

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

**Band:** 77 (1986)

**Heft:** 4

**Artikel:** Recherche des colorants organiques artificiels dans les produits cosmétiques. Partie III, Identification des pigments anioniques par chromatographie en phase liquide à haute performance = Analysis of artificial organic colours in cosmetics. Part III, Id...

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

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983405>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 19.11.2024

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

## Recherche des colorants organiques artificiels dans les produits cosmétiques

### III. Identification des pigments anioniques par chromatographie en phase liquide à haute performance

Analysis of Artificial Organic Colours in Cosmetics

### III. Identification of Anionic Pigments using High Performance Liquid Chromatography

*A. Etournaud et J.-D. Aubort*

Laboratoire cantonal, Epalinges-Lausanne

#### Introduction

Dans la catégorie des *pigments anioniques* sont classés les colorants azoïques acides sulfoniques et/ou acides carboxyliques, utilisés généralement sous forme de sels de calcium, strontium ou baryum insolubles dans l'eau (1). Les représentants les plus importants sont la litholrubine BK (C.I.\* 15850), le rouge permanent BB (C.I. 15865), le lithol Bordeaux R (C.I. 15880) et la laque rouge C (C.I. 15585). Les sels de sodium de l'orange II (C.I. 15510) et de la rocelline (C.I. 15620), dont le comportement chromatographique est analogue à celui des pigments anioniques, peuvent être rattachés à cette catégorie.

Bien que ces matières colorantes soient couramment utilisées pour la pigmentation des produits cosmétiques, notamment les rouges à lèvres, les fards et les vernis à ongles (2—5), les méthodes d'identification décrites jusqu'à présent ne sont guère satisfaisantes. En chromatographie sur couche mince (1, 3, 6), les couleurs des spots sont pratiquement identiques, et les éluants proposés n'opèrent qu'une séparation médiocre. En cas d'incertitude, ou en présence de mélanges de pigments anioniques, la chromatographie sur couche mince des produits de réduction (7, 8), délicate à réaliser, n'apporte qu'une aide limitée. Les informations

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

fournies par le spectre dans le visible, même avec l'enregistrement de la dérivée seconde, sont insuffisantes pour une identification sûre, et cette technique est inutilisable pour l'examen de mélanges de matières colorantes.

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), largement développée ces dernières années, permet de résoudre aisément un tel problème. Des diverses techniques utilisables pour la séparation de composés organiques acides, la chromatographie de *paires d'ions* en phase inversée offre une alternative intéressante aux techniques en phase inversée en milieu tamponné ou sur colonnes d'échangeurs d'ions (9). Ce procédé a déjà été utilisé avec succès pour la séparation et l'identification des colorants hydrosolubles acides à usage alimentaire (10–14).

Le présent travail propose une méthode de séparation des pigments anioniques par chromatographie HPLC de paires d'ions en phase inversée, avec élution en régime isocratique. Tout en permettant une identification sûre de ces pigments, cette technique offre la possibilité de les doser, ce qui peut s'avérer utile lorsque les législations imposent des restrictions quantitatives pour la coloration de certains produits cosmétiques (15).

## Partie expérimentale

### Réactifs

Méthanol pour la chromatographie liquide (Merck no 6007).

Réactif «PIC A» (Waters no 85101), à utiliser selon les indications du fabricant. Un réactif de propriétés équivalentes peut être préparé à partir d'hydroxyde de tétra-*n*-butylammonium, selon *Lawrence* et coll. (13).

Colorants de référence:

(*N. B.*: on peut utiliser indifféremment, comme standards de référence, les pigments anioniques sous forme d'acides libres ou de sels de sodium, calcium, strontium ou baryum)

- Orange II (Acid Orange 7, C.I. 15510): sel de sodium de l'acide (hydroxy-2 naphthyl-1 azo)-4 benzènesulfonique (Fluka no 75370).
- Rouge permanent NCR (Pigment Red 68, C.I. 15525): sel de calcium de l'acide chloro-2 (hydroxy-2 naphthyl-1 azo)-5 sulfo-4 benzoïque (Hoechst, Frankfurt, RFA). Il peut être synthétisé par sulfonation de l'acide amino-5 chloro-2 benzoïque et diazocopulation de l'acide amino-5 chloro-2 sulfo-4 benzoïque ainsi formé avec le naphthol-2.
- Rouge lithol RMT extra (Pigment Red 51, C.I. 15580): sel de baryum de l'acide (hydroxy-2 naphthyl-1 azo)-4 méthyl-2 benzènesulfonique, synthétisé par diazocopulation de l'acide amino-4 méthyl-2 benzènesulfonique avec le naphthol-2.
- Laque rouge C (Pigment Red 53, C.I. 15585): sel de baryum de l'acide chloro-5 (hydroxy-2 naphthyl-1 azo)-2 méthyl-4 benzènesulfonique, synthétisé par dia-

zocopulation de l'acide amino-2 chloro-5 méthyl-4 benzènesulfonique avec le naphthol-2.

- Roccelline (Acid Red 88, C.I. 15620): sel de sodium de l'acide (hydroxy-2 naphthyl-1 azo)-4 naphthalènesulfonique-1 (BASF, Ludwigshafen, RFA).
- Rouge lithol (Pigment Red 49, C.I. 15630): sel de baryum de l'acide (hydroxy-2 naphthyl-1 azo)-2 naphthalènesulfonique-1, synthétisé par diazocopulation de l'acide amino-2 naphthalènesulfonique-1 avec le naphthol-2.
- Laque rouge brillante R (Pigment Red 64, C.I. 15800): sel de calcium de l'acide hydroxy-3 phénylazo-4 naphthoïque-2, synthétisé par diazocopulation de l'aniline avec l'acide hydroxy-3 naphthoïque-2.
- Litholrubine BK (Pigment Red 57, C.I. 15850): sel de calcium de l'acide hydroxy-3 (méthyl-4 sulfo-2 phénylazo)-4 naphthoïque-2 (standard de référence OFSP).
- Rouge permanent BB (Pigment Red 48, C.I. 15865): sel de calcium de l'acide (chloro-5 méthyl-4 sulfo-2 phénylazo)-4 hydroxy-3 naphthoïque-2, synthétisé par sulfonation de l'acide amino-4 chloro-2 toluène, puis diazocopulation de l'acide amino-2 chloro-4 méthyl-5 benzènesulfonique ainsi formé avec l'acide hydroxy-3 naphthoïque-2.
- Laque Bordeaux B (Pigment Red 63, C.I. 15880): sel de calcium de l'acide hydroxy-3 (sulfo-1 naphthyl-2 azo)-4 naphthoïque-2, synthétisé par diazocopulation de l'acide amino-2 naphthalènesulfonique-1 avec l'acide hydroxy-3 naphthoïque-2.

Solutions de standards de référence pour la chromatographie HPLC: solutions 0,05 à 0,1 mg/ml dans l'éluant utilisé pour la HPLC.

### *Equipement*

Chromatographe HPLC: pompe Spectra-Physics, modèle 8700, injecteur Rheodyne, modèle 7125 avec loop de 20  $\mu$ l, détecteur spectrophotométrique Perkin-Elmer, modèle LC-75, enregistreur potentiométrique Metrohm, modèle E 478. Colonne HPLC: voir sous «Conditions chromatographiques».

Agitateur type «Vortex».

### *Mode opératoire*

Préparer l'extrait contenant les *colorants acides* et les *pigments anioniques* selon les méthodes décrites pour la recherche des colorants artificiels dans les rouges à lèvres et les fards (4) et dans les vernis à ongles (5).

Evaporer cet extrait à sec sous vide, reprendre le résidu avec 0,2 à 0,5 ml d'éluant utilisé pour la HPLC, en agitant au «Vortex» et en chauffant légèrement, si nécessaire.

Injecter successivement les extraits des échantillons examinés et les standards de référence sur le chromatographe HPLC, dans les conditions décrites ci-après.

Comparer les temps ou volumes de rétention. Pour confirmer l'identité d'un colorant, il peut être utile de comparer les réponses obtenues en faisant varier la longueur d'onde du détecteur.

### *Conditions chromatographiques*

Colonne HPLC: Spherisorb RP-18 10  $\mu\text{m}$ , longueur 250 mm, diamètre intérieur 4,6 mm (Brownlee Labs).

Eluant pour la HPLC: méthanol-eau 65:35 (v/v) avec réactif «PIC A».

Longueur d'onde de détection: 480 nm, en règle générale.

Débit d'élution: 2 ml/min.

### Résultats et discussion

L'avantage de la chromatographie liquide haute performance sur la chromatographie sur couche mince, pour la séparation des pigments anioniques, apparaît clairement en comparant le chromatogramme illustré à la figure 1 et les valeurs de  $R_f$  obtenues avec deux éluants distincts, rassemblées dans le tableau 1.

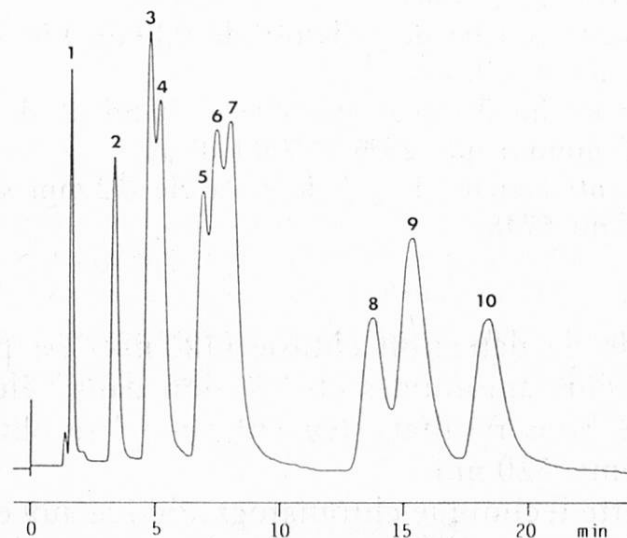


Fig. 1. Séparation par chromatographie HPLC de paires d'ions en phase inversée de C.I. 15525 (1), C.I. 15850 (2), C.I. 15510 (3), C.I. 15880 (4), C.I. 15865 (5), C.I. 15800 (6), C.I. 15580 (7), à la concentration de 0,05 mg/ml chacun, et C.I. 15620 (8), C.I. 15630 (9), C.I. 15585 (10) à la concentration de 0,1 mg/ml chacun. Conditions chromatographiques: voir «Partie expérimentale»

Avec la chromatographie sur couche mince, une distinction nette entre les colorants C.I. 15510, 15580, 15620 et 15800, ou entre C.I. 15585 et 15630, ou encore entre C.I. 15850 et 15865, n'est pratiquement pas réalisable. Avec la technique de chromatographie HPLC proposée, il est possible de séparer de manière satisfai-

sante 10 pigments anioniques en moins de 20 minutes, sans avoir recours à un *gradient* d'élution.

Tableau 1. Chromatographie sur couche mince des pigments anioniques avec deux systèmes distincts, selon (1)

C.I. No	Couleur du spot	Valeurs indicatives de R <sub>f</sub>	
		Système 1	Système 2
15510	orange	0,3 tr	0,34
15525	rouge-orange	0,62	0,08
15580	rouge-orange	0,2 tr	0,38
15585	rouge-orange	0,1 tr	0,58
15620	rouge	0,1 tr	0,41
15630	rouge-orange	0,03	0,52
15800	rouge	0,2 tr	0,39
15850	rouge	0,50	0,14
15865	rouge	0,39	0,19
15880	rouge	0,11	0,16

tr = trainée

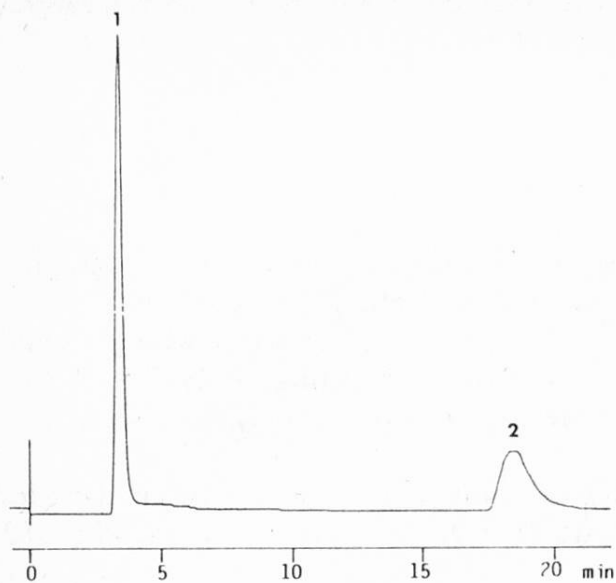
Système 1: Eluant: 1 ml d'éthanolamine dans 100 ml de solution aqueuse de Na<sub>2</sub>EDTA 0,005 mol/l.  
Adsorbant: couche de cellulose de 0,1 mm sur feuille plastique (Merck no 5577).

Système 2: Eluant: 100 ml d'acétate d'éthyle + 30 ml de diméthylformamide + 5 ml d'ammoniaque 25% + 7 ml d'eau.  
Adsorbant: couche de gel de silice de 0,2 mm sur feuille plastique (Merck no 5748).

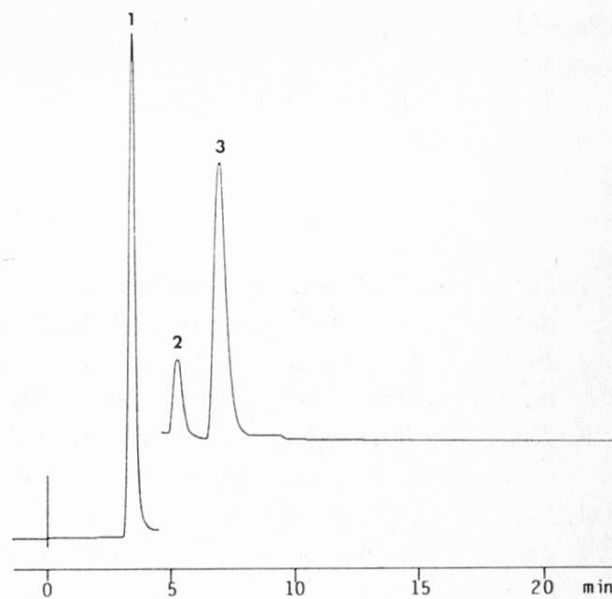
La longueur d'onde de détection choisie (480 nm) est proche des maxima d'absorption des pigments anioniques en solution dans l'éluant utilisé pour la HPLC. Cependant, de bons résultats peuvent aussi être obtenus à la longueur d'onde de 500 et même 520 nm.

L'application de cette technique chromatographique aux extraits de colorants isolés à partir de produits cosmétiques ne présente aucune difficulté. Les séparations obtenues avec les extraits d'un rouge à lèvres et d'un vernis à ongles sont illustrées aux figures 2 et 3. Pour tous les échantillons examinés, l'identification des pigments anioniques a été réalisée sans problème. Les colorants hydrosolubles acides éventuellement aussi présents n'interfèrent pas, leurs volumes de rétention étant nettement inférieurs à ceux des pigments anioniques.

Pour réaliser une appréciation *quantitative*, en comparant les hauteurs ou les surfaces des pics des extraits d'échantillons et des standards de référence, il doit être tenu compte du poids de la prise d'échantillon, de la fraction d'extrait déposée sur la micro-colonne de polyamide et du volume final de l'extrait examiné par chromatographie HPLC.



*Fig. 2.* Chromatographie HPLC de l'extrait obtenu à partir d'un rouge à lèvres (selon la méthode (4)), contenant C.I. 15850 (1) et C.I. 15585 (2). Conditions chromatographiques identiques à celles de la figure 1



*Fig. 3.* Chromatographie HPLC de l'extrait obtenu à partir d'un vernis à ongles (selon la méthode (5)), contenant C.I. 15850 (1), C.I. 15880 (2) et C.I. 15865 (3). Conditions chromatographiques identiques à celles de la figure 1

### *Résumé*

Les colorants qui appartiennent au groupe des pigments anioniques, isolés des produits cosmétiques tels que les rouges à lèvres, les fards et les vernis à ongles, sont identifiés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) de paires d'ions, en phase inversée. Une séparation satisfaisante et rapide est obtenue en régime isocratique, en utilisant comme éluant un mélange méthanol-eau 65:35 avec le réactif «PIC A» (tétrabutylammonium).

Cette technique permet également une appréciation quantitative.

### *Zusammenfassung*

Anionische Pigmentfarbstoffe aus Kosmetika wie Lippenstifte, Make-ups und Nagellacke werden durch Ionenpaar-Umkehrphasen-HPLC nachgewiesen. Eine befriedigende und schnelle Trennung wird unter isokratischen Bedingungen mit Methanol-Wasser 65:35 als Eluierungsmittel mit «PIC A» (Tetrabutylammonium) als Reagenz erreicht.

Diese Technik erlaubt ebenfalls eine mengenmässige Beurteilung.

### *Summary*

Anionic pigment dyes, isolated from cosmetic products, e. g. lipsticks, make-up and nail lackers, are identified using ion pair high-performance liquid chromatography on re-

versed phase. A satisfactory and rapid separation is obtained by elution with methanol-water 65:35 and «PIC A» (tetrabutylammonium) reagent.

This technique allows a quantitative appreciation.

### Bibliographie

1. *Perdih, A.*: Analytik der kosmetischen Farbstoffe. II. Isolierung und Chromatographie der anionischen Pigmentfarbstoffe. *Parfümerie Kosmet.* **50**, 173–177 (1969).
2. *Bell, S. J.*: Determination of colors in cosmetics. In: Senzel, H. J. (Ed.), *Newburger's manual of cosmetics analysis*, 2nd edition, p. 118. AOAC, Washington 1977.
3. *Tonet, N.*: Extraction et identification des colorants inclus dans les rouges à lèvres. *Trav. chim. aliment. hyg.* **66**, 433–472 (1975).
4. *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).
5. *Etournaud, A. et Aubort, J.-D.*: Recherche des colorants organiques artificiels dans les produits cosmétiques. II. Vernis à ongles. *Trav. chim. aliment. hyg.* **75**, 221–226 (1984).
6. *Gasparic, J.*: Paper and thinlayer chromatography of azo pigments. *J. Chromatog.* **66**, 179–184 (1972).
7. *Courcelles, C., Rey, S., Kaschtges, J., Errera, J., Sinoquet, G. et Hurand, C.*: Identification de l'orangé GGN. *Ann. fals. exp. chim.* **71**, 267–274 (1978).
8. *Etournaud, A. et Aubort, J.-D.*: travaux non publiés.
9. Paired Ion Chromatography. An Alternative to Ion Exchange. Publication F61, Waters Associates, Milford, Mass. 1976.
10. *Chudy, J., Crosby, N. T. and Patel, I.*: Separation of synthetic food dyes using high-performance liquid chromatography. *J. Chromatog.* **154**, 306–312 (1978).
11. *Aitzetmüller, K. and Arzberger, E.*: Analysis of food dyes E 110, E 111 and E 124 in fish samples by ion pair partition HPLC. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* **169**, 335–338 (1979).
12. *Boley, N. P., Bunton, N. G., Crosby, N. T., Johnson, A. E., Roper, P. and Somers, L.*: Determination of synthetic colours in foods using high-performance liquid chromatography. *Analyst.* **105**, 589–599 (1980).
13. *Lawrence, J. F., Lancaster, F. E. and Conacher, H. B. S.*: Separation and detection of synthetic food colors by ion-pair high-performance liquid chromatography. *J. Chromatog.* **210**, 168–173 (1981).
14. *Masłowska, J. und Marszał, K.*: Die hochdruckflüssigkeitschromatographische Trennung des Lebensmittelfarbstoffes. *Dtsch. Lebensm.-Rdsch.* **77**, 275–278 (1981).
15. Directives du Conseil des Communautés Européennes (76/768/CEE) concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux produits cosmétiques du 27 juillet 1976. Annexe III, deuxième partie. *Journal officiel des Communautés Européennes* **19**, no L 162, 189–192 (1976). Modification (82/368/CEE) du 17 mai 1982. *Journal officiel des Communautés Européennes* **25**, no L 167, 1 (1982).

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