viscosity η_s and the concentration c by Martin's empirical formula:

$$\eta_s = [\eta] \cdot c \cdot 10^{k \cdot [\eta] \cdot c}$$

4. Cupriethylene-diamine solution

The formula ascribed to cupriethylene-diamine (CED) is:



this implies a molar ratio between the concentration of ethylene-diamine and the concentration of copper,

$$\frac{c_{\text{CED}}}{c_{\text{Cu}}} = 2$$

Cupriethylene-diamine solution may be bought commercially as an aqueous solution with molarity 1.5 mol/l. At this strength it may be kept for one year in the dark. It is diluted to 1 M when required for use. Alternatively, the CED solution can be made in the laboratory at its working strength of 1 M by the methods described in Appendix A.

The 1 M solution will keep only for a limited time. As often as necessary the solution should be checked by:

- using the method described in Appendix B, to verify that the ratio $\frac{c_{\text{CED}}}{c_{\text{Cu}}} = 2.0 \pm 0.1$;
- checking that there is no precipitate in the solution. Any precipitate should be removed by filtering or by decanting.

* Solutions of cellulose are non-Newtonian fluids (their viscosity decreases as the flow velocity increases — sometimes known as “structural viscosity”). Although the viscosity of dilute solutions varies only slightly with the gradient of the velocity modulus, it is necessary to comply strictly with the conditions laid down in this specification to ensure maximum accuracy (the gradient of the velocity modulus shall not exceed 300 to 500 s⁻¹).

5. Appareillage

5.1 Pour la dissolution

- Ballon à col court et étroit et à fond rond, ou Erlenmeyer à col étroit d'un volume de 50 ml.
- Bouchon de caoutchouc *, adapté au col du ballon ou de l'Erlenmeyer, traversé par un tube capillaire muni d'un robinet en verre à voie étroite.
- Billes de verre de 4 mm à 6 mm de diamètre, qui ne doivent pas pénétrer dans le tube du robinet.
- Agitateur mécanique permettant d'animer le flacon de dissolution d'un mouvement circulaire uniforme autour d'un axe horizontal. La vitesse de rotation doit être comprise entre 20 et 40 tr/min, le rayon de giration ne doit pas être supérieur à 20 cm et le flacon doit être fixé de façon telle que son axe soit normal à l'axe de rotation.

5.2 Pour la mesure de la viscosité

- Viscosimètre du type capillaire, dont la constante C (stoke/seconde) doit satisfaire à la condition: $0,00010 \leq C \leq 0,00013$.

Cette constante doit être déterminée en mesurant le temps d'écoulement t (secondes) d'un liquide dont on connaît la viscosité dynamique η (Ns/m²) et la masse volumique ρ (g/cm³), à l'aide de la formule:

$$C = \frac{\eta}{\rho \cdot t}$$

- Bain thermostatique à eau, réglé à $20 \pm 0,1$ °C **.
- Chronomètre précis au 0,1 s.

5.3 Pour la mesure de la teneur en eau du papier

- Vases à peser, imperméables à la vapeur d'eau, avec couvercles s'adaptant hermétiquement.
- Etuve pouvant être maintenue à une température de 105 ± 2 °C. Cette étuve doit être convenablement ventilée.
- Dessiccateur.

6. Préparation de l'échantillon de papier

6.1 Papiers imprégnés

- Dégraisser le papier par une extraction au Soxhlet dans du benzène ou, éventuellement, du chloroforme.
- Éliminer le solvant à l'air à température ambiante.
- Découper l'échantillon en petits morceaux (1 mm² à 2 mm²) avec des ciseaux, en utilisant des gants pour préserver le papier du contact de la peau.
- Maintenir le papier dans une atmosphère à humidité contrôlée jusqu'à ce qu'il soit en équilibre d'humidité avec cette atmosphère avant d'effectuer les prises d'essai.

6.2 Papiers non imprégnés

- Découper l'échantillon en petits morceaux (1 mm² à 2 mm²) avec des ciseaux, en utilisant des gants pour préserver le papier du contact de la peau.
- Maintenir le papier dans une atmosphère à humidité contrôlée, jusqu'à ce qu'il soit en équilibre d'humidité avec cette atmosphère avant d'effectuer les prises d'essai.

* Des flacons à col rodé et des robinets dont le tube porte un bouchon rodé peuvent également être utilisés.

** Voir note relative au paragraphe 7.1.3.

5. Apparatus

5.1 Apparatus for solution

- Round-bottomed 50 ml flask, preferably with a short narrow neck, or a narrow-necked 50 ml Erlenmeyer flask.
- Rubber stopper*, fitting the neck of the flask, through which passes a capillary tube fitted with a small-bore glass cock.
- Glass balls 4 mm to 6 mm diameter, which shall not be able to enter the bore of the cock.
- Mechanical stirrer to rotate the solution flask with a uniform circular motion about a horizontal axis at between 20 and 40 rev/min. The flask shall be mounted so that its axis is normal to the axis of rotation and the radius of gyration shall not be greater than 20 cm.

5.2 Apparatus for measurement of viscosity

- Capillary type viscometer, for which the constant C (stokes per second) satisfies the condition: $0.00010 \leq C \leq 0.00013$.

This constant shall be determined by measuring the efflux-time t (seconds) of a liquid of known dynamic viscosity η (Ns/m²) and density ρ (g/cm³). It is given by the formula:

$$C = \frac{\eta}{\rho \cdot t}$$

- Constant temperature water-bath, regulated at $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.**
- Stop-watch, with an accuracy of 0.1 s.

5.3 Apparatus for measurement of water content of paper sample

- Weighing containers, impermeable to water vapour, with air-tight lids.
- Ventilated drying oven thermostatically controlled at $105 \pm 2^\circ\text{C}$.
- Desiccator.

6. Preparation of paper sample

6.1 Impregnated papers

- Using a Soxhlet, degrease the paper with benzene or, if necessary, with chloroform.
- Allow the solvent to evaporate in air at room temperature.
- Cut the sample into small pieces (1 mm² to 2 mm²) with scissors, using gloves to avoid touching the paper.
- Keep the sample in a controlled humidity atmosphere until it reaches equilibrium water content before removing the material required for test purposes.

6.2 Non-impregnated papers

- Cut the sample into small pieces (1 mm² to 2 mm²) with scissors, using gloves to avoid touching the paper.
- Keep the sample in a controlled humidity atmosphere until it reaches equilibrium water content before removing the material required for test purposes.

* A ground-neck flask and ground stopper fitted with a small-bore cock may be used.

** See footnote to Sub-clause 7.1.3.

7. Mode opératoire

7.1 Pour la détermination de la viscosité

7.1.1 Prise d'essai

Peser à 0,1 mg près une masse (m) de papier, en équilibre d'humidité avec l'atmosphère contrôlée, d'environ:

- 0,125 g pour les $\overline{DP}_v$ compris entre 100 et 300;
- 0,050 g pour les $\overline{DP}_v$ compris entre 300 et 700;
- 0,025 g pour les $\overline{DP}_v$ compris entre 700 et 1 500.

7.1.2 Dissolution

- Introduire dans la fiole de dissolution une certaine quantité de billes de verre.
- Introduire la prise d'essai.
- Agiter à la main, soigneusement, l'ensemble afin que les fragments de papier soient parfaitement dispersés.
- Ajouter 22,5 ml d'eau distillée.
- Agiter de nouveau à la main pour dissocier et imprégner complètement d'eau les fragments de papier.
- Laisser reposer une demi-heure.
- Ajouter 22,5 ml de la solution 1 M de cupriéthylène-diamine.
- Ajouter un nombre de billes de verre tel que, le bouchon muni du robinet étant placé sur la fiole de dissolution, le liquide remplisse entièrement la fiole et le tube du robinet jusqu'à son boisseau *.
- Fermer le robinet.
- Soumettre la fiole à l'agitation mécanique par rotation décrite au paragraphe 5.1.

La durée normale de dissolution est de 2 h. Cependant, lorsque les conditions de validité des résultats, décrites dans l'article 9, ne sont pas remplies, il est admis de choisir une durée de dissolution plus grande, 18 h au maximum.

7.1.3 Mesures de viscosité

Entre la fin de l'agitation et l'introduction dans le viscosimètre, faire séjourner la solution 1 h à la température précise de la mesure, qui est fixée à $20 \pm 0,1$ °C **.

Prélever la quantité nécessaire de la solution de papier dans la cupriéthylène-diamine. L'introduire dans le réservoir du viscosimètre. Monter le tube viscosimétrique. Placer l'ensemble dans le bain thermostatique.

Attendre 15 min avant d'effectuer la mesure proprement dite. Pour celle-ci, faire monter le liquide au-dessus du niveau supérieur, soit par pression d'air, soit par un vide partiel au-dessus du capillaire. Mesurer le temps d'écoulement entre les deux repères. Faire trois mesures successives. L'écart entre les valeurs maximale et minimale doit être inférieur à 0,5 s. Dans le cas contraire, nettoyer le viscosimètre, comme il est indiqué dans le paragraphe 7.1.4. Avec un autre prélèvement de la solution maintenue à la température de la mesure, effectuer une nouvelle série de trois mesures. Si de nouveau l'écart n'est pas inférieur à 0,5 s, il y a lieu de procéder à une nouvelle dissolution.

* Eviter que des morceaux de papier ne pénètrent dans le tube du robinet car ils ne se dissoudraient pas.

** Lorsque les conditions expérimentales le requièrent, le choix d'une température supérieure à 20 °C, mais au plus égale à 25 °C, peut être admis. En effet, ce changement n'entraîne généralement pas de différence significative de la valeur du $\overline{DP}_v$. Il doit être fait mention dans le procès-verbal de la température de mesure.

7. Experimental procedure

7.1 Determination of viscosity

7.1.1 Test sample

Weigh to the nearest 0.1 mg an amount (m) of paper, in equilibrium with the controlled atmosphere, of about:

- 0.125 g when $\overline{DP}_v$ lies between 100 and 300;
- 0.050 g when $\overline{DP}_v$ lies between 300 and 700;
- 0.025 g when $\overline{DP}_v$ lies between 700 and 1 500.

7.1.2 Solution

- Put a few glass balls in the flask.
- Add the weighed test sample.
- Carefully shake or stir by hand, to ensure that the small pieces of paper are separated and evenly distributed.
- Add 22.5 ml of distilled water.
- Again shake or stir by hand to disintegrate and wet all the paper completely.
- Leave for half an hour to allow thorough impregnation with water.
- Add 22.5 ml of 1 M solution of cupriethylene-diamine.
- Add a number of glass balls so that, when the stopper with capillary tube, etc., is fitted, the liquid will entirely fill the flask and reach the bore of the cock.*
- Close the cock.
- Allow the sample to dissolve with mechanical stirring as described in Sub-clause 5.1.

The preferred solution time is 2 h. However, when the conditions for the validity of results, described in Clause 9, are not fulfilled, the solution time may be increased to a maximum of 18 h.

7.1.3 Measurement of viscosity

After the period of stirring and before filling the viscometer, allow the solution to stand for 1 h at the exact temperature of measurement, i.e. 20 ± 0.1 °C.**

Take the required volume of solution and transfer it to the viscometer reservoir. Assemble the viscometer and place the assembly in the thermostatic bath.

Wait 15 min before beginning the measurements. For this purpose, raise the liquid level above the upper mark of the viscometer either by means of air pressure or slight vacuum. Measure the efflux-time between the upper and lower marks. Make three successive measurements. The difference between the maximum and minimum time of flow shall be less than 0.5 s. If this repeatability is not achieved, clean the viscometer as described in Sub-clause 7.1.4. Take a further sample of the solution which has been kept at the measurement temperature and make a further series of three measurements. If again the difference is not less than 0.5 s, take a further test sample and prepare a fresh solution.

* Do not allow any of the pieces of paper to enter the capillary, for such paper will not be dissolved.

** If working conditions make it necessary, a temperature higher than 20 °C, but not more than 25 °C, is permissible; this modification does not usually cause any significant difference in the value of $\overline{DP}_v$. The temperature shall be stated in the test report.

Mesurer dans les mêmes conditions le temps d'écoulement du solvant. Celui-ci doit être compris entre 90 s et 110 s si la constante C du viscosimètre respecte les conditions imposées au paragraphe 5.2 ($0,00010 \leq C \leq 0,00013$).

7.1.4 Nettoyage du tube viscosimétrique

- Emplir par aspiration le tube d'un mélange sulfochromique et le vider aussitôt.
- Rincer soigneusement à l'eau distillée.
- Rincer deux fois à l'acétone ou à l'alcool.
- Sécher par un jet d'un gaz quelconque sous pression provenant d'une bouteille ou d'air comprimé exempt d'huile et de poussière.

7.1.5 Nombre d'essais

Tous les essais doivent être effectués en double en réalisant deux dissolutions séparées pour chaque échantillon de papier.

7.2 Pour la détermination de la teneur en eau du papier

7.2.1 Prise d'essai

Dans le vase à peser fermé, préalablement séché et taré, peser au milligramme près, environ 2 g * de papier en équilibre d'humidité avec l'atmosphère contrôlée.

7.2.2 Mesure de la teneur en eau

Après la pesée, ouvrir le récipient, le placer avec la prise d'essai et le couvercle dans l'étuve et chauffer à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant une période suffisamment longue **. La prise d'essai est chauffée jusqu'à la masse constante ***.

Après le séchage, couvrir le récipient de son couvercle et laisser l'échantillon se refroidir dans un dessiccateur pendant 45 min environ. Après le refroidissement, égaliser les pressions de l'air à l'intérieur et à l'extérieur du récipient en soulevant et en abaissant rapidement le couvercle. Peser le récipient et son contenu.

8. Expression des résultats

8.1 Concentration c en papier sec de la solution

Soient :

- M la masse en grammes de la prise d'essai réservée pour la mesure de la teneur en eau du papier, avant séchage

* Si l'échantillon de papier est en trop faible quantité pour que l'on puisse réserver 2 g pour la détermination de sa teneur en eau, on peut effectuer cette détermination sur une plus faible masse. Cependant, si, comme cela arrive quelquefois, la quantité de papier est tout juste suffisante pour les mesures viscosimétriques, on pourra déduire la teneur en eau du papier de la connaissance de l'humidité relative de l'atmosphère avec laquelle il est en équilibre; en utilisant les isothermes d'équilibre.

Dans le cas où l'on ne connaît pas les isothermes correspondant au papier en essai, on pourra adopter, en première approximation, les valeurs moyennes suivantes pour des températures comprises entre 20°C et 27°C :

humidité relative de l'air:	50%	65%
teneur en eau du papier:	6%	8%

** Ne pas ouvrir la porte de l'étuve pendant le séchage. La période de séchage initiale doit être comprise entre 3 h et 16 h (toute une nuit).

*** On considère que la masse constante est obtenue lorsque deux pesées consécutives ne diffèrent pas entre elles de plus de 0,1% par rapport à la masse originale de la prise d'essai à l'état humide. La durée du temps de séchage entre deux pesées consécutives doit être au moins égale à la moitié de la durée de séchage initiale.

Under the same conditions measure the flow time of the solvent. This should be between 90 s and 110 s for the viscometer constant C stated in Sub-clause 5.2 ($0.00010 \leq C \leq 0.00013$).

7.1.4 *Cleaning the viscometer*

- By aspiration, fill the tube with chromic acid mixture and immediately empty it again.
- Rinse thoroughly with distilled water.
- Rinse twice with acetone or alcohol.
- Dry by means of compressed gas from a cylinder or dust- and oil-free compressed air.

7.1.5 *Number of tests*

All tests should be made in duplicate, making up two separate solutions from the divided paper sample.

7.2 *Determination of water content of paper*

7.2.1 *Test sample*

Weigh to the nearest milligramme approximately 2 g* of paper in equilibrium with the controlled humidity atmosphere, in a closed weighing container which has previously been dried and tared.

7.2.2 *Measurement of water content*

After weighing, open the container and place it, with the weighed test sample and its caps in the oven and heat at $105 \pm 2^\circ\text{C}$ for sufficient periods.** The sample is heated until it reaches constant mass.***

After drying, replace the cap on the container and allow it to cool in a desiccator for about 45 min. After cooling equalize the air pressures inside and outside the container by raising and lowering the cap quickly. Weigh the container with the sample.

8. **Calculations**

8.1 *Concentration c of dry paper in the solution*

Given:

- M the mass in grammes of the test sample used for determining the water content, before drying

* If the paper sample is too small for 2 g to be reserved for determining its water content, this determination can be made with a smaller sample. However, if as sometimes happens, the amount of paper is only sufficient for the viscometric measurements, its water content may be deduced from the moisture equilibrium isotherms and the relative humidity of the conditioning atmosphere with which the paper was in equilibrium. If equilibrium isotherms are not available for the particular paper tested, as a first approximation the following average values may be used, for temperatures between 20°C and 27°C :

relative humidity of air:	50%	65%
water content of paper:	6%	8%

** The oven door shall not be opened during the drying period. The initial drying period should be between 3 h and 16 h (overnight).

*** It is considered that constant mass is reached when two consecutive weighings are within 0.1% of the initial mass of the sample in its wet state. The time of drying between two consecutive weighings shall be at least half the time of drying before the first weighing was made.

— M_0 la masse en grammes de cette prise d'essai après séchage.

La teneur en eau du papier H , ramenée au poids de papier sec, est alors:

$$H = \frac{M - M_0}{M_0}$$

Connaissant la masse m en grammes de la prise d'essai et sa teneur en eau H , la concentration c (g/100 ml) en papier sec de la solution est:

$$c = \frac{m \cdot 100}{45} \cdot \frac{1}{1 + H}$$

8.2 Viscosité spécifique η_s

Les masses volumiques du solvant et de la solution sont sensiblement identiques. Dans ces conditions, la viscosité spécifique η_s que l'on a définie à l'article 3 est alors obtenue à partir de la relation:

$$\eta_s = \frac{t_s - t_0}{t_0}$$

où:

t_0 (s) est le temps d'écoulement moyen du solvant, et

t_s (s) est le temps d'écoulement moyen de la solution.

8.3 Viscosité intrinsèque $[\eta]$

La viscosité intrinsèque se calcule en employant la formule de Martin à partir de la viscosité spécifique η_s et de la concentration en papier sec c (g/100 ml).

Comme la formule de Martin se prête mal au calcul de $[\eta]$, on utilisera le tableau donné à l'annexe C et sur lequel est reporté le produit $[\eta] \cdot c$ en fonction de η_s .

Dans ce tableau, on a adopté pour k la valeur de 0,14 déterminée expérimentalement pour les conditions opératoires ci-dessus.

8.4 Degré de polymérisation $\overline{DP}_v$

Le degré de polymérisation moyen viscosimétrique $\overline{DP}_v$ se déduit de la formule:

$$\overline{DP}_v^\alpha = \frac{[\eta]}{K}$$

en prenant:

$$\alpha = 1$$

$$K = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

9. Contrôle de la validité des résultats

Deux conditions doivent être remplies pour pouvoir considérer les résultats obtenus comme valables au titre de la présente spécification:

- Chacune des deux valeurs de $\overline{DP}_v$ mesurées ne doit pas différer de plus de 2,5% de la valeur moyenne.
- Après l'essai, la solution doit être filtrée sur un filtre en verre fritté de porosité 3. Ensuite, ce filtre doit être lavé successivement avec un acide dilué* et de l'eau distillée, séché en étuve à 110 °C environ, refroidi dans un dessiccateur et pesé. La masse de résidu insoluble doit être inférieure à 5% de la masse initiale de la prise d'essai.

* Acide chlorhydrique dilué à un tiers, par exemple.

— M_0 the mass in grammes of this sample after drying.

The water content H of the paper, as a proportion of the dry weight, is then:

$$H = \frac{M - M_0}{M_0}$$

Knowing the mass m in grammes of the test sample and its water content H , the concentration c (g/100 ml) of dry paper in the solution is given by:

$$c = \frac{m \cdot 100}{45} \cdot \frac{1}{1 + H}$$

8.2 Specific viscosity η_s

The densities of the solvent and of the solution are practically identical. Thus the specific viscosity η_s as defined in Clause 3 is given by:

$$\eta_s = \frac{t_s - t_0}{t_0}$$

where:

t_0 (s) is the mean efflux-time of the solvent, and

t_s (s) is the mean efflux-time of the solution.

8.3 Intrinsic viscosity $[\eta]$

The intrinsic viscosity is calculated using Martin's formula from the specific viscosity η_s and the concentration c (g/100 ml) of dry paper.

As Martin's formula does not readily lend itself to calculation of $[\eta]$, use should be made of the table given as Appendix C, in which are tabulated values of the product $[\eta] \cdot c$ as a function of η_s .

In this table, a value of $k = 0.14$ has been used, which value has been found experimentally for the operating conditions described.

8.4 Degree of polymerization $\overline{DP}_v$

The average viscometric degree of polymerization $\overline{DP}_v$ is given by the equation:

$$\overline{DP}_v^\alpha = \frac{[\eta]}{K}$$

where:

$$\alpha = 1$$

$$K = 7.5 \cdot 10^{-5}$$

9. Validity of results

Two conditions shall be fulfilled if the results are to meet the requirements of the specification:

- a) Both values of $\overline{DP}_v$ should agree within 2.5% of their mean value.
- b) After measuring the viscosity, filter the solution through a porosity 3-sintered glass filter; wash the filter and any deposit with dilute acid*, then with distilled water; dry in an oven at about 110 °C, allow to cool in a desiccator and weigh. The mass of any insoluble residue shall be less than 5% of the initial weight of the sample.

* For example, hydrochloric acid, 33% diluted.

Dans le cas où l'une ou l'ensemble des deux conditions n'est pas rempli, une autre série de mesures doit être entreprise *. Si cela se répète de nouveau, les valeurs obtenues sont prises comme résultats, mais il doit être fait mention dans le procès-verbal d'essais du fait que les conditions de validité ne sont pas vérifiées.

10. Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit comporter les indications suivantes:

- Références de l'échantillon de papier:
 - Origine: neuf ou vieilli (prélevé en service) avec mention, le cas échéant, du lieu précis de prélèvement.
 - Etat: imprégné ou non, nature de l'imprégnant.
- Solvant de dégraissage.
- Teneur en eau du papier déterminée au cours de l'essai, selon la méthode décrite dans le paragraphe 7.2 (indiquer, éventuellement, que cette détermination n'a pu être effectuée, faute d'une quantité de papier suffisante).
- Caractéristiques de la solution de cupriéthylène-diamine: origine, rapport $\frac{C_{ED}}{C_{Cu}}$
- Poids des prises d'essai.
- Durée de dissolution.
- Temps moyens d'écoulement du solvant et de la solution dans le tube viscosimétrique.
- Valeurs individuelles de DP_v dans les deux essais et leur moyenne $\overline{DP_v}$.
- Ecart relatif, exprimé en pour cent, entre ces deux valeurs et leur moyenne $\overline{DP_v}$.
- Température de mesure de la viscosité.
- Taux de résidu insoluble de la solution, exprimé en pour cent, de la masse de l'échantillon.
- Conditions de validité prévues à l'article 9, vérifiées ou non.

* Dans certains cas, la dissolution du papier peut être favorisée soit par un traitement mécanique en présence d'eau, soit par l'addition d'un agent tensioactif.

If one or both of these conditions are not met, a further series of tests shall be made.* If, again, one or both requirements are not complied with, the values obtained are considered to be results, but the test report shall state that the above validity requirements have not been met.

10. Test report

The test report shall include the following information:

- Information regarding test sample:
 - Origin: whether new or aged (taken from service) with a statement, if required, of the exact location from which the sample was removed.
 - Condition: impregnated or not impregnated, nature of impregnation.
- Degreasing solvent.
- Water content of the paper as determined in the course of the present tests by the methods described in Sub-clause 7.2 (state, if necessary, that this determination could not be made through lack of a sufficient sample).
- Characteristics of the CED solution; origin, ratio $\frac{C_{ED}}{C_{Cu}}$
- Weight of test specimens.
- Solution time.
- Mean efflux-times of the solvent and solution through the viscometer tube.
- Individual values of DP_v in the two tests and the mean value $\overline{DP_v}$.
- Difference between these two values as a percentage of the mean $\overline{DP_v}$.
- Temperature at which the viscosity was measured.
- Amount of insoluble residue, as a percentage of the specimen mass.
- Whether or not the requirements of Clause 9 have been met.

* In some cases, the solution of the paper is assisted by crushing or disintegrating the sample under water, or by adding a wetting agent.

ANNEXE A

PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE CUPRIÉTHYLÈNE-DIAMINE

I. Réactifs

1. Sulfate de cuivre cristallisé ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$); qualité pour analyse.
2. Ammoniaque, densité $d = 0,925 \text{ g/cm}^3$ (NH_3).
3. Soude: solution à 8% (NaOH).
4. Chlorure de baryum: solution à 7 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ par litre d'eau distillée.
5. Acétone (CH_3COCH_3).
6. Sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4).
7. Acide chlorhydrique 1 M (HCl).
8. Iodure de potassium: solution à 10% (KI).
9. Thiosulfate de sodium: solution titrée 0,05 M ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
10. Empois d'amidon: solution à 0,2%.
11. Éthylène-diamine: solution commerciale (à 70% environ) ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).
12. Acide sulfurique 0,5 M (H_2SO_4).

II. Préparation de l'hydroxyde de cuivre

Dissoudre 200 g de sulfate de cuivre cristallisé (1) dans un litre d'eau distillée bouillante. Laisser refroidir jusqu'à environ 45°C et ajouter peu à peu de l'ammoniaque (2) (environ 100 ml d'ammoniaque) jusqu'à l'apparition d'une couleur bleu-violet qui indique le moment où le précipité se dissout dans l'excès de réactif. Laver le précipité verdâtre de sulfate basique de cuivre par décantation à l'eau distillée froide jusqu'à disparition de la couleur bleu-violet dans les eaux de lavage.

Verser goutte à goutte 640 ml de la solution de soude (3) sur le précipité humide de sulfate basique de cuivre en agitant et en veillant à ce que la température ne dépasse pas 20°C (et soit de préférence au-dessous de 10°C). Laisser reposer pendant 10 min. Laver l'hydroxyde de cuivre obtenu par décantation avec de l'eau distillée jusqu'à cessation de la précipitation, dans les eaux de lavage, du BaSO_4 formé par addition d'une solution d'un sel de baryum (4). Agiter l'hydroxyde humide avec 1000 ml d'acétone (5) déshydraté par passage au préalable sur du sulfate de sodium sec (6); filtrer sur manchon Büchner, laver de nouveau sur filtre avec 100 ml d'acétone (5). Sécher soit à l'air libre, soit sous vide à température ambiante.

L'hydroxyde de cuivre ainsi préparé, de couleur bleue, est exempt d'oxyde de cuivre (noir) et répond à la formule théorique $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Il doit se dissoudre sans laisser de résidu dans l'acide chlorhydrique, les solutions d'ammoniaque concentrées et dans l'éthylène-diamine et il ne doit contenir ni soude ni ion sulfate. Le conserver à l'abri de la lumière dans un flacon de verre brun à bouchon rodé.

Dosage du cuivre

Dissoudre dans un ballon jaugé de 200 ml, 2 g d'hydroxyde de cuivre dans 50 ml d'acide chlorhydrique 1 M (7) et compléter à 200 ml avec le même acide. Prélever 25 ml de cette solution et ajouter 25 ml d'une solution d'iodure de potassium à 10% (8).

APPENDIX A

PREPARATION OF THE CUPRIETHYLENE-DIAMINE SOLUTION

I. Reagents

1. Crystallized copper sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$); analytical grade.
2. Ammonia, density $d = 0.925 \text{ g/cm}^3$ (NH_3).
3. 8% sodium hydroxide solution (NaOH).
4. Barium chloride solution: dissolve 7 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, in one litre of distilled water.
5. Acetone (CH_3COCH_3).
6. Anhydrous sodium sulphate (Na_2SO_4).
7. 1 M hydrochloric acid (HCl).
8. 10% potassium iodide solution (KI).
9. Standard 0.05 M solution of sodium thiosulphate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
10. Starch indicator: 0.2% solution.
11. Commercial ethylene-diamine solution (about 70%) ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).
12. 0.5 M sulphuric acid (H_2SO_4).

II. Preparation of the copper hydroxide

Dissolve 200 g of crystallized copper sulphate (1) in one litre of boiling distilled water. Allow to cool to a temperature of about 45°C . Add ammonia (2) slowly until a blue-violet colour appears which indicates the moment at which the precipitate dissolves in the surplus of reagent (about 100 ml of ammonia will be required). Wash the greenish precipitate of basic copper sulphate, with distilled cold water, by decantation, until the washings are colourless.

Add 640 ml of the sodium hydroxide solution (3), drop by drop, to the moist precipitate of basic copper sulphate. Stir carefully. The temperature should not exceed 20°C and should preferably be kept below 10°C . Allow to stand for 10 min. Wash the copper hydroxide precipitate with distilled water. Stop washing when some drops of barium chloride solution (4) no longer produce a precipitate of BaSO_4 in the washings. Shake the moist hydroxide with 1 000 ml acetone (5), which has been dehydrated by passing it through dry sodium sulphate (6). Filter through a Büchner funnel, wash again on the filter with 100 ml acetone (5). Dry either in the air or in a vacuum, at room temperature.

Blue copper hydroxide prepared this way is free from black copper oxide and agrees with the theoretical formula $\text{Cu}(\text{OH})_2$. It should dissolve in hydrochloric acid, concentrated ammonia and ethylene-diamine without leaving any insoluble residue and should be free from either sulphate or sodium ions. It shall be kept away from light, in a brown glass bottle with ground stopper.

Determination of the copper content

In a 200 ml volumetric flask, dissolve 2 g of copper hydroxide in 50 ml of 1 M hydrochloric acid (7). Fill up to the mark with the same acid. Pipet out 25 ml from this solution, transfer into a titration flask and add 25 ml of the 10% potassium iodide solution (8).

Titrer avec une solution de thiosulfate de sodium (9) en présence d'amidon (10) comme indicateur (1 ml à 2 ml d'empois d'amidon ajoutés à la fin du dosage).

La teneur en cuivre, exprimée en grammes par 100 g d'hydroxyde, est de:

$$n \cdot 0,04 \cdot 63,5$$

n étant le nombre de millilitres de la solution de thiosulfate de sodium 0,05 M utilisés pour le dosage.

III. Préparation de la solution d'éthylène-diamine

L'éthylène-diamine $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ se trouve dans le commerce sous forme d'une solution à 70% environ (11). Il est nécessaire, pour la stabilité de la solution de cupriéthylène-diamine à préparer, d'utiliser un produit pur. Il peut être distillé sous la pression atmosphérique ou mieux sous un léger vide, pour être purifié. S'il jaunit légèrement avec le temps, il doit être redistillé.

Détermination de la teneur en éthylène-diamine

Prélever 25 ml d'éthylène-diamine et compléter avec de l'eau distillée à 250 ml dans une fiole jaugée de 250 ml. Prélever 20 ml de cette solution et les titrer en présence d'hélianthine, avec une solution d'acide sulfurique normal (12). La teneur en grammes d'éthylène-diamine dans 100 ml de solution initiale est de:

$$n \cdot 1,5$$

n étant le nombre de millilitres d'acide sulfurique 0,5 M utilisés.

Conserver la solution d'éthylène-diamine, à l'abri de la lumière, dans un flacon en verre brun à bouchon rodé.

IV. Préparation de la solution de cupriéthylène-diamine

L'essai est effectué avec une solution contenant 1 M de cupriéthylène-diamine dans un litre (soit 217,50 g). Introduire dans une fiole jaugée d'un litre, une quantité de précipité d'hydroxyde de cuivre correspondant à une teneur en cuivre de $63,5 \pm 0,5$ g. Humidifier avec 50 ml environ d'eau distillée et verser à l'aide d'une burette une quantité de solution aqueuse d'éthylène-diamine correspondant à $120 \pm 0,5$ g d'éthylène-diamine anhydre en refroidissant énergiquement et en maintenant la température au-dessous de 10°C . Abandonner la solution à la température ambiante pendant une heure en agitant de temps en temps. Compléter à un litre avec de l'eau distillée. Agiter. Laisser reposer 24 h et filtrer sur verre fritté fin.

Titrate with sodium thiosulphate (9), using the starch solution (10) as the indicator (1 ml to 2 ml of the starch solution are added when the titration is nearing the end).

The copper content, expressed in grammes per 100 g of hydroxide, is

$$n \cdot 0.04 \cdot 63.5$$

where n is the number of millilitres of the 0.05 M sodium thiosulphate solution used for the titration.

III. Preparation of the ethylene-diamine solution

Ethylene-diamine $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ is sold commercially as a 70% solution (11). It is necessary, to ensure the stability of the cupriethylene-diamine solution which will be used to dissolve the paper, to start from a pure reagent. The commercial solution can be purified by distillation at atmospheric, or better, at a slightly reduced pressure. If, with time, the solution turns yellow, it should be redistilled.

Determination of the ethylene-diamine content

Take 25 ml of ethylene-diamine, transfer to a 250 ml volumetric flask and fill up to the mark with distilled water. Pipet out 20 ml from this solution and titrate them with 0.5 M sulphuric acid solution, using methylorange as the indicator (12). The ethylene-diamine content in g/100 ml of the original solution is

$$n \cdot 1.5$$

n being the number of millilitres of 0.5 M H_2SO_4 used.

Keep the ethylene-diamine solution, away from light, in a brown glass bottle with ground stopper.

IV. Preparation of the cupriethylene-diamine solution

Tests are carried out with 1 M cupriethylene-diamine solution (217.50 g CED/litre). Weigh an amount of copper hydroxide precipitate corresponding to 63.5 ± 0.5 g copper. Transfer to a one-litre volumetric flask. Moisten with about 50 ml distilled water. Using a burette, introduce into the flask a volume of ethylene-diamine solution containing 120 ± 0.5 g anhydrous ethylene-diamine. Keep very cool in order to maintain the temperature below 10°C . Allow the solution to stand for one hour at room temperature (shake from time to time). Fill up to the mark with distilled water, shake. Allow to settle for 24 h, and filter through a fine sintered glass filter.