

Application Bulletin

Von Interesse für: Allgemein analytische Laboratorien
Organische Chemie
Waschmittel, Detergentien, Kosmetik

A 1, 3, 12

Titrimetrische Bestimmungsmethoden für Betaine

Die Arbeiten zu diesem Bulletin stammen von der Firma Th. Goldschmidt AG, FO/Analytik, D-45127 Essen

Zusammenfassung

Die zwei hier beschriebenen potentiometrischen Titrationsverfahren erlauben die Bestimmung des Gehaltes von handelsüblichen Betainlösungen. Beide Verfahren sind für die Bestimmung des Betaingehaltes von Formulierungen nicht geeignet. Die Möglichkeiten und Grenzen beider Verfahren werden aufgezeigt, und auf Besonderheiten und mögliche Störquellen wird hingewiesen. Das Bulletin erläutert die wichtigsten theoretischen Grundlagen und soll dem Anwender helfen, eigene, produktspezifische Titrationsmethoden zu entwickeln.

Verfahren A

Nach ihrer Protonierung bei pH = 1 weisen Betaine die Eigenschaften eines kationischen Tensides auf. Sie können daher mit Natriumtetraphenylborat (sodium tetraphenylborate = STPB) titriert werden, wobei schwer lösliche Niederschläge entstehen. Zur potentiometrischen Indikation dieser Titration wird die NIO-Elektrode verwendet.

Verfahren B

Hierbei handelt es sich um eine speziell entwickelte, nichtwässrige Perchlorsäure-Titration. (Diese hat nichts mit der seit langem bekannten Perchlorsäure-Titration zu tun, bei der die Gesamtsumme basischer, protonierbarer Verbindungen in einer Betainlösung bestimmt wird.) Die Indikation erfolgt ebenfalls potentiometrisch unter Verwendung einer pH-Glas- und einer Bezugsselektrode.

Bei der modifizierten Perchlorsäure-Titration wird die Probe zunächst mit Natronlauge alkalisch gestellt. Dabei werden die in der Probe enthaltenen Verbindungen in eine definierte Form überführt und liegen wie folgt vor:

- das Betain in seiner innermolekular ausgeglichenen Form,
- das Amidamin als freies Amidamin,
- die Säuren (z.B. HCl, Mono- und Dichloressigsäure, Ameisensäure, Fettsäuren, Glykolsäure) in Form ihrer Natriumsalze.

Während der Titration mit Perchlorsäure im nichtwässrigen Medium werden:

- das Betain in seine protonierte Form,
- das Amidamin in Amidaminperchlorat und
- die überschüssige Natronlauge und die Natriumsalze der verschiedenen Säuren in das weniger dissoziierte Natriumperchlorat überführt.

Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittelgemisches, welches eine gute Differenzierung der unterschiedlichen pK-Werte ermöglicht, kann das Betain neben den oben erwähnten Begleitsubstanzen bestimmt werden.

Beide Titrationsverfahren eignen sich zur Kontrolle des Betaingehaltes der folgenden Betainlösungen:

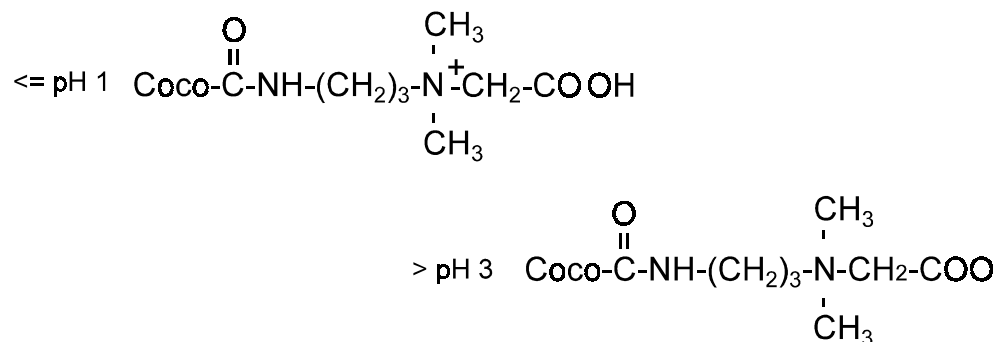
- Alkylamidopropylbetaine, auch Cocoamidopropylbetain, sowie
- Alkylbetaine.

Theoretische Grundlagen

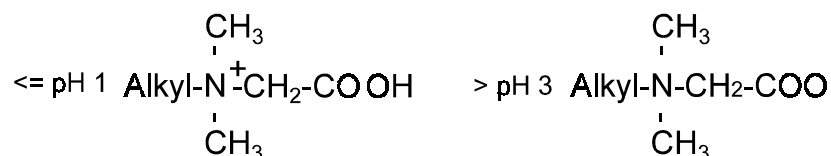
Bei Betainen handelt es sich um amphotere Tenside mit sehr interessanten anwendungstechnischen Eigenschaften. Sie werden daher in vielen kosmetischen Produkten, aber auch in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Im Bereich der «Rinse off»-Formulierungen sind Betaine die wichtigsten Co-Tenside.

Bei pH-Werten > 3 liegt ein Betain in seiner innermolekular ausgeglichenen, betainischen Form vor. Zwischen pH = 1 und pH = 3 haben wir es mit einer teilprotonierten Form zu tun, wobei der Protonierungsgrad mit fallendem pH-Wert zunimmt. Bei pH-Werten < 1 ist das Betain vollständig protoniert und zeigt die Eigenschaften eines kationischen Tensides.

Strukturformel des Cocoamidopropylbetains in der protonierten sowie neutralen Form:



Strukturformel eines Alkylbetains in der protonierten sowie neutralen Form:



Geräte und allgemeines Zubehör

- SET/MET-Titrino 702, DMS-Titrino 716, GP-Titrino 736 oder GPD-Titrino 751 oder Titroprocessor 726
- Eventuell Probenwechsler 2.730.0XXX bzw. 2.717.0XXX
- Propeller-Stabrührer 2.722.0010
- 20-mL-Wechseleinheit(en) 6.3031.223 (mit Keramik-Flachhahn)
- Die erforderlichen Elektroden sind unter den einzelnen Titrationsverfahren aufgeführt.

Verfahren A: Titration mit Natriumtetraphenylborat**Elektroden**

- NIO Surfactant Electrode 6.0507.010 mit Elektrodenkabel 6.2104.020
- Ag/AgCl-Bezugselektrode 6.0726.100 [Innenelektrolyt c(KCl) = 3 mol/L, Metrohm Nr. 6.2308.020; Zwischenelektrolyt c(NaCl) = 3 mol/L] mit Elektrodenkabel 6.2106.020

Reagenzien

- Salzsäure c(HCl) = 0,1 mol/L
- Natronlauge c(NaOH) = 0,1 mol/L
- Titriermittel c(STPB) = 0,1 mol/L:
In einem Becherglas werden 34,223 g Natriumtetraphenylborat in ca. 200 mL dest. Wasser gelöst. Man spült mit dest. Wasser in einen 1000-mL-Messkolben (in den man zuvor 20 mL c(NaOH) = 0,1 mol/L gegeben hat), füllt zur Marke auf und mischt.
- Gummi-Arabicum-Lösung:
In einem Becherglas werden 1000 mL dest. Wasser bis fast zum Sieden erhitzt. Unter starkem Rühren gibt man 50 g Gummi-Arabicum-Pulver (z.B. Sigma Nr. G 9752) zu und rührt die Mischung so lange weiter, bis sich alles gelöst hat. Nach dem Abkühlen wird die Lösung durch Einrühren von 10 mL Formaldehyd-Lösung w(HCOOH) = 30% konserviert. Man lässt sie über Nacht stehen und entfernt einen etwaigen Bodensatz durch Abdekantieren. Die Lösung ist nun gebrauchsfertig (der zugesetzte Formaldehyd stört die Titration nicht).

Vorbereitung, Wartung und Aufbewahrung der NIO-Elektrode

- Die Elektrode wird durch zwei bis drei Titrationsen, deren Messwerte verworfen werden, konditioniert. Des weiteren ist es ratsam, vor jeder Titration eine Wartezeit von 30 s einzuhalten, während der sich die Elektrode auf die jeweilige Probenmatrix einstellen kann.
- Nach jeweils drei bis vier Titrationsen wird die Elektrode mit Methanol abgespült oder mit einem methanolfeuchten Tuch abgewischt.
- Nach Beendigung der Titrationsen wischt man die Elektrode mit einem methanolfeuchten Tuch ab und bewahrt sie dann trocken auf.

Analyse

Probeneinwaage

Die Einwaage ist so zu wählen, dass ein Titriermittelverbrauch von 5 ... 8 mL resultiert. Liegt der Verbrauch ausserhalb dieses Bereiches, ist die Titration mit korrigierter Probeneinwaage zu wiederholen. Bei Proben mit unbekanntem Betaingehalt wird zunächst eine Vortitration durchgeführt.

Durchführung der Analyse

Von der homogenen Probenlösung wird eine geeignete Menge auf 0,1 mg genau in den Titrierbecher eingewogen. Man löst in 90 mL $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$, gibt noch 10 mL Gummi-Arabicum-Lösung zu und titriert unter guter Rührung mit $c(\text{STPB}) = 0,1 \text{ mol/L}$, z.B. unter Verwendung der folgenden Parameter:

DET U

>Titrationsparameter

Messpkt.dichte	4
Min.Inkrement	10 μL
Titrgeschw.	30 mL/min
Messw.Drift	aus
Wartezeit	30 s
Pause	30 s

>Abbruchbedingungen

Stopp V:	abs.
Stopp V	15 mL

>Auswertung

EP-Anerk:	alle
-----------	------

Bei der Titration ist auf eine optimale Rührung zu achten. Die Lösung soll gut durchmischt werden, ohne dass jedoch Luftblasen eingeührt werden. Schaumbildung ist möglichst zu vermeiden.

Berechnung

Zur Berechnung des Betaingehaltes wird die mittlere molare Masse des zu bestimmenden Betains verwendet. Im Falle von Cocoamidopropylbetain kann man von $M = 350 \text{ g/mol}$ ausgehen. Ist die mittlere molare Masse des Betains nicht bekannt, ist eine typische molare Masse einzusetzen.

Der Betaingehalt wird als Massenanteil mit einer Nachkommastelle berechnet. Die für die Berechnung angenommene molare Masse ist bei der Resultatangabe unbedingt mit aufzuführen. Bei den Metrohm-Titratoren ist diese Angabe im Ausdruck des Resultatblocks automatisch enthalten (Rechnungskonstante).

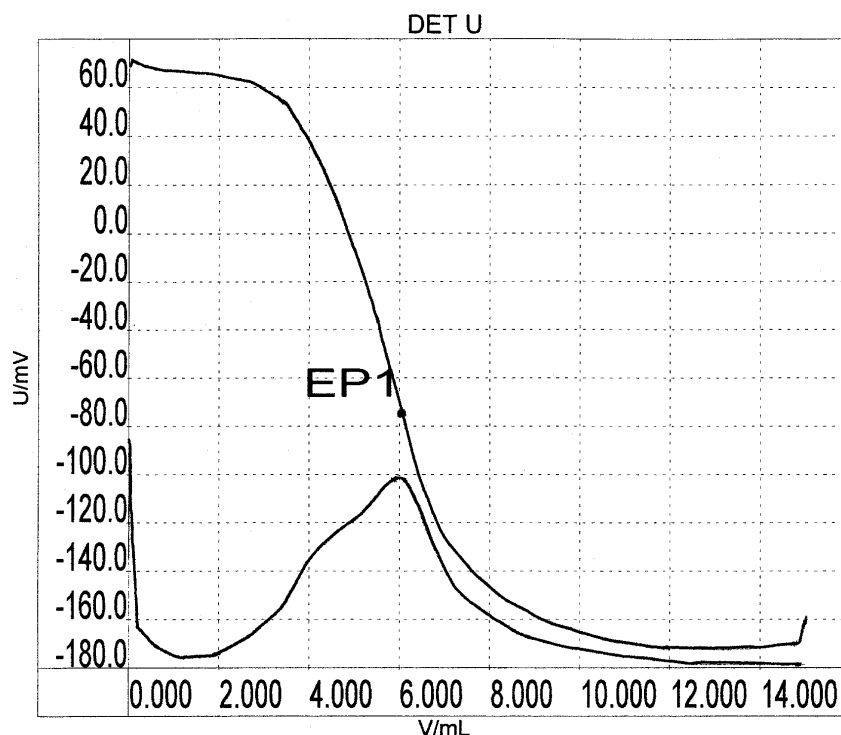
$$\% \text{ Betain} = V * c * M / (10 * E)$$

V = Titriermittelverbrauch in mL bis zum Äquivalenzpunkt

c = 0,1 (Konzentration des Titriermittels in mol/L)

M = mittlere molare Masse des zu bestimmenden Betains in g/mol

E = Probeneinwaage in g



```

'fr
Date 07.05.1996 Time 11:26:28                      Nr.      7
User      R.Unthan                                   TiNet  2.00
Method    Betain with STPB
Id1       Betain
Id2       3
Smp1Size          0.6343 g
Endpoints:
DET U.EP1          6.036 ml          -75 mV
Results:
EP1:Betain MG=349          33.21 %
EP2:Betain MG=349          not valid %
    
```

Abb. 1: Titrationskurve einschliesslich erster Ableitung sowie Resultatblock einer typischen Betaintitration mit Natriumtetraphenylborat (DMS-Titrino 716 mit Metrodata TiNet 2.0).

Bemerkungen

- Da Kalium- und Ammoniumionen mit STPB ebenfalls Niederschläge ergeben, sollte auf Hilfslösungen, die diese Ionen enthalten, verzichtet werden. Aus dem gleichen Grund ist die Double-Junction-Bezugselektrode mit $c(\text{NaCl}) = 3 \text{ mol/L}$ zu füllen.
- Die verwendete NIO-Elektrode soll ausschliesslich für diese Titration und nicht nebenbei auch noch für die Titration nichtionischer Tenside eingesetzt werden.
- Kationische Tenside werden miterfasst, weil sie mit STPB ebenfalls unlösliche Niederschläge bilden.
- Anionische Tenside reagieren mit den protonierten Betainen (kationische Tenside) und bilden ebenfalls schwerlösliche Ionenassoziate. Ihre Anwesenheit führt daher zu Unterbefunden.

Verfahren B: nichtwässrige Perchlorsäure-Titration**Elektroden**

- pH-Glaselektrode 6.0133.100 mit Elektrodenkabel 6.2104.020
- Ag/AgCl-Bezugselektrode 6.0726.100 [Innenelektrolyt c(KCl) = 3 mol/L, Metrohm Nr. 6.2308.020; Zwischenelektrolyt LiCl sat. in Ethanol, Metrohm Nr. 6.2312.000] mit Elektrodenkabel 6.2106.020

Reagenzien

- Titriermittel: c(HClO₄) = 0,1 mol/L in Dioxan
- Methylglykol, p.a.
- Methanol, p.a.
- Natronlauge/Natriumacetat-Lösung:
In einem Becherglas löst man 8 g NaCH₃COO * 3 H₂O in ca. 30 mL dest. Wasser. In einem zweiten Becherglas werden 4 g NaOH ebenfalls in ca. 30 mL dest. Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen spült man den Inhalt beider Bechergläser in einen 100-mL-Messkolben und füllt zur Marke auf.

Analyse

Für Rohstoffe mit einem Betaingehalt > 20%:

Je nach Betaingehalt werden 0,8 ... 1,3 g Probe auf 0,1 mg genau in den Titrierbecher eingewogen und in 20 mL Methanol gelöst. Man versetzt mit 0,5 mL NaOH/NaCH₃COO-Lösung und lässt 5 ... 10 min bei Raumtemperatur reagieren. [Um zu prüfen, ob die Mischung alkalisch reagiert, können ein bis zwei Tropfen einer ethanolischen Phenolphthalein-Lösung (0,1%) zugesetzt werden.] Ist die Reaktionszeit abgelaufen, werden weitere 20 mL Methanol sowie 60 mL Methylglykol zugegeben. Nach Zugabe eines Startvolumens an Titriermittel von 6 mL* titriert man mit c(HClO₄) = 0,1 mol/L in Dioxan, z.B. unter Verwendung der folgenden Parameter:

DET U

>Titrationsparameter

Messpkt.dichte	4
Min.Inkrement	10 µL
Titrgeschw.	max.
Messw.Drift	50 mV/min
Wartezeit	26 s
Start V:	abs.
Start V	6 mL
Pause	10 s

>Abbruchbedingungen

Stopp V:	abs.
Stopp V	30 mL

>Auswertung

EP-Kriterium	20
EP-Amerk:	alle

*) Ohne die Zugabe eines Startvolumens ergeben sich drei Kurvenwendepunkte (EPs). Der erste, durch Störsubstanzen hervorgerufene Äquivalenzpunkt wird durch die Vordosierung unterdrückt.

Berechnung

Zur Berechnung des Betaingehaltes wird die mittlere molare Masse des zu bestimmenden Betains verwendet. Im Falle von Cocoamidopropylbetain kann man von $M = 350 \text{ g/mol}$ ausgehen. Ist die mittlere molare Masse des Betains nicht bekannt, ist eine typische molare Masse einzusetzen. Der Betaingehalt wird als Massenanteil mit einer Nachkommastelle berechnet.

$$\% \text{ Betain} = (\text{EP2} - \text{EP1}) \cdot c \cdot M / (10 \cdot E)$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

EP2 = Titrimittelverbrauch in mL bis zum zweiten Äquivalenzpunkt

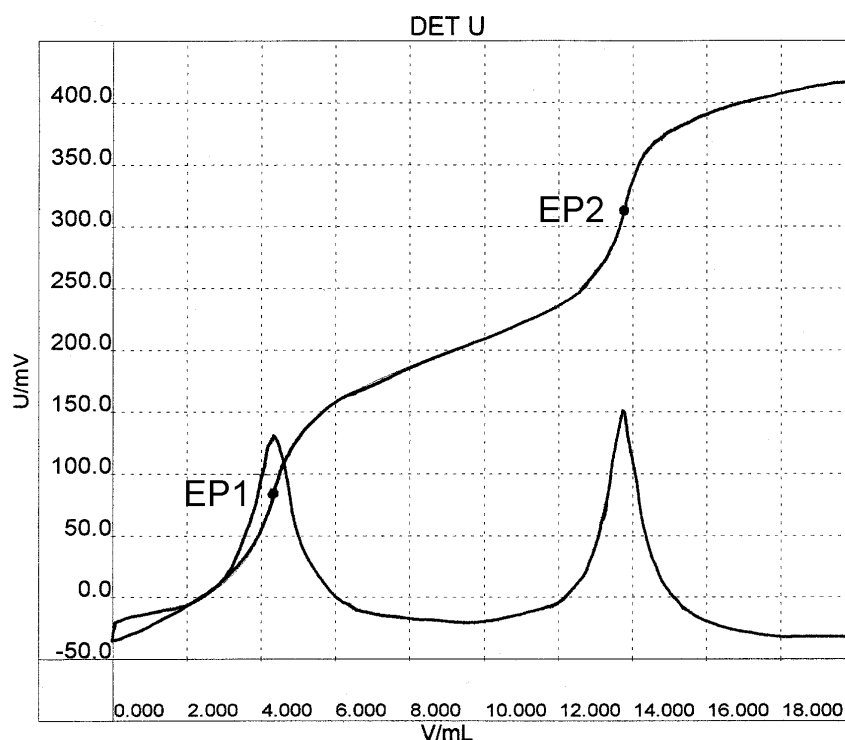
c = 0,1 (Konzentration des Titrimittels in mol/L)

M = mittlere molare Masse des zu bestimmenden Betains in g/mol

E = Probeneinwaage in g

Bemerkungen

- Bei der Perchlorsäure-Titration werden alle Verbindungen erfasst, die eine Betainstruktur aufweisen, also auch Trimethylaminoessigsäure als niedermolekularster Vertreter dieser Gruppe. Die Anwesenheit dieser Verbindung in der Probe führt zu Überbefunden.
- Es ist zu vermuten, dass basische Verbindungen mit pK-Werten > 10 ebenfalls Störungen hervorrufen. Derartige Verbindungen sollten aber in Betainen nicht enthalten sein.



```

'fr
Date 29.02.1996 Time 13:41:42
User      R.Unthan
Method    Betain with HClO4
Id1       Betain
Id2       1
SmplSize          0.9407 g
Endpoints:
DET U.EP1          4.326 ml      84 mV
DET U.EP2          13.734 ml     312 mV
Results:
Betain MG=349          34.90 %
EP3-EP2              not valid %
EP3-EP1              not valid %
  
```

Abb. 2: Titrationskurve einschliesslich erster Ableitung sowie Resultatblock einer typischen Betaintitration mit Perchlorsäure (DMS-Titrino 716 mit Metrodata TiNet 2.0).

Allgemeine Hinweise

- Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass sich beide Titrationsverfahren zur Bestimmung der folgenden Verbindungen eignen:
 - Alkylamidopropylbetaine inklusive Cocoamidopropylbetain sowie
 - Alkylbetaine.
- Die beiden Verfahren unterscheiden sich in ihren Möglichkeiten und Grenzen klar voneinander. Welches der beiden Verfahren am besten eingesetzt wird, hängt vom zu analysierenden Betain ab. Es kann daher sinnvoll sein, die beiden Titrationsmethoden parallel durchzuführen. Querempfindlichkeiten und damit Störungen können der untenstehenden Tabelle entnommen werden.

Substanz	Methode	
	HClO ₄	STPB
TEGO Betain L7	ja	ja
TEGO Betain F	ja	ja
TEGO Betain F50	ja	ja
TEGO Betain CK	ja	ja
TEGO Betain HS	ja	ja
Betain C8	ja	ja
Betain C10	ja	ja
Betain C12 und höher	ja	ja
Alkylbetaine	ja	ja
Amidamin	nein	ja
Fettsäuren	nein	nein
Glycerin	nein	nein
Salzsäure	nein	nein
Glykolsäure	nein	nein
Monochloressigsäure	nein	nein
Dichloressigsäure	nein	nein
Trichloressigsäure	nein	nein
Essigsäure	nein	nein
Natriumacetat	nein	nein
Kaliumsorbat	nein	nein
Formaldehyd	nein	nein
Natriumchlorid	nein	nein
EDTA	Störung	nein
NTA	Störung	nein
Aminoessigsäure	Störung	nein
Dimethylaminoessigsäure	Störung	nein
Trimethylaminoessigsäure	Störung	nein
Tensidische Quats	nein	Störung

Bewertung der beiden Verfahren

Die optimierte Perchlorsäure-Titration ist die einfachere und genauere der beiden Methoden. Sie ist problemlos durchführbar, hat sich bereits in mehreren Laboratorien gut bewährt und ist daher die Methode der Wahl. Sie eignet sich auch ohne weiteres für die Routineanalytik und den Probenwechslerbetrieb. Für eine Doppelbestimmung sind ca. 10 ... 15 min zu veranschlagen.

Mit dieser Methode ist eine Standardabweichung von 0,19% erreichbar (n = 10).

Die STPB-Methode erfordert eine gewisse Routine mit Tensidtitrationen. Sie sollte daher nur von Spezialisten angewendet werden, die sich in der Titration von Tensiden auskennen (Einfluss der Dynamikparameter). Probleme kann das Fällungsprodukt aus dem protonierten Betain und STPB bereiten, das stark substantiv und klebrig ist. Die Elektroden können dadurch verkleben und es kann zu Messfehlern kommen (Zwischenreinigung der Elektroden mit methanolfuchtem Tuch). Die automatisierte Bestimmung mittels Probenwechsler ist nur mit den Modellen 730 bzw. 717 möglich. In diesem Fall sind die Elektroden in einem separaten Becher mit Methanol zu spülen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sie nur tensidische Substanzen erfasst. Niedermolekulare Verbindungen wie Trimethylaminoessigsäure (sog. Rübenbetain) werden dagegen nicht erfasst.

Mit dieser Methode ist eine Standardabweichung von 1,04% erreichbar (n = 10).

Literatur

- R. Gerhards, I. Jussofie, D. Käseborn, S. Keune, R. Schulz
Modern methods for the analysis of cocoamidopropyl betains
Tenside Surfactants Detergents 33/1 (1996) 8–14.
- R. Schulz
Titration von Tensiden und Pharmaka – Moderne Methoden für den Praktiker
Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg, 1996
ISBN 3-87846-182-8.