

HPTS, Ru_{dpp}를 활용한 pH 및 용존산소 모니터링 시스템 연구

정동혁^{1,2}, 정대웅^{1,+}

Development of a pH/dissolved- oxygen Monitoring System Using HPTS and Ru_{dpp}

Dong Hyuk Jeong^{1,2} and Daewoong Jung^{1,+}

Abstract

This study proposes a pH-dissolved-oxygen monitoring system using 8-HydroxyPyrene-1,3,6-trisulfonic acid Trisodium Salt (HPTS) and tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)Ruthenium(II) chloride (Ru_{dpp}). Commercial water-quality sensors are electrochemical devices that require frequent calibration and cleaning, are subject to high maintenance costs, and have difficulties conducting measurements in real-time. The proposed pH-dissolved-oxygen monitoring system selects a thin-film sensing layer to measure the change in fluorescence intensity. This change in fluorescence intensity is based on reactions with hydrogen ions in an aqueous solution at a given pH and specific amount of dissolved oxygen. The change in fluorescence intensity is then measured using light-emitting diodes and photodiodes in response to HPTS and Ru_{dpp}. This method enables the development of a relatively small, inexpensive, and real-time measurable water-quality measurement system.

Keywords: Water pollution, pH sensor, Dissolved O₂ sensor, HPTS, Ru_{dpp}

1. 서 론

인구 증가와 산업화 등으로 물 수요가 급증하고 생활 하수, 산업 폐수, 축산 폐수 등이 공공 수역으로 유입되면서 수질오염이 심각한 상황이다 [1-4].

이러한 환경 오염으로 pH 및 용존산소의 변화로 인해 수중 생물의 생명을 위협하고 있다. 수중 pH 및 용존산소 수준에 따라 수중 생물이 성장하여 수중 서식지에서 종의 분포를 결정하며, 화학적 및 생화학적 과정에 큰 영향을 미친다. 따라서 pH 및 용존산소는 지속적으로 모니터링 해야 하는 중요한 변수들이다.

다양한 수질 모니터링 시스템 개발이 활발하게 진행되고 있으며 특히 지속 가능한 수질 모니터링 시스템 개발을 통해 장소 또는 시간에 구애 받지 않고 수 생태계를 효과적으로 관리

하기 위한 노력이 지속되고 있다 [5,6].

pH는 대표적으로 리트머스 종이를 통해서 측정 할 수 있다. 색의 변화와 색상표를 통해서 대략적인 pH의 수치를 판단할 수 있지만 특정 수치의 pH를 정확히 판단 할 수 없으며, 별도의 신호처리 문제 및 실시간 모니터링에 있어 활용하기에는 어려운 점이 많다 [7,8].

한편 보편화 되어 있는 전기화학식 센서의 경우, 높은 선택성, 우수한 감도, 빠른 응답 속도 그리고 긴 수명 때문에 각광 받고 있지만, 가격이 비싸며 특히 센서의 크기가 커진다는 큰 단점을 가지고 있어 장소의 제약이 생기게 된다 [9-12].

반면 본 연구에서는 감지 물질을 함유한 졸겔 용액을 스핀 또는 스프레이 코팅을 통해서 증착하는 방법을 이용하였다. 용액 공정 중에서도 스핀 또는 스프레이의 코팅은 매우 쉽고 저렴하게 균질한 감지층을 제작할 수 있으며 그로 인해 경제적인 효과를 누릴 수 있다. 또한 감지 물질 자체가 해당 변수와 바로 반응하여 다른 메커니즘을 가진 센서들 보다 빠른 반응속도를 가질 수 있다 [13,14].

하지만 이러한 용액 공정 또한 감지층의 결정성 문제가 발생하므로 이러한 단점을 극복하기 위해서 구성 성분의 균일한 분포의 장점을 가지는 졸겔법을 응용하였다 [15-17].

이외는 별도로 layer 형태의 센서를 제작하기 위해서는 기판 (substrate) 그리고 감지 물질 (sensing material)이 요구된다.

기판으로 슬라이드 글라스를 사용하여 스핀코팅 또는 스프레이 코팅을 통해서 감지 물질을 함유한 졸겔 용액을 도포하였다.

¹ 한국생산기술연구원 첨단메카트로닉스연구그룹(High-tech mechatronics R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH))
Yeongcheon, 38822, Republic of Korea

² 경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University)
80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu, Republic of Korea

⁺Corresponding author: dwjung@kitech.re.kr

(Received: Jan. 30, 2023, Revised: Feb. 10, 2023, Accepted: Feb. 16, 2023)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

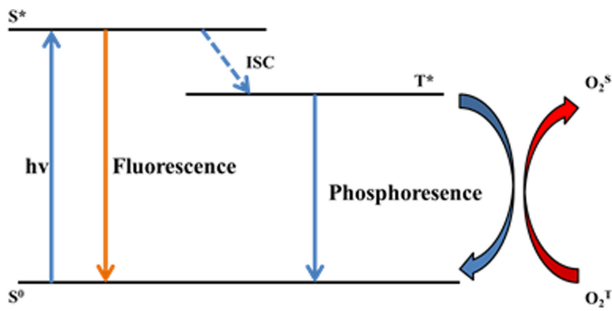
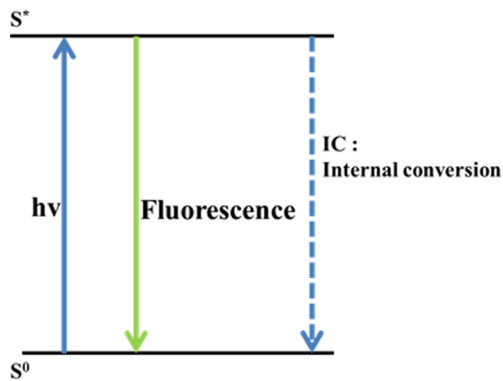
Fig. 1. Jablonski diagram of Ru_{dpp}.

Fig. 2. Jablonski diagram of HPTS.

용존산소 함유가 높은 용액 또는 pH 용액을 제작된 감지층 위에 도포하여 반응을 일으킨 뒤, 발광부에서 나온 빛을 변화한 감지층을 걸쳐서 수광부로 입사하여 형광세기의 차이를 측정하였다.

본 연구에서는 HPTS (8-Hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonic acid trisodium salt)와 Ru_{dpp}(Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium(II) dichloride)을 사용하여 pH 및 용존산소를 측정하는 방법을 사용한다. 위 물질들의 감지 원리는, 기관 위에 박막 형태의 감지층을 형성하여 특정 pH의 수용액과 접촉하여 수용액 내부의 수소 이온과 반응함으로써 형광 세기가 변하게 된다. 형광 물질의 반응 원리는 아블론스키 다이어그램(Jablonski diagram)으로 표현이 가능하다. 아블론스키 다이어그램이란, 전자의 여기, 이완 그리고 광 형태의 방출을 나타낸 그림이다 [18,19]. 각 물질의 반응 원리는 Figs. 1, 2와 같다.

Fig. 1에 따르면 Ru_{dpp}는 빛을 받아 전자가 바닥 상태(S⁰)에서 기저상태(S*)로 전환되게 된다. 시스템 간 교차(Intersystem crossing, ISC)에 의해서 세겹항 들뜬 상태(Triplet excited state, T*)로 전환 되어 인광 상태가 되기도 하지만 용존산소분자에 의해서 서로 상쇄되어 형광 상태가 되므로, 용존산소의 양이 증가함에 따라 형광의 세기는 감소하는 경향을 보인다.

그에 반해 Fig. 2의 HPTS는 빛을 받아 전자가 바닥 상태(S⁰)에서 기저상태(S*)로 전환되게 된다. 내부 전환(Internal Conversion, IC)도 발생할 수 있지만, 에너지 격차가 너무 커서 형광의 상태가 된다. 그리하여 수소 이온이 증가함에 따라 형광의 세기는

점차 증가하는 경향을 보인다.

결론적으로 두 물질 모두 바닥상태에서 기저상태를 거쳐 다시 바닥상태가 되므로 반응은 수 나노에서 수 마이크로 초안에 이뤄진다.

Ru_{dpp}의 경우 455 nm파장의 빛을 흡수하여, 615 nm파장을 가지는 형광의 빛을 발생시키며, HPTS의 경우 454 nm파장의 빛을 흡수하여 511~520 nm파장을 가지는 형광의 빛을 발생시킨다.

이러한 특성을 가지는 HPTS와 Ru_{dpp}가 함유된 감지층을 졸겔법을 활용한 스펀 코팅 또는 스프레이 코팅과 같은 용액 공정을 기반으로 고상의 층을 형성한다.

그리하여 본 연구에서는 수질 센서로 사용될 pH 감지 물질인 HPTS와 용존산소 감지 물질인 Ru_{dpp}를 졸겔법을 통해 제작한 감지층을 활용하여 pH 표준 용액 및 자체 제작한 용존산소를 함유한 용액으로 pH와 용존산소를 각각 측정하여 그 특성을 확인하고 상용센서(YSI Pro 20, LNKlab)과의 차이를 분석하였다.

본 연구에서는 용존산소의 증가 혹은 pH의 감소에 따라 해당 센서의 형광세기가 증가하는 것을 확인하였다.

온도의 증가에 따라서 용존산소는 산소 분자의 운동량이 증가하고 증류수 내부의 용존산소의 양은 감소하며 결과적으로 형광 세기는 감소하는 것을 확인하였다.

반면에 pH는 이론상 온도의 증가에 따른 분자 진동의 증가로 수소 이온 생성의 활발해져 감소하여야 하지만, 15 °C 정도의 차이에서는 오차에 의한 값이 결과값에 지대한 영향을 미친다고 판단하였다.

2. 연구 방법

2.1 졸겔법을 이용한 감지층 제조

본 연구에서는 GPTMS((3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane), APTMS(3-Aminopropyltriethoxysilane), MTMS(Trimethoxymethylsilane), HCl(Hydrochloric acid) 등의 물질을 통해서 보다 균질한 막을 형성하기 위해서 이러한 공정을 적용하였다. 각 물질은 실리카 표면과 고분자 매트릭스의 연결제, 표면 개질반응을 촉진시키는 실란 커플링제, 실리카의 전구체 그리고 촉매로서 그 역할을 한다.

Figs. 3, 4는 제작된 감지층의 단면을 나타낸다. 그림에서 상부에 존재하는 감지층을 구성하는 용액을 제작하는 방법은 다음과 같다. MTMS : EtOH : 3DW : HCl (9.93 mL : 4.6 mL : 1.8 mL : 0.05 mL) 그리고 GPTMS : APTMS : EtOH : 3DW : HCl (1.565 mL : 0.78 mL : 3.385 mL : 6.77 mL : 0.5 mL)의 비율로 혼합한 용액을 3 시간 동안 교반한다. 이후 Ru_{dpp}는 5 mg/mL, HPTS는 5.2 mg/mL 첨가하여 다시 2~3 시간 동안 교반 후 스펀코팅, 스프레이코팅 하였다. 이후 균일한 표면을 위해 60 °C의 Hot plate위에서 1 일동안 건조과정을 진행한다. Fig. 5는 제작된 센서의 실제 사진이다.

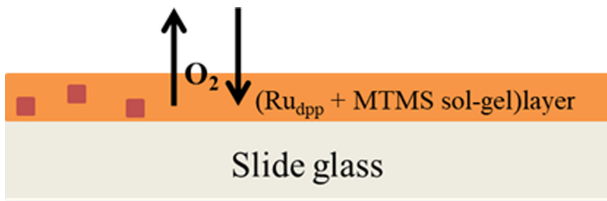


Fig. 3. Sensing layer cross-section using Ru_{dpp}.



Fig. 4. Sensing layer cross-section HPTS.

2.2 시료 제작

연구에 사용된 GPTMS ((3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane), APTMS((3-Aminopropyltriethoxysilane), MTMS(Trimethoxy-methylsilane), HCl, Distilled water, Ethanol, HPTS(8-Hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonic acid trisodium salt), 3DW(Ultra pure water)는 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. Ru_{dpp}(Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II) dichloride)는 Alfa aesar 그리고 pH standard solution은 DAEJUNG에서 구매하였다. 본 연구에서 사용된 모든 화학물질은 analytical grade의 물질을 사용하였다.

2.2.1 pH 측정용 시료 제작

DAEJUNG의 pH 표준 용액을 구매하여 서로 다른 값의 pH(1, 3, 7, 10)를 측정하는 시료로 사용했다.

2.2.2 용존산소 측정용 시료 제작

1 mg/L의 시료를 제작하기 위해서, YSI Pro20(LNK LAB, South Korea)을 사용하여 증류수에 N₂ 가스를 지속적으로 불어 넣어 주며 용존산소를 측정하여 사용하였다. 7 mg/L와 20 mg/L의 시료의 경우 상용 센서를 사용하여 N₂ 가스 대신 O₂ 가스를 불어 넣어 주었다. 위 방법으로 제작된 시료를 서로 다른 값의 용존 산소를 측정하는데 사용했다.

2.3 측정 시스템 계약도

Fig. 6의 측정 시스템은 감지층 위에 pH 표준 용액 또는 용존산소가 조절된 증류수 1 ml를 도포하여 반응을 시켜준 뒤, 발광부로부터 나온 빛이 반응한 감지층을 지나 수광부로 입사하는 형광세기의 변화량을 측정한다. 광 검출부는 pH 또는

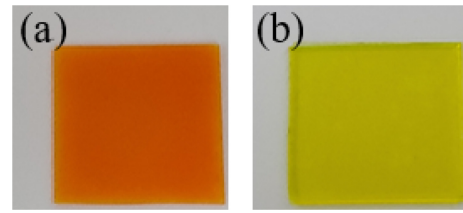


Fig. 5. (a) Real sensor with Ru_{dpp}. (b) Real sensor with HPTS, 2 × 2 cm².

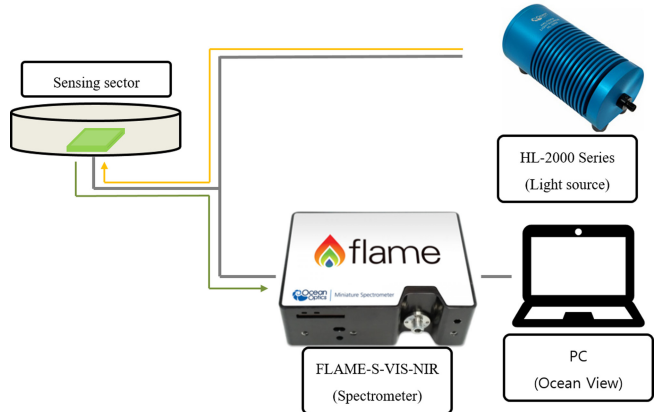


Fig. 6. Measuring system schematic.

산소와 반응하여 변화한 형광 신호를 검출하며, 대역 통과 필터에 의해 광원 신호와 중첩 없이 형광 신호만을 검출하도록 구성된다.

발광부의 광원으로 HL-200 series(Ocean Optics, United States), 스펙트로미터로는 FLAME-S-VIS-NIR(Ocean Optics, United States), 측정 프로그램은 Ocean view(Ocean optics, United States)를 사용하여 측정을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ru_{dpp}를 활용한 용존산소 감지층 특성 분석

Fig. 7을 통해서 용존산소의 변화에 따른 해당 감지층의 형광 세기 변화를 나타내었다. Ru_{dpp}가 함유된 감지층의 경우, Fig. 1의 설명처럼 용존산소의 양의 증가할수록 형광의 강도는 감소한다. Ru_{dpp} 원료 분말의 경우, 610~630 nm 사이의 파장에서 큰 변화가 관측되지만 측정 당시 넓은 대역의 광원을 사용하여 전 파장에 걸쳐서 이러한 변화가 관측 되었다. 해당 영역의 밴드패스필터를 이용하여 목표파장의 신호만을 선택적으로 관찰할 수 있다. 용존산소의 변화가 적은 0~1, 7~20사이에서 형광의 변화량도 적게 나타난다.

온도의 변화에 따른 감지층의 특성 변화를 나타내기 위해서 Fig. 8와 같은 실험을 진행하였다. Hot plate를 통해서 온도가

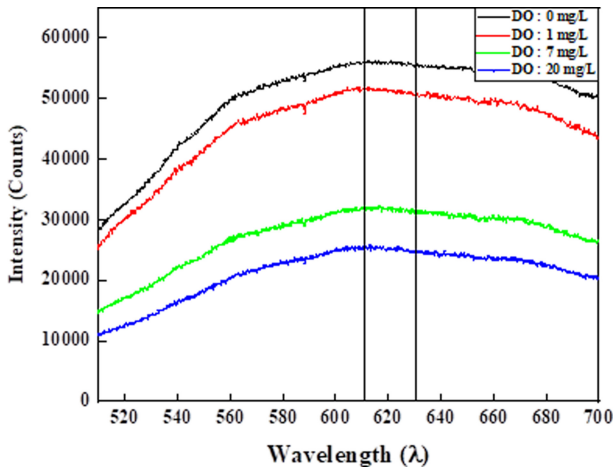


Fig. 7. Fluorescent intensity change in the 510 nm to 700 nm wavelength band according to the change of dissolved oxygen in the Ru_{dpp} sensor.

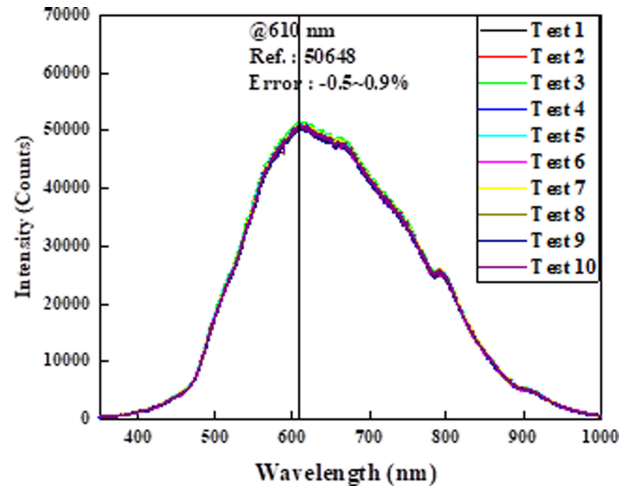


Fig. 9. Reproducibility evaluation of Ru_{dpp} sensor for dissolved oxygen measurement in 620 nm wavelength band.

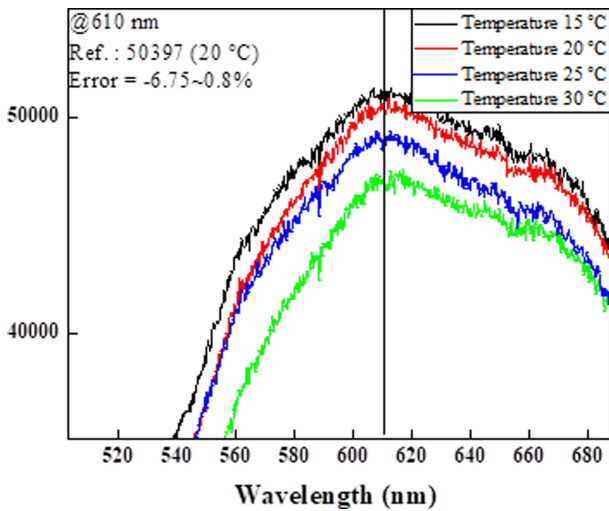


Fig. 8. Reliability evaluation of dissolved oxygen measurement Ru_{dpp} sensor by temperature variation.

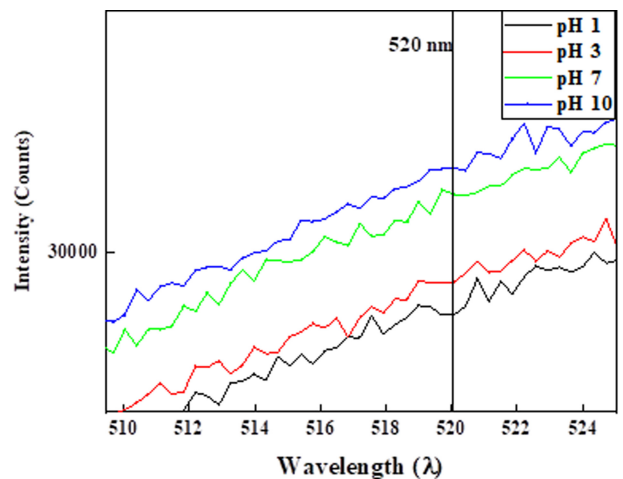


Fig. 10. Fluorescent intensity change in the 505 nm to 525 nm wavelength band according to pH change of the in the HPTS sensor.

15~30 °C 사이로 유지되고 있는 증류수를 시료로 선택하여 610 nm 파장에서의 변화값을 측정하였다. Reference를 기준으로 총 7.55 %의 변화를 나타내었으며 고온으로 증가함에 따라서 형광의 세기는 감소 하는 것을 알 수 있다. 온도가 상승함에 따라 계(System), 본 연구에서는 증류수, 내부 산소 분자의 운동량이 증가하게 되고 외부, 용액 밖, 로 이동하게 되면서 용존산소의 농도가 감소함에 따라 감지층의 형광세기가 낮아졌다고 추측된다.

해당 감지층의 재현성을 확인하기 위해서 Fig. 9과 같은 실험을 진행하였다. 시료는 용존산소 7 mg/L의 증류수로 온도는 20 °C 로 고정하고 2 분의 간격으로 각기 다른 감지층을 통해서 측정하였다. 610 nm 파장에서 총 1.4 %의 변화를 나타내었다.

3.2 HPTS를 활용한 pH 감지층의 특성 분석

Fig. 10을 통해서 pH의 변화에 따른 해당 감지층의 형광 세기 변화를 나타내었다. HPTS가 함유된 감지층의 경우, Fig. 2의 설명처럼 용존산소와는 반대로 pH의 수치가 증가할수록 형광의 강도 또한 증가한다. HPTS 원료 분말의 경우, 520 nm 파장에서 변화가 가장 극적으로 관측되지만 측정 당시 넓은 대역의 광원을 사용하여 전 파장에 걸쳐서 이러한 변화가 관측되기도 하며 또한 원료와 다른 물질과의 합성에 인해 변질이 되어서 너무 높은 파장에서 최대치가 측정된다. 만약 해당 영역의 광원과 필터를 적용한다면 520 nm 파장에서 변화를 관찰 할 수 있을 것이다. pH의 변화가 적은 1~3, 7~10사이에서 형광의 변화량도 적게 나타난다.

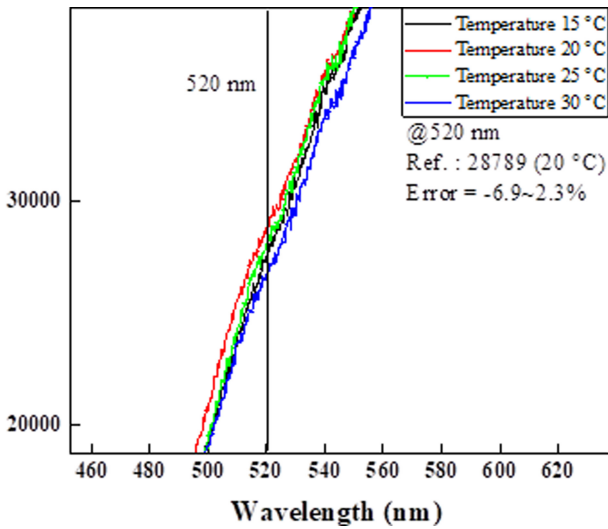


Fig. 11. Reliability evaluation of pH measurement HPTS sensor by temperature variation.

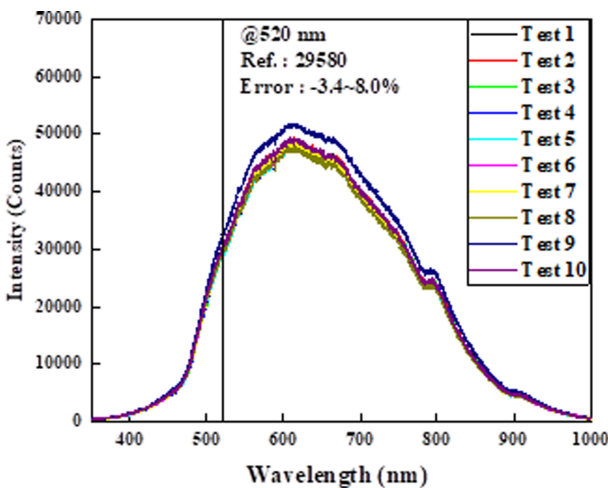


Fig. 12. Reproducibility evaluation of HPTS sensor for pH measurement in 520 nm wavelength band.

온도의 변화에 따른 감지층의 특성 변화를 나타내기 위해서 Fig. 11와 같은 실험을 진행하였다. Hot plate를 통해서 온도가 15~30 °C 사이로 유지되고 있는 pH 7의 증류수를 시료로 선택하여 520 nm파장에서 변화값을 측정하였다. Reference를 기준으로 총 9.2 %의 변화를 나타내었으며 온도가 변화에 따른 형광 세기의 변화는 불규칙하게 이뤄진다는 것을 확인하였다. 이론상 온도가 증가함에 따라 분자 진동은 증가하고 이에 따라 많은 물이 이온화되고 수소 이온의 생성의 활발해져서 pH는 감소하여야 한다. 하지만 15 °C의 온도차이에서는 그러한 현상보다는 오차에 의한 값이 결과값에 기여했다고 판단된다.

해당 감지층의 재현성을 확인하기 위해서 Fig. 12과 같은 실험을 진행하였다. 시료는 pH 7의 증류수로 온도는 20 °C 로 고정하고 2 분의 간격으로 각기 다른 감지층을 통해서 측정하였

다. 520 nm 파장에서 총 11.4 %의 변화를 나타내었다.

4. 결 론

본 논문에서는 상용 수질 측정 기기의 단점을 보완하기 위한 목적으로 HPTS, Ru_{pp}를 이용하여 pH및 용존산소를 측정하는 모니터링 시스템을 제안하였다. 상용화된 수질 센서의 경우 전기 화학 방식으로 잦은 교정과 세척이 필요하며, 높은 유지 관리 비용이 소요되고, 무엇보다 실시간 측정이 어렵다.

이번 연구에 사용된 상용 센서는 YSI pro 20(LNK lab, South Korea)이다. pH 또는 용존산소의 검출한 위한 프로브가 해당 용액과 반응하여 필요한 결과를 얻기 까지 짧게는 2 초, 길게는 1 분 정도의 시간이 소요되었다.

반면에 본 논문에서 제안한 pH및 용존산소 모니터링 시스템은 pH및 용존산소 감지 물질을 졸겔법로 증착하는 간단한 방법으로 센서를 제작하여, 감지층과 반응 물질과의 반응 시간은 수 나노에서 수 마이크로 초의 매우 짧은 반응 시간을 요한다. 해당 연구에서 제작된 감지층들은 용액과 접촉하면 즉시 형광 세기의 변화가 관측 되었으며, pH가 증가할수록 또는 용존산소가 감소할수록 형광의 세기는 증가 하는 것을 확인 하였다.

또한 추가적인 교정이나 세척이 필요하지 않아 유지 관리 비용이 적고, 실시간으로 형광 세기의 차이를 측정할 수 있는 장점이 있다. 또한 MEMS공정을 통해 소형화하여 센서를 제작하여 소형화 및 비용적인 측면에서 상당한 이점을 가질 수 있다.

감사의 글

본 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 연구개발특구진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (2020-DD-UP-0348).

본 논문은 한국생산기술연구원 기본사업 "산업계 탄소중립을 위한 청정수소 생산-저장 및 탄소저감 모니터링 시스템 실용화 기술개발 (Kitech EH-23-0012)"의 지원으로 수행한 연구입니다.

REFERENCES

- [1] I. K Kalavrouziotis, P. H. Koukoulakis, D. Papaioannou, and A. Mehra, "pH and organic matter impact on the indices of soil metal load assessment under wastewater and bio-solid reuse", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 93, No. 11, pp. 3244-3253, 2018.
- [2] G. Boczka and A. Fernandes, "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review", *Chem. Eng. J.*, Vol. 320, pp. 608-633, 2017.

- [3] Y. W. Kim, T. H. Kim, J. Shin, B. G. Go, M. Lee, J. H. Lee, J. Koo, K. H. Cho, and Y. K. Cha, "Forecasting abrupt depletion of dissolved oxygen in urban streams using discontinuously measured hourly time-series data", *Water Resour. Res.* Vol. 57, No. 4, p. e2020WR029188, 2021.
- [4] I. Santín, M. Barbu, C. Pedret, and R. Vilanova, "Dissolved oxygen control in biological wastewater treatments with non-ideal sensors and actuators", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 58, No. 45, pp. 20639-20654, 2019.
- [5] T. Tiyasha, T. M. Tung, S. K. Bhagat, M. L. Tan, A. H. Jawad, W. H. M. W. Mohtar, and Z. M. Yaseen, "Functionalization of remote sensing and on-site data for simulating surface water dissolved oxygen: Development of hybrid tree-based artificial intelligence models", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 170, p. 112639, 2021.
- [6] Y. Zhou, W. Huang, and Y. He, "pH-Induced silver nanoparticle etching-based multichannel colorimetric sensor array for ultrasensitive discrimination of thiols", *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol. 270, pp. 187-191, 2018.
- [7] H. R. Baker "Substitution of brom-thymol-blue for litmus in routine laboratory work", *J. Bacteriol.*, Vol. 7, No. 2, pp. 301-305, 1922.
- [8] M. I. Khan, K. Mukherjee, R. Shoukat, and H. Dong, "A review on pH sensitive materials for sensors and detection methods", *Microsyst. Technol.*, Vol. 23, No. 10, pp. 4391-4404, 2017.
- [9] M. Simić, L. Manjakkal, K. Zaraska, G. M. Stojanović, and R. Dahiya, "TiO₂-based thick film pH sensor", *IEEE Sens. J.*, Vol. 17, No. 2, pp. 248-255, 2016.
- [10] F. Steininger, S. E. Zieger, and K. Koren, "Dynamic Sensor Concept Combining Electrochemical pH Manipulation and Optical Sensing of Buffer Capacity", *Anal. Chem.*, Vol. 93, No. 8, pp. 3822-3829, 2021.
- [11] M. Wittkamp, G.-C. Chemnitz, K. Cammann, M. Rospert, and W. Morkwa, "Silicon thin film sensor for measurement of dissolved oxygen", *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol. 43, No. 1-3, pp. 40-44, 1997.
- [12] M. Skolimowski, M. W. Nielsen, J. Emnéus, S. Molin, R. Taboryski, C. Sternberg, M. Dufva, and O. Geschke, "Microfluidic dissolved oxygen gradient generator biochip as a useful tool in bacterial biofilm studies", *Lab Chip*, Vol. 10, No. 16, pp. 2162-2169, 2010.
- [13] N. B. Patil, A. R. Nimbalkar, and M. G. Patil, "ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO₂ detection", *Mater. Sci. Eng.: B*, Vol. 227, pp. 53-60, 2018.
- [14] A. Srikanth, G. M. T. Basha, and B. Venkateshwarlu, "A Brief Review on Cold Spray Coating Process", *Mater. Today: Proc.*, Vol. 22, pp. 1390-1397, 2020.
- [15] R. Nisticò, D. Scalarone, and G. Magnacca, "Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings", *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 248, pp. 18-29, 2017.
- [16] D. H. Kim, K. C. Song, J. S. Chung, and B. S. Lee, "Preparation of Hard Coating Solutions using Colloidal Silica and Glycidoxypropyl Trimethoxysilane by the Sol-Gel Method", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 45, No. 5, pp. 442-447, 2007.
- [17] B. R. Yoo and D. E. Jung, "Recent Progress in the Development of Si-Based Materials for Organic-Inorganic Hybrid System", *Polym. Sci. Technol.*, Vol. 20, No. 2, pp. 124-130, 2009.
- [18] D. Llères, S. Swift, and A. I. Lamond, "Detecting protein-protein interactions in vivo with FRET using multiphoton fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM)", *Curr. Protoc. Cytom.*, Vol. 42, No. 1, pp. 10-12, 2007.
- [19] Lakowicz and R. Joseph, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, Boston, MA, pp. 1-23, 1999.