

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 74 (1983)
Heft: 4

Artikel: Recherche des colorants organiques artificiels dans les produits cosmétiques. Partie I, Rouges à lèvres et fards = Analysis of artificial organic colours in cosmetics. Part I, Lipsticks and make-up
Autor: Etournaud, A. / Aubort, J.-D.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983014>

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: 05.05.2025

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

Recherche des colorants organiques artificiels dans les produits cosmétiques I. Rouges à lèvres et fards

Analysis of Artificial Organic Colours in Cosmetics

I. Lipsticks and Make-up

A. Etournaud et J.-D. Aubort

Laboratoire cantonal, Epalinges-Lausanne. Assistance technique: *E. Sansonnens*

Introduction

Les produits cosmétiques décoratifs ou produits de maquillage sont des préparations qui contiennent, à côté de pigments purement minéraux, des quantités relativement importantes de matières colorantes organiques artificielles, principalement sous forme de laques et autres pigments. Le terme de pigment s'applique à tout colorant insoluble dans le solvant ou véhicule considéré, une laque étant un pigment obtenu par fixation d'un colorant hydrosoluble sur un support insoluble, généralement de l'hydroxyde d'aluminium (laque d'aluminium) (1).

Parmi les produits cosmétiques considérés ici, ceux dont l'application régulière se fait sur ou à proximité de muqueuses (rouges à lèvres, fards ou ombres à paupières, mascaras) peuvent être à l'origine de problèmes toxicologiques liés à la présence de matières colorantes définies et à leur degré de pureté ou encore à leur concentration. Le contact avec l'épiderme ou la muqueuse étant de longue durée, le taux de résorption peut être élevé et, dans le cas des rouges à lèvres, l'ingestion significative. Dans ce dernier cas, en utilisation normale, les quantités estimées de colorants organiques déposés sur les lèvres sont de 1 à 3 mg par jour (2). Pour limiter les risques liés à l'emploi des produits destinés au maquillage des yeux, la législation des Etats-Unis n'autorise la coloration de ceux-ci qu'avec certains pigments minéraux (3).

Ces quelques considérations montrent l'intérêt pour un laboratoire officiel de disposer de méthodes permettant d'identifier les colorants présents dans ce genre de produits cosmétiques notamment, et de pouvoir, le cas échéant, les doser.

Un rouge à lèvres est généralement constitué d'une base grasse plus ou moins ferme, formée d'un mélange de cires, huiles et autres ingrédients gras, qui est co-

lorée principalement au moyen de pigments minéraux et par dispersion de 2 à 3% de colorants organiques (4). Destinés à colorer l'épiderme, les fards se répartissent en deux groupes (5), les fards gras dont la composition est analogue à celle des rouges à lèvres, et les fards secs qui sont des poudres très riches en pigments minéraux, agglomérées par moulage au moyen de gomme. Quant aux mascaras, ils peuvent être assimilés à des fards gras.

Les différentes techniques déjà connues pour l'analyse des colorants dans les rouges à lèvres ont été présentées et comparées par *Tonet* (6 et références citées). Si la plupart des auteurs propose une identification des colorants par chromatographie sur couche mince (CCM), c'est au niveau de l'extraction et de la séparation que les méthodes diffèrent sensiblement. Elles vont de la peu efficace chromatographie directe sur plaque de silicagel (7) à la séparation chimique classique, longue et fastidieuse de tous les colorants selon leurs caractères chimiques (6), en passant par des techniques sommaires de purification sur poudre de polyamide (8).

Le présent travail propose un schéma analytique simplifié, synthèse des précédents travaux, basé sur la séparation des colorants extraits sur une micro-colonne de polyamide, suivie d'une identification par CCM. D'autres techniques d'identification peuvent être utilisées, notamment la spectrophotométrie dans le visible et la chromatographie liquide haute performance (HPLC), qui permettent en outre une appréciation quantitative.

Développée pour l'examen des rouges à lèvres, cette méthode s'applique sans difficulté aux fards, ainsi qu'aux mascaras.

Partie expérimentale

Principe

Après dégraissage de l'échantillon à l'hexane avec extraction des *colorants liposolubles*, 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 sulfonés, carboxyliques et pigments anioniques.

Les différentes phases de l'extraction sont schématisées à la figure 1.

Dans chaque groupe, les colorants sont identifiés par chromatographie sur couche mince (CCM) au moyen d'éluants appropriés.

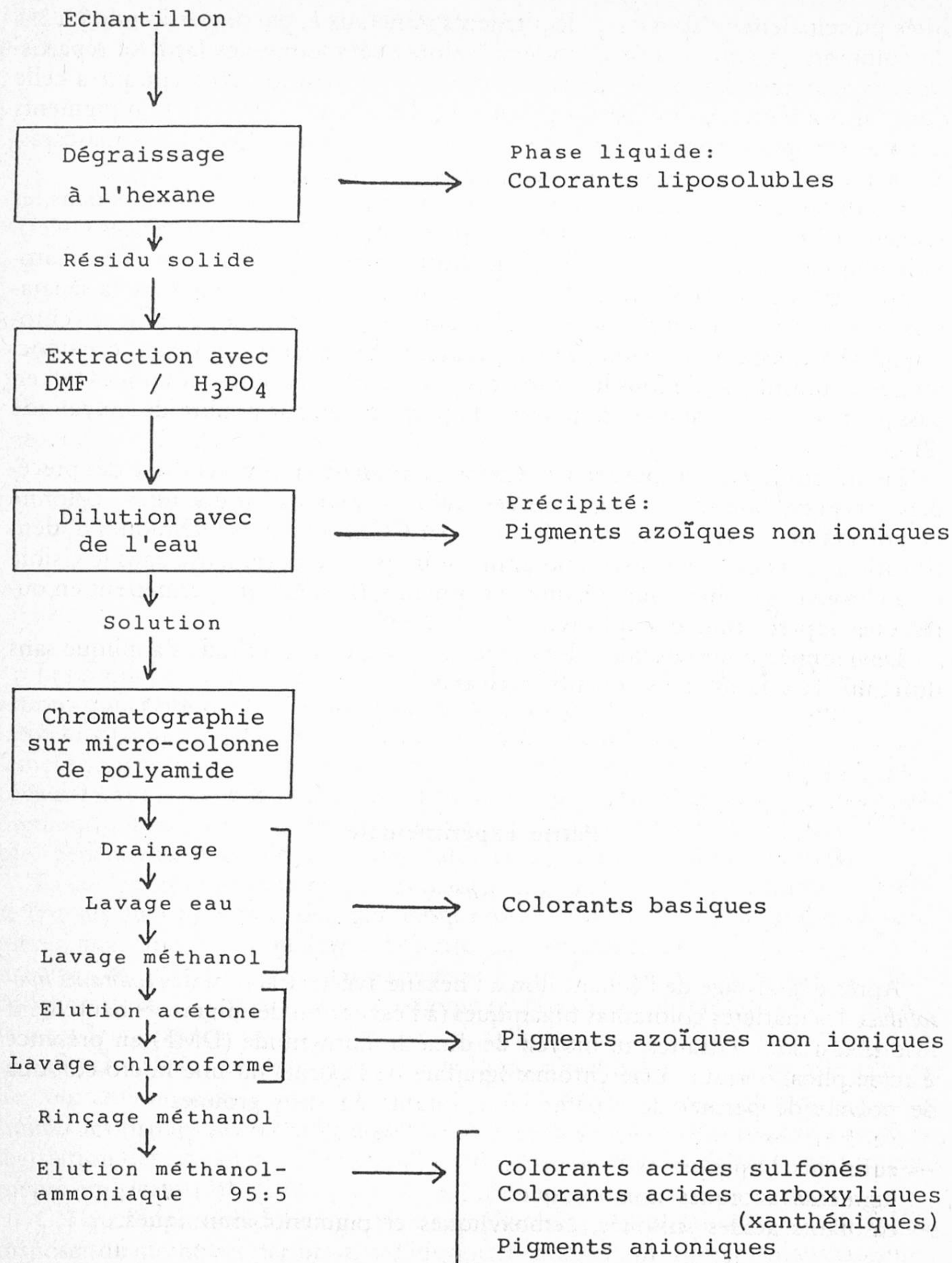


Fig. 1. Extraction et séparation des colorants

Réactifs

Diméthylformamide (DMF) p. a.
Acide phosphorique min. 85% p. a.
Hexane-fraction, redistillé.
Méthanol p. a.
Ammoniaque 25% p. a.
Méthanol-ammoniaque 25% 95 : 5 (v/v).
Chloroforme p. a.
Acétone Ph. H. VI, redistillée.
Sulfate de sodium anhydre p. a.
Polyamide MN-SC 6 pour la chromatographie sur colonne 0,05–0,16 mm (Macherey-Nagel).
Eluants selon le tableau 1, fraîchement préparés avec des réactifs purs.
Feuilles plastique pour la CCM avec couche de cellulose (Merck No 5577) et de gel de silice (Merck No 5748) ou produits équivalents.

Equipement

Tubes à centrifuger de 15 ml et centrifugeuse de table.
Agitateur type «Vortex».
Évaporateur rotatif.
Pipettes «Pasteur», $\varnothing$ 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 μ l.

Mode opératoire

Extraction et séparation des colorants

Peser 50 à 100 mg d'échantillon dans un tube à centrifuger.

Agiter avec 2 ml d'hexane jusqu'à dispersion homogène, centrifuger, décanter le surnageant et le conserver, s'il est significativement coloré, pour la recherche des *colorants liposolubles*.

Répéter l'extraction deux fois avec 1 ml d'hexane, éliminer par évaporation l'hexane qui imprègne encore le résidu solide.

Agiter très soigneusement le résidu solide avec 1 ml de DMF additionné d'une goutte d'acide phosphorique, centrifuger et décanter l'extrait DMF.

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

Réunir les extraits DMF et ajouter 2 volumes d'eau distillée (env. 3 ml).

Centrifuger ou filtrer sur laine de verre tout précipité significatif, le laver à l'eau et le mettre en solution au moyen d'acétone (éventuellement CHCl_3 ou

Tableau 1. Eluants pour l'identification des colorants par CCM

Colorants à identifier	Code	Composition	Adsorbant
acides sulfonés	S	acétate d'éthyle 75	gel de silice
acides xanthéniques		méthanol 15	
pigments anioniques (éluant de sélection)		ammoniaque 25% 15	
acides sulfonés	A.1	eau 80	cellulose
		ammoniaque 25% 20	
		citrate trisodique (· 2 H ₂ O) 2 g	cellulose
	A.2	tert-butanol 50	cellulose
		acide propionique 12	
		eau 38	
		chlorure de potassium 0,4 g	
	A.3	butanol-1 50	cellulose
		propanol-1 25	
		eau 20	
		ammoniaque 25% 5	
(dérivés du triarylméthane)	A.4	butanol-1 60	gel de silice
		éthanol 95% 10	
		eau 20	
		acide acétique 0,5	
pigments anioniques	PA.1	Na ₂ EDTA 0,005 mol/l 100	cellulose
		dans l'eau	
		éthanolamine 1	
	PA.2	acétate d'éthyle 100	cellulose
		diméthylformamide 30	
		ammoniaque 25% 5	
		eau 7	
acides xanthéniques	C.1	benzène 90	gel de silice
		acide acétique 10	
	C.2	acétate d'éthyle 50	gel de silice
		méthanol 20	
		ammoniaque 25% 10	
basiques	B.1	butanol-1 90	gel de silice
		eau 10	
		éthanol 95% 30	
		acide acétique 1,3	
	B.2	chloroforme 60	gel de silice
		butanone-2 80	
		acide formique 98% 10	
liposolubles	L.1	toluène	gel de silice
pigments azoïques non	L.2	dichloro-1,2 éthane	gel de silice
ioniques	L.3	n-hexane 90	gel de silice
		acétate d'éthyle 10	

DMF). Conserver cet extrait pour la recherche des *pigments azoïques non ioniques*.

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), placer 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 15 à 20 mm de hauteur après drainage. Rincer la colonne avec env. 1 ml d'eau distillée.

Faire passer un volume adéquat de l'extrait DMF-eau, selon l'intensité de sa coloration, laver avec de l'eau jusqu'à éluat neutre (papier pH).

Collecter dans un tube à centrifuger le liquide de drainage (et éventuellement les eaux de lavage) s'il est significativement coloré. Alcaliniser à pH 8–9 avec de l'ammoniaque 25% et extraire avec env. 2 ml de CHCl_3 . Séparer la phase chloroformique, la laver 3 fois avec 2 à 3 ml d'eau et ajouter une pointe de spatule de Na_2SO_4 anhydre, agiter et centrifuger. Conserver cet extrait pour la recherche des *colorants basiques*.

Laver la colonne avec 2 à 5 ml de méthanol (cet éluat peut être faiblement coloré par élution d'un résidu de colorant basique ou de colorant liposoluble ou d'un pigment azoïque non ionique).

Eluer avec de l'acétone jusqu'à éluat incolore, conserver cet éluat s'il est 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 alors la colonne avec le mélange méthanol-ammoniaque. L'éluat contient des *colorants acides sulfonés et carboxyliques* (à l'exception de la fluorescéine — C.I. 45350 — qui est éluee au cours du lavage avec le méthanol), ainsi que les *pigments anioniques* (voir tableau 2).

Identification par CCM

Standards de référence

Colorants hydrosolubles artificiels acides: env. 1 mg/ml dans l'eau distillée, à renouveler fréquemment.

Pigments anioniques: env. 1 mg/ml dans le DMF (éventuellement chauffer légèrement pour dissoudre), à renouveler fréquemment.

Colorants hydrosolubles artificiels basiques: 0,2 à 1 mg/ml dans le méthanol, à renouveler fréquemment.

Colorants liposolubles artificiels: 0,1 à 1 mg/ml dans le chloroforme, à préparer au moment de l'emploi.

Pigments azoïques non ioniques: à saturation dans le chloroforme (chauffer légèrement), à préparer au moment de l'emploi.

Extraits des échantillons

Evaporer à sec les extraits obtenus et reprendre par quelques gouttes de solvant adéquat:

Tableau 2. Colorants organiques artificiels que peuvent contenir les cosmétiques destinés à entrer en contact avec les muqueuses (CEE, réf. 11)

(Les colorants soulignés sont ceux qui ont été identifiés dans les produits cosmétiques examinés dans le cadre du présent travail)

Acides sulfoniques			
a) <i>hydrosolubles</i>		(utilisés dans les rouges à lèvres sous forme de laques d'aluminium)	
C. I. 10316 (jaune)	13015 (jaune)	14270 (jaune)	14720 (rouge)
14815 (rouge)	15980 (orange)	<u>15985 (orange)</u>	<u>16185 (rouge)</u>
16255 (rouge)	16290 (rouge)	<u>19140 (jaune)</u>	28440 (noir)
42051 (bleu)	42053 (vert)	<u>42090 (bleu)</u>	42640 (violet)
44090 (vert)	47005 (jaune)	61570 (vert)	73015 (bleu)
b) <i>pigments anioniques</i>		(utilisés dans les rouges à lèvres sous forme de sels de Ba, Ca ou Sr ou d'acides libres)	
C. I. 15510 (orange)	15525 (rouge)	15580 (rouge)	<u>15585 (rouge)</u>
15630 (rouge)	<u>15850 (rouge)</u>	15865 (rouge)	15880 (rouge)
Acides carboxyliques (xanthéniques) (utilisés dans les rouges à lèvres sous forme d'acides libres peu solubles ou de laques d'aluminium)			
C. I. 45350 (jaune)	45370 (rouge)	<u>45380 (rouge)</u>	45396 (orange)
45405 (rouge)	<u>45410 (rouge)</u>	45425 (rouge)	<u>45430 (rouge)</u>
Colorant basique		(utilisé dans les rouges à lèvres sous forme hydrosoluble ou de laque d'aluminium)	
C. I. <u>45170 (rouge)</u>			
Colorants liposolubles			
C. I. 11920 (orange)	12150 (rouge)	60725 (violet)	61565 (vert)
Pigments azoïques non ioniques			
C. I. <u>12075 (orange)</u>	<u>12085 (rouge)</u>	12490 (rouge)	
Pigments organiques divers*			
C. I. 58000 (rouge)	69800 (bleu)	69825 (bleu)	73000 (bleu)
73360 (rouge)	73385 (violet)	74260 (vert)	

* Ces colorants ne sont pas extraits par le DMF en présence de H_3PO_4

- chloroforme pour les extraits contenant les colorants liposolubles et les pigments azoïques non ioniques,
- méthanol pour l'extrait contenant les colorants basiques,
- DMF pour l'extrait contenant les colorants acides et les pigments anioniques.

Saturer la cuve avec l'éluant approprié (voir tableau 1) pendant 1 heure au moins avant le développement du chromatogramme, sauf pour l'éluant S qui est utilisé sans saturation.

Déposer sur la feuille de CCM les spots d'échantillons et de standards de référence. Laisser sécher *complètement* à température ambiante.

Observer les chromatogrammes à la lumière blanche et à l'UV (365 nm). Comparer les valeurs de R_f , les couleurs et les fluorescences des échantillons et des standards de référence.

L'identification sûre d'un colorant requiert l'usage de deux éluants distincts au moins (tableau 1).

Résultats et discussion

Comme *Tonet* (6), nous avons emprunté aux travaux de *Perdih* (9) la technique d'extraction des colorants au moyen de la diméthylformamide en présence d'acide phosphorique. Ce solvant est particulièrement efficace pour la mise en solution des laques et autres pigments. Cependant, il est préférable de dégraisser préalablement l'échantillon avec de l'hexane, ce qui permet d'éviter une étape d'extraction liquide — liquide difficile à réaliser avec de petits volumes. Ce dégraissage peut être omis pour les produits ne contenant manifestement pas de matière grasse, ce qui est le cas des fards secs en général.

Après extraction, le résidu solide ne contient plus que les charges, les pigments minéraux et certains pigments organiques hautement insolubles, par exemple le bleu d'indanthrène (C. I.* 69800) et les dérivés de phthalocyanine (C. I. 74260).

Comparée à la technique de purification par contact de l'extrait avec de la poudre de polyamide proposée par *Lehmann* (8), la fixation dynamique sur micro-colonne de polyamide (10) d'une partie aliquote de l'extrait additionné d'eau permet d'augmenter l'efficacité de la purification (la fixation des colorants ne se fait que sur une petite partie de l'adsorbant) et de séparer très facilement, par des élu-tions successives, les colorants en trois groupes chimiques distincts comme indiqué ci-après: les colorants basiques (élution à l'eau), les pigments azoïques non ioniques (élution à l'acétone), les colorants à caractère acide (élution avec le mélange méthanol-ammoniaque).

A relever que l'addition d'eau à l'extrait DMF — addition nécessaire pour la fixation des colorants sur polyamide — provoque la précipitation plus ou moins complète des pigments azoïques non ioniques. Le précipité peut être aisément collecté pour l'identification de ces substances.

Dans chaque fraction obtenue, l'identification est effectuée sans grande difficulté par chromatographie sur couche mince. Le recours à la spectrophotométrie dans le visible de l'extrait à l'hexane et comparaison du spectre obtenu avec ceux

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

des produits de référence dans le même solvant, permet de confirmer l'identité des colorants liposolubles, leur détermination par CCM étant souvent perturbée par la présence des matières grasses dissoutes.

Pour le groupe des colorants acides, l'éluant S permet d'orienter utilement l'analyste sur la présence de tel ou tel type de colorant. De manière générale, avec cet éluant, les colorants acides sulfonés migrent faiblement, les pigments anioniques migrent plus fortement et constituent des taches rouges ou oranges en forme de trainée caractéristique (queue vers le front), et les dérivés xanthéniques présentent une migration moyenne avec une fluorescence intense à l'UV.

Les éluants de CCM proposés ont été testés avec un grand nombre de colorants différents et permettent une identification sûre.

En se fondant sur la «Liste des colorants que peuvent contenir les produits cosmétiques destinés à entrer en contact avec les muqueuses» publiée par la CEE (11), il est possible de dresser un tableau des colorants organiques artificiels, classés selon leurs caractéristiques chimiques, que l'analyste peut s'attendre à trouver dans les rouges à lèvres et fards (tableau 2). Cependant, bien que commercialisant des produits cosmétiques dans une gamme très étendue de teintes, les fabricants n'utilisent qu'une partie restreinte de ces colorants.

Tableau 3. Colorants identifiés dans les produits cosmétiques examinés

Produits cosmétiques	Colorants identifiés	Fréquence
Rouges à lèvres (25 échantillons)	C. I. 15850 (litholrubine BK)	17
	C. I. 19140 (tartrazine)	16
	C. I. 15585 (laque rouge C)	13
	C. I. 45430 (érythrosine)	6
	C. I. 45380 (éosine)	5
	C. I. 45170 (rhodamine B)	5
	C. I. 12075 (orange Permaton)	4
	C. I. 45410 (phloxine B)	3
	C. I. 42090 (bleu brillant FCF)	3
	C. I. 15985 (jaune orangé S)	1
	C. I. 12085 (rouge permanent R extra)	1
Fards gras (7 échantillons)	C. I. 19140 (tartrazine)	5
	C. I. 15585 (laque rouge C)	3
	C. I. 15850 (litholrubine BK)	2
	C. I. 12075 (orange Permaton)	2
	C. I. 45170 (rhodamine B)	1
	C. I. 15985 (jaune orangé S)	1
	C. I. 42090 (bleu brillant FCF)	1
	C. I. 16185 (amarante)	1

Ainsi, en appliquant la méthode décrite, 25 rouges à lèvres, 7 fards gras (fards à joues), 5 fards secs (ombres à paupières) et 4 mascaras ont été examinés. Le nombre de colorants organiques que l'on rencontre dans un échantillon de rouge à lèvres ou de fard gras est compris entre 1 et 4 (en moyenne 3). Les colorants identifiés dans les échantillons examinés (tableau 3) ont été soulignés dans le tableau 2.

L'examen des fards secs et des mascaras a montré l'absence, dans ces produits, de colorants organiques extractibles au moyen de DMF — acide phosphorique.

Résumé

Une méthode simplifiée et pratique pour la recherche des colorants organiques artificiels dans les rouges à lèvres est décrite. Après dégraissage à l'hexane, 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 effectuées sur une micro-colonne de polyamide. Les colorants de chaque groupe sont identifiés par CCM.

Cette méthode est applicable par extension aux fards gras et secs, ainsi qu'aux mascaras.

Les résultats de l'examen de 25 échantillons de rouges à lèvres, 12 échantillons de fards et 4 de mascaras sont présentés.

Zusammenfassung

Eine vereinfachte Methode zum Nachweis von künstlichen organischen Farbstoffen in Lippenstiften wird beschrieben. Nach Entfettung mit Hexan werden die Farbstoffe mit Dimethylformamid extrahiert, wenn Phosphorsäure vorhanden ist. Die Reinigung und die Trennung der Farbstoffe in drei verschiedene chemische Klassen wird auf einer Polyamidmikrosäule ausgeführt und die Farben jeder Gruppe mit Dünnschichtchromatographie identifiziert.

Die Methode kann auch für fette und trockene Make-ups sowie für Maskaras Anwendung finden.

Die Resultate der Untersuchungen von 25 Lippenstift-, 12 Make-up- und 4 Maskaraprobe werden wiedergegeben.

Summary

A simplified and convenient method for the isolation and identification of artificial organic colours in lipsticks is described. After removal of lipids with hexane, colours are extracted with dimethylformamide in the presence of phosphoric acid. Purification and separation of the colours into three chemical classes are conducted on a micro-column of polyamide. Dyes of each group are identified using thin-layer chromatography.

This technique is suitable for the examination of greasy and non-greasy make-up as well as mascaras.

The proposed method has been applied to 25 samples of lipsticks, 12 samples of various make-up and 4 samples of mascaras.

Bibliographie

1. *Venkataraman, K.*: The analytical chemistry of synthetic dyes. Wiley-Interscience, New York 1977.
2. *Bücher, D.*: Sicherheit von Färbemittel in kosmetischen Produkten-Betrachtungen unter dem Aspekt der Einsatzkonzentrationen. Seifen, Öle, Fette, Wachse **109**, 149–151 (1983).
3. *U. S. Code of Federal Regulations*, Title 21, Chapter 1, Part. 8.
4. *Stack, A. R.*: Analysis of lipsticks. Newburger's manual of cosmetic analysis, 2nd edition, p. 50. Alan J. Senzel Editor, Washington 1977.
5. *Bourgeois, Ch.*: Chimie de la beauté, 2ème édition, p. 66. Presses Universitaires de France, Paris 1970.
6. *Tonet, N.*: Extraction et identification des colorants inclus dans les rouges à lèvres. Trav. chim. aliment. hyg. **66**, 433–472 (1975).
7. *Silk, R. S.*: Separation of synthetic organic colors in lipsticks by thin-layer chromatography for quantitative determination. J. Assoc. Off. Agric. Chem. **48**, 838–843 (1965).
8. *Lehmann, G. und Recktenwald, U.*: Nachweis und Identifizierung synthetischer Farbstoffe in Lippenstiften. Z. Lebensm.-Unters. Forsch. **146**, 147–149 (1971).
9. *Perdih, A.*: Analytik kosmetischer Farbstoffe – III. Identifizierung der synthetischen organischen Farbstoffe in Lippenstiften durch Dünnschichtchromatographie. Z. Anal. Chem. **260**, 278–283 (1972).
10. *Aubort, J. D. et Etournaud, A.*: Laboratoire cantonal, Epalinges-Lausanne, travaux non publiés.
11. *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
Dr J.-D. Aubort
Laboratoire cantonal
Les Croisettes
CH-1066 Epalinges