

Vékonyréteg kromatográfiás eljárás egyes kozmetikai festékek egymás mellett történő kimutatására

PINTÉR IMRE és KRÁMER MAGDA

Technikai munkatárs: KLEEBERG JÁNOS

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1968. április 23.

A kozmetikai szerek színezésére hazánkban engedélyezett festékek listáját az 1/1963. (II. 20.) Éim. M. sz. rendelet melléklete tartalmazza. Az ebben felsorolt anyagok közül a rendelet előírásai szerint „K” jelű festékek bármely kozmetikai készítmény festésére felhasználhatók, az „Ext” jelű színezékek csak olyan készítményekben alkalmazhatók, amelyeket csupán ún. normál bőrfelületen használnak. Nem szabad tehát az utóbbiakat alkalmazni az ajak és szem régióban.

Az egészségügyi ellenőrzés szempontjából lényeges ezért, hogy az ajak, illetve szem régióban alkalmazásra kerülő kozmetikai szerekben a „K” jelű festékeket keverékükben egymástól elválasztani és azonosítani, mellettük pedig az esetleg felhasznált „Ext” jelű festékeket kimutatni tudjuk. E vizsgálatok eredményei alapján lehet a szükségessé váló intézkedést megtenni.

Jelen munkánk során olyan analitikai módszert kívántunk beállítani, amely a szemhéj festésére előállított készítményekben használt „K-kék” és „K-zöld” jelű festékek egymástól és az „Ext-kék” és „Ext-zöld” jelű festékektől való elválasztására és mindezen festékek azonosítására alkalmas. A rendelkezésünkre álló szakirodalomban ugyanis nem találtunk olyan eljárást, amely a fenti célnak maradéktalanul megfelelt volna.

Kék és zöld festékek kromatográfiás vizsgálatával az utóbbi években több szerző is foglalkozott (1–5). Az általunk vizsgálni szándékozott festékek közül azonban csupán néhány kromatográfiás viselkedésére nézve találtunk adatokat. Így pl. a 42.095 Colour Index II. (továbbiakban C. I.) számú festéket *Bandelin* (6) papírkromatográfiás és *McKeown* (7) oszlopkromatográfiás, a 10.025 C. I. számút *Sramek* (8) papírkromatográfiás módszerrel vizsgálta, a 10.020, 42.040, 42.095 és az 52.015 C. I. számú festékeket keverékükből *Riemersma* (9) papírkromatográfiás eljárással választotta szét. A rétegekromatográfiás eljárást alkalmazó szerzők közül *Waldi* (10) foglalkozott a 42.040, 42.095 és az 52.015 C. I. számú festékek elkülönítésével.

Vizsgálatunk tárgyát a következő festékek képezték:

a) a „K-kék”, illetve „K-zöld” jelű, 43.820, 63.000, 42.095, 42.100, 44.090, 61.570 C. I. számú festékek, valamint a nűanszírozásra használt 19.140 C. I. számú, sárga színű élelmiszerfesték is,

b) az „Ext-kék”, illetve „Ext-zöld” jelű, 42.140, 43.535, 52.015, 60.730, 62.085, 10.020, 42.040 C. I. számú festékek.

A fentiekben kitézített cél elérésére a vékonyrétegekromatográfiát kívántuk alkalmazni a papírkromatográfiával szembeni ismert előnyei, elsősorban gyorsasága miatt.

Kísérleti rész:

A szemhéj festésére használatos hazai előállítású kozmetikai készítményekben a festékeket viasz, ásványi, állati és kevés növényi zsíradékot tartalmazó

víványagba dolgozzák be. E termékekből a festékeket kromatográfiás vizsgálat céljára a következőképpen vontuk ki:

A vizsgálandó anyagból kb. 0,2 g-nyi mennyiséget 5 ml petroléterrel oldotunk, majd ezen oldatot centrifugáltuk. Ezt a műveletet megismételtük. A petroléterben nem oldódó maradékból a festékeket 2×2 ml 50%-os etanollal kioldotuk. Ezt az oldatot használtuk – szükség esetén besűrítve – kromatografálásra.

Munkánk során *Waldi* (10) által mikroszkópiában használatos egyes festékek vékonyrétegekromatográfiás elválasztásához használt adszorbenst (Szilikagel G) és oldószerkeveréket (30 tf. kloroform, 40 tf. aceton, 20 tf. izopropanol, 10 tf. kénessav) próbáltuk alkalmazni, mivel az általa vizsgált festékek közül három vizsgálati anyagaink között is szerepelt. Ez az oldószerkeverék azonban nem adott kielégítő eredményt. E futtatószer összetételének különböző módosításai után végül is célunk eléréséhez a kloroform, aceton, n-propanol, kénessav 2 : 5 : 2 : 1 arányú frissen készített keveréke (1 sz. futtatószer) bizonyult a vizsgált festékek nagyobb részére nézve megfelelőnek. Az alkalmazott, általunk előállított kénessav SO₂ koncentrációja 9% volt. A futtatást 20×20 cm-es üveglapra „Desaga” készülék segítségével felvitt, 105 °C-on 20 percig aktivált, 0,1 mm-es Szilikagel G (Merck) rétegen végeztük szobahőmérsékleten (22–24 °C-on) 60 percig.

Az 1. sz. futtatószerrel kapott Rf értékek az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat

A vizsgált festékek jellemzésére szolgáló azonosító adatok

Colour Index II. szám	Kémiai csoport	Magyar rendeleti elnevezés	A festékek fő foltjainak Rf értéke		A mellékfoltok száma	
			1. sz. futtatószerben	2. sz. futtatószerben	1. sz. futtatószerben	2. sz. futtatószerben
42.095	Triarilmetán	K – zöld – 1	0,0 0,14	0,07	–	1
10.020 63.000	Nitroazo Antrachinon	Ext – zöld – 2 K – kék – 3	0,15 0,0	0,10 0,0	– 1	– –
19.140	Monoazo	Tartrazin (élelmiszerfesték)	0,17 0,18	0,41 0,35	–	–
44.090	Triarilmetán	K – zöld – 3	0,20	0,19	–	–
43.535	Triarilmetán	Ext – kék – 3	0,24	0,23	1	1
52.015	Tiazin	Ext – kék – 5	0,28	0,19	1	1
42.100	Triarilmetán	K – zöld – 2	0,33 0,39	0,31 0,28	3	3
42.080	Triarilmetán	Ext – kék – 1	0,49	0,40	2	2
61.570	Antrachinon	K – zöld – 4	0,53	0,36	–	–
62.085	Antrachinon	Ext – kék – 7	0,76	0,60	–	–
60.730	Antrachinon	Ext – kék – 6	0,77	0,67	–	–
42.040	Triarilmetán	Ext – zöld – 3	0,78	0,60	1	1
43.820	Triarilmetán	K – kék – 2	0,82	0,55	1	1
42.140	Triarilmetán	Ext – kék – 2	0,83	0,67	–	–

Megjegyzés: A fenti Rf értékek mindegyike 10 vizsgálat eredményének átlaga. Az egyes eredmények az átlagértéktől legfeljebb ±15%-os eltérést mutatnak. A kettős Rf értékek azt jelzik, hogy a festék kromatogramjának mindkét foltja egymáshoz közeli intenzitású. Az aláhúzott értékek az intenzívebb foltra vonatkoznak. A fölfoltok képest csekély intenzitású foltok Rf értékét nem adtuk meg, hanem csak mellékfoltként jeleztük.

Az itt közölt adatokból megállapítható, hogy a kis (0,0–0,20) Rf értékű festékek szétválása keverékükből nem kielégítő, bár e festékek egy része foltjaik színe és formája, valamint mellékfoltjaik alapján elkülöníthető.

Igy pl. a 0,18 Rf értékű 19.140 C. I. számú festék sárga színű foltja a tőle el nem váló, vagy egészen közeli elhelyezkedésű (0,17, 0,20 és 0,15 Rf értékű) 63.000 és 44.090, valamint 10.020 C. I. számú, de más színű foltokkal rendelkező festékektől keverékeikben megkülönböztethető. Ezeknek egyik példáját mutatja be az 1. ábra.

A 0,0 és 0,14 Rf értéket mutató foltokkal rendelkező 42.095, továbbá a 0,0 és 0,17 Rf értékű 63.000 C. I. számú festékek keverékükben szintén felismerhetők kromatogramjukon, foltjaik súlypontjának különbözősége, valamint azon az alapon, hogy az utóbbi festék foltjai diffúznak és ezeken kívül még egy jellemző mellékfoltja is van.

Az előző példákkal szemben a 42.095 és 10.020 C. I. számú festékek keverékében az 1. sz. futtatószer segítségével még kétszeri futtatással sem sikerült a

1. ábra

- a) 19.140,
- b) 19.140 + 61.570,
- c) 19.140 + 43.820,
- d) 19.140 + 63.000,
- e) 19.140 + 42.100,
- f) 19.140 + 44.090 C.I. sz. festékek

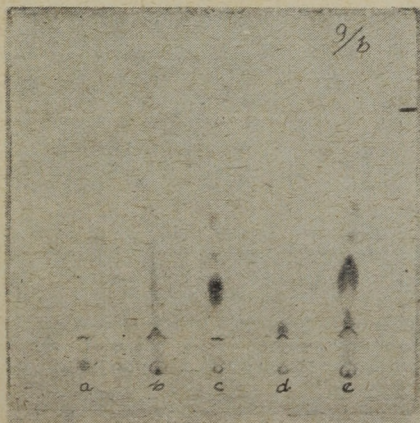
1. sz. futtatószerben egyszer futtatva



2. ábra

- a) 42.095,
 - b) 42.095 + 63.000,
 - c) 42.095 + 42.100,
 - d) 42.095 + 44.090,
 - e) 42.095 + 63.000 + 42.100 + 44.090
- C.I. sz. festékek

1. sz. futtatószerben egyszer futtatva



3. ábra
- a) 42.100,
 - b) 42.100 + 52.015,
 - c) 42.100 + 42.080,
 - d) 42.100 + 42.040,
 - e) 42.100 + 10.020,
 - f) 42.100 + 52.015 + 42.080 + 42.040

C.I. sz. festékek
1. sz. futtatószerben egyszer futtatva



- 3/a ábra
- a) 42.100,
 - b) 52.015,
 - c) 42.100 + 52.015

C.I. sz. festékek
1. sz. futtatószerben kétszer futtatva



10.020 C. I. számú festék jelenlétét kimutatni, mivel ez utóbbi 0,15 Rf értékű foltja egybeesik a 42.095 C. I. számú festék 0,14 Rf értékű főfoltjával.

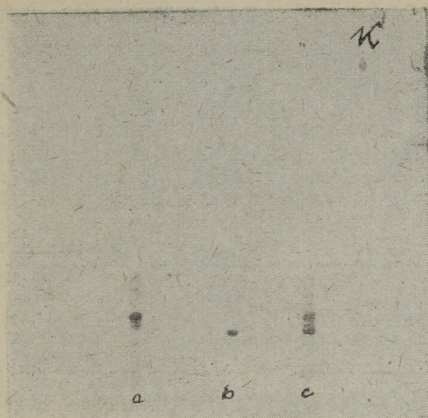
A 0,20-nál nagyobb Rf értékű vizsgált festékek keverékükben már egyszeri vagy legfeljebb kétszeri futtatással szétválaszthatók az 1. sz. futtatószerben.

Kivételt a 60.730 és 62.085, valamint a 42.140 és a 43.820 C. I. sz. festék-párok képeznek.

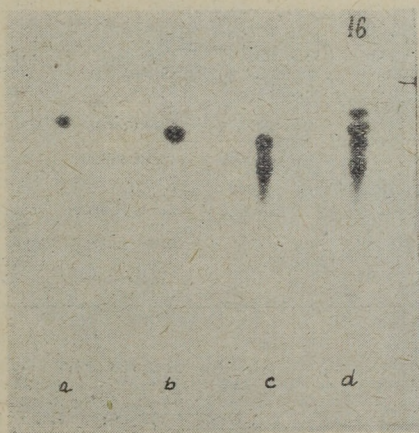
A fentiek szerint tehát az 1. sz. futtatószer alkalmazható három kritikus pár kivételével, mégis tökéletesebb eredmény elérésére törekedtünk. Ezért más oldószerkeverékekkel is kísérleteztünk. Közülük a n-butanol, jégecet, víz 50 : 12 : 38 arányú elegyének (amelyben *Riemersma* és *munkatársai* (9) tapasztalatai nyomán a jobb foltélesség elérése céljából 0,4% kálium kloridot oldottunk) összerázás után nyert felső fázisa (2. sz. futtatószer) különösen alkalmasnak mutatkozott* 150 percig szobahőmérsékleten történő futtatás után az 1. sz. futtató-

* Az előzőekben leírt módon készített Szilikagel G rétegen.

4. ábra
- a) 10.020,
 b) 42.095,
 c) 10.020+42.095 C.I. sz. festékek
 2. sz. futtatószerben kétszer futtatva



5. ábra
- a) 42.140,
 b) 42.040,
 c) 43.820,
 d) 42.140+42.040+43.820 C.I. sz.
 festékek
 2. sz. futtatószerben kétszer futtatva



szerben kis Rf értékű és nem megfelelően szétváló festékek, így pl. az említett 42.095 és 10.020 C. I. sz. kritikus festékpár elkülönítésére. Ez utóbbi két festéknek és keveréküknek a 2. sz. futtatószerrel kétszeri futtatással nyert kromatogramját a 4. ábrán mutatjuk be.

A 2. sz. futtatószer előnyösen használható az 1. sz. futtatószerben 0,20-nál nagyobb Rf értékű egyes vizsgált festékek elválasztására is. Így pl. lehetővé teszi az 1. sz. futtatószerrel el nem választható 42.140 és 43.820 C. I. sz. festékek keverékükben egymástól való elkülönítését. Az elválást kétszeri futtatás tökéletessé teszi.

A 60.730 és a 62.085 C. I. számú festékek a 2. sz. futtatószerrel sem választhatóak el teljesen, de a foltok lila, illetve kék színe alapján megkülönböztethetők.

A vizsgált festékek 2. sz. futtatószerrel kapott Rf értékeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az 1. táblázat adataiból, illetve a fenti példákban kiténik, hogy a festék-párok az 1. és 2. sz. futtatószer valamelyikében szétválaszthatók, legalábbis olyan mértékben, ami felismerésüket lehetővé teszi. Így tehát esetenként, az adott festékkeverék összetételétől függően kell az 1. sz. táblázatban feltüntetett Rf értékek alapján célravezetőnek mutatózó futtatószer kiválasztani.

Az általunk vizsgált festékek azonosítása elsősorban Rf értékük alapján történt. Emellett foltjaik színe és azok 4%-os sósav, illetve 4%-os nátrium-hidroxid oldat hatására bekövetkező változásai is felhasználhatók azonosításukra. A festékek ezen jellemzőit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

A vizsgált festékek foltjainak színe különböző körülmények között

Colour Index 11. szám	A foltok színe				
	Kezeletlenül	1. sz.	2. sz.	HCl-el kezelve	NaOH-al kezelve
		futtatószerben			
10.020	halványzöld	zöldesbarna	zöld	zöld (elhalványodó)	halványzöld
19.140	sárga	sárga	sárga	sárga	sárga
42.040	berlini kék	kék	kék	narancssárga	zöld (halványodó)
42.080	kék	kék	kék	zöld	kék
42.095	zöldeskék	zöldeskék	zöldeskék	zöldeskék	szintelen
42.100	zöldeskék	zöldeskék	zöldeskék	zöld	zöldesszürke
42.140	liláskék	kék	kék	zöld	narancssárga
43.535	kék	kék	kék	sárgászöld	sárga
43.820	rózsaszín	rozsdabarna	lila	narancsvörös	halványlila
44.090	világos zöldeskék	szürkés-kék	kék	sárgászöld	halványkék
52.015	kék	kék	kék	kék	lila
60.730	lila	lila	lila	lila	kékeslila
61.570	szürkés-kék	halványbarna	szürkés	szürkés-kék	szürkés-kék
62.085	lila	lilásrózsaszín	kék	lilásrózsaszín	kékeslila
63.000	szürkéslila	halvány szürkéslila	halvány szürkéslila	halványlila	kék

I R O D A L O M

- (1) Mottier, M.: Mitt. Geb. Lebendmittel. Hyg. 47, 372–386. 1956.
- (2) Netto, I.: Ann. Fals. Fraudes 50, 1–8. 1957.
- (3) Wollenweber, P.: J. Chrom. 7, 557–560. 1962.
- (4) Sramek, J.: J. Chrom. 9, 476–484. 1962., 11, 524–533. 1963., 12, 453–463. 1963.
- (5) Schorn, P. J., Stahl, E.: zit. Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie, Springer Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg, 358. 1962.
- (6) Bandelin, F. J., Tuschoff, J. V.: J. Am. Pharm. Ass. Sci. Ed. 49, 302–304. 1960.
- (7) McKeown, G. G., Thomson, J. L.: J. A. O. A. C. 37, 917–920. 1954.
- (8) Sramek, J.: J. Chrom. 15, 57–64. 1964.
- (9) Riemersma, J. C., Heslinga, F. J. M.: Mitt. Geb. Lebensmittel. Hyg. 54, 94–103. 1960.
- (10) Waldi, D.: zit. Stahl, E.: Dünnschicht-Chromatographie, Springer Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg, 358. 1962.

ПАРАЛЛЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КОСМЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

И. Пинтер и М. Крамер

Авторы разработали метод тонкослойной хроматографии для взаимного отделения и идентификации в Венгрии апробированных красителей в пределах размера частиц и для отделения от подобных но только на поверхности нормальной кожи применяемых красок. Наведение испытуемых 15

видов красок осуществляли на соответствующим образом активированном слое Силикагель – Г. Для достижения своих целей, считали подходящим две разные смеси растворителя (хлороформ, ацетон, n-пропанол, сернистая кислота 2 : 5 : 2 : 1) и после смешивания встряхиванием 50 объёма n-бутанола, 12 объёма ледяной уксусной кислоты, 38 объёма воды, 0,4% хлористого калия.

Для идентификации красителей, кроме значения рефракции пятен, использовали их цвет, а также их поведение к кислотам и щелочам.

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHES VERFAHREN ZUM NACHWEIS VON EINIGEN KOSMETISCHEN FARBSTOFFEN NEBENEINANDER

I. Pintér und M. Krámer

Die Verfasser arbeiteten ein dünn-schichtchromatographisches Verfahren zur Trennung der in Ungarn auch für den Gebrauch im Augenbereich zugelassenen Farbstoffe voneinander und von den ihnen ähnlichen, aber nur auf der normalen Hautfläche verwendbaren Farbstoffen aus, verbunden mit ihrer Identifizierung. Sie verwendeten eine entsprechend aktivierte Silicagel-G Schicht und fanden für die Trennung der 15 untersuchten Farbstoffe besonders zwei Fließmittel geeignet (Chloroform, Aceton, N-Propanol, schwefelige Säure, im Verhältnis 2:5:2:1 gemischt, beziehungsweise die obere Phase gewonnen nach dem Vermischen von 50 Vol N-Butanol, 12 Vol Eisessig, 38 Vol Wasser und 0,4% Kaliumchlorid.) Zur Identifizierung der Farbstoffe verwendeten sie neben den R_f Werten ihrer Flecke ihre Farbe, sowie ihr Verhalten gegenüber Säure und Alkali.

THIN-LAYER CHROMATOGRAPHIC METHOD FOR THE DETECTION OF CERTAIN COSMETICAL DYES IN THE PRESENCE OF EACH OTHER

I. Pintér und M. Krámer

A thin-layer chromatographic method was evolved by the authors for the separation from each other and from other similar dyes applicable only on normal skin surfaces of dyes licensed in Hungary for application in the region of the eyes and for their identification. The examined 15 different dyes were allowed to run on an adequately activated layer of Silicagel-G. For the mentioned purposes, two types of solvent systems proved to be particularly suitable (a 2:5:2:1 mixture of chloroform: acetone: n-propanol: sulphurous acid and an upper phase obtained by shaking 50 parts by volume of n-butanol with 12 parts by volume of glacial acetic acid, 38 parts by volume of water and 0.4 per cent of potassium chloride).

PROCÉDÉ DE CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE POUR LA DÉTECTION DE DIVERS COLORANTS COSMÉTIQUES PRÉSENTS SIMULTANÉMENT

I. Pintér et M. Krámer

Les auteurs ont élaboré un procédé de chromatographie en couche mince pour la séparation et l'identification des matières colorantes dont l'emploi est permis en Hongrie dans la région oculaire, aussi bien entre elles, qu'avec les matières colorantes semblables, mais applicables seulement sur la peau normale. Ils ont fait courir les 15 espèces de matières colorantes examinées sur une couche de Silicagel-G convenablement activé. Ils ont trouvé que deux sortes de mélanges de solvant sont spécialement aptes pour ce but (mélange 2:5:2:1 de chloroforme, acétone, n. propanol, acide sulfureux et, respectivement, une phase supérieure obtenue par agitant le mélange de 50 parts en vol, de n-butanol, 12 parts d'acide acétique glacial, 38 parts d'eau et 0.4% de chlorure de potassium.