

역상 HPLC에 의한 Fatty quaternary ammonium salt 4종 동시분석

이용화* · 양재찬** · 김재광*** · 이용섭*,†

*호서대학교 한방화장품과학과, **목원대학교 테크노과학대학 생의약화장품학부,
***청운대학교 식품영양학과
(2015년 7월 31일 접수; 2015년 9월 16일 수정; 2015년 9월 21일 채택)

Simultaneous determination of Fatty quaternary ammonium salt by RP-HPLC

Yong-Hwa Lee* · Jae-Chan Yang** · Chi-Kwang Kim*** · Yong-Sub Lee*,†

*Hoseo University, Dept. of Herbal Cosmetic Science, 165, Sechul-li, Beabang-eup, Asan-city,
Chungnam, Korea

**Mokwon University, College of Sciences & Technology, Division of Biomedical & Cosmetics
Doanbuk-ro 88, Seo-gu, Daejeon 302-729, Korea

***Chungwoon University, Department of human nutrition and food science, Daehakgil 25,
Hongseong-up, Hongsung-gun, Chungnam, 350-701, Korea

(Received July 31, 2015; Revised September 16, 2015; Accepted September 21, 2015)

요 약 : 역상 HPLC에 의한 Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM), Stearamidopropyl dimethylamine(SAP), Behentriammonium chloride(BHT), Dihexadecyldimethyl ammonium chloride(DHDDM)의 양이온계면활성제 4종 동시 정량분석 방법을 개발하였다. 분석조건으로 분리관은 Alltech C₁₈(250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm)을 사용하였고, 검출기는 ELSD를 사용하였으며, 이동상은 0.2% TFA/Methanol의 기울기 용리에 의해 분석되었다. 이때 검량선의 상관계수(r^2)는 130~1980.5 μg/mL농도 범위에서 0.997이상 이었고, 검출한계, 정밀성이 우수하였다. 이 방법은 fatty quaternary ammonium salt 4종의 정량분석 가능성을 보여 주었다.

주제어 : 화장품, 계면활성제, 유화제, 가용화제

Abstract : Simultaneous quantitative determination of Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM), Stearamidopropyl dimethylamine(SAP), Behentriammonium chloride(BHT), Dihexadecyldimethyl ammonium chloride(DHDDM) was carried out by reversed phase HPLC. The 0.2% TFA/Methanol was used for the mobile phase of gradient conditions. An Alltech C₁₈(250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm) and the selected ELSD detector was applied. The analysis results of HPLC showed good

†Corresponding author
(E-mail: yongsub@hoseo.edu)

linearity with correlation coefficient of $r^2=0.997$ in the range of 130~1,980.5 $\mu\text{g/mL}$ and detection limit.

Keywords : cosmetic, surfactant, emulsifier, solubilizer

1. 서론

계면활성제는 한분자내에 서로 다른 성질인 친수성과 친유성을 함께 가지고 있는 물질로서 기체, 액체, 고체와 같은 서로 다른 상 사이의 경계면에서 활성을 나타내어 분리되어 있는 두 물질을 섞이게 하거나 경계면에 흡착을 쉽게 해주는 역할을 한다. 계면활성제는 일반적으로 세척력, 유화력, 분산력, 침투력, 기포력 등을 지니고 있어 각기 그 특성에 따라 섬유, 제지, 사진, 도료, 화장품, 의약품, 농약, 금속, 토목·건축, 운할유, 식품, 전자산업 등 많은 산업분야에서 여러 용도로 널리 이용되고 있으며[1-10], 그 종류만 해도 약 2000여종에 이른다.

화장품에 사용되는 계면활성제는 에멀전과 같이 오일을 혼합하기 위한 유화제, 향 등과 기타 물에 불용인 물질을 용해하기 위한 가용화제, 안료를 분산시키기 위한 분산제 및 세정을 목적으로 하는 세정제가 대표적 응용분야이고, 일반 공업 분야와는 달리 인체에 직접 사용되는 것으로서 계면활성제의 다른 특성보다도 우선적으로 고려되어야 할 사항은 인체에 대한 안전성이다.

양이온계면활성제는 소독제, 방부제, 화장품, 대전방지제, 섬유유연제, 부식방지제, 역포제 등의 첨가제 및 보조제로 사용되고 있다[11-14]. 그리고 양이온 계면활성제는 친수성을 흡착제의 방향으로 향하여 흡착이 진행된다. 이것은 많은 물체의 표면이 수중에서 음으로 대전되기 때문이며, 양이온 계면활성제의 반응에는 이러한 흡착을 이용하는 것이 많다. 양이온계면활성제로 알려져 있는 것은 긴 사슬의 알킬아민이나 그 유도체가 대부분이며 살균제로서 작용 이외에 유연제로서 크립에 사용하거나 이것이 피부에 접촉할 경우 유화가 파괴, 성분이 즉각 유연성과 살균성을 나타낸다. 화장품 유화제로 많이 쓰이는 계면활성제의 시료전처리, 크로마토그래피 분석, 검출 방법 등에 관하여 여러 문헌에서 발표되었다[15-21]. 가스크로마토그래피 (GC)를 이용하여 올리고머를 분석할 경우 낮은 분자량을 분석하기

는 문제가 없지만 큰 분자량은 휘발성이 낮기 때문에 유도체화가 필요하여 복잡하다[22]. 반면에 고성능 액체크로마토그래피 (HPLC)는 분자량이 큰 계면활성제 분석에 널리 사용되고 있다. 순상 HPLC는 계면활성제의 EO분포를 분리하고 [23-25], 탄소사슬분석은 C_8 , C_{18} 분리관을 사용하는 역상 HPLC를 주로 사용한다 [26-29]. 그리고 HPLC/UV검출기는 발색단이 없는 계면활성제에 적용하기 어렵고 RI 검출기는 선택성이 낮고 이동상의 기울기 용리를 할 수 없기 때문에 사용이 제한적이다 [30,31]. 그러나 증기화 광산란검출기(ELSD)는 발색단이 없는 성분도 유도체화 없이 직접 분석할 수 있고 이동상의 기울기 용리가 가능하기 때문에 계면활성제의 분석에 많이 이용된다 [32-35].

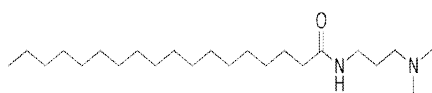
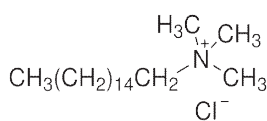
본 연구에서는 전처리 및 유도체화 없이 Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM), Stearamidopropyl dimethylamine(SAP), Behentriammonium chloride(BHT), Dihexadecyldimethyl ammonium chloride(DHDDM)를 직접 분석하기 위하여 HPLC/ELSD를 이용한 방법을 연구하였다. 이 분석방법은 양이온계면활성제를 간단하고 빠르게 동시정량분석 할 수 있고, 이로서 화장품, 의약품, 식품 등 산업에 많이 사용되는 계면활성제를 간편하게 동시 분석할 수 있는 방법을 개발하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

본 연구에서 표준물질로 사용된 Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM), Stearamidopropyl dimethylamine(SAP), Behentriammonium chloride(BHT), Dihexadecyldimethyl ammonium chloride(DHDDM)은 Uniqema cooperation (U.K.)에서 제조한 원료를 구입 후 사용하였고, 화학적 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 이동상으로 사용한 methanol 은 HPLC등급의 용매를 Burdick and

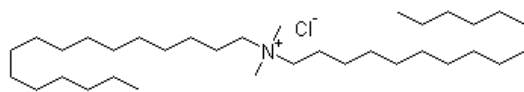
Jackson Lab (USA)에서 구입 하여 사용 하였으며, 증류수는 Milli-Q Water Purification System (USA)을 이용하여 전도도 $18.2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 하여 제조하였다. 그리고 이동상에 사용한 trifluoroacetic acid는 sigma사 제품을 구입하여 사용하였다. 시료를 녹이기 위해서 초음파 진동기 (Fisher Scientific state/ultrasonic FS-28)를 사용하였고 여과는 $0.45 \mu\text{m}$ (Millipore, Bedford, USA) syringe filter를 사용하였다.



Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM)
Stearamidopropyl dimethylamine(SAP),



Behentriammonium chloride(BHT),



Dihexadecyldimethyl ammonium chloride (DHDDM)

Fig. 1. Structure of Surfactants

2.2. HPLC 조건

본 연구에서 사용한 HPLC는 Agilent 1100 series(Agilent Technologies, palo Alto, CA, USA) 로 vacuum degasser, quaternary pump system, column oven, autosampler가 부착되어 있다. 분리를 위해 Alltech C18(250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm) 분리관을 사용하였다. HPLC 검출기는 Alltech 3300 ELSD (Alltech Associates, USA)였으며, 이때 검출기는 55°C의 온도로 작동하고 질소 가스의 흐름속도는 1.0 mL/min이었다. 양이온 계면활성제 분리를 위한 이동상조건은 Table 1에 나타내었다. 이때 유속

은 1.0 mL/min., 시료주입량은 10 μl 였다. 분석결과 얻어진 각 피크의 머무름 시간을 비교하여 피크면적으로 검량선을 작성하여 시료중의 양이온 계면활성제 함량을 구하였다.

Table 1. Eluent condition for determination of cationic surfactants

Time(min)	Eluent(%)	
	0.2 % TFA*	MeOH
0	30	70
10	5	95
15	5	95
23	30	70

* trifluoroacetic acid

2.4. 표준용액 및 시료제조

HPLC분석에 사용한 Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM), Stearamidopropyl dimethylamine (SAP), Behentriammonium chloride(BHT), Dihexadecyldimethyl ammonium chloride (DHDDM) 표준용액 제조는 표준품을 약 100~2000 $\mu\text{g/mL}$ 농도범위가 되도록 methanol용매를 이용하여 만든 후 냉장 보관하여 검량선 작성에 사용하였다. 그 후 다른 조작 없이 분리관에 주입 하였다. 화장품 시료는 국내에서 시판되고 있는 3종을 구입하여 사용하였으며, HPLC로 분석하기 전 화장품시료를 각각 1.0 g씩 취하여 물에 용해시킨 후 20 mL 가 되도록 하여 20분간 초음파처리 후 4000 rpm에서 약 5분간 원심분리 후 상층액을 취하여 0.45 μm 필터를 사용하여 여과한 다음 HPLC에 10 μl 를 주입하여 분석하였다.

2.5. 분석방법 검토

분석법의 유효성을 평가하고, 실제시료에 응용 가능성을 validation하기 위해 검량선의 직선성, 정밀성, 검출한계 등을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 크로마토그래피 분리

화장품 중에 함유된 양이온계면활성제를 검출

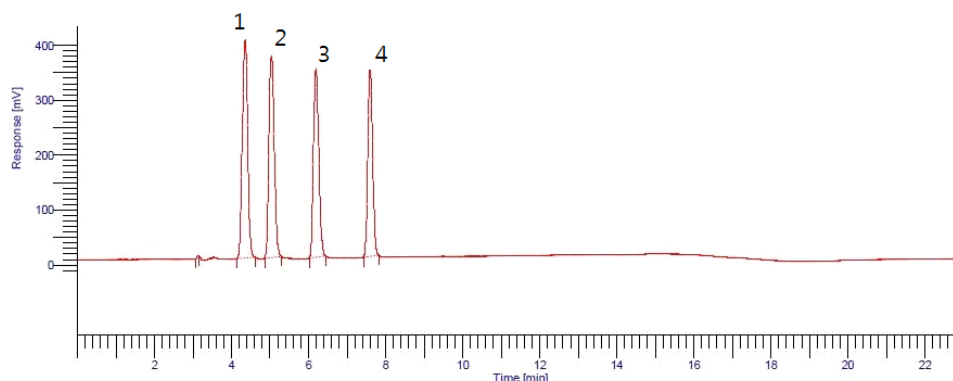


Fig. 2. HPLC chromatogram a four mixture of the sturdied cationic surfactants: 1. CTM, 2. SAP, 3. BHT, 4. DHDDM

하기 위하여 표준물질을 앞의 기율기 용리조건에서 HPLC로 분석한 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. 이는 표준물질에 대한 크로마토그램으로서 HPLC의 기율기용리 이동상조건을 이용하여 약 100~2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 범위에서 분석하여 얻어진 결과이다. 크로마토그램에서 보는 바와 같이 표준물질들은 본 실험에서 사용한 Alltech C₁₈ (250mm×4.6 mm i.d, 5 μm)분리관을 모두 10분 이내에 완전히 분리되어 나온 것을 알 수 있었다. 용리순서는 Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM), Stearamidopropyl dimethylamine(SAP), Behentriammonium chloride(BHT), Dihexadecyldimethyl ammonium chloride(DHDDM)의 순으로 용리되었다. 이 결과는 HPLC의 기율기 용리조건으로 높은 감도와 선택성이 좋아 유도제화나 전처리가 필요 없이 바로 네 가지 종류의 양이온계면활성제를 1회 분석으로 동시 분석할 수 있어 분석시간을 획기적으로 단축할 수 있었다.

3.2. 시료의 분석

시판되는 화장품 3종을 HPLC로 분석한 크로마토그램을 Fig. 3에 나타내었고 정량분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 분석결과 A사제품은 CTM 0.5%, BHT 0.3%였고, B사제품은 CTM 0.5%, DHDDM 0.5%였으며, C사제품은 SAP 0.5%, BHT 0.4%를 함유하고 있는 것으로 나타났다. 이는 시판되고 있는 화장품에서 양이온계면활성제를 간편하게 동시 분석할 수 있었다.

3.3. Method validation

양이온계면활성제 4종인 Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM), Stearamidopropyl dimethylamine(SAP), Behentriammonium chloride(BHT), Dihexadecyldimethyl ammonium chloride(DHDDM)를 동시 정량분석하기 위하여 Alltech C₁₈(250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm) 분리관을 사용하고, 0.2 % TFA/MeOH 기율기 용리조건으로 양호한 분리도를 나타내었으며, 분석법의 유효성을 평가하고, 실제시료에 응용 가능성을 validation 하기 위해 검량선의 직선농도 범위, 검출한계, 상관계수(r^2), 정밀성을 조사한 결과는 Table 3에 나타내었다.

Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM)은 직선농도범위는 130.3~1525.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 에서 상관계수는 0.997였고, 이때 검출한계(S/N=3)는 10.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$, area RSD는 0.5~4.6을 보였다. Stearamidopropyl dimethylamine(SAP)은 직선농도 155.8~1763.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 범위에서 실험했을 때 상관계수는 0.999였고, 이때 검출한계(S/N=3)는 15.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, area RSD는 0.8~3.4를 얻었다. Behentriammonium chloride(BHT)은 직선농도 180.0~1950.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 범위에서 실험했을 때 상관계수는 0.999였고, 이때 검출한계(S/N=3)는 20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, area RSD는 0.3~1.1를 얻었다. 그리고 Dihexadecyldimethyl ammonium chloride(DHDDM)은 직선농도 130.0~1980.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 범위에서 실험했을 때 상관계수는 0.998였고, 이때 검출한계(S/N=3)는 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, area RSD는 0.8~4.8를 얻음으로서 유효성이 우

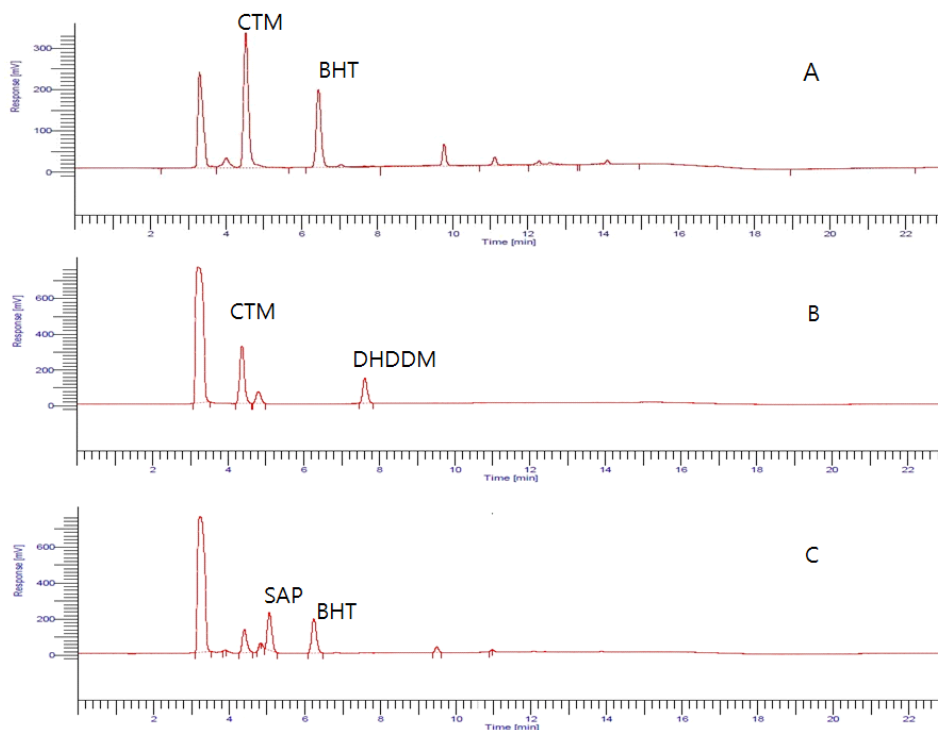


Fig. 3. HPLC chromatogram of cationic surfactants in commercial goods A, B, C

Table 2. Analytical results of cationic surfactants in commercial goods by HPLC

Sample	cationic surfactants(%)			
	CTM	SAP	BHT	DHDDM
A(commercial cosmetic)	0.5	–	0.3	–
B(commercial cosmetic)	0.5	–	–	0.5
C(commercial cosmetic)	–	0.5	0.4	–

Table 3. Detection limit and working range, correlation coefficient, area RSD of studied surfactants by HPLC analysis

surfactant	Detection limit ($\mu\text{g/mL}$) ^a	Working range($\mu\text{g/mL}$) ^b	Correlation coefficient ^c	Area RSD
CTM	10.2	130.3~1525.0	0.997	0.5~4.6
SAP	15.5	155.8~1763.1	0.999	0.8~3.4
BHT	20.0	180.0~1950.1	0.999	0.3~1.1
DHDDM	10.0	130.0~1980.5	0.998	0.8~4.8

^aDetection limits in this works were determined based on experimentally detectable signals of 3 S/N level and mass in the injected volume of 30 μL .

^bWorking ranges were determined with five to seven standard concentrations.

^c Correlation coefficient were the linear ranges in the log-log plots

수함을 알 수 있었다.

4. 결론

역상 HPLC를 이용한 Cetyltrimethyl ammonium chloride(CTM), Stearamidopropyl dimethylamine(SAP), Behentriammonium chloride (BHT), Dihexadecyldimethyl ammonium chloride (DHDDM) 동시 정량분석법을 개발하였다. 4종의 계면활성제 분리를 위해 Alltech C₁₈(250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm) 분리관을 사용하고 이동상으로 0.2 % TFA/MeOH 기울기 용리조건으로 좋은 분리도를 가지고 완전하게 분리할 수 있었다.

직선성은 상관계수(r^2)가 CTM은 0.997, SAP은 0.999, BHT은 0.999 그리고 DHDDM 이 0.998 였고 정밀성측정을 위한 area RSD는 CTM은 0.5~4.6, SAP은 0.8~3.4, BHT은 0.3~1.1 그리고 DHDDM 이 0.8~4.8로 양호하였으며 검출한계는 CTM은 10.2 μg/mL, SAP은 15.5 μg/mL, BHT은 20.0 μg/mL 그리고 DHDDM 이 10.0 μg/mL으로 우수한 정량분석 방법을 개발하다. 본 연구결과로 의약, 화장품 식품 등 산업적으로 유용성이 큰 양이온계면활성제를 간편하고 빠르게 분석할 수 있어 연구개발 및 품질관리에 이용가능성이 높을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2013학년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비지원을 받아 수행된 연구임(20130321).

References

1. A. M. Schwartz, *The Physical Chemistry of Detergency* ed. E. Matijevic, Surface Colloid Sci., 195, Wiley, New York (1972).
2. C. A. Miller and P. Neogi, *Interfacial Phenomena : Equilibrium and Dynamic Effects*, Surfactant Science Series, 17, 150, Marcel Dekker, New York (1985).
3. W. G. Cutler and E. Kissa, *Detergency : Theory and Technology*, Surfactant Science Series, 20, 1, Marcel Dekker, New York (1987).
4. S. K. Lee, J. W. Han, B. H. Kim, P. G. Shin, S. K. Park, and J. C. Lim, Solubilization of Sulfur Compounds in the Diesel Oil by Nonionic Surfactants, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 10, 537 (1999).
5. J. C. Lim, Phase Equilibrium, Dynamic Behavior and Detergency in Systems Containing Hard Surface Soils and Nonionic Surfactant, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 6, 610 (1995).
6. J. C. Lim, Dynamic Behavior Study Using Videomicroscopy in Systems Containing Polar Oils and Nonionic Surfactant, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 8, 473 (1997).
7. H. K. Ko, B. D. Park, and J. C. Lim, Studies on Phase Behavior in systems Containing NP Series Nonionic Surfactant, Water, and D-Limonene, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 11, 679 (2000).
8. J. G. Lee, S. S. Bae, I. S. Cho, S. J. Park, B. D. Park, S. K. Park, and J. C. Lim, Effect of Solvents on Phase Behavior and Flux Removal Efficiency in Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant Based Cleaners, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 16, 677 (2005).
9. J. C. Lim, Effect of Cosurfactant on Intermediate Phase Formation in Systems Containing Alkyl Ethoxylate Nonionic Surfactant, Water and Lubricant, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 16, 778 (2005).
10. J. G. Lee, S. S. Bae, I. S. Cho, S. J. Park, B. D. Park, S. K. Park, and J. C. Lim, Effect of Cosurfactant on Microemulsion Formation and Cleaning Efficiency in Systems Containing Alkyl Ethoxylates Nonionic Surfactant, D-Limonene and Water, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 16, 664 (2005).
11. R. D. Swisher, "Surfactant Biodegradation", *Marcel Dekker, New York, U.S.A* (1987).
12. W. M. Linfield, J. C. Sherrill, G. A. Davis

- and R. M. Raschke, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 35, 590 (1958)
13. J. W. McBain, "Advances in Colloid Science", *Wiley, New York*, 5, 196, (1972)
 14. M. J. Schick, "Surfactant Series Vol. 1 ~ Vol. 81", *Marcel Dekker, New York, U.S.A.*, (1996).
 15. M. M. Ahel and W. Giger., *Anal. Chem.* 2584 (1985).
 16. A. M. Rothman., High-performance liquid chromatographic method for determining ethoximer distribution of alkylphenoxy polyoxyethylene surfactants. *J. Chromatogr.* 253, 283 (1982).
 17. C. Crescenzi, A. Di Crocia, R. Samperi, *Anal. Chem.* 67, 1797 (1995).
 18. K. A. Krogh, K. V. Vejrup, B. B. Mongensen and B. Halling-Sørensen, Liquid chromatography-mass spectrometry method to determine alcohol ethoxylates and alkylamine ethoxylates in soil interstitial water, ground water and surface water samples *J. Chromatogr. A* 957, 45 (2002).
 19. M. Takino, S. Daishima, K. Yamaguchi, Determination of nonylphenol ethoxylate oligomers by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry in river water and non-ionic surfactants *J. Chromatogr. A* 904, 65 (2000).
 20. M. Castillo, F. Ventura and D. Barcel, Sequential solid phase extraction protocol followed by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry for the trace determination of non ionic polyethoxylated surfactants in tannery wastewaters, *Waste Manage.* 19, 101 (1999).
 21. C. Sun, M. Baird, Hamish A. Anderson, Donald L. Brydon, Separation and determination of oligomers and homologues of aliphatic alcohol ethoxylates in textile lubricants and lubricant emulsion by high-performance liquid chromatography *J. Chromatogr. A*, 145 (1997).
 22. A. Marcomini, M. Zanette, Chromatographic determination of non-ionic aliphatic surfactants of the alcohol polyethoxylate type in the environment, *J. Chromatogr. A* 193 (1996).
 23. A. M. Rothman., High-performance liquid chromatographic method for determining ethoximer distribution of alkylphenoxy polyoxyethylene surfactants, *J. Chromatogr.* 283 (1982).
 24. M. Ahel and W. Giger. *Anal. Chem.* 57, 2584 (1985).
 25. Cheng Sun, Margot Baird, Hamish A. Anderson, Donald L. Brydon, Separation and determination of oligomers and homologues of aliphatic alcohol ethoxylates in textile lubricants and lubricant emulsion by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 145 (1997).
 26. F.I.Portet, C. Treiner, P. L. Desbigne., Simultaneous quantitative trace analysis of anionic and nonionic surfactant mixtures by reversed-phase liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 878, 99 (2000).
 27. R. E. A. Escott and M. Mortimer, Analysis of polyethylene glycol and derivatives by high-performance liquid chromatography using elevated temperatures and low-wavelength ultraviolet detection, and supercritical fluid chromatography, *J. Chromatogr.*, 423 (1991).
 28. Chin-Yuan Cheng, Wang-Hsien Ding., Determination of nonylphenol polyethoxylates in household detergents by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 143 (2002).
 29. Marieta Balcan, Thermodynamic properties of polyethoxylated nonylphenols by reversed-phase high-performance liquid chromatography, *ColloidsSurf. A*, 221, 1 (2003).
 30. Klaus Rissler., High-performance liquid chromatography and detection of polyethers and their mono(carboxy)alkyl

- and -arylalkyl substituted derivatives, *J. Chromatogr. A*, 1 (1996).
31. P. L. Desbene, F. I. Portet, G. J. Goussot., Quantitative trace analysis of surfactant mixtures by reversed-phase high-performance liquid chromatography with refractometric detection, *J. Chromatogr. A*, 730, 209 (1996).
 32. G. Cretier, C. Podevin and J. -L. Rocca., Analysis of aliphatic alcohol ethoxylates in terms of alkyl and ethylene oxide chain lengths by reversed-phase liquid chromatography with evaporative light scattering detection, *J. Chromatogr. A*, 305 (2000).
 33. Lakshmy M. Nair, Norma V. Stephens, Sarah Vincent, Neervalur Raghavan, Patrick, Determination of polysorbate 80 in parenteral formulations by high-performance liquid chromatography and evaporative light scattering detection *J. Sand. D, J. Chromatogr. A*, 81 (2003).
 34. Hong Soon Park, Choong Kyun Rhee., Simultaneous determination of nonionic and anionic industrial surfactants by liquid chromatography combined with evaporative light-scattering detection, *J. Chromatogr. A*, 289 (2004).
 35. Hong Soon Park, Ho Ryul Ryu, Choong Kyun Rhee., Simultaneous separation of nine surfactants of various types by HPLC with evaporative light scattering detection, *Talanta*, 70, 481 (2006).