

Chromatographic Detector Based on Adsorption-Semiconductor Sensor for Detection of Reducing Gases in Air

L.P. Oleksenko*, N.P. Maksymovych, I.P. Matushko, G.V. Fedorenko, O.P. Ripko, L.V. Lutsenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska str., Kyiv, Ukraine, 01601;

*e-mail: olexludmil@ukr.net

Received: March 22, 2021; Accepted: February 09, 2022

DOI: 10.17721/moca.2022.34-42

A semiconductor sensor with a gas sensitive layer based on SnO_2 and Sb_2O_5 with Pd additive synthesized by co-precipitation was studied as a chromatographic detector. It was found that the subject detector, using air as a carrier gas, can selectively detect each of the reducing gases (H_2 , CO, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) which can leak into transformer oil if defects emerge during high-voltage transformers operation. It was established that for the fabricated detector the dependences of the signals on concentrations of the analyzed gases are linear in the range of 0–50 ppm for H_2 , CO, CH_4 and 0–100 ppm for C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 . The detector can be on-stream as combined with a chromatograph instrumentality which is rational for a wide practical application. The usage of the semiconductor detector based on the adsorption-semiconductor sensor is promising to significantly reduce the detection cost of the gases and to simplify diagnostics of the high-voltage transformer conditions.

Keywords: semiconductor detector, sensor, reducing gases, transformer oil, chromatography

Хроматографічний детектор на основі адсорбційно-напівпровідникового сенсора для аналізу газів-відновників у повітрі

Л.П. Олексенко*, Н.П. Максимович, І.П. Матушко, Г.В. Федоренко, О.П.Ріпко, Л.В.Луценко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ;

*e-mail: olexludmil@ukr.net

Надійшла: 22 березня 2021 р; Прийнята: 09 лютого 2022 р

DOI: 10.17721/moca.2022.34-42

Напівпровідниковий сенсор, газочутливий матеріал якого синтезований співосадженням SnO_2 та Sb_2O_5 з добавкою Pd, був досліджений як хроматографічний детектор. Встановлено, що при використанні повітря як газу-носія створений детектор може селективно детектувати кожний з газів-відновників (H_2 , CO, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6), що можуть потрапити в трансформаторне масло при наявності дефектів роботи високовольтних трансформаторів. Показано, що залежність сигналу створеного детектору від концентрації досліджених газів є лінійною в діапазоні 0 – 50 ppm для H_2 , CO, CH_4 та 0 – 100 ppm для C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 . Створений детектор може працювати у сполученні з будь-яким хроматографом, що є зручним для широкого застосування на практиці. Використання напівпровідникового детектора на основі адсорбційно-напівпровідникового сенсора дозволить значно спростити і зменшити вартість детектування газів-відновників при діагностиці стану високовольтних трансформаторів.

Ключові слова: напівпровідниковий детектор, сенсор, газів-відновників, трансформаторне масло, хроматографія

На сьогоднішній день адсорбційно-напівпровідникові сенсори набувають все більш широкого використання для моніторингу стану оточуючого середовища [1, 2], контролю наявності горючих, токсичних та небезпечних газів у повітрі промислових приміщень [3–6], для виявлення джерел забруднення повітря речовинами, шкідливими для здоров'я людини [7–9], визначення якості харчових продуктів та контролю умов їх довготривалого зберігання [10–12]. Таке застосування сенсорів є перспективним завдяки їх високій чутливості до газів, хорошій швидкодії, можливості функціонування у широкому діапазоні температур оточуючого середовища, малим масі і

габаритам та низькому енергоспоживанню. Разом з тим суттєвим недоліком адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є їх низька селективність, що не дозволяє визначати концентрацію певного газу у присутності інших [13]. Оскільки механізм формування чутливості сенсора включає реакцію окиснення газу, що перебігає на поверхні газочутливого шару сенсора за участю кисню повітря [14–16] при температурах 350–400 °C, то природно, що за даних температур сенсора багато різних газів можуть подолати енергетичний бар'єр реакції їх окиснення і тому сенсор не є селективним [13]. Разом з тим одночасна чутливість до різних газів може стати перевагою

адсорбційно-напівпровідникового сенсора, якщо він буде виступати як хроматографічний детектор, використання якого передбачає попереднє розділення суміші газів, що аналізуються, на хроматографічній колонці, забезпечуючи тим самим селективність їх вимірювання сенсором. На сьогодні відомі спроби проведення селективного визначення вмісту компонентів в газових сумішах при використанні напівпровідникових сенсорів як детекторів газових хроматографів. Зокрема, цей підхід реалізовано у роботі [17], в якій для селективного визначення концентрації деяких спиртів та летких окисногеномісних органічних сполук запропоновано сенсор на основі ZnO-2D матеріалу як детектор малогабаритного хроматографа з термопрограмованим режимом роботи останнього, що необхідно для зменшення часу аналізу. Для хроматографічного селективного визначення CO, H₂S та летких окисногеномісних органічних сполук в їх суміші розроблена мультисенсорна матриця на основі SnO₂, Au/SnO₂, Pd/SnO₂ та Au-Pd/SnO₂ [18]. Селективне визначення вмісту монооксиду вуглецю та ряду вуглеводнів (CH₄, C₂H₂, C₂H₆) з використанням як хроматографічного детектора комерційного сенсора на основі SnO₂ здійснено в [19]. Перспективність визначення концентрацій летких органічних сполук в їх сумішах із використанням високочутливого та швидкодіючого напівпровідникового сенсора на основі нанорозмірного In₂O₃ у складі хроматографа показана в [20].

Проведення високочутливого селективного визначення концентрацій газів в їх суміші є надзвичайно важливим також при експлуатації високовольтних масляних трансформаторів [21 - 25], виникнення дефектів в яких обумовлює появу суміші газів-відновників (H₂, CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆) в трансформаторному маслі, що, в свою чергу, призводить до зменшення безпеки енергосистем і може завдавати значних економічних збитків. Для запобігання цього, суттєве значення має періодична діагностика стану трансформатора. На поточний момент в Україні для такої діагностики використовують газохроматографічний аналіз проби газів (водень, метан, етан, етилен, ацетилен, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, азот, кисень), які за наявності дефектів потрапляють у масло трансформатора [26]. Для вимірювання концентрації цих газів їх екстрагують у повітря [27,28] і, зокрема, для аналізу газів-відновників, що складають переважну більшість цих газів, використовують полум'яно-іонізаційний детектор (ПІД) і детектор з теплопровідності (ДТ). Для проведення аналізу потрібно використовувати принаймні три проби газів, що аналізуються, водень (для живлення ПІД) та два газу-носія (гелій та аргон). Такий аналіз газів-відновників є достатньо складним та громіздким, а використання двох газів-носіїв значно

збільшує його вартість. Цей аналіз можна значно спростити завдяки використанню високочутливих адсорбційно-напівпровідникових сенсорів [29,30]. Для діагностики дефектів трансформаторів відомі спроби [31-33] застосування такого підходу при вимірюванні концентрації ацетилену - одного з найбільш небезпечних серед газів, що накопичуються у трансформаторному маслі. Але визначення концентрації тільки ацетилену [34-37] не дає повної інформації щодо стану високовольтного трансформатора, що можливо лише при визначенні концентрацій всіх газів, що розчинені у маслі трансформатора [21,24,25].

З урахуванням газочутливих властивостей сенсорів, зокрема їх здатності «відчувати» газу як органічної, так і неорганічної природи, перспективною стає можливість проведення аналізу всіх газів, розчинених у трансформаторному маслі, за більш простою та дешевою методикою, порівняно з існуючими зараз технічними рішеннями [23-25,38,39]. Для цього першим і необхідним етапом роботи зі створення методики такого аналізу є досягнення хроматографічного розділення всіх необхідних газів з їх детектуванням напівпровідниковим сенсором при використанні повітря, як газу-носія.

Метою роботи є створення на основі адсорбційно-напівпровідникового сенсора хроматографічного детектора, який, з використанням повітря як газу-носія та однієї аналізованої проби, дозволить здійснити розділення та детектування всіх газів-відновників (H₂, CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆), необхідних для діагностики високовольтних трансформаторів.

Матеріали та методика досліджень

Детальна конструкція сенсора як основи напівпровідникового детектора, наведена в роботі [40]. Сенсор складається з керамічної плати, що має з одного боку платиновий нагрівач для забезпечення певної температури сенсора та вимірювальні контактні площадки з розташованим між ними газочутливим шаром – з її протилежного боку. Розмір сенсора – 2 × 2 × 0.3 мм.

Для виготовлення сенсора було використано напівпровідниковий матеріал, одержаний методом співосадження гідроксидів стануму(IV) та стибію(III) з підкислених розчинів SnCl₄ та SbCl₃ (0.15 мас.% Sb у суміші) при додаванні 20%-го розчину гідроксиду амонію саме для осадування. Отриманий осад промивали дистильованою водою, фільтрували і висушували протягом 1 години при кімнатній температурі, а потім в сушильній шафі при 100 °C з подальшим його прожарюванням в атмосфері повітря до 1000 °C (трубчаста піч в режимі термопрограмованого нагрівання). Після наступного розмелювання в агатовій ступці та просіювання через сита з розміром комірок 40 мкм одержували дрібнодисперсний порошок

напівпровідникового матеріалу. Просіяний матеріал змішували з колоїдним розчином карбоксиметилцелюлози (3 мас.%), сформовану пасту наносили на керамічні плати сенсора і просочували його розчином PdCl_2 ($0.84 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), який забезпечував сенсору максимальну чутливість до газів [40]. Після висушування при кімнатній температурі плати з нанесеним газочутливим шаром спікали в атмосфері повітря в печі в режимі термопрограмованого нагріву до 590°C .

Дослідження були проведені на хроматографі GC-14B (Shimadzu, Японія). Реєстрацію результатів хроматографічного аналізу суміші газів та вимірювання площ хроматографічних піків проводили за допомогою інтегратора C-R8A Chromatorac фірми Shimadzu (Японія). Для забезпечення зворотньої продувки хроматографічних колонок використовували 10-портовий кран (Shimadzu, Японія). Для хроматографічного детектування газових сумішей в роботі використовували сорбенти Silica Gel 100A (Supelco, США), Carboxen-1000 (Supelco, США), азотований вуглець (ІСПЕ, Україна), хроматографічні колонки довжиною 2 і 3 м (Shimadzu, Японія) та газ-носії - повітря, швидкість якого складала $10 \pm 20 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Дослідження залежності сигналу напівпровідникового детектора від концентрації кожного з досліджених газів (H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) проводили в наступних умовах хроматографічного аналізу: об'єм проби – 5 см^3 ; швидкість газу-носія (повітря) – $10 \text{ см}^3 \times \text{хв}^{-1}$; дві хроматографічні колонки довжиною 3 м, одна з яких заповнена азотованим вугіллем, а друга - Silica Gel 100A; температура колонок – 100°C . Для детектування використовували повітряні суміші з аналізованими газами, які були приготовані у балонах в Укрметртестстандарті.

Результати досліджень та їх обговорення

Однією з найважливіших задач при розробці детектора на основі адсорбційно-напівпровідникового сенсора є конструкція його вимірювальної камери. Основними вимогами до такої камери є: мінімально можливий об'єм, відсутність «мертвих зон» (тих, що погано промиваються газом), використання матеріалів, які не є джерелом травлення для сенсора. З врахуванням цього, розташований на металічному цоколі сенсор розміщували у камеру, виготовлену зі сталі мінімальним об'ємом (1 см^3) для забезпечення динамічної роботи сенсора як хроматографічного детектора.

На рис.1 показана конструкція камери для сенсора. Напівпровідниковий детектор складався з зовнішнього корпусу, в якому розміщувалась вимірювальна камера з сенсором. Внутрішню порожнину між зовнішнім корпусом та корпусом вимірювальної камери заповнювали теплоізоляційним матеріалом. Відомо, що зміна електричного опору адсорбційно-напівпровідникового сенсора може залежати як від присутності газу, що аналізується, так і від зміни його власної температури [41,42]. Хоча температура сенсора є досить високою (приблизно 400°C), але через дуже малу масу (0.005 г), його температура може залежати від зовнішніх термічних умов. В детекторі сталість заданої температури сенсора підтримувалась за допомогою транзисторів, розміщених на поверхні камери сенсора для забезпечування її підігріву, та підтримкою температури самого сенсора з використанням його платинового нагрівача як датчика температури. Електрична потужність, що споживається детектором, становить 15 Вт . Керування роботою детектора здійснювалось від створеного електронного блоку вимірювання та управління.

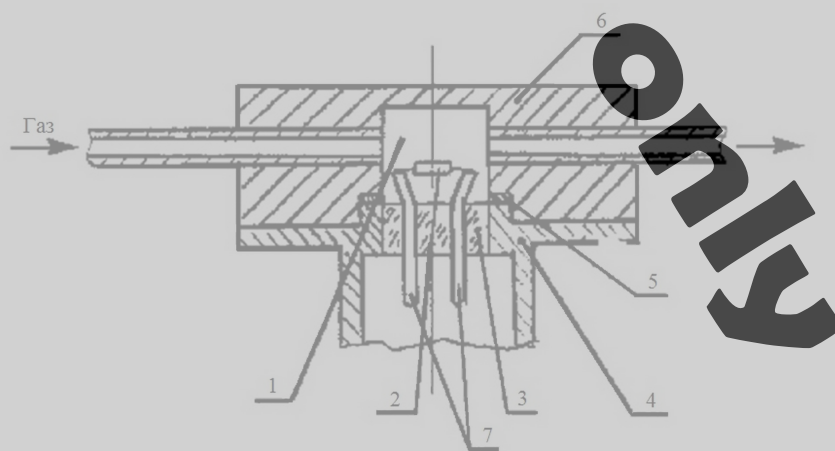


Рис.1. Конструкція камери детектора: 1 – робоча зона; 2 – напівпровідниковий датчик; 3 – скло корпусу камери датчика; 4 – корпус камери напівпровідникового датчика; 5 – алюмінієва прокладка; 6 – корпус камери детектора; 7 – виходи датчика.

Відомо, що умови проведення хроматографічного аналізу на будь-якому детекторі визначаються фізико-хімічною природою сорбенту, довжиною та температурою хроматографічної колонки, швидкістю газу-носія [43]. При виборі оптимальних умов проведення хроматографічного аналізу H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 та C_2H_6 з використанням напівпровідникового детектора виходили з того, що піки досліджуваних газів мають бути максимально розділеними. Для цього в роботі було досліджено декілька сорбентів: "Silica Gel 100A" (Supelco, США), азотований вуглець (ІСПЕ, Україна), "HayeSep D" (Hayes Separation Inc., США), "Carboxen-1000" (Supelco, США). Встановлено, що найкращі результати хроматографічного аналізу забезпечував сорбент "Carboxen-1000", на якому вдалося отримати розділені хроматографічні піки з найбільшою висотою для кожного з названих вище газів.

На рис.2 показана хроматограма суміші H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 та C_2H_2 у повітрі, яка отримана в даній роботі за допомогою створеного адсорбційно-напівпровідникового детектора на

сорбенті Carboxen-1000, у колонці довжиною 2 м за температури 120°C і швидкості газу-носія $20\text{ см}^3/\text{хв}$. Температури детектора і давача складали відповідно 50°C та 350°C . Недоліком наведеного розділення можна вважати недостатньо повне розділення H_2 з CO та досить великий час аналізу – 60 хв.

Для зменшення часу аналізу була запропонована хроматографічна схема з використанням 10-портового крану з колонкою зворотної продувки (5) довжиною 3 м з азотованим вуглецем та хроматографічною колонкою (6) довжиною 3 м з силікагелем ГСК (рис.3). Вибір азотованого вуглецю замість Carboxen-1000 пов'язаний з більш високою стійкістю цього сорбенту в повітрі за високих температур його роботи. Дослідження часу утримання на цьому сорбенті H_2 , CO та CH_4 дозволило визначитись з часом перемикавання 10-портового крану зворотної продувки на колонці 5 при її температурі (100°C) та швидкості газу-носія $10\text{ см}^3\cdot\text{хв}^{-1}$. Зокрема за цих умов час перемикавання складав 6.8 хв.

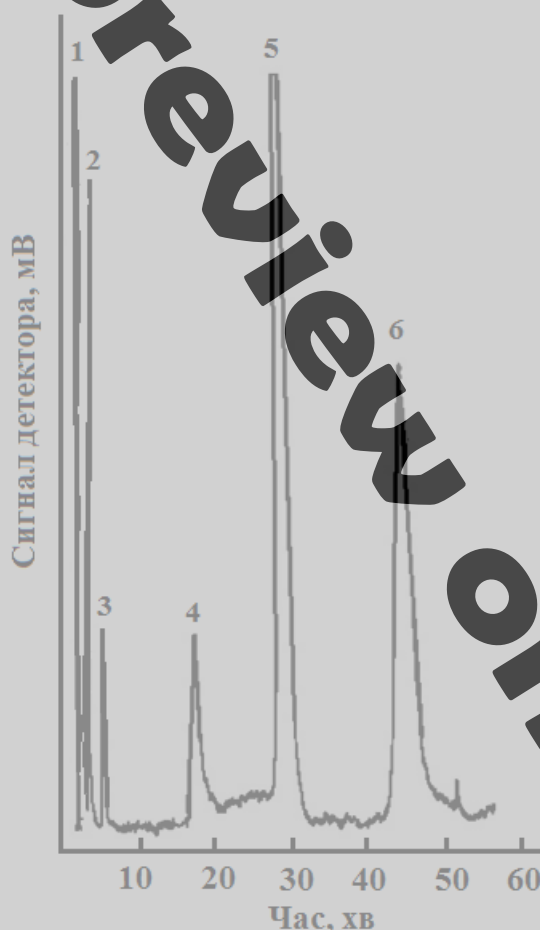


Рис.2. Хроматограма суміші H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 у повітрі. Умови аналізу: детектор – напівпровідниковий, газ-носіє – повітря, швидкість газу-носія – $20\text{ см}^3/\text{хв}$, хроматографічна колонка: довжина – 2 м, адсорбент – Carboxen-1000 температура колонки – 120°C ; температура детектора – 50°C , температура давача – 350°C ; концентрації газів, що аналізуються: 1 - H_2 (16 ppm); 2 - CO (172 ppm); 3 - CH_4 (18 ppm); 4 - C_2H_2 (2 ppm); 5 - C_2H_4 (10 ppm); 6 - C_2H_6 (25 ppm).

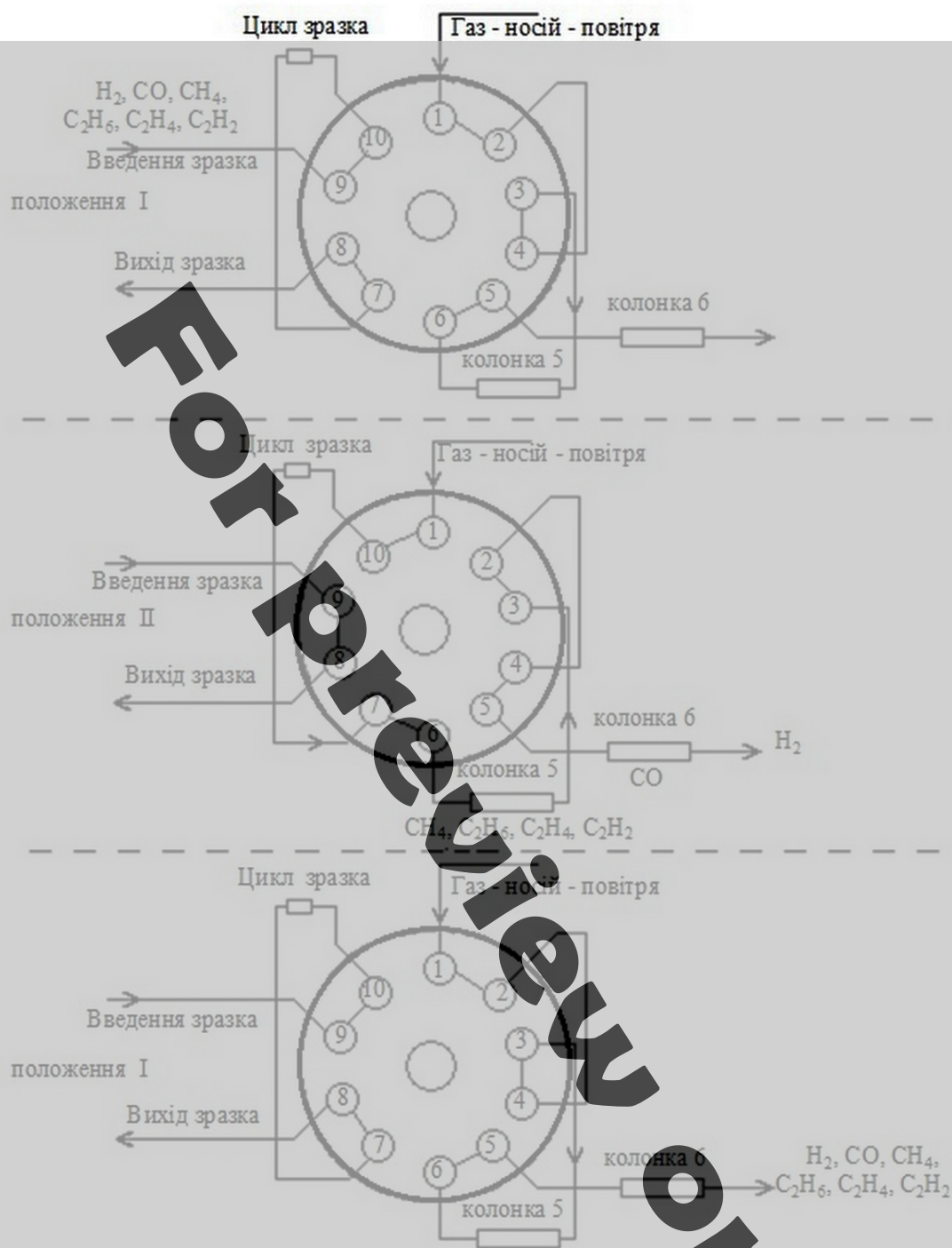


Рис. 3. Схема комутації хроматографічних колонок під час аналізу суміші H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 в повітрі. Умови аналізу: детектор – напівпровідниковий; газ-носіє – повітря; швидкість газу-носія – $10 \text{ cm}^3 \times \text{хв}^{-1}$; об'єм проби – 5 cm^3 ; температура колонок – 100°C ; колонка 5 – довжина 3 м, заповнена азотованим вугіллям; колонка 6 – довжина 3 м, заповнена Silica Gel 100A. Температура детектора – 50°C , температура давача – 350°C .

Як видно з рис.4, запропонований підхід дозволив досить успішно розділити H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 та C_2H_6 в їх суміші. Час повного аналізу суміші газів складав 40 хв.

Відомо, що точність вимірювання та зручність у практичному користуванні детектором багато в

чому залежить від лінійності залежності сигналу детектора з концентрацією газу, що аналізується, оскільки при проведенні періодичного калібрування такого детектора достатньою є наявність тільки двох каліброваних сумішей газів.



Рис.4. Хроматограма газової суміші H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 у повітрі. Умови аналізу: детектор – напівпровідниковий; колонка 5 – довжина 3 м, заповнена азотованим вугіллям; колонка 6 – довжина 3 м, заповнена Silica Gel 100A; температура колонок $100\text{ }^{\circ}C$; температура детектора – $50\text{ }^{\circ}C$, температура давача – $350\text{ }^{\circ}C$; газ-носії – повітря, швидкість – $10\text{ см}^3 \times \text{хв}^{-1}$. Концентрація кожного з аналізованих газів (1 - H_2 ; 2 - CO ; 3 - CH_4 ; 4 - C_2H_6 ; 5 - C_2H_4 ; 6 - C_2H_2) становить: а) 20 ppm; б) 5 ppm.

Експериментально встановлено, що для створеного детектора ця залежність є лінійною в діапазоні 0 - 50 ppm для H_2 , CO , CH_4 та 0 - 100 ppm для C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 . На рис.5 на прикладі водню та ацетилену наведені типові лінійні залежності площі хроматографічних піків від концентрації газу в логарифмічних координатах. Слід зазначити, що ця лінійність погіршується із зростанням концентрації від 100 до 1000 ppm лише для C_2H_4 . В той самий час, для виявлення на ранній стадії появи дефектів роботи високовольтних трансформаторів, концентрація досліджуваних газів має бути не більшою, ніж 50 ppm для всіх газів.

Створений детектор може функціонувати в сполученні з будь-яким хроматографом, що є зручним для його широкого практичного застосування. Запропонований підхід дозволяє провести селективне детектування кожного компонента з суміші газів, що можуть накопичуватися в трансформаторному маслі, та вказує на перспективність його застосування для кількісного визначення цих газів-відновників у трансформаторному маслі, що необхідно для попередження аварій на атомних і теплових електростанціях при виробництві електроенергії.

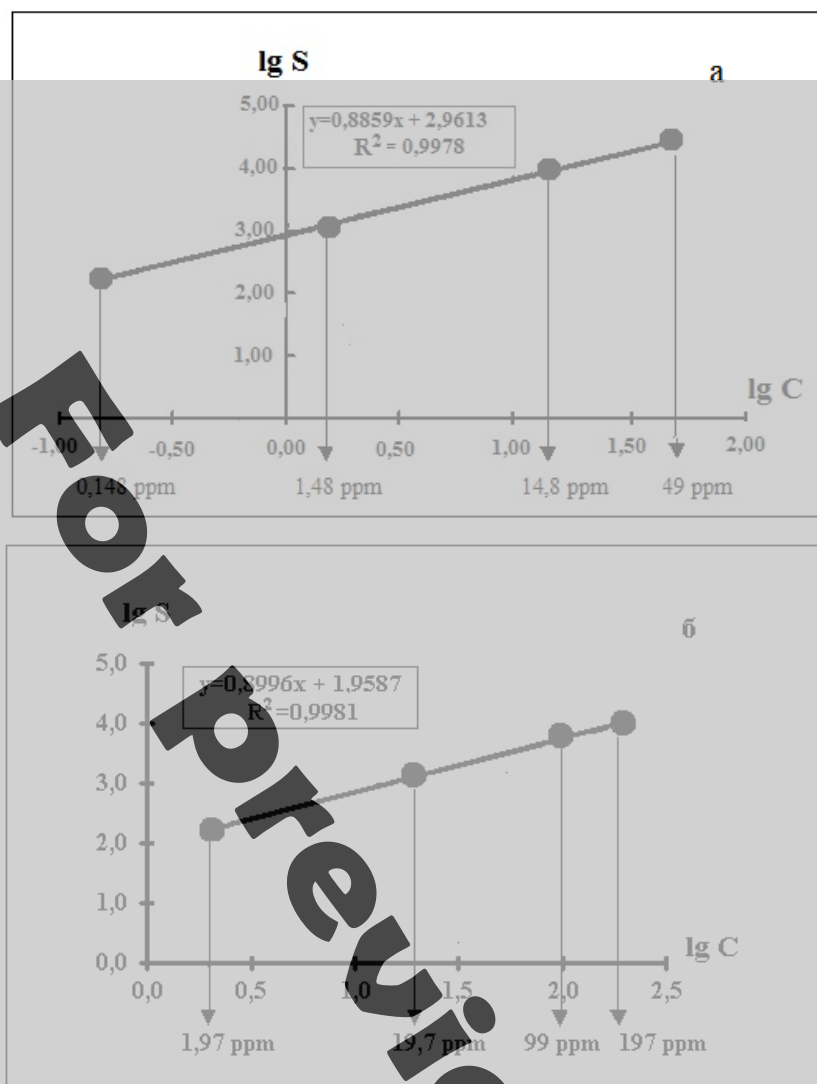


Рис.5. Залежність в логарифмічних координатах площі (S) хроматографічних піків від концентрації H_2 (а) та C_2H_2 (б).

Висновки

Створення напівпровідникового хроматографічного детектора на основі адсорбційно-напівпровідникового сенсора з газочутливим шаром, отриманого з $SnO_2-Sb_2O_5$ з додаванням паладію, та при використанні повітря як газу-носія дозволило селективно детектувати всі досліджені у роботі гази-відновники (H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6), що можуть бути присутніми у трансформаторному маслі при роботі високовольтних трансформаторів. Запропонована хроматографічна схема у порівнянні з тими, що існують на сьогодні для детектування газів-відновників, з використанням одного напівпровідникового

детектора (замість двох – полум'яно-іонізаційного та детектора з теплопровідності) з однієї проби газів (замість трьох проб) з газом-носієм – повітрям (замість гелію та аргону) забезпечує детектування всіх газів-відновників, маркерів для діагностики дефектів, які можуть формуватись під час експлуатації високовольтних трансформаторів. Використання такого детектору дозволить значно спростити і зменшити вартість техніки хроматографічного детектування цих газів.

Автори висловлюють подяку Українському науково-технологічному центру за фінансування роботи в рамках проекту №1589.

Література

1. Dorman, F.L.; Whiting, J.J.; Cochran, J.W.; Torresdey, J. G. Gas chromatography. *Anal. Chem.*, 2010, 82, 4775–4785.
2. Reddy, K.; Guo, Y.; Liu, J.; Lee, W., et. al. Rapid, sensitive, and multiplexed on-chip optical sensors for micro-gas chromatography. *LabChip*, 2012, 12, 901–905.
3. Derudi, M.; Gelosa, S.; Sliepcevich, A.; Cattaneo, A.; et al. Emissions of air pollutants from scented candles burning in a test chamber. *Atmos. Environ.*, 2012, 55, 257–262.
4. Sarkhosh, M.; Mahvi, A.H.; Zare, M.R.; Fakhri, Y.; Shamsolahi, H.R. Indoor contaminants from hardcopy devices: characteristics of VOCs in photocopycenters. *Atmos. Environ.*, 2012, 63, 307–312.
5. Geiss, O.; Giannopoulos, G.; Tirendi, S.; Barrero-Moreno, J.; et.al. The AIRMEX study –VOC measurements in public buildings and schools/ kindergartens in eleven European cities: statistical analysis of the data. *Atmos. Environ.* 45 (2011) 3676–3684.
6. Harada, K.; Hasegawa, A.; Wei, C.; Minamoto, K.; et al. A review of indoor air pollution and health problems from the viewpoint of environmental hygiene: focusing on the studies of indoor air environment in Japan compared to those of foreign countries. *J. Health Sci.*, 2010, 56, 488–501.
7. Ye, W.; Little, J.C.; Won, D.; Zhang, Y. Screening-level estimates of indoor exposure to volatile organic compounds emitted from building materials. *Build. Environ.*, 2014, 75, 58–66.
8. Lü, H.; Wen, S.; Feng, Y.; Wang, X.; et al. Indoor and outdoor carbonyl compounds and BTEX in the hospitals of Guangzhou. *China. Sci. Total Environ.*, 2006, 368, 574–584.
9. Iarc, I. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs: IARC Monogr, Eval. Carcinog. *Risk Chem. Hum.*, 1987, 7, 1–42.
10. Llobet, E. Non-destructive banana ripeness determination using a neural network-based electronic nose., *Measurement, Science and Technology*, 1999, 10, 538–548.
11. Brezmes, J. Fruit ripeness monitoring using an electronic nose. *Sens. Actuators B.*, 2000, 69, 223–229.
12. Benedetti, S. Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life. *Postharvest Biol. Technol.*, 2008, 48, 181–188.
13. Yamazoe, N.; Shimano, K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators B: Chem.* 2008, 128, 566–573.
14. Fedorenko, G.V.; Oleksenko, L.P.; Maksymovych, N.P. Oxide Nanomaterials Based on SnO₂ for Semiconductor Hydrogen Sensors. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019, (2019), 5190235.
15. Marikutsa, A.V.; Romyantseva, M.N.; Gaskov, A.M.; Samoylov, A.M. Nanocrystalline Tin Dioxide: Basic in Relation with Gas Sensing Phenomena. Part I. Physical and Chemical Properties and Sensor Signal Formation. *Inorg. Mater.* 2015, 51 (13), 1329–1347.
16. Oleksenko, L.P.; Maksymovych, N.P.; Matushko I.P.; et al. Hydrogen sensitivity of sensors based on Co_xO_y/SnO₂/Sb₂O₅ nanomaterials obtained by the sol-gel method. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013, 87 (2), 265–269.
17. Gao, J.; Meng, H.; Hu, Q.; Chang, J. 2D ZIF-derived ZnO nanosheets - an example for improving semiconductor metal oxide detector performance in gas chromatography through material design strategy. *Sens. Actuators B: Chem.* 2020, 307, 127580.
18. Larin, A.; Womble, P.S.; Dobrokhoto, V. Novel highly-integrated mems based solid state detectors for analytical gas chromatography. *Sens. Actuators B: Chem.* 2018, 256, 1057–1068.
19. Sklorz, A.; JanBen, S.; Lang W. Application of a miniaturised packed gas chromatography column and a SnO₂ gas detector for analysis of low molecular weight hydrocarbons with focus on ethylene detection. *Sens. Actuators B: Chem.* 2013, 180, 43–49.
20. Meng, H.; Yang, W.; Yan, X.; Zhang, Y. A highly sensitive and fast responsive semiconductor metal oxide detector based on In₂O₃ nanoparticle film for portable gas chromatograph. *Sens. Actuators B: Chem.* 2015, 216, 511–517.
21. Duval, M. A review of faults detectable by gas-in-oil analysis in transformers, *IEEE Electr. Insul. Mag.* 2002, 18, 8–17.
22. Wang, M.; Vandermaar, A.J.; Srivastava, K.D. Review of condition assessment of power transformers in service, *IEEE Electr. Insul. Mag.* 2002, 18, 12–25.
23. He, H.; Xu, X. Study on transformer oil dissolved gas online monitoring and fault diagnosis method. 2012 IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis, *IEEE*, 2012, 593–596.
24. Duval, M. Dissolved gas analysis: it can save your transformer, *IEEE Electr. Insul. Mag.* 1989, 5, 22–27.
25. Faiz, J.; Soleimani, M. Dissolved gas analysis evaluation in electric power transformers using conventional methods a review. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2017, 24, 1239–1248.
26. *IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Oil-Immersed Transformers*, IEEE Std C57.104-2008 (Revision of IEEE Std C57.104-1991): Redline, 2009, 1–45.
27. Lelekakis, N.; Martin, D.; Guo, W.; Wijaya, J. Comparison of dissolved gas-in-oil analysis methods using a dissolved gas-in-oil standard. *IEEE Electr. Insul. Mag.* 2011, 27, 29–35.
28. de Coning, P.; Swinley, J. *A practical guide to gas analysis by gas chromatography*: Elsevier, 2009; pp 1–440.
29. Cirera, A.; Cabot, A.; Cornet, A.; Morante, J.R. CO – CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter. *Sens. Actuators B: Chem.*

2001, 78, 151-160.

30. Chakraborty, S.; Sen, A.; Maiti, H.S. Selective detection of methane and butane by temperature modulation in iron doped tin dioxide sensors. *Sens. Actuators B: Chem.* 2006, 115, 610-613.

31. Lee, J.H.; Park M.S.; Jung, H.; et al. Selective C_2H_2 detection with high sensitivity using SnO_2 nanorod based gas sensors integrated with a gas chromatography. *Sens. Actuators B: Chem.* 2020, 307, 127598.

32. Zhou, Q.; Tang, C.; Zhu, S.; Chen, W.; et al. Synthesis, characterisation and sensing properties of Sm_2O_3 doped SnO_2 nanorods to C_2H_2 gas extracted from power transformer oil. *Mater. Technol.* 2016, 31, 364–370.

33. Jin, L.; Chen, W.; Zhou, Q.; Xiao, G.; et al. Detection of acetylene dissolved in transformer oil using SnO_2 /rGO nanocomposite gas sensor, 2016 IEEE International Conference on Power System Technology (POWERCON), *IEEE*, 2016, 1–4.

34. Jiang, C.; Zhang, D.; Yin, N.; Yao, Y.; et al. Acetylene gas-sensing properties of layer-by-layer self-assembled Ag-decorated tin dioxide/graphene nanocomposite film. *Nanomaterials*. 2017, 7, 278.

35. Li, F.; Yang, H.; Wang, R.; Zhang, T. Au-loaded Sm/SnO_2 microfibers-based acetylene gas sensor with high response and selectivity. *Sens. Lett.* 2015, 13, 371–375.

36. Zhang, H.; Chen, W.; Jin, L.; Cui, F. Hierarchically porous WO_3 microstructures with

networks for acetylene sensing application. *Mater. Lett.* 2018, 214, 198–201.

37. Zhou, Q.; Liu, H.; Hong, C.; Xu, L.; Chen, W. Fabrication and enhanced acetylene sensing properties of PdO-decorated SnO_2 composites chemical sensor. *Sens. Lett.* 2016, 14, 1144–1149.

38. Nagapriya, K.; Sinha, S.; Prashanth, R.; Poonacha, S.; Chaudhry, G. et al. Laser calorimetry spectroscopy for ppm-level dissolved gas detection and analysis, *Sci. Rep.* 2017, 7, 42917.

39. Wan, F.; Zhou, Q.; Zou, J.; Gu, Z.; et al. Using a sensitive optical system to analyze gases dissolved in samples extracted from transformer oil, *IEEE Electr. Insul. Mag.* 2014, 30, 15–22.

40. Maksymovych, N.P.; Olexsenko, L.P.; Nikitina, N.V. Semiconductor materials $Ce-SnO_2/Sb_2O_5$ and $Pd-SnO_2/Sb_2O_5$ for creating sensitive elements of sensors for hydrogen. *Theor. Exp. Chem.* 2020, 56 (2), 117-123.

41. Zhang, G.; Xie, C.; Zang, S.; et al. Defect Chemistry of the Metal Cation Defects in the p- and n-Doped SnO_2 Nanocrystalline Films. *J. Phys. Chem. C*. 2014, 118, 18097-18109.

42. Olexsenko, L.P.; Fedorenko, G.V.; Maksymovych, N.P. Highly Sensitive to Methane Sensor Materials Based on Nano-Pd/ SnO_2 . *Theor. Exp. Chem.* 2019, 55 (2). 132-136.

43. Baffington, R.; Uilson, M. *Detektory dla gazovoj hromatografii*; Mir: Moscow, 1993; pp 1–80.