

## Hajfestőszerekben levő néhány aromás diamin kimutatása és mennyiségi meghatározása vékonyréteg-kromatográfia alkalmazásával

PINTÉR IMRE és KRÁMER MAGDA

Technikai munkatárs: KLEEBERG JÁNOS

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1966. március 10.

A hazai előállítású hajfestőszerekben alkalmazható aromás aminokat és fenolokat, valamint egyéb vegyi anyagokat a jelenleg is érvényben levő 2/1957. (VIII. 15.) Eü. M. sz. rendelet, valamint az Egészségügyi Miniszter által esetenként kiadott engedély szabja meg.

Előző közleményeinkben (1, 2) papírkromatográfias eljárást írtunk le a hazai előállítású, „Komal” elnevezésű hajfesték hatóanyagainak: a parafeniléndiaminnak, paratoluiléndiaminnak, paraaminofenolnak és rezorcinnak egymás mellett történő kimutatására és denzitometrlás útján történő mennyiségi meghatározására.

Jelen munkánknak az volt a célja, hogy olyan módszert keressünk, amely gyorsabb, mint a több óráig tartó papírkromatográfias eljárás. A mennyiségi meghatározás érdekében pedig olyan módszert igyekeztünk kidolgozni, amely ezen gyorsabb elválasztást egészíti ki. Célul tűztük ki, hogy ez a módszer alkalmas legyen a nitroparafeniléndiaminon kívül a parafeniléndiamin és paratoluiléndiamin mennyiségi meghatározására is.

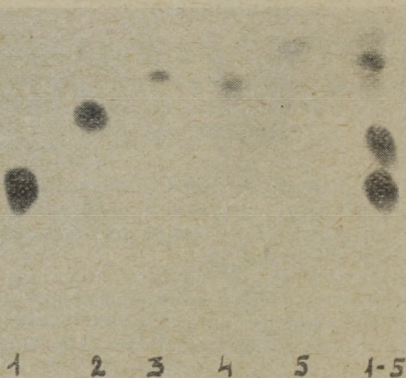
Előző közleményeinkben (1, 2) már rövid áttekintést adtunk az aromás aminok kimutatásával és mennyiségi meghatározásával foglalkozó, rendelkezésünkre álló szakirodalomról. Az azóta megjelent közlemények közül említésre méltó Smyth és Mc. Keown (3) munkája, amely 29 oxidációs típusú hajfesték-komponens (aromás amin és fenol) papírkromatográfias, 4–5 órás futtatással történő elválasztását írja le, ezek mennyiségi meghatározásával azonban nem foglalkozik. A rendelkezésünkre álló irodalomban az aromás aminoknak a papírkromatográfias eljárásnál gyorsabb, vékonyréteg-kromatográfiaival történő elválasztására nem találtunk adatokat. Csupán a hozzájuk kémiai szerkezet szempontjából közel álló nitro- és aminofenolok alumíniumoxid rétegen benzol-etanol 1:1 arányú keverékével történő szétválasztására írtak le módszert Hermanek és munkatársai (4).

### Kísérleti rész

Módszerünk kidolgozásánál megkíséreltük Hermanek és munkatársai (4) eljárásából kiindulni, vagyis vékonyréteg-kromatográfiaival alumíniumoxid adszorbenst és benzol-etanol oldószer-keveréket felhasználva elválasztani a hajfestőszerek olyan komponenseit, amelyek az aromás diaminok, aminofenolok és fenolok csoportjába tartoznak.

Parafeniléndiamin, paratoluiléndiamin, nitroparafeniléndiamin, paraaminofenol és rezorcinn keverékének szétválasztására a fenti eljárás – vizsgálataink szerint – nem bizonyult kielégítőnek. Alumíniumoxid helyett Silicagel adszorbenst alkalmazva az eredmény már valamivel jobb volt, de még mindig nem

megfelelő. Ezután az oldószer-keverék arányának megváltoztatásával igyekeztünk az egyes vegyületek foltjainak szétválasztását tökéletesebbé tenni. Arra a megállapításra jutottunk, hogy benzol-etanol 65:35 arányú keverékét alkalmazva futtatószerként, 45–50 perc alatt a foltok a kívánt mértékben szétváltak és paradimetilaminobenzaldehyd sósavas oldatával (0,5 g paradimetilaminobenzaldehyd + 30 ml konc. sósav + 120 ml víz) (5) végzett bepermetezés, majd 100°C-on történő néhány perces melegítés után láthatóvá lettek. Az 1. ábra mutatja a vegyületek előhívott foltjait egyenként és keverékekből szétválasztva.



1. ábra. Parafeniléndiamin (1), paratoluiléndiamin (2), nitroparafeniléndiamin (3), paraaminofenol (4), rezorcín (5), valamint keverékük (1–5) vékonyrétegű kromatogramja

A parafeniléndiamin foltja rozsdavörös, a paratoluiléndiaminé rozsdabarna, a nitroparafeniléndiaminé narancssárga, a paraaminofenolé citromsárga és a rezorciné kissé szennyes lila.

Előző munkánkban a papírkromatográfias szétválasztást és az előhívást követően a parafeniléndiamin mennyiségét denzitometriásan határoztuk meg. Ez a módszer vékonyréteg-kromatogram esetében nem volt használható, mert a rendelkezésünkre álló Locarte készülék az általunk használt 20×20 cm-es lap-kromatogram értékelésére alkalmatlan.

Ezért arra törekedtünk, hogy az aromás diaminként paradimetilaminobenzaldehyd sósavas oldatával adott színes vegyületét a Silicagel rétegről eluáljuk és az így nyert oldat fényelnyelése alapján határozzuk meg az illető vegyület mennyiségét.

Erre a célra az általunk kipróbált, különböző polaritású, számos oldószer közül a metanol bizonyult a legmegfelelőbbnek.

Az eluálással nyert metanos oldatok fényelnyelése azonban azonos aromás diaminként mennyiségek esetén sokszor igen nagy különbségeket mutatott. Különböző aromás diaminként mennyiségek előbb leírt módon nyert oldatainak fényelnyelése, továbbá az oldat koncentrációja között nem találtunk következetesen lineáris összefüggést.

A reprodukálhatóság és a fenti lineáris összefüggés rendszeres jelentkezésének hiánya feltételezésünk szerint két okra vezethető vissza. Az egyik az, hogy az aromás diaminként és a paradimetilaminobenzaldehyd közötti reakció függ a reagens mennyiségétől, aminek állandóságát az általunk használt permetezési technikával nem lehet biztosítani. Lehetséges az is, hogy a színintenzitást a sósav



mennyisége befolyásolja. Ez esetben a színintenzitásban mutatkozó eltéréseket az okozhatja, hogy a lemez egyenlőtlen melegezése következtében a réteg különböző részein a visszamaradó sósav mennyisége nem azonos.

E két, feltételezett hibaforrással számolva a jelenlevő aromás diamin mennyiséggel arányos színképződést az eluátumhoz adott reagenssel kívántuk biztosítani. Így a permetezés és a réteg felmelegedésének esetleges egyenetlenségéből adódó reagens és sósav koncentrációbeli eltérések elenyésznek. Azt tapasztaltuk, hogy ilymódon az azonos mennyiségű parafenilendiamint tartalmazó oldatok extinkciója azonos és a parafeniléndiamin mennyiségek növekedésével az extinkció egyenes arányban növekszik, amint azt az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat

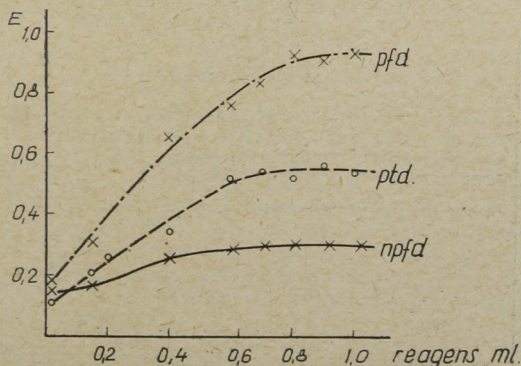
A reagens hatása a Silicagel rétegről nyert eluátum extinkciójára

Parafeniléndiamin $\mu\text{g}$	A. minta $E_1$ cm	B. minta $E_1$ cm
60	0,24	0,25
60	0,46	0,25
60	0,42	0,26
120	0,52	0,49
120	0,59	0,47
120	0,72	0,48
180	1,08	0,71
180	1,00	0,72
180	0,97	0,70

A = 5 ml oldat + 1 ml metanol; B = 5 ml oldat + 1 ml reagens

Ezek után azt a reagens mennyiséget kívántuk megállapítani, amely a maximális színintenzitást biztosítja. Ebből a célból azonos parafeniléndiamin, paratouiléndiamin és nitroparafeniléndiamin mennyiségekhez 0,05–1,0 ml közötti különböző reagens mennyiségeket adtunk és metanollal azonos térfogatra történő kiegészítés után mértük az oldatok extinkcióját. Az eredményeket a 2. ábrán tüntettük fel.

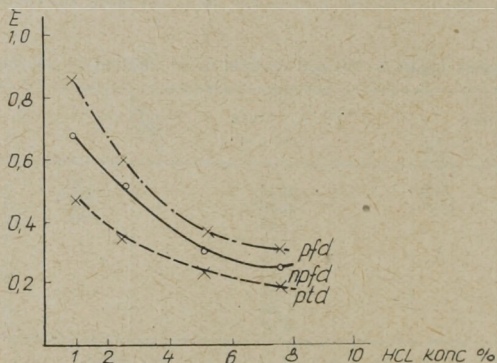
Ebből látható, hogy a reagens mennyiségének 0,8 ml-ig való növelésével az extinkció növekszik, ezen túl már változatlanoknak tekinthető. Az is megállapítható hogy míg a parafeniléndiamin és paratouiléndiamin esetében a reagens



2. ábra. A reagens mennyiségének hatása az extinkcióra

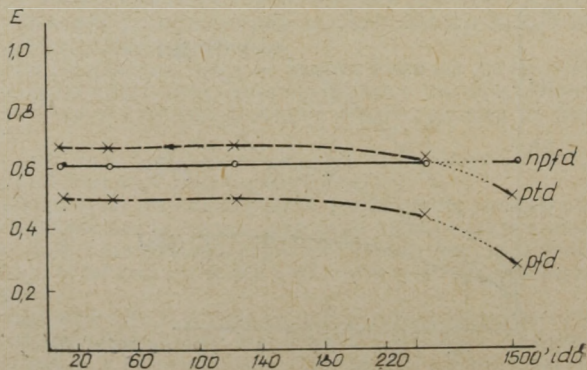
mennyiségének az adott mértékben való növelésével az extinkciónak kb. ötszörös emelkedése érhető el, addig a nitroparafenilendiamin extinkciója csupán kétszeresére növekszik. Ennek alapján a továbbiakban 1 ml reagenst alkalmaztunk.

A reagens optimális sósav koncentrációjának megállapítása céljából, vagyis annak eldöntésére, hogy milyen sósav koncentráció mellett kapjuk a maximális extinkciót, 7,6% és 1,0% határok között változtatva a reagens sósav koncentrációját, mértük az extinkciókat. Az eredményeket a 3. ábra mutatja.



3. ábra. A reagens sósavtartalmának hatása az extinkcióra

Az ábrából látható, hogy a sósav koncentráció csökkenésével az oldatok extinkciója fokozatosan emelkedik és 1,0% sósav töménység esetén a legnagyobb. A reagens sósavtartalma ennél tovább nem csökkenthető, mert minimálisan ez a sósav mennyiség szükséges a paradimetilaminobenzaldehid oldatba vitelére. Ezért a továbbiakban ezt a sósav koncentrációt alkalmaztuk. Megállapítottuk azt is, hogy a reagens mennyisége és az extinkció közötti, a 2. ábrán feltüntetett összefüggés a reagens 1% sósavkoncentrációja esetén is fennáll.



4. ábra. Az extinkció időbeli változása



Szükségesnek látszott továbbá megállapítani a Silicagel rétegről metanolla eluált, aromás diamin 1 ml reagens hozzáadásával adott színes vegyületének stabilitását is. Ennek érdekében az oldat extinkcióját a reagens hozzáadása után 10 perc és 25 óra közötti különböző időpontokban megmértük. Mérésünk eredményeit a 4. ábra mutatja.

A 4. számú ábrából kitétnik, hogy az extinkció-értékek a 120. percben még azonosak voltak a kezdeti értékekkel és csak 4 óra eltelte után tapasztaltunk némi csökkenést. Ennek alapján megállapítható volt, hogy az oldat színintenzitásának mérését 2 órán belül lehet és kell elvégezni.

Az előbbi eredményeink birtokában kialakult módszer reprodukálhatóságának és hibahatárának megállapítására különböző parafeniléndiamin, paratoluléndiamin, illetve nitroparafeniléndiamin mennyiségekkel 5–5 párhuzamos elemzést végeztünk. Az egyes méréseknél kapott extinkció-értékek átlagát és a módszer azokból számított szórását (standard deviációt) a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat

A parafeniléndiamin, paratoluléndiamin és nitroparafeniléndiamin meghatározásánál kapott extinkció-értékek standard deviációja

A vizsgált anyag mennyisége $\mu\text{g}$			E-értékek és standard deviációjuk	Standard deviáció %
Pfd	Ptd	Npfd		
17			$0,18 \pm 0,017$	$\pm 9,5$
34			$0,37 \pm 0,028$	$\pm 7,6$
51			$0,57 \pm 0,027$	$\pm 4,7$
	17		$0,11 \pm 0,010$	$\pm 9,1$
	34		$0,21 \pm 0,015$	$\pm 7,1$
	51		$0,31 \pm 0,015$	$\pm 4,8$
		10	$0,09 \pm 0,006$	$\pm 6,7$
		20	$0,17 \pm 0,012$	$\pm 7,1$
		30	$0,24 \pm 0,020$	$\pm 8,3$

Az E-értékek 5–5 meghatározás átlagai

Amint a 2. táblázat adatai mutatják a módszerrel kapott értékek szórása 15–50  $\mu\text{g}$  parafeniléndiamin, illetve paratoluléndiamin és 10–30  $\mu\text{g}$  nitroparafeniléndiamin esetén kisebb, mint  $\pm 10\%$ .

### Az alkalmazott eljárás leírása

A Merck-féle Silicagel G-ből álló,  $20 \times 20$  cm-es üveglemezre vitt réteget először  $100^\circ\text{C}$ -on 20 percig szárítószekrényben aktiváljuk. A lemez lehülése után a vizsgálandó hajfestőszerből, illetve megfelelően elkészített kivonatából 10–50  $\mu\text{g}$  parafeniléndiamint, paratoluléndiamint, illetve nitroparafeniléndiamint tartalmazó mennyiségeket viszünk fel a rétegre. A megfelelő standard oldaltól a vizsgálandó anyaggal azonos mennyiségeket cseppentünk fel. A futtatást benzol-étanol 65:35 arányú keverékével végezzük 45–50 percen keresztül. A lemezt ezután szobahőmérsékleten megszáritva bepermetezzük 0,5 g paradimetilaminobenzaldehyd 150 ml 1%-os sósavval készített oldatával, majd 10 percig  $100^\circ\text{C}$ -os szárítószekrényben melegítjük.

Az egyes foltokat tartalmazó Silicagel mennyiségeket külön-külön, lehetőleg maradéktalanul lekaparjuk a lemezről és kémcsövekbe visszük, majd minden kémcső tartalmához 5–5 ml metanolt adunk és a keveréket többszöri rázogatós mellett 30 percig állni hagyjuk. Ezután minden kémcső tartalmához 1–1 ml-t

adunk a fenti reagensből, összerázzuk, majd a Silicagel eltávolítása céljából centrifugálunk. Az így nyert oldatok extinkcióját Pulfrich fotométeren S-47-es színszűrő alkalmazásával metanollal szemben mérjük.

A standard parafeniléndiamin, paratoluiléndiamin, illetve nitroparafeniléndiamin-nal kapott extinkció-értékek alapján készített koncentrációs görbe segítségével a kérdéses folt parafeniléndiamin, illetve paratoluiléndiamin és nitroparafeniléndiamin tartalma az extinkció-értékek ismeretében megállapítható.

### A módszer alkalmazása

A módszert alkalmaztuk a kereskedelmi forgalomban levő „Kamol Ipari” és „Kamol Luxus” hajfestékek néhány színárnyalata parafeniléndiamin és paratoluiléndiamin tartalmának ellenőrzésére. Mivel a nitroparafeniléndiamin tartalmú „Rege Color” egyelőre még nem került forgalomba, ezért a nitroparafeniléndiamint csak modell oldatokban volt módunkban meghatározni. A Kamol hajfestékekre vonatkozó eredményeinket a 3. táblázatban közöljük.

3. táblázat

Néhány „Kamol Ipari” és „Kamol Luxus” hajfesték ellenőrző vizsgálatának eredményei

A készítmény neve	Deklarált Pfd %	Talált Pfd %	Eltérés %	Deklarált Ptd %	Talált Ptd %	Eltérés %
1. sz. Kamol Ipari .....	1,0	0,96	-4,0			
5. sz. „ „ .....	0,7	0,7	∅			
8. sz. „ „ .....	0,5	0,5	∅			
13. sz. „ „ .....	0,3	0,275	-9,1			
1. sz. Kamol Luxus .....				10,0	9,1	-9,0
5. sz. „ „ .....				4,0	3,9	-2,5
14. sz. „ „ .....				2,0	1,84	-8,0

A talált értékek 4-4 meghatározás eredményének átlagai

A 3. táblázatból látható, hogy a módszerünkkel ellenőrzött „Kamol Ipari” és „Kamol Luxus” hajfestőszerekben talált parafeniléndiamin, illetve paratoluiléndiamin tartalom megfelel a deklarált értékeknek, mert az ezektől való eltérés a módszer hibahatárán,  $\pm 10\%$ -on, belül van.

A módszer gyakorlati alkalmazása során a vizsgált hajfestőszerekhez ismert mennyiségű parafeniléndiamint, illetve paratoluiléndiamint adtunk abból a célból, hogy ezen anyagok visszanyerhetőségének mértékét az adott esetben megállapítsuk.

4. táblázat

„Kamol” hajfestőszerekhez hozzáadott pfd. és ptd. visszanyerhetőségének adatai

A vizsgált hajfestőszer megnevezése	Hajfestőszer	pfd	ptd	Hajfestőszer		Visszanyert	
				+ pfd	+ ptd	pfd %	ptd %
extinkció-értékek							
Kamol Ipari No 1 .....	0,42	0,45		0,87		100	
„ „ No 5 .....	0,23	0,24		0,48		104	
„ „ No 8 .....	0,18	0,24		0,40		92	
„ „ No 13 .....	0,20	0,22		0,42		100	
Kamol Luxus No 1 .....	0,34		0,37		0,70		97
„ „ No 5 .....	0,33		0,34		0,67		100
„ „ No 14 .....	0,27		0,26		0,54		96

A fenti táblázatban közölt eredményeink szerint a hajfestőszerekből visszanyert parafeniléndiamin, illetve paratoluiléndiamin extinkció-értéke gyakorlatilag



nem különbözök az egymagában azonos körülmények között standardként vizsgált parafeniléndiamin, illetve paratoluiléndiamin mennyiségek extinkcióértékétől. Ez arra utal, hogy a vizsgált hajfestőszerekben parafeniléndiamin-on és paratoluiléndiamin-on kívül jelenlevő egyéb komponensek nem befolyásolják ezen hatóanyagokak a leírt módon történő meghatározását.

#### I R O D A L O M

- (1) *Pintér I., Krámer M.: ÉVIKE, 11, 305, 1965.*
- (2) *Pintér I., Krámer M.: Parfümerie u. Kosmetik 46, 61, 1965.*
- (3) *Smyth R. B., G. G. Mc Keown: Journal of Chromatography 16, 454, 1964.*
- (4) *Hermanek S., Schwarz V., Čekan Z.: Pharmazie 16, 566, 1961.*
- (5) *Jacobelli - Turi C.: Annali di Chimica 49, 459, 1959.*

### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ И КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧНЫХ ДИАМИНОВ В КРАСКАХ ДЛЯ ВОЛОС ПРИ ПОМОЩИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*И. Пинтер и М. Крамер*

Авторы сообщают аналитический метод для совместного качественного определения отдельных веществ находящихся в красках для волос: парафенилендиамин, паратолуилендиамин, нитропарафенилендиамин, резорцин и парааминофенол и кроме этого для количественного определения парафенилендиамин, паратолуилендиамин и нитропарафенилендиамин.

Для разделения и определения указанных соединений применяют тонкослойную хроматографию. Адсорбентом служит силикагел в соответствующей активности и растворителю смесь бензол-этанола (65 : 35). Полученные пятна появляются опрыскиванием солянокислотного раствора парадиметиламинобензалдегида и нагреванием плита. Для количественного определения парафенилендиамин, паратолуилендиамин и нитропарафенилендиамин отдельные пятна растворяют метанолом с слоя силикагеля и после добавления реагента парадиметиламинобензалдегида в растворе соляной кислоты оптимального количества и концентрации, измеряют поглощение света раствора показывающегося постоянную интенсивность краски в течении 2 часов.

Метод пригодный для совместного определения 10–15 микрог парафенилендиамин, паратолуилендиамин и нитропарафенилендиамин с ошибкой  $\pm 10\%$ .

### NACHWEIS UND QUANTATIVE BESTIMMUNG EINIGER IN HAARFÄRBE MITTELN ENTHALTENEN AROMATISCHEN DIAMINE MITTELS DÜNN SCHICHT CHROMATOGRAPHIE

*L. Pintér und M. Krámer*

Die Verfasser teilen ein analytisches Verfahren zum Nachweis von in Haarfärbemitteln enthaltenen einzelnen Wirksubstanzen: Paraphenylendiamin, Paratoluidendiamin, Nitroparaphenylendiamin, Resorzin und Paraaminophenol nebeneinander mit, sowie zur quantitativen Bestimmung von Paraphenylendiamin, Paratoluidendiamin und Nitroparaphenylendiamin. Für die Trennung und Identifizierung der genannten Verbindungen verwenden sie die Dünnschicht-Chromatographie auf aktiviertem Silicagel G und mit einem Gemisch von Benzol-Ethanol (65 : 35) als Laufmittel. Die erhaltenen Flecke

werden durch Besprühen der Platte mit einer salzsauren Lösung von Paradimethylbenzaldehyd und kurzem Erwärmen sichtbar gemacht. Zur quantitativen Bestimmung des Paraphenylendiamins, Paratoluidendiamins und Nitroparaphenylendiamins werden die einzelnen Flecke aus der Silicagel Schicht mit Methanol eluiert und es wird – nach Zufügen eines Paradimethylamino-benzaldehyd Reagenten von optimaler Menge und Salzsäurekonzentration die Lichtabsorption der Lösung, die innerhalb 2 Stunden eine konstante Farbenintensität aufweist, gemessen.

Das Verfahren eignet sich zur einer Bestimmung von 10–15  $\mu\text{g}$  Mengen von Paraphenylendiamin, Paratoluidendiamin, bzw. Nitroparaphenylendiamin nebeneinander. Maximale Fehlerbreite  $\pm 10\%$ .

#### DETECTION AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF SOME AROMATIC DIAMINES PRESENT IN HAIR-DYEING AGENTS, WITH THE USE OF THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

*I. Pintér and M. Krámer*

An analytical method is described by the authors for the detection of some agents (such as p-phenylene diamine, p-toluylene diamine, nitro-p-phenylene diamine, resorcinol and p-aminophenol) present in hair dyeing preparations, in the presence of each other, and also for the quantitative determination of p-phenylene diamine, p-toluylene diamine and nitro-p-phenylene diamine. For the separation and identification of the above-mentioned compounds thin-layer chromatography is employed, using Silicagel G of adequate activity as adsorbent and a 65:35 mixture of benzene and ethanol as running agent. The obtained spots are developed by spraying the plates with a hydrochloric acid solution of p-dimethylamino-benzaldehyde, followed by short heating. For the quantitative determination of p-phenylene diamine, p-toluylene diamine and nitro-p-phenylene diamine, the single spots are eluted from the Silicagel G layer with methanol, and, on adding an optimum amount of a hydrochloric acid solution of p-dimethylamino-benzaldehyde, the light absorption of the methanolic solution is measured. The intensity of the colour proved to remain stable for two hours.

The suggested method is suitable for the determination of amounts of 10 to 50  $\mu\text{g}$  of p-phenylene diamine, p-toluylene diamine and nitro-p-phenylene diamine, respectively, in the presence of each other, with an error not exceeding  $\pm 10\%$ .