

# Application Bulletin

D'intérêt pour: Laboratoires d'analyses générales  
Chimie organique  
Lessives, détergents, cosmétique

A 1, 3, 12

## Méthodes titrimétriques pour la détermination des bétaïnes

Les travaux décrits dans ce bulletin ont été effectués par la société Th. Goldschmidt AG, FO/Analytik, D-45127 Essen, Allemagne

### Résumé

Les deux méthodes de titrage potentiométriques décrites dans le présent bulletin permettent de déterminer la teneur en bétaïne des solutions de bétaïne de type commercial. Aucune des deux méthodes ne convient pour la détermination de la teneur en bétaïne de formulations. Les possibilités et les limites des deux méthodes seront présentées ci-après, tout comme seront signalées les particularités et les éventuelles sources de perturbations. Ce bulletin explique les principes théoriques les plus importants et aide l'utilisateur à mettre au point ses propres méthodes de titrage spécifiques à un produit.

#### Méthode A

Après leur protonation à  $\text{pH} = 1$ , les bétaïnes présentent les propriétés d'un tensio-actif cationique. Elles peuvent par conséquent être titrées avec du tétraphénylborate de sodium (sodium tetraphenylborate = STPB), opération au cours de laquelle il se forme des précipitations difficilement solubles. On se sert de l'électrode NIO pour l'indication potentiométrique de ce titrage.

#### Méthode B

Il s'agit ici d'un titrage non-aqueux avec de l'acide perchlorique spécialement mis au point. (Celui-ci n'a rien à voir avec le titrage déjà bien connu utilisant de l'acide perchlorique, dans lequel la somme totale des composés basiques, protonables est déterminée dans une solution de bétaïne.) Le signal pour l'indication, ici aussi potentiométrique, est obtenu d'une électrode pH et d'une électrode de référence.

Pour le titrage modifié avec de l'acide perchlorique, on commence par rendre l'échantillon alcalin avec de la soude caustique. Cela transforme les composés contenus dans l'échantillon en une forme définie; ceux-ci sont alors présents comme suit:

- la bétaïne sous sa forme intramoléculaire équilibrée,
- l'amidamine sous forme d'amidamine libre,
- les acides (p.ex. HCl, acide monochloracétique et dichloracétique, acide formique, acides gras, acide glycolique) sous la forme de leurs sels de sodium.

Durant le titrage avec de l'acide perchlorique dans un milieu non-aqueux

- la bétaïne est convertie en sa forme protonée,
- l'amidamine en perchlorate d'amidamine et
- la soude caustique excédentaire et les sels de sodium des différents acides en perchlorate de sodium moins dissocié.

En choisissant un mélange de solvants approprié permettant une bonne différenciation des différentes valeurs pK, il est possible de déterminer la bétaïne, outre les substances d'accompagnement susmentionnées.

Les deux méthodes de titrage conviennent pour le contrôle de la teneur en bétaïne des solutions de bétaïne suivantes:

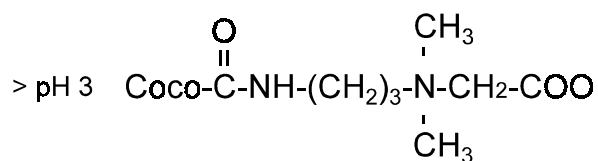
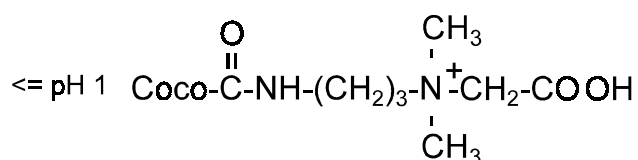
- alkylamidopropylbétaïnes, cocoamidopropylbétaïne incluse, ainsi que
- alkylbétaïnes.

### Principes théoriques

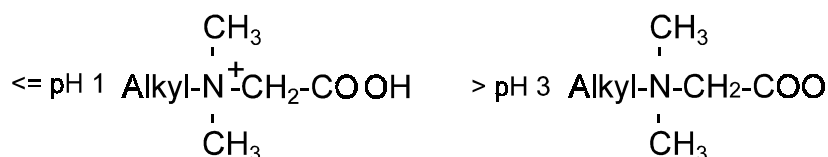
Avec les bétaïnes, on a affaire à des tensio-actifs amphotères aux propriétés très intéressantes du point de vue de leur application technique. Elles sont donc utilisées dans de nombreux cosmétiques, mais aussi dans les lessives et les détergents. Dans le domaine des formulations «rinse off», les bétaïnes sont les co-tensio-actifs les plus importants.

A des valeurs pH > 3, la bétaïne est présente sous sa forme bétaïnique équilibrée intramoléculairement. Entre pH = 1 et pH = 3, on a affaire à une forme partiellement protonée, le taux de protonation augmentant au fur et à mesure que le pH diminue. A des valeurs pH < 1, la bétaïne est entièrement protonée et présente les propriétés d'un tensio-actif cationique.

Formule de constitution de la cocoamidopropylbétaïne dans sa forme protonée ainsi que dans sa forme neutre:



Formule de constitution d'une alkylbétaïne dans sa forme protonée ainsi que dans sa forme neutre:



---

### **Appareils et accessoires généraux**

- Titrino SET/MET 702, Titrino DMS 716, Titrino GP 736 ou Titrino GPD 751 ou Titroprocesseur 726
- Éventuellement Passeur d'échantillons 2.730.0XXX ou 2.717.0XXX
- Agitateur à hélice 2.722.0010
- Unité(s) interchangeable(s) de 20 mL 6.3031.223 (avec robinet plat en céramique)
- Les électrodes nécessaires sont spécifiées avec chacune des méthodes de titrage.

---

### **Méthode A: titrage avec du tétraphénylborate de sodium**

#### **Électrodes**

- Électrode NIO Surfactant 6.0507.010 avec câble d'électrode 6.2104.020
- Électrode de référence Ag/AgCl 6.0726.100 [électrolyte interne  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ , Metrohm no. 6.2308.020; électrolyte intermédiaire  $c(\text{NaCl}) = 3 \text{ mol/L}$ ] avec câble d'électrode 6.2106.020

---

#### **Réactifs**

- Acide chlorhydrique  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Soude caustique  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Réactif de titrage  $c(\text{STPB}) = 0,1 \text{ mol/L}$ :  
Dissoudre dans un bécher 34,223 g de tétraphénylborate de sodium dans env. 200 mL d'eau distillée. Rincer avec de l'eau distillée dans un ballon gradué de 1000 mL (dans lequel on a versé au préalable 20 mL de  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ), remplir le ballon jusqu'à la marque puis mélanger.
- Solution de gomme arabique:  
Chauffer 1000 mL d'eau distillée dans un bécher jusqu'à ce qu'il y ait presque ébullition. Tout en agitant fortement, ajouter 50 g de poudre de gomme arabique (p.ex. Sigma no. G 9752) puis continuer de mélanger jusqu'à ce que tout se soit dissout. Après le refroidissement, conserver la solution en ajoutant 10 mL de solution de formaldéhyde  $w(\text{HCOOH}) = 30\%$ . La laisser reposer pendant la nuit puis séparer un éventuel dépôt en la décantant. La solution est désormais prête à l'emploi (le formaldéhyde ajouté ne perturbe pas le titrage).

---

#### **Préparation, entretien et conservation de l'électrode NIO**

- L'électrode est conditionnée par deux à trois titrages dont les valeurs mesurées sont rejetées. En outre, il est conseillé de respecter un temps d'attente de 30 s avant chaque titrage, pour que l'électrode puisse chaque fois s'adapter à la matrice de l'échantillon.
- Rincer l'électrode avec du méthanol ou l'essuyer avec un chiffon imbibé de méthanol tous les trois à quatre titrages.
- Une fois les titrages sont terminés, essuyer l'électrode avec un chiffon imbibé de méthanol puis la conserver au sec.

## Analyse

### Pesée de l'échantillon

La pesée est à choisir de façon à donner une consommation du réactif de titrage de 5 à 8 mL. Si la consommation est en dehors de cette gamme, il faut répéter le titrage après avoir corrigé la pesée de l'échantillon. Dans le cas d'échantillons à teneur en bétaïne inconnue, on doit effectuer un titrage préliminaire.

### Procédé d'analyse

Peser dans le bécher de titrage une quantité appropriée de la solution échantillon homogène à 0,1 mg près. La dissoudre dans 90 mL de  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ , ajouter encore 10 mL de solution de gomme arabique et titrer tout en agitant bien avec  $c(\text{STPB}) = 0,1 \text{ mol/L}$ , utilisant p.ex. les paramètres suivants:

DET U

>Paramètres de titrage

densité pt.mes.	4
incrément mini.	10 $\mu\text{L}$
débit titr.	30 mL/min
dérive du sig.	non
temps d'attente	30 s
pause	30 s

>Conditions d'arrêt

V d'arrêt:	abs.
V d'arrêt	15 mL

>Evaluation

récogn.EP:	tous
------------	------

Veiller à ce que l'agitation soit optimale durant le titrage. La solution doit être bien mélangée, néanmoins, même si l'incorporation de bulles d'air doit être évitée, tout comme, si possible, la formation de mousse.

---

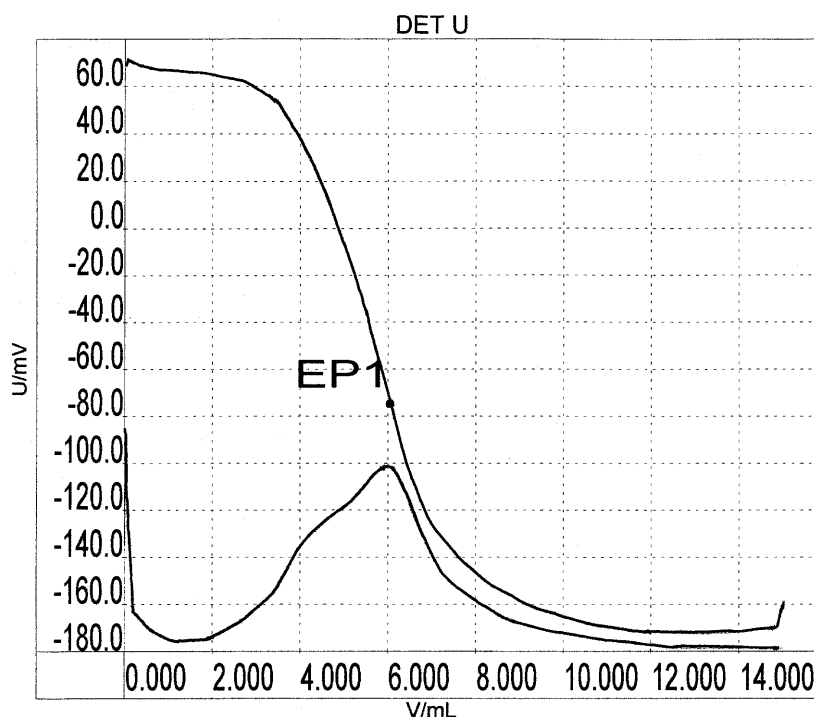
## Calcul

Pour le calcul de la teneur en bétaïne, on se sert de la masse molaire moyenne de la bétaïne à déterminer. Dans le cas de la cocoamidopropylbétaïne, on peut partir de  $M = 350 \text{ g/mol}$ . Si la masse molaire moyenne de la bétaïne n'est pas connue, il faut employer une masse molaire typique.

La teneur en bétaïne est calculée comme fraction massique à une décimale. La masse molaire supposée pour le calcul doit être donnée avec le résultat. Avec les titrateurs Metrohm, ceci se fait automatiquement si l'on imprime le bloc des résultats (constante de calcul).

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

V	=	consommation du réactif de titrage en mL jusqu'au point d'équivalence
c	=	0,1 (concentration du réactif de titrage en mol/L)
M	=	masse molaire moyenne de la bétaïne à déterminer en g/mol
E	=	pesée de l'échantillon en 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
SmplSize                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 %
    
```

**Fig. 1:** Courbe de titrage et dérivée première ainsi que bloc des résultats d'un titrage de bétaïne typique avec du tétraphénylborate de sodium (Titrimo DMS 716 avec logiciel Metrodata TiNet 2.0).

### Remarques

- Comme les ions de potassium et d'ammonium donnent également des précipitations avec le STPB, il est préférable de renoncer aux solutions auxiliaires qui contiennent ces ions. C'est pour la même raison qu'il faut remplir l'électrode de référence à double jonction avec du c(NaCl) = 3 mol/L.
- L'électrode NIO qu'on emploie doit être utilisée exclusivement pour les titrages décrits dans ce bulletin et pas en supplément pour des titrages de tensio-actifs non ioniques.
- Les tensio-actifs cationiques sont décelés eux aussi parce qu'ils forment également des précipitations insolubles avec le STPB.
- Les tensio-actifs anioniques réagissent avec les bétaïnes protonées (tensio-actifs cationiques) et forment aussi des associés d'ions qui sont difficilement solubles. Leur présence occasionne par conséquent des résultats trop bas.

**Méthode B: titrage non-aqueux avec de l'acide perchlorique****Électrodes**

- Électrode pH 6.0133.100 avec câble d'électrode 6.2104.020
- Électrode de référence Ag/AgCl 6.0726.100 [électrolyte interne  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ , Metrohm no. 6.2308.020; électrolyte intermédiaire LiCl saturé dans de l'éthanol, Metrohm no. 6.2312.000] avec câble d'électrode 6.2106.020

**Réactifs**

- Réactif de titrage:  $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$  dans du dioxane
- Méthylglycol, p.a.
- Méthanol, p.a.
- Solution de soude caustique/acétate de sodium:  
Dissoudre dans un bécher 8 g de  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  dans env. 30 mL d'eau distillée. Dans un second bécher, dissoudre 4 g de NaOH également dans env. 30 mL d'eau distillée. Après le refroidissement, rincer le contenu des deux béchers dans un ballon gradué de 100 mL puis remplir celui-ci jusqu'à la marque.

**Analyse**

Pour des matières premières avec une teneur en bétaïne > 20%:

Suivant la teneur en bétaïne, peser 0,8 à 1,3 g d'échantillon à 0,1 mg près dans le bécher de titrage et dissoudre cette quantité dans 20 mL de méthanol. Ajouter 0,5 mL de solution de NaOH/NaCH<sub>3</sub>COO et laisser réagir pendant 5 ... 10 min à température ambiante. [Pour vérifier si le mélange est alcalin, on peut ajouter une ou deux gouttes d'une solution éthanolique de phénolphtaléine (0,1%).] Une fois le temps de réaction écoulé, ajouter encore 20 mL de méthanol ainsi que 60 mL de méthylglycol. Après l'addition de 6 mL\* du réactif de titrage (volume de départ), titrer avec  $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$  dans du dioxane, utilisant p.ex. les paramètres suivants:

DET U

>Paramètres de titrage

densité pt.mes.	4
incrément mini.	10 $\mu\text{L}$
débit titr.	max.
dérive du sig.	50 mV/min
temps d'attente	26 s
V de départ:	abs.
V de départ	6 mL
pause	10 s

>Conditions d'arrêt

V d'arrêt:	abs.
V d'arrêt	30 mL

>Evaluation

critère d'EP	20
reconn. EP:	tous

\*) Sans l'addition d'un volume de départ, on obtient trois points d'inflexion (EPs), dont le premier, qui est dû à des substances perturbatrices, est supprimé par l'addition du volume de départ.

**Calcul**

Pour le calcul de la teneur en bétaïne, on se sert de la masse molaire moyenne de la bétaïne à déterminer. Dans le cas de la cocoamidopropylbétaïne, on peut partir de  $M = 350$  g/mol. Si la masse molaire moyenne de la bétaïne n'est pas connue, il faut employer une masse molaire typique. La teneur en bétaïne est calculée comme fraction massique à une décimale.

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

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL jusqu'au premier point d'équivalence

EP2 = consommation du réactif de titrage en mL jusqu'au deuxième point d'équivalence

c = 0,1 (concentration du réactif de titrage en mol/L)

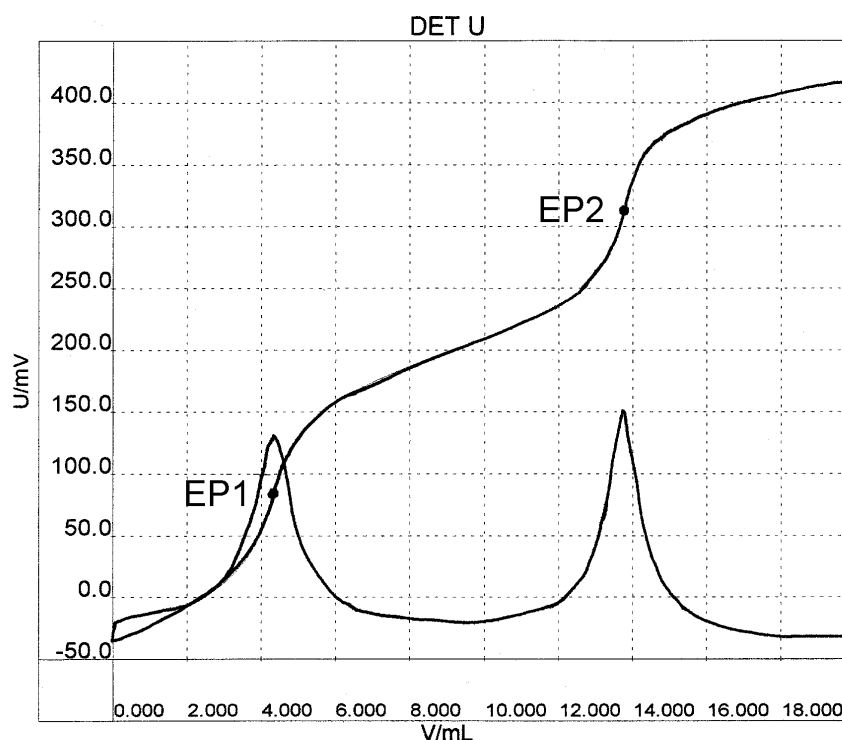
M = masse molaire moyenne de la bétaïne à déterminer en g/mol

E = pesée de l'échantillon en g

---

**Remarques**

- Lors du titrage avec de l'acide perchlorique, tous les composés présentant une structure de bétaïne sont décelés, donc aussi le triméthylaminoacide acétique en tant que représentant de masse molaire plus faible de ce groupe. La présence de ce composé dans l'échantillon occasionne des résultats trop élevés.
- Il est fort probable que des composés basiques avec des valeurs  $pK > 10$  suscitent également des perturbations. Mais de tels composés ne devraient pas être contenus dans les bétaïnes.



```

'fr
Date 29.02.1996 Time 13:41:42                Nr.      4
User      R.Unthan                            TiNet  2.00
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 %
    
```

**Fig. 2:** Courbe de titrage et dérivée première ainsi que bloc des résultats d'un titrage de bétaïne typique avec de l'acide perchlorique (Titrino DMS 716 avec logiciel Metrodata TiNet 2.0).

**Remarques générales**

- Rappelons ici que les deux méthodes de titrage conviennent pour la détermination des composés suivants:
  - alkylamidopropylbétaïnes, cocoamidopropylbétaïne incluse, ainsi que
  - alkylbétaïnes.
- Les deux méthodes se distinguent nettement l'une de l'autre pour ce qui est de leurs possibilités et leurs limites. C'est en fonction de la bétaïne à analyser que l'on sait laquelle des deux méthodes convient le mieux. Il peut donc s'avérer judicieux de procéder simultanément aux deux méthodes de titrage. Pour les troubles ou perturbations, veuillez vous référer au tableau ci-dessous.



Substance	Méthode	
	HClO <sub>4</sub>	STPB
TEGO Bétaïne L7	oui	oui
TEGO Bétaïne F	oui	oui
TEGO Bétaïne F50	oui	oui
TEGO Bétaïne CK	oui	oui
TEGO Bétaïne HS	oui	oui
Bétaïne C8	oui	oui
Bétaïne C10	oui	oui
Bétaïne C12 et plus	oui	oui
Alkylbétaïnes	oui	oui
Amidamine	non	oui
Acides gras	non	non
Glycérine	non	non
Acide chlorhydrique	non	non
Acide glycolique	non	non
Acide monochloracétique	non	non
Acide dichloracétique	non	non
Acide trichloracétique	non	non
Acide acétique	non	non
Acétate de sodium	non	non
Sorbate de potassium	non	non
Formaldéhyde	non	non
Chlorure de sodium	non	non
EDTA	Perturbation	non
NTA	Perturbation	non
Aminoacide acétique	Perturbation	non
Diméthylaminoacide acétique	Perturbation	non
Triméthylaminoacide acétique	Perturbation	non
Tensio-actifs quaternaires	non	Perturbation

### Évaluation des deux méthodes

Le titrage optimisé avec de l'acide perchlorique est la plus simple et la plus précise des deux méthodes. Elle s'effectue sans problème, a déjà fait ses preuves dans plusieurs laboratoires et est par conséquent la méthode de choix. Du reste, elle convient aussi pour les analyses de routine et pour les déterminations avec passeur d'échantillons. Il faut prévoir env. 10 à 15 min pour une double détermination.

L'écart type susceptible d'être obtenu avec cette méthode est de 0,19% (n = 10).

La méthode STPB exige une certaine routine avec les titrages de tensio-actifs. Elle ne doit donc être effectuée que par des spécialistes familiarisés avec le titrage des tensio-actifs (effet des paramètres dynamique). Le produit de précipitation issu de la bétaïne protonée et du STPB risque de poser quelques problèmes comme il est très substantif et collant. Les électrodes peuvent en être affectées, ceci donnant lieu à des erreurs de mesure (nécessité d'un nettoyage intermédiaire des électrodes avec un chiffon imbibé de méthanol). La détermination automatisée à l'aide d'un passeur d'échantillons n'est possible qu'avec les modèles 730 et 717. Dans ce cas-là, il faut rincer les électrodes dans un bécher séparé avec du méthanol. L'avantage de la méthode B est de ne déceler que des substances tensio-actives. Par contre, les composés de faible masse molaire tel que le triméthylaminoacide acétique (ladite bétaïne de betterave) ne sont pas décelés.

L'écart type susceptible d'être obtenu avec cette méthode est de 1,04% (n = 10).

---

### **Littérature**

- 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.