Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 75 (1984)

Heft: 2

Artikel: Recherche des colorants organiques artificiels dans les produits cosmétiques. Partie II, Vernis à ongles = Analysis of artificial organic colours in cosmetics. Part II, Nail lacquers

Autor: Etournaud, A. / Aubort, J.-D.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982710

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Trav. chim. aliment. hyg. 75, 221–226 (1984)
Présenté le 12 avril 1984. Accepté le 30 avril 1984

Recherche des colorants organiques artificiels dans les produits cosmétiques II. Vernis à ongles

Analysis of Artificial Organic Colours in Cosmetics
II. Nail Lacquers

A. Etournaud et *J.-D. Aubort*
Laboratoire cantonal, Epalinges-Lausanne. Assistance technique: *E. Sansonnens*

Introduction

Les vernis à ongles sont des solutions de nitrocellulose, résines et plastifiants dans des mélanges de solvants organiques plus ou moins volatils (1), dont la couleur et l'opacité sont obtenues par dispersion de 1 à 2 pourcents de pigments minéraux et organiques (2).

Les pigments organiques utilisés sont principalement (3):

- des colorants à propriétés basiques et des dérivés sulfoniques, présents sous forme de laques d'aluminium;
- des colorants du groupe des acides carboxyliques, présents sous forme d'acides libres peu solubles ou de laques d'aluminium;
- des colorants du groupe des pigments anioniques, présents sous forme de sels de calcium, strontium ou baryum ou d'acides libres;
- des pigments azoïques non ioniques.

Une des rares méthodes décrite pour la recherche de ces différentes matières colorantes consiste en une chromatographie directe du vernis sur plaque de silicagel (4), technique qui s'avère peu efficace.

Le présent travail propose une méthode simple et pratique pour la séparation des différents groupes de colorants, avant leur identification par chromatographie sur couche mince (CCM). Elle est dérivée de celle décrite pour la recherche des colorants dans les rouges à lèvres et les fards (5).

Partie expérimentale

Principe

Les matières colorantes organiques – à l'exception des pigments hautement insolubles – sont extraites au moyen de diméthylformamide (DMF) en présence d'acide phosphorique. Une chromatographie de l'extrait sur une micro-colonne de polyamide permet de séparer les colorants en trois groupes:

- colorants basiques
- pigments azoïques non ioniques
- colorants acides sulfoniques, acides carboxyliques et pigments anioniques.

Dans chaque groupe, les colorants sont identifiés par chromatographie sur couche mince (CCM) ou, pour le groupe des colorants basiques, par spectrophotométrie dans le visible.

Réactifs

Diméthylformamide (DMF) p. a.
Acide phosphorique min. 85% p. a.
Méthanol p. a.
Ammoniaque 25% p. a.
Méthanol – ammoniaque 25% 95 : 5 (v/v).
Diméthylformamide – eau 50 : 50 (v/v).
Chloroforme p. a.
Acétone Ph. H. VI, redistillée.
Polyamide MN – SC 6 pour la chromatographie sur colonne 0,05–0,16 mm (Macherey-Nagel).
Eluants pour la CCM selon (5).
Feuilles plastique pour la CCM avec couche de cellulose (Merck n° 5577) et de silicagel (Merck n° 5748) ou produits équivalents.

Equipement

Tubes à centrifuger de 15 ml et centrifugeuse de table.
Agitateur de type «Vortex».
Evaporateur rotatif.
Pipettes «Pasteur», ∅ intérieur env. 6 mm, longueur totale env. 150 mm.
Cuves pour la CCM permettant le développement de feuilles ou plaques de 20 x 20 cm.
Micropipettes à usage unique de 5 ou 10 μl.
Spectrophotomètre à double faisceau permettant l'enregistrement de spectres entre 350 et 700 nm, en absorbance.
Cuvettes ou micro-cuvettes pour la spectrophotométrie de 10 mm de chemin optique, en verre optique ou quartz.

Mode opératoire

Extraction et séparation des colorants

Pipeter 1 ml de DMF dans un tube à centrifuger, ajouter 1 goutte d'acide phosphorique et 2 gouttes (env. 50 mg) d'échantillon à examiner.

Agiter immédiatement jusqu'à dispersion homogène, centrifuger, décanter l'extrait DMF.

Répéter l'extraction du résidu solide avec 0,5 ml de DMF, de la même manière.

Réunir les extraits DMF et ajouter 0,5 ml d'eau distillée, agiter soigneusement, centrifuger.

Préparer une micro-colonne de polyamide de la manière suivante:

Mettre en suspension de la poudre de polyamide dans de l'eau distillée (10 ml/g), introduire un très petit tampon d'ouate au début de la partie effilée d'une pipette «Pasteur» et faire passer un volume suffisant de suspension de polyamide pour constituer une colonne de 25 à 30 mm de hauteur après drainage. Rincer la colonne avec env. 1 ml d'eau distillée.

Faire passer un volume adéquat d'extrait DMF-eau, selon l'intensité de sa coloration, éluer avec env. 1,5 ml de mélange DMF-eau 50 : 50.

Collecter le liquide de drainage et/ou le liquide d'élution, s'ils sont significativement colorés. Cet extrait contient les colorants *basiques.* Identifier directement par spectrophotométrie si l'extrait ne contient qu'un seul colorant, ou extraire de la manière décrite ci-après en vue d'un examen par CCM.

Laver la colonne avec de l'eau distillée jusqu'à éluat neutre (papier pH).

Laver la colonne avec env. 2 ml de méthanol. Cet éluat peut être faiblement coloré par entrainement d'une petite quantité d'un pigment azoïque non ionique.

Eluer avec de l'acétone jusqu'à éluat incolore, conserver cet éluat s'il est significativement coloré pour la recherche des *pigments azoïques non ioniques.*

Laver avec env. 2 ml de chloroforme, rincer avec 2 à 5 ml de méthanol.

Eluer finalement la colonne avec le mélange méthanol-ammoniaque 95 : 5. Cet éluat contient les colorants *acides sulfoniques* et *acides carboxyliques,* ainsi que les *pigments anioniques.*

Extraction et purification complémentaire des colorants basiques

Ajouter à l'extrait contenant les colorants basiques 2 volumes d'eau distillée, alcaliniser à pH 8–9 avec quelques gouttes d'ammoniaque, extraire avec env. 2 ml de chloroforme (selon les colorants présents, cet extrait peut être très peu coloré!). Séparer la phase chloroformique, la laver 3 fois avec 2–3 ml d'eau distillée, l'évaporer à sec. Si cet extrait n'est pas d'une pureté suffisante pour un examen par CCM, le reprendre par 2 ml d'eau alcalinisée à pH 8–9 avec de l'ammoniaque et le faire passer sur une micro-colonne de polyamide préparée comme ci-dessus, *rincée avec de l'eau alcalinisée à pH 8–9.* Laver soigneusement avec de petites portions d'eau alcalinisée à pH 8–9, éluer les colorants basiques avec le volume minimum de méthanol, ne recueillir que la fraction colorée.

Identification des colorants

Identification par CCM

Identifier les colorants dans chaque groupe séparément au moyen des éluants appropriés (5).

Identification par spectrophotométrie

Enregistrer le spectre d'absorption de l'extrait contenant les colorants basiques entre 350 et 700 nm, après avoir ajouté quelques gouttes de DMF pour éliminer le trouble, si nécessaire.

Si le spectrophotomètre le permet, enregistrer également la *dérivée seconde* du spectre d'absorption.

Comparer les longueurs d'onde des maxima et des minima, ainsi que la position des épaules, avec les spectres des standards de référence enregistrés dans les mêmes conditions (solvant: DMF-eau 50 : 50 avec 1 goutte d'acide phosphorique/ml), sur le même spectrophotomètre.

Résultats et discussion

Pour séparer les matières colorantes des autres constituants du vernis, la dilution de celui-ci avec de l'acétate d'éthyle et précipitation des colorants par adjonction d'éther de pétrole, approche testée dans un premier temps, ne s'est pas révélée applicable dans tous les cas. La précipitation incomplète des colorants, de même qu'une co-précipitation gênante des résines, nous ont incités à abandonner cette méthode au profit d'une extraction plus directe.

Comme dans le cas des rouges à lèvres et des fards (5), la diméthylformamide en présence d'acide phosphorique s'avère le solvant d'extraction le plus efficace. Après cette extraction, le résidu solide ne contient plus que les charges et pigments minéraux.

L'addition d'eau à l'extrait DMF — nécessaire pour permettre la fixation des colorants *acides* sur la polyamide — a été réduite au minimum, de manière à éviter une précipitation significative des dérivés cellulosiques et des résines, susceptible d'entrainer une partie des colorants. A noter qu'en présence de pigments azoïques non ioniques dans l'échantillon, une précipitation partielle peut se produire lors de l'adjonction de l'eau. L'examen de ce précipité est cependant superflu, les quantités de ces pigments récupérées par élution à l'acétone de la micro-colonne de polyamide étant largement suffisantes pour leur identification.

Les dérivés cellulosiques, les résines et autres constituants polaires des vernis à ongles sont élués de la micro-colonne de polyamide avec le liquide de drainage et le mélange DMF-eau. C'est pourqoi la spectrophotométrie dans le visible — technique très avantageusement complétée par l'enregistrement de la dérivé seconde — permet d'éviter la séparation des colorants *basiques,* sauf en présence

d'un mélange de ceux-ci. Dans ce cas, une extraction avec le chloroforme, éventuellement complétée par une chromatographie sur polyamide en milieu alcalin, rend possible leur identification par CCM.

La méthode proposée a été appliquée à l'examen de 40 échantillons de vernis à ongles du commerce. Le nombre de colorants distincts que l'on rencontre dans un vernis est compris entre 1 et 4, en moyenne 2.

Les colorants identifiés dans ces échantillons ainsi que leurs fréquences sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Colorants identifiés dans 40 échantillons de vernis à ongles

N° C. I.*	Dénomination usuelle	Fréquence
15850	Litholrubine BK	32
15880	Lithol Bordeaux R	30
19140	Tartrazine	20
15865	Rouge permanent BB	10
45170	Rhodamine B	3

* *Colour Index,* 3ème édition, 1971, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England et American Assoc. of Textil Chemists and Colorists, Lowell, Mass., USA.

Résumé

La méthode décrite précédemment pour la recherche des colorants organiques artificiels dans les rouges à lèvres et les fards a été adaptée à l'examen des vernis à ongles. Les colorants sont extraits au moyen de diméthylformamide en présence d'acide phosphorique. La purification et la séparation des colorants en trois classes chimiques différentes sont réalisées sur une micro-colonne de polyamide. Les colorants de chaque groupe sont identifiés par CCM ou, pour le groupe des colorants basiques, par spectrophotométrie dans le visible.

Les résultats de l'examen de 40 échantillons de vernis à ongles du commerce sont présentées.

Zusammenfassung

Die in einer früheren Arbeit beschriebene Methode zum Nachweis von künstlichen organischen Farbstoffen in Lippenstiften und Make-ups wurde für die Untersuchung von Nagellacken angepaßt. Die Farbstoffe werden mit Dimethylformamid + Phosphorsäure extrahiert. Die Reinigung und die Trennung der Farbstoffe in drei verschiedene chemische Klassen werden auf einer Polyamidmikrosäule ausgeführt. Die Farbstoffe jeder Gruppe werden mit Dünnschichtchromatographie, die basischen Farbstoffe dagegen durch Spektrophotometrie identifiziert.

Die Resultate von 40 untersuchten Nagellackproben werden wiedergegeben.

Summary

The method previously described for the isolation and identification of artificial organic colours in lipsticks and make-up has been adapted to the analysis of nail lacquers. Colours are extracted with dimethylformamide in the presence of phosphoric acid. Purification and separation of the colours into three different chemical classes are conducted on a micro-column of polyamide. Dyes of each group are identified using thin-layer chromatography or, in the case of basic colours, by spectrophotometry.

The proposed method has been applied to the examination of 40 samples of commercial nail lacquers.

Bibliographie

1. *Bourgeois, Ch.:* Chimie de la beauté, 2ème édition, p. 112–115. Presses Universitaires de France, Paris 1970.
2. *Stutsman, M. J.:* Analysis of nail lacquers. Newburger's Manual of Cosmetic Analysis, 2nd Edition, p. 61. Alan J. Senzel Editor, Washington 1977.
3. *Lier, W., Chesebrough-Pond's:* Communication personnelle.
4. *Bell, S. J.:* Determination of colours in cosmetics – Nail lacquers. Newburger's Manual of Cosmetic Analysis, 2nd Edition, p. 120. Alan J. Senzel Editor, Washington 1977.
5. *Etournaud, A.* et *Aubort, J.-D.:* Recherche des colorants organiques artificiels dans les produits cosmétiques – I. Rouges à lèvres et fards. Trav. chim. aliment. hyg. **74**, 372–382 (1983).

Dr A. Etournaud
Prof. Dr J.-D. Aubort
Laboratoire cantonal
Les Croisettes
CH-1066 Epalinges