

DOI: 10.63527/1607-8829-2025-3-57-70

Микитюк П.Д.<sup>1,2</sup> (<https://orcid.org/0009-0000-7949-4856>),  
Микитюк О.Ю.<sup>1,3</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-9365-4836>),  
Микитюк О.П.<sup>3</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-8264-9433>)

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН та МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

<sup>3</sup>Буковинський державний медичний університет,  
Театральна площа, 2, Чернівці, 58002, Україна

Автор-кореспондент: Микитюк О.Ю., e-mail: [orusia2@gmail.com](mailto:orusia2@gmail.com)

## Мікрокалориметрія в історичному аспекті, стан та перспективи. Ч. II

---

*У ч. II статті висвітлені основні прикладні напрямки практичного використання мікрокалориметрії різного типу, в тому числі мікрокалориметрів з термоелектричними датчиками. Розглянуто роль мікрокалориметричних методів у матеріалознавстві, фармації, біології і медицині, у дослідженні харчових продуктів, для проведення екологічного моніторингу, в астрономії та фізиці елементарних часток. Обговорюється майбутнє калориметрії, а саме: області застосування та потенційні досягнення, яких можна очікувати при інтеграції зі штучним інтелектом, у встановленні зв'язку з іншими аналітичними методами, що поглиблюють розуміння теплових явищ, розробці та використанні імітаційних моделей, удосконаленні мініатюризації.*

**Ключові слова:** мікрокалориметрія, області застосування калориметрії, потенційні досягнення калориметрії.

### Приклади застосування сучасної калориметрії

**1. Матеріалознавство:** Калориметрія має важливе значення для характеристики поведінки полімерів, проектування композитних матеріалів і сприяння розробці термоелектричних пристроїв. Розуміння теплових переходів є ключовим для розробки матеріалів для електроніки, здатних витримувати екстремальні умови та для інших застосувань.

Оскільки мікрокалориметрія – це важливий експериментальний метод для кількісної оцінки реакцій, що відбуваються між твердим матеріалом та реагентами, які

---

**Цитування:** Микитюк П.Д., Микитюк О.Ю., Микитюк О.П. (2025). Мікрокалориметрія в історичному аспекті, стан та перспективи. Ч. II. Термоелектрика, (3), 57–71. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-3-57-70>

адсорбуються на поверхні, то у випадку флотації, що використовується для збагачення мінеральних руд, поверхневі реакції, що відбуваються між водою та реагентами, оцінюються як ентальпія занурення або адсорбції. Вимірювання їх за допомогою мікрокалориметрії показало, що це дуже хороші методи визначення адсорбції води або колектора відповідно на мінералі. Показано, що ентальпія занурення є гарним показником гідрофобності чистого мінералу або мінералу, на якому адсорбується колектор, на що вказує її тісна кореляція з вимірними значеннями кута контакту [1].

Як ефективний аналітичний метод для вивчення міжфазних взаємодій тверда речовина-рідина, мікрокалориметрія може надати найпростішу термодинамічну інформацію (включаючи зміни ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса під час процесів зв'язування/розділення тверда речовина-рідина), що є надзвичайно важливим для розуміння спрямованості та обмежень взаємодії [2].

Адіабатична калориметрія та термодинаміка застосовуються для вирішення критичних проблем у матеріалознавстві, а саме: калориметрія конденсованого газу та третій закон ентропії, фазовий перехід і поліморфізм у простих молекулярних кристалах, несумірні фазові переходи, вплив розміру частинки на фазові переходи в сегнетоелектричних/сегнетопружних кристалах, релаксорні сегнетоелектрики та мультиферойки та деякі інші напрямки в матеріалознавстві та технології [3].

Огляд [4] присвячений висвітленню ключової ролі поширених мікрокалориметричних методів, включаючи диференціальну скануючу калориметрію, ізотермічну титраційну калориметрію та імерсійну мікрокалориметрію у вивченні процесів занурення та адсорбції тверда речовина-рідина.

Отримання інформації про кінетику кристалізації має вирішальне значення для розуміння швидкості перетворення матеріалів з фазовим переходом та вибору матеріалів для пам'яті фазового переходу. У роботі [5] застосували надшвидку диференціальну скануючу калориметрію для дослідження кінетики кристалізації легованого  $\text{In Sb}_4\text{Te}$  з різним складом і виявили, що  $\text{In}_{20}(\text{Sb}_4\text{Te})_{80}$  має найшвидшу швидкість кристалізації ( $\sim 7.1$  м/с при 726.2 К). Плівка  $\text{In}_{20}(\text{Sb}_4\text{Te})_{80}$  продемонструвала високу температуру кристалізації ( $\sim 503$  К), кращу здатність до збереження даних ( $\sim 418.7$  К протягом 10 років) та надшвидку кристалізацію з сильною неарреніусовою поведінкою. Ці результати показали, що  $\text{In}_{20}(\text{Sb}_4\text{Te})_{80}$  є перспективним кандидатом для використання в матеріалах з фазовим переходом.

Для визначення ентальпій утворення/змішування евтектик для бінарних Ga–In, потрійних Ga–In–Sn та четвертинних систем Ga–In–Sn–Zn було розроблено новий експериментальний калориметричний метод, заснований на окислювальній розчинній калориметрії. Плавкі сплави, зокрема сплави на основі галію, рідкі за температури нижче кімнатної (Ga–LMA), знаходять застосування в м'якій робототехніці, мікроелектроніці, самовідновлювальних компонентах акумуляторів та синтезі 2D-матеріалів, що робить вивчення їхніх термодинамічних властивостей критично важливим для вдосконалення та розробки гібридних матеріалів. Представлений експериментальний метод може бути поширений на широкий спектр рідких сплавних систем за кімнатної температури або

нижче [6]. Глобальне виробництво полімерних продуктів наразі перевищує 400 мегатонн на рік. Для забезпечення ефективного та екологічно відповідального використання цього величезного ресурсу важливо оптимізувати властивості продуктів, що вимагає точного контролю внутрішньої структури полімерів. Залежно від використовуваних матеріалів, полімери можуть існувати як в аморфному, так і в напівкристалічному стані. Обробка часто проводиться з розплавленого стану, тому швидкість охолодження відіграє вирішальну роль у визначенні того, які утворюються продукти – аморфні чи напівкристалічні, поряд з іншими параметрами процесу, такими як тиск і швидкість зсуву. Оскільки всі ці процеси пов'язані з тепловими ефектами, тут універсально застосовується калориметрія, а саме швидкісна скануюча калориметрія або нанокалориметрія, що стосуються нанограмових зразків. Дослідження з контрольованою швидкістю охолодження до  $1 \times 10^6$  K/c стали можливі за допомогою спеціальних датчиків для чіпів, що дозволяє вивчати властивості матеріалів в екстремальних умовах [7].

**2. Фармація, біологія і медицина:** у рецептурі ліків калориметрія допомагає зрозуміти стабільність та ефективність, аналізуючи вплив температури на фізичний стан ліків, таким чином керуючи умовами зберігання.

Вивчення метаболізму на рівні окремих клітин пов'язане з усіма внутрішньоклітинними біохімічними реакціями, що є основою фундаментальних досліджень у біології. Теплопродукція або споживання тепла характеризує всі біологічні процеси. Мікрокалориметрія – дуже чутливий метод вимірювання теплопередачі для різних застосувань, тому розробка надчутливих мікрокалориметрів надає інструменти для біоаналізу на рівні окремих клітин або навіть субклітин, а також для точного калориметричного виявлення [8].

Мікрокалориметрія є ефективним та потужним інструментом для вимірювання зміни тепла під час біологічних реакцій та теплопродукції на рівні окремих клітин, що відображає активність клітин. Гетерогенність клітинного метаболізму, що характеризується різними видами, демонструє перевагу біорізноманіття [9].

Для дослідження та характеристики термодинаміки фізичних, хімічних та біологічних процесів є важливим моніторинг енергетичного балансу в режимі реального часу, особливо в активній речовині, такий як клітини ссавців та одноклітинні організми. Розуміння метаболічних механізмів у цих організмах дає потенціал для розкриття інформації про життя. З врахуванням того, що моніторинг енергії в такому масштабі (мікро/нано) є технічно складним, саме мікрокалориметрія є важливою для характеристики молекулярних взаємодій без міток для оцінки ентальпії, ентропії, вільної енергії Гіббса, питомої теплоємності та багатьох інших параметрів. Вона широко використовується для оцінки та аналізу роздільної здатності, змішування та хімічних/біохімічних реакцій, а також для оцінки зв'язування білків та клітинних процесів, таких як клітинний метаболізм та апоптоз [10].

Диференціальна мікрокалориметрична платформа на основі крапель, описана в [11], характеризується малим значенням теплової постійної часу  $\approx 1.5$  с, тому вона дозволяє динамічний моніторинг біопроцесів у реальному часі без обмежень. Важливо

зазначити, що енергетичний баланс для біологів стосується різниці між надходженням енергії, таким як хімічна енергія з поживних речовин, та виходом енергії, таким як тепло, рухова активність, хімічна енергія біомаси, гідроліз АТФ до АДФ тощо. Розглядається енергетичний баланс системи з точки зору фізики, оскільки контролюється загальна різниця енергії всередині ізольованої калориметричної системи. Один протист був поміщений у краплю середовища для культивування об'ємом  $\approx 1$  мкл, яке імітувало необмежене мікросередовище. Виміряли зміну температури краплі та розрахували відповідну розсіяну потужність та спожиту енергію, демонструючи потенціал цього підходу для вивчення хімічно індукованих біопроектів *P. caudatum*. Дослідження можна буде використовувати для аналізу інших біопроектів, таких як поділ клітин, диференціація та апоптоз.

В роботі [12] описано конструкцію, виготовлення, характеристику та конфігурацію вимірювання мікрокалориметра для мікрофлюїдних застосувань. Автори повідомляють, що цей калориметр здатний виявляти коливання температури порядку  $70 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$ , і якщо його використовувати разом із запропонованою конфігурацією схеми, то очікується, що він зможе контролювати ще менші коливання температури. У поточних дослідженнях використовували цей мікрофлюїдний пристрій для виявлення та дослідження біомолекулярних взаємодій, таких як кінетика гібридизації ДНК-ДНК та ДНК-недоступна РНК.

Важливість мікрокалориметричного вимірювання теплопродукції в еритроцитах людини показано в розділі 5.2. книги [13].

Мікрокалориметричні дослідження клітин крові людини щодо різних захворювань та оцінки впливу певних гормонів та фармакологічних агентів показані в роботах [14, 15]:

Дослідження клітин крові людини є актуальним і на даному етапі, зокрема дослідження еритроцитів у пацієнтів із захворюваннями периферичних артерій, які отримували цилостазол підкреслює потенціал диференціальної скануючої калориметрії як допоміжного методу оцінки ефективності лікування захворювань периферичних артерій на клітинному рівні [16].

Важливість мікрокалориметричних досліджень у фармації і медицині відображено також у роботі [17].

**3. Наука про харчові продукти:** калориметричні методи використовуються для оцінки калорійності та поживної якості харчових продуктів, тим самим впливаючи на технології обробки та консервування їжі.

Книга [18] знайомить з основними принципами калориметрії харчових продуктів та висвітлює різні застосування для характеристики температурних змін, включаючи желатинізацію та кристалізацію крохмалю, ліпідні переходи, денатурацію білків та інактивацію мікроорганізмів у різних харчових та біологічних матеріалах. Відомо, що ці зміни впливають на стабільність зберігання та термін придатності їжі. У книзі розглядаються важливі питання використання калориметрії в харчових системах, зосереджуючись на зборі даних, інтерпретації отриманих даних та використанні цих даних для оптимізації процесів та розробки продуктів. Акцент робиться на використанні

калориметрії як інструменту для оцінки вимог до обробки з метою оцінки ефективності харчової промисловості та для характеристики впливу змін у рецептурі та умовах обробки.

Мікрокалориметрія є корисним інструментом для вимірювання ступеня старіння продукту, а також для з'ясування механізму старіння. У такій складній матриці, як харчовий продукт, це може бути складним завданням. Її можна використовувати для моніторингу мікробної активності, оцінки стабільності харчових продуктів та вивчення різних реакцій, що впливають на харчові продукти. Як саме можна використовувати для мікробіологічних застосувань ізотермічну мікрокалориметрію обговорюється в статті [19].

Для отримання різних харчових продуктів, таких як хліб, йогурт, пиво, вино, тощо важлива ферментація. Ізотермічна мікрокалориметрія є інструментом для моніторингу різних промислових ферментацій та оцінки змін у рецептурі та процесі [20].

У 1948 році був синтезований вітамін А, який є дуже чутливим до хімічної деградації, спричиненої киснем, світлом, теплом та іншими стресовими факторами. Важливим завданням є визначення стабільності терміну придатності вітаміну А в кормах, продуктах харчування та фармацевтичних продуктах. Цю стабільність можна достатньо легко передбачити за початковим тепловим потоком у простому мікрокалориметричному експерименті. Порівняно зі звичайними тестами на стабільність, це забезпечує економію коштів та часу [21, 22].

Проблеми фазових переходів у харчовій промисловості та лікарських засобах суттєво вплинули на ці галузі промисловості та, як наслідок, привернули увагу вчених та інженерів. Вивчення термодинамічних параметрів, таких як температура склування, температура плавлення, температура кристалізації, ентальпія та теплоємність, може надати важливу інформацію для розробки нових продуктів та вдосконалення існуючих. Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) є кращим методом для характеристики фазових переходів, оскільки вона дозволяє виявляти переходи в широкому діапазоні температур (від  $-90$  до  $550$  °C) та полегшує кількісний та якісний аналіз переходів. Однак стандартна ДСК все ще має деякі обмеження, які можуть знизити точність вимірювань. Модульована диференціальна скануюча калориметрія (МДСК) пододала деякі з цих проблем, використовуючи синусоїдально модульовані швидкості нагрівання, які використовуються для визначення теплоємності. Іншим варіантом МДСК є переохолодження, яке дозволяє виявляти складніші теплові події, такі як переходи тверде тіло-тверде тіло, переходи рідина-рідина, а також температури склування та розсклування, які зазвичай спостерігаються при температурах переохолодження. Основна перевага МДСК полягає в точному виявленні складних переходів та можливості розрізняти зворотні події (що залежать від теплоємності) від незворотних подій (що залежать від кінетики) [23].

Використання диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) для автентифікації харчових продуктів та відстеження технологічного ланцюга призвело до значного покращення структури та стабільності деяких структурованих харчових продуктів. ДСК залишається потужним термоаналітичним інструментом, що використовується для

вивчення механізму кристалізації, поліморфізму та структурної реконформації біологічних речовин. ДСК здатна визначити стан харчових матеріалів - стабільний чи нестабільний, текстуру – м'яку, зернисту чи грубу, а також поліморфні форми кристалів та стабільність емульсій. Таким чином, збір інформації про термічний аналіз за допомогою ДСК допоміг у встановленні певної модельної кореляції між енергією та структурою у зв'язку зі змінами хімічного складу деяких моделей олій та жирів [24].

Вивчення вмісту жиру та типу жирів у харчових продуктах стає все більш важливим з міркувань здоров'я, особливо щодо вмісту твердих жирів, насичених жирів та трансжирів у їжі. Диференціальна скануюча калориметрія жирів у печиві включає дослідження поведінки желатинізації та черствіння (ретроградації) крохмалів; поліморфізму жирів, таких як масло какао та шоколад. ДСК дає інформацію про вплив вмісту вологи або поглиненої вологи, вплив старіння, денатурацію білка, визначення вмісту жиру або індексу твердого жиру. Було виявлено, що поведінка харчових жирів під час обробки залежить від співвідношення твердого та рідкого жиру у зразку їжі ДСК з компенсацією потужності або подвійна піч дає виняткові результати для харчових продуктів, включаючи визначення природи та вмісту жиру. Швидка реакція ДСК з компенсацією потужності забезпечує максимально можливу роздільну здатність, і це життєво важливо для класифікації різних поліморфних форм плавлення, пов'язаних з жирами в харчових продуктах. [25].

Калориметричні методи використовувалися для швидкого виявлення та ідентифікації реакцій затвердіння протеїнових батончиків. Затвердіння та зміни текстури протеїнових батончиків є одними з найпоширеніших причин порушення терміну придатності в цій категорії продуктів [26].

Невід'ємною частиною будь-якого промислового процесу ферментації є тестування безпеки та якості. Ізотермічна мікрокалориметрія є швидким, надійним та простим у виконанні методом, який може працювати зі зразками, що містять дуже високе початкове бактеріальне навантаження, і який можна легко включити у внутрішню процедуру тестування. Зразки, взяті безпосередньо з реального процесу ферментації, були протестовані за допомогою ізотермічної мікрокалориметрії, що призвело до набагато швидшого виконання тестів, вищої відтворюваності експериментів та кращої чутливості при спостереженні за різними зразками [27].

**4. Екологічний моніторинг:** Калориметрія допомагає вивчати теплові потоки в екологічних системах, сприяючи нашим знанням про зміну клімату та використання енергії в природних процесах. Мікрокалориметрія відіграє значну роль завдяки своїм термодинамічним можливостям у широкому спектрі галузей екологічних досліджень. Розроблені інструментальні методи легко застосовуються до різних галузей досліджень за допомогою мікрокалориметрів і вони комерційно доступні. Ефективна сфера застосування включає дослідження мікроелементів, живих організмів, взаємодії розчинених речовин з розчинниками, процесів сорбції та визначення стабільності технічних продуктів. Поєднання мікрокалориметрії з різними специфічними аналітичними методами відіграє ефективну роль у вирішенні складних завдань

екологічних наук. Мікрокалориметричний аналіз також можна застосовувати в екотоксикологічних галузях екологічних наук, таких як очищення стічних вод [28].

Для виробництва та використання чистого палива з меншим забрудненням та підвищеною енергоефективністю, для створення хімічних речовин з меншим впливом на енергію та навколишнє середовище, для боротьби із забрудненням та для багатьох інших майбутніх технологій, необхідних для досягнення екологічно чистішого енергопостачання та розвитку хімічної промисловості є важливими кращі каталізatori та електрокаталізatori. Вимірювання енергій поверхневих реакцій, що включають багато найпоширеніших адсорбатів, що утворюються як проміжні продукти на поверхнях пізніх перехідних металів у каталітичних та електрокаталітичних реакціях становлять інтерес для енергетичних та екологічних технологій. Калориметричні вимірювання теплоти молекулярної та дисоціативної адсорбції газів на монокристалах дозволяють безпосередньо визначати теплоти утворення адсорбованих проміжних продуктів у чітко визначених структурах [29].

Присутність фармацевтичних препаратів у навколишньому середовищі може призвести до потенційно небезпечних ситуацій. У ґрунтах та осадах фармацевтичні препарати можуть бути частково іммобілізовані внаслідок взаємодії з гуміновими речовинами. Ці взаємодії можуть сильно впливати на їхню рухливість та біодоступність. Термодинамічні параметри зазвичай розраховуються на основі сорбційних експериментів. В дослідженні [30] прямо вимірювали тепловий ефект взаємодій між фульвокислотами та ібупрофеном, диклофенаком та сульфапіридином. Ізотермічна титраційна калориметрія забезпечила повний набір термодинамічних характеристик основних процесів – ентальпію взаємодії, ентропію та енергію Гіббса. Усі досліджувані взаємодії виявилися екзотермічними з виділенням тепла від  $-496$  до  $-9938$  Дж/моль. Найнижчі ентальпії були отримані для сульфапіридину, а найвищі – для ібупрофену (в середньому). Зміни енергії Гіббса були дуже схожими для всіх досліджених взаємодій ( $20-28$  кДж/моль). Найбільша зміна ентропії була визначена для ібупрофену ( $73$  Дж/моль·К); значення, отримані для диклофенаку та сульфапіридину, були порівнянні ( $57$  та  $56$  Дж/моль·К відповідно).

Для оцінки впливу каталітичної активності мікробних спільнот на функції ґрунтів проаналізували процеси мікробного обороту в модельному ґрунті, модифікованому за допомогою легкометаболізованого субстрату (глюкози) та трьох комерційних ізотермічних мікрокалориметрів. Виявилось, що невелика варіація елементарного складу біомаси може викликати зміни в мікробній спільноті, які можуть впливати не лише на кінетику потоків речовини та енергії, як і очікувалося, але й на стехіометрію процесу [31]

У дослідженні [32] переглядаються формули як для калориметрів плавлення, так і для калориметрів заморожування для оцінки об'ємного вмісту рідкої води у снігу. Ці результати підкреслюють точність та практичні переваги калориметрії плавлення як надійного польового інструменту для кількісного визначення вмісту рідкої води в сніговому покриві.

**5. Астрономія, фізика елементарних часток.** Для забезпечення безпрецедентного розуміння фізики формування галактик, дослідження скупчення галактик та залишків наднових з високою спектральною роздільною здатністю, включаючи зворотний зв'язок між зорями та чорними дірама, а також для дослідження потоків баріонної матерії в галактики та з них, розробляється картограф лінійного випромінювання (LEM), який включає легку рентгенівську оптику з великоформатною мікрокалориметричною матрицею, тобто є рентгенівським мікрокалориметром. Детектор LEM використовує 14-тисячопіксельний масив перехідних сенсорів (TES), здатний забезпечити спектральну роздільну здатність  $< 2.5$  eВ у діапазоні енергій від 0.2 до 2 кеВ, а також поле зору 30 кутових мінут. Детектор антикоінциденції на основі TES буде позначати та відхиляти події, спричинені космічними променями, які можна сплутати з фотонами в науковому діапазоні LEM. Робота при криогенних температурах ( $< 100$  мК) забезпечує надзвичайно високу спектральну роздільну здатність у широкій смузі пропускання, з роздільною здатністю  $\sim 3000$  при 6 кеВ, що регулярно демонструється. Датчики на краю переходу (TES) – це тип мікрокалориметра, що базується на надпровідних тонких плівках [33].

Злиття між скупченнями галактик можуть створювати великі швидкості турбулентних та об'ємних потоків у внутрішньоскупченому середовищі і таким чином можна отримати корисну діагностичну інформацію в рентгенівських спектральних лініях випромінювання важких іонів щодо можливості великого лобового злиття скупчень. Хітоті, під час спостережень сузір'я Персей, припустив, що вимірювання швидкостей газу в скупченнях внаслідок аналізу рентгенівських спектрів високої роздільної здатності будуть досяжні для майбутніх рентгенівських калориметрів [34].

Внаслідок спостережень за допомогою діючого рентгенівського мікрокалориметра дослідили можливість обмеження поля швидкості міжзонного вологозапасного масиву у великому злитті скупчень зоряних тіней [35].

Для дослідження ефективної маси електронного нейтрино на субелектронвольтовому рівні шляхом аналізу кінцевої області спектру захоплення електронів було розроблено та охарактеризовано нове покоління магнітних мікрокалориметрів високої роздільної здатності з вбудованим  $^{163}\text{No}$ . Під час електронного захоплення електрон з внутрішньої оболонки атома  $^{163}\text{No}$  захоплюється ядром і випромінюється електронний нейтрино. Внаслідок цього збуджений дочірній атом релаксує до основного стану, випромінюючи каскади електронів і, у невеликій кількості випадків, також рентгенівське випромінювання. Мінімальна енергія, необхідна для створення нейтрино, відповідає його масі, і, отже, максимальна енергія у вимірюваному спектрі енергії після дезбудження зменшується на цю величину. Тому форма спектру в кінцевій точці залежить від скінченної маси нейтрино [36].

Іншим експериментом, який використовує криогенні мікрокалориметри для вимірювання спектру ЕК  $^{163}\text{No}$  з метою дослідження маси електронних нейтрино, є HOLMES [37].

У 2024 році в Японії відбулася міжнародна конференція з калориметрії у фізиці елементарних частинок. Це було продовження серії конференцій, які об'єднують

експертів з калориметрії та її застосування вже майже 30 років, що свідчить про високий інтерес до калориметрії у науковому середовищі [38].

Слід відмітити, що досягнення в обчислювальних методах наприкінці ХХ-го та на початку ХХІ-го століть ефективно доповнили калориметричні дослідження. Зокрема, моделювання молекулярної динаміки дозволяють дослідникам вивчати теплову поведінку на молекулярному рівні, підкріплюючи дані, отримані з експериментальної калориметрії. Наприклад, в роботі [39] розглядається моделювання та симуляція ізотермічного мікрокалориметра теплового потоку, здатного вимірювати теплові потоки в кілька мкВт у мікролітрових тестових зразках. Модель мікрокалориметра отримана та проаналізована за допомогою методів обчислювальної гідродинаміки. Єдиним невідомим параметром моделі є тонкий шар термопасти між обідком мікрокалориметра та алюмінієвим блоком, який використовується для стабілізації опорної температури. Товщину шару термопасти неможливо виміряти фізично, але вона має суттєвий вплив на чутливість мікрокалориметра. Для визначення товщини шару термопасти запропоновано процедуру калібрування, яка включає два числові середовища (ANSYS Fluent та Simploter). Калібрована модель використовується для вивчення впливу товщини шару термопасти або повітряної щілини на чутливість мікрокалориметра та його динамічну поведінку. Результати чітко показують, що навіть невелика зміна товщини шару термопасти може суттєво вплинути на чутливість мікрокалориметра та швидкість його відгуку.

Таким чином, попередні досягнення в калориметрії збагатили наше розуміння теплових явищ у багатьох галузях. Калориметрія і надалі залишається наріжним методом, який покращує наше розуміння перетворень енергії та поведінки матеріалів, що призводить до інновацій, які глибоко впливають на суспільство, підтверджуючи необхідність калориметричних досліджень у наукових експериментах.

Прогрес у мікро- та нанокалориметрії дозволяє досліджувати теплові властивості матеріалів на мікроскопічному рівні. Ці методи дозволяють дослідникам вивчати тепловий потік у невеликих кількостях матеріалів, що особливо актуально в таких галузях, як нанотехнології та системи доставки ліків.

Калориметрія в поєднанні з різними спектроскопічними методами, такими як інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є та ядерно-магнітний резонанс, забезпечує повне розуміння теплових переходів разом із молекулярними взаємодіями. Цей зв'язок допомагає з'ясувати складну поведінку під час фазових переходів, тим самим дає можливість покращити характеристики матеріалу.

Адаптація калориметричних методів до високопродуктивних форматів дозволяє швидко аналізувати великі набори зразків, що важливо у фармацевтичних дослідженнях, оскільки дозволяє швидко оцінювати бібліотеки сполук при розробці ліків.

Універсальність калориметрії також відображається в її застосуванні в різних галузях промисловості.

По мірі того, як ми просуваємось у XXI-у столітті, майбутнє калориметрії виглядає багатообіцяючим, де поточні інновації, безсумнівно, сприятимуть глибшому розумінню передачі енергії та теплових взаємодій у різних наукових сферах [40].

### **Майбутнє калориметрії: потенційні досягнення та застосування**

Коли ми дивимось в майбутнє калориметрії, стає все більш очевидним, що галузь стоїть на порозі значних досягнень та інноваційних застосувань, які можуть змінити наше розуміння теплових процесів. Конвергенція передових технологій, міждисциплінарних підходів і нових наукових викликів сприятиме розвитку калориметрії в найближчі роки. Залишається величезний обсяг термодинамічної інформації, наприклад щодо взаємодії твердих речовин і рідин, яка чекає на дослідження за допомогою калориметрії.

Прогнозується, що до 2035 року світовий ринок мікрокалориметрів досягне приблизно 1.2 мільярда доларів США, збільшуючись зі складним річним темпом росту на рівні 7.5 % з 2025 по 2035 рік. Зростання цього ринку можна пояснити підвищеним попитом на точний та надійний термічний аналіз у різних галузях промисловості, таких як фармацевтика та біотехнології. Крім того, досягнення в технології мікрокалориметрії, які дозволяють дослідникам проводити високочутливі та точні вимірювання, також стимулюють розширення ринку. Підвищена увага до досліджень і розробок у матеріалознавстві та значна потреба в енергоефективних процесах ще більше сприяють активізації цього ринку. Оскільки все більше галузей промисловості визнають важливість термічного аналізу, очікується, що ринок мікрокалориметрів демонструватиме значне зростання в найближчі роки [41]

***Потенційні досягнення калориметрії можна очікувати в кількох ключових областях:***

1. Інтеграція зі штучним інтелектом. Застосування алгоритмів машинного навчання для аналізу складних калориметричних даних відкриває перспективу виявлення прихованих закономірностей та ідей. Оскільки набори даних стають більшими та складнішими, штучний інтелект може пришвидшити інтерпретацію теплової поведінки, дозволяючи дослідникам робити прогнози на основі історичних знахідок.
2. Удосконалення мініатюризації: завдяки постійному поштовху до менших, більш ефективних пристроїв майбутні калориметри можуть перетворитися на компактні портативні пристрої, здатні проводити різноманітні термічні аналізи. Ці інновації підвищать доступність, дозволяючи збирати дані в реальному часі в різноманітних середовищах, від лабораторій до польових умов.
3. Покращений зв'язок з іншими аналітичними методами. Синергія калориметрії з такими методами, як мас-спектрометрія, хроматографія та ЯМР, поглибить наше розуміння теплових явищ. Цей інтегрований підхід полегшить багатогранний аналіз хімічних реакцій, дозволяючи вченим всебічно досліджувати як термічні, так і кінетичні параметри.

4. Стійкі практики в калориметрії: у міру того, як проблеми з навколишнім середовищем зростають, майбутні калориметричні дослідження все більше зосереджуватимуться на стійкості. Методи, які передбачають енергоефективність, мінімальну кількість відходів і екологічно чисті матеріали, стануть вирішальними в розробці нових калориметричних пристроїв.
5. Розширені імітаційні моделі: інтеграція калориметричних даних із обчислювальними моделями дозволить точніше прогнозувати теплову поведінку складних систем. Використання обчислювальної хімії для моделювання теплових потоків могло б удосконалити експериментальні плани, зрештою підвищивши відтворюваність і надійність калориметричних результатів.

### Інформація про авторів

Микитюк П.Д. – Кандидат фізико-математичних наук, головний інженер, асистент кафедри термоелектрики та медичної фізики.

Микитюк О.Ю. – Кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри медичної та біологічної фізики та медичної інформатики.

Микитюк О.П. – Кандидат медичних наук, доцент кафедри пропедевтики внутрішніх хвороб.

### Література

1. С.Т. O'Connor, J. Taguta, B. McFadzean (2024). A review of the use of microcalorimetry to determine the enthalpies of immersion and adsorption on various minerals and their relationship to flotation performance. *Minerals Engineering*, 207, 108552, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108552>
2. Heshu Hu, Jiazhong Wu, Minghui Zhang. (2024). Microcalorimetry Techniques for Studying Interactions at Solid–Liquid Interface: A Review. *Surfaces*, 7(2), 265-282; <https://doi.org/10.3390/surfaces7020018>
3. T. Atake. (2009). Application of calorimetry and thermodynamics to critical problems in materials science. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(1), 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.08.008>
4. Hu H., Wu J., & Zhang M. (2024). Microcalorimetry techniques for studying interactions at solid–liquid interface: a review. *Surfaces*, 7(2), 265-282. <https://doi.org/10.3390/surfaces7020018>.
5. Mu, Sen & Chen, Yimin & Pan, Hongbo & Wang, Junqiang & Wang, R.P. & Shen, Xiang & Dai, Shaocong & Xu, Tiefeng & Nie, Qiuhua. (2017). Understanding the Fast Crystallization Kinetics of In-Sb-Te by Ultrafast Calorimetry. *CrystEngComm*. 2, DOI:10.1039/C7CE01787A
6. Bustamante M., Lilova K., Navrotsky A. *et al.* (2024). Enthalpies of mixing for alloys liquid below room temperature determined by oxidative solution calorimetry. *J Therm Anal Calorim* 149, 4817–4826. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13035-5>

7. Rui Zhang, Mengxue Du, Mengxue Du, Katalee Jariyavidyanont, René Androsch, Evgeny Zhuravlev. (2025). Fast Scanning Calorimetry of Semicrystalline Polymers: From Fundamental Research to Industrial Applications. *Acc. Mater. Res.* 6, 5, 627–637. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/accountsmr.5c00031>
8. H. Zhu, L. Wang, J. Feng et al. (2023). The development of ultrasensitive microcalorimeters for bioanalysis and energy balance monitoring, *Fundamental Research*, <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2023.01.011>
9. Ye Wang, Hanliang Zhu, Jianguo Feng, Pavel Neuzil. (2021) Recent advances of microcalorimetry for studying cellular metabolic heat. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 143, 116353, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116353>
10. J. Feng, P. Podesva, H. Zhu, J. Pekarek, C.C. Mayorga-Martinez, H. Chang, M. Pumera, P. Neuzil (2020). Droplet-based differential microcalorimeter for real-time energy balance monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 312, 127967, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127967>
11. J. Feng, H. Zhu, J. Lukeš, M. Korabečná, Z. Fohlerová, T. Mei, H. Chang, P. Neuzil (2021). Nanowatt simple microcalorimetry for dynamically monitoring the defense mechanism of *Paramecium caudatum*. *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 323, 112643, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112643>.
12. Martina Freisa, Thi Hong Nhung Dinh, David Bouville, Laurent Couraud, Isabelle Le Potier, et al. (2023). MICROCALORIMETER FABRICATION AND NEW MEASUREMENT METHODOLOGY FOR THERMAL SENSING IN MICROFLUIDICS. *Micro and Nano Engineering*, 20, 00222. [10.1016/j.mne.2023.100222](https://doi.org/10.1016/j.mne.2023.100222). [hal-04212441](https://hal.science/hal-04212441/document) <https://hal.science/hal-04212441/document>
13. Trumpa M., Wendt B. 5.2 Microcalorimetric Measurements of Heat Production in Human Erythrocytes with a Batch Calorimeter. [doi.org/10.1515/9783110860719-021](https://doi.org/10.1515/9783110860719-021)
14. Böttcher H., Fürst P. (1997). Direct microcalorimetry as a technique in cell cultures. *Baillieres Clin Endocrinol Metab.* Dec, 11(4), 739–52. DOI: 10.1016/s0950-351x(97)81006-3
15. Monti M., Ikomi-Kumm J, Valdemarsson S. Microcalorimetric studies of human blood cells in thyroid disease (1990). *Thermochimica Acta*, 72, 1 December 1990, 157–162. DOI: 10.1016/s0950-351x(97)81006-3
16. Lőrinczy D., Szabó D., Benkő L. (2025). Preliminary Study by Differential Scanning Calorimetric Analysis of Red Blood Cells in Peripheral Artery Disease Patients Treated with Cilostazol: Correlation with Improvements in Walking Distance. *Pharmaceuticals* 18, 60. <https://doi.org/10.3390/ph18010060>
17. V.I. Fediv, O.Yu. Mykytiuk, O.I. Olar, V.V. Kulchynskyj, T.V. Biryukova, O.P. Mykytiuk (2020). The role of microcalorimetric research in medicine and pharmacy, *Journal of Thermoelectricity* 1, 5–24. <http://jte.ite.cv.ua/index.php/jt/article/view/64>
18. Gönül Kaletunç (2009). *Calorimetry in Food Processing: Analysis and Design of Food Systems*. Publisher: Wiley-Blackwell, 412 p. <https://www.wiley.com/enus/Calorimetry+in+Food+Processing%3A+Analysis+and+Des>

- ign+of+Food+Systems-p-9780813814834
19. Braissant Olivier & Bachmann Alexander & Bonkat Gernot. (2014). Microcalorimetric assays for measuring cell growth and metabolic activity: Methodology and applications. *Methods*. 76. 10.1016/j.ymeth.2014.10.009
  20. Cuenca Martha & Romen, Benjamin & Gatti, Giacomo & Marco, Mason & Scampicchio, Matteo. 2017/05/30 (2017). Microcalorimetry as a Tool for Monitoring Food Fermentations. *Chemical Engineering Transactions*. 57. 10.3303/CET1757327.
  21. Frank E. Runge and Robert Heger (2000). Use of Microcalorimetry in Monitoring Stability Studies. Example: Vitamin A Esters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (1), 47–55. DOI: 10.1021/jf981163y
  22. Werner Bonrath, Bo Gao, Peter Houston, Tom McClymont, Marc-André Müller, Christian Schäfer, Christiane Schweiggert, Jan Schütz, Jonathan A. Medlock. (2023). 75 Years of Vitamin A Production: A Historical and Scientific Overview of the Development of New Methodologies in Chemistry, Formulation, and Biotechnology. *Organic Process Research & Development* 27 (9), 1557–1584. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.3c00161>.
  23. Leyva-Porras C, Cruz-Alcantar P, Espinosa-Solís V, Martínez-Guerra E, Balderrama CIP, Martínez IC, Saavedra-Leos MZ. (2019). Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries. *Polymers (Basel)*. Dec 18, 12(1), 5. doi: 10.3390/polym12010005.
  24. Saadi Sami & Ariffin Abdul & Mohd Ghazali, Hasanah & Saari, Nazamid & Mohammed, Abdulkarim & Anwar, Farooq & Abdul Hamid, Azizah & Nacer, Nor. (2023). Structure–energy relationship of food materials using differential scanning calorimetry. *Journal of Food Process Engineering*. 46. DOI:10.1111/jfpe.14336.
  25. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=20650>
  26. Spackman Tiffany Rose (2023). Use of Microcalorimetry to Evaluate Hardening Reactions in Protein Bars During Accelerated Storage. *Theses and Dissertations*. 10212. <https://scholarsarchive.byu.edu/etd/10212>
  27. Cabadaj M. (2025). Isothermal microcalorimetry as a novel microbiological tool for industrial production process control: A case study of a commercial probiotic. Isothermal microcalorimetry as a novel microbiological. Thesis submitted to University College London for the degree of Doctor of Philosophy, Department of Pharmaceutics UCL School of Pharmacy 29–39 Brunswick Square London WC1N 1AX. <https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/10205837/>
  28. Russel Mohammad & Yao Jun & Chen Huilun & Wang Fei & Yong Zhou & Choi, Martin & Trebse, Polonca. (2009). Different Technique of Microcalorimetry and Their Applications to Environmental Sciences: A Review. *Marsland Press Journal of American Science*. 5. 194–208. [https://www.researchgate.net/publication/228958478\\_Different\\_Technique\\_of\\_Microcalorimetry\\_and\\_Their\\_Applications\\_to\\_Environmental\\_Sciences\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/228958478_Different_Technique_of_Microcalorimetry_and_Their_Applications_to_Environmental_Sciences_A_Review)

29. Charles T. Campbell (2019). Energies of Adsorbed Catalytic Intermediates on Transition Metal Surfaces: Calorimetric Measurements and Benchmarks for Theory. *Accounts of Chemical Research* 52 (4), 984–993. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00579
30. Martina Klučáková, Jitka Krouská (2025). Microcalorimetry as an Effective Tool for the Determination of Thermodynamic Characteristics of Fulvic–Drug Interactions. *Processes*, 13(1), 49. <https://doi.org/10.3390/pr13010049>
31. Yang S, Di Lodovico E, Rupp A, Harms H, Fricke C, Miltner A, Kästner M and Maskow T (2024) Enhancing insights: exploring the information content of calorespirometric ratio in dynamic soil microbial growth processes through calorimetry. *Front. Microbiol.* 15, 1321059. DOI: 10.3389/fmicb.2024.1321059.
32. Barella R., Bavay M., Carletti F., Ciapponi N., Premier V., and Marin C. (2024). Unlocking the potential of melting calorimetry: a field protocol for liquid water content measurement in snow, *The Cryosphere*, 18, 5323–5345, <https://doi.org/10.5194/tc-18-5323-2024>.
33. Stephen J. Smith, Joseph S. Adams, Simon R. Bandler, Rachel B. Borrelli, James A. Chervenak, Renata S. Cumbee, Enectali Figueroa-Feliciano, Fred M. Finkbeiner, Joshua Furhman, Samuel V. Hull, Richard L. L. Kelley, Caroline A. Kilbourne, Noah A. Kurinsky, Jennette N. Mateo, Asha Rani, Kazuhiro Sakai, Nicholas A. Wakeham, Edward J. Wassell, Sang H. Yoon (2023). Development of the microcalorimeter and anticoincidence detector for the Line Emission Mapper x-ray probe. *J. Astron. Telesc. Instrum. Syst.* 9(4) 041005 <https://doi.org/10.1117/1.JATIS.9.4.041005>
34. V. Biffi, J.A. ZuHone, T. Mroczkowski, E. Bulbul, W. Forman (2022). The velocity structure of the intracluster medium during a major merger: Simulated microcalorimeter observations *A&A* 663 A76 Published online: 2022-07-14 DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202142764>
35. Yue Zhao, Hubing Wang, Bo Gao, Zhen Wang (2023). Characterizations of the electrothermal parameters of a transition edge sensor microcalorimeter and its energy resolution. *Superconductivity*, 7, 100051, <https://doi.org/10.1016/j.supcon.2023.100051>
36. F. Mantegazzini, N. Kovac, C. Enss, A. Fleischmann, M. Griedel, L. Gastaldo (2023). Development and characterisation of high-resolution microcalorimeter detectors for the ECHO-100k experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1055, 168564, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2023.168564>
37. M. Borghesi, B. Alpert, M. Balata, D. Becker, D. Bennet, E. Celasco, N. Cerboni, M. De Gerone, R. Dressler, M. Faverzani, M. Fedkevych, E. Ferri, J. Fowler, G. Gallucci, J. Gard, F. Gatti, A. Giachero, G. Hilton, U. Koster, D. Labranca, M. Lusignoli, J. Mates, E. Mauerer, S. Nisi, A. Nucciotti, L. Origo, G. Pessina, S. Ragazzi, C. Reintsema, D. Schmidt, D. Schumann, D. Swetz, J. Ullom, L. Vale (2023). An updated overview of the HOLMES status, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1051, 168205, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2023.168205>

38. 20th International Conference on Calorimetry in Particle Physics. <https://indico.cern.ch/event/1339557/sessions/517259/#20240522>
39. D. Choiński, A. Wodołański, P. Skupin, A. Malcher, K. Bernacki (2021). Modeling and CFD simulation of an isothermal heat flow microcalorimeter. *Sensors and Actuators A: Physical*, 331, 112999, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112999>
40. Meschel S.V. A brief history of heat measurements by calorimetry with emphasis on the thermochemistry of metallic and metal-nonmetal compounds. (2020) *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 68, art. no. 101714. DOI:10.1016/j.calphad.2019.101714
41. <https://evointels.com/report/microcalorimeters>

Submitted: 12.08.2025

**P.D. Mykytiuk**<sup>1,2</sup> (<https://orcid.org/0009-0000-7949-4856>),  
**O.Yu. Mykytiuk**<sup>1,3</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-9365-4836>),  
**O.P. Mykytyuk**<sup>3</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-8264-9433>)

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;

<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2 Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

<sup>3</sup>Bukovinian State Medical University,  
2 Theater Square, Chernivtsi, 58002, Ukraine

## Microcalorimetry in Historical Aspect, Status and Prospects. Part II

*Part II of the article highlights the main applied areas of practical use of microcalorimeters of various types, including microcalorimeters with thermoelectric sensors. The role of microcalorimetric methods in materials science, pharmacy, biology and medicine, in the study of food products, for environmental monitoring, in astronomy and elementary particle physics is considered. The future of calorimetry is discussed, namely: areas of application and potential achievements that can be expected when integrating with artificial intelligence, in establishing a connection with other analytical methods that deepen the understanding of thermal phenomena, in the development and use of simulation models, and in improving miniaturization.*

**Keywords:** microcalorimetry, areas of application of calorimetry, potential achievements of calorimetry.

Надійшла до редакції 12.08.2025