

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 843**

51 Int. Cl.:

G01N 1/40 (2006.01)

G01N 1/28 (2006.01)

G01N 33/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2009 E 09725264 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 2260287**

54 Título: **Dispositivo de preparación de una muestra**

30 Prioridad:

12.03.2008 FR 0851612

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.11.2013

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL D'ETUDES SPATIALES
(C.N.E.S.) (100.0%)
2, Place Maurice Quentin
75001 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**STERNEBERG, ROBERT;
BUCH, ARNAUD;
CORREIA, JEAN-JACQUES y
CHAZALNOEL, PASCALE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 427 843 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo de preparación de una muestra

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un dispositivo de preparación de una muestra que permite preparar una muestra, así como a un sistema de análisis *in situ* de una muestra equipado con dicho dispositivo.

El dispositivo de la presente invención permite particularmente extraer, funcionalizar, volatilizar y transferir las moléculas orgánicas contenidas en una muestra para analizarlas.

10 El dispositivo de la presente invención es utilizable para el análisis del suelo en entornos terrestres o extraterrestres. El dispositivo de la presente invención también puede utilizarse en otros campos, tales como la industria alimentaria, la industria agronómica, la industria de los perfumes u otras.

En la siguiente descripción, las referencias entre paréntesis (ref x) remiten a la lista de referencias que se presenta después de los ejemplos.

Estado de la técnica

15 El análisis de suelos y el estudio de sus propiedades físicas, químicas y biológicas tiene interés en múltiples campos, por ejemplo en el campo de la agricultura, del medio ambiente o de la agroalimentaria. El análisis de suelos permite, por ejemplo, medir la contaminación o la polución de suelos, evaluar el impacto de prácticas de cultivo, estudiar el papel de las materias orgánicas, la fertilidad o el funcionamiento de un suelo, etc. Además, estas informaciones pueden permitir preservar los recursos de los suelos, favorecer el mantenimiento o la restauración de funciones esenciales del suelo, etc.

20 El análisis de suelos presenta también un interés creciente en el campo de la exobiología. La exobiología es un campo multidisciplinario que incluye el estudio del origen, de la evolución y de la distribución de la vida en el universo, incluyendo la Tierra, la búsqueda de restos de actividades biológicas y el estudio de la química orgánica en los medios extraterrestres.

25 El análisis de moléculas orgánicas presentes en una muestra sólida, por ejemplo una muestra de suelo, requiere técnicas que permitan extraer, separar, identificar y eventualmente cuantificar las especies moleculares orgánicas e inorgánicas presentes en las muestras extraídas. De este modo, el análisis de estas moléculas requiere generalmente técnicas de separación tales como cromatografía en fase gaseosa (CPG) acoplada o no a espectrometría de masas (SM).

30 Sin embargo, el análisis de moléculas presentes en una muestra requiere preparar previamente la muestra y tratarla. Esta preparación consiste, particularmente, en extraer estas moléculas de la muestra y en transformarlas química y/o físicamente, si fuera necesario, para poder detectarlas y analizarlas.

35 La extracción de estas moléculas requiere aparatos y condiciones particulares que deben permitir despegar eficazmente las moléculas orgánicas de la matriz que las contiene sin degradarlas. En efecto, algunas moléculas son difíciles de extraer y están fuertemente unidas al sólido, de modo que la extracción de estas moléculas requiere generalmente condiciones duras que conllevan a menudo la degradación de estas moléculas.

40 Puede mencionarse, por ejemplo, un aparato de Soxhlet que permite realizar extracciones sólido-líquido por medio de un disolvente apropiado. Sin embargo, éste requiere tiempos de extracción largos a temperaturas elevadas, lo que puede conllevar la degradación de ciertas moléculas. Además, el dispositivo es costoso y voluminoso. También puede mencionarse el dispositivo de extracción en fase supercrítica descrito en el documento de Dadka A. et al., Journal of Hazardous materials, 2002, 93 (3), página 307-320 (ref 1). Sin embargo, la extracción requiere manipular fluidos presurizados y el dispositivo es costoso y voluminoso.

De este modo, la extracción, a veces difícil de realizar, requiere dispositivos y aparatos voluminosos. Ésta no puede, por lo tanto, realizarse *in situ* en el sitio de toma de la muestra.

45 Además, los métodos de extracción existentes se utilizan generalmente para cantidades relativamente importantes de muestras y no están adaptados, particularmente por su volumen, ni optimizados en términos de rendimiento, para muestras de masas reducidas como por ejemplo las utilizadas para el análisis y la detección de moléculas orgánicas en muestras sólidas.

Por otro lado, una vez extraídas las moléculas, éstas deben transformarse generalmente para ser detectables y analizables por los instrumentos de análisis utilizados habitualmente. La CPG requiere particularmente que las moléculas a analizar sean volatilizadas.

5 De este modo, numerosos dispositivos utilizan la pirólisis para transformar química y/o físicamente las moléculas orgánicas susceptibles de estar presentes en una muestra. Este método conduce a la descomposición de las moléculas orgánicas en fragmentos generalmente más volátiles.

10 Como ejemplo, en el marco de la exploración del planeta Marte, las dos sondas Viking han permitido realizar análisis químicos *in situ* de muestras tomadas en la superficie de Marte utilizando a la vez una CPG convencional (detector cataramétrico) y una CPG-SM asociadas a procedimientos de transformación química complejos para detectar la materia orgánica y la presencia de una actividad biológica por pirólisis. Sin embargo, las sondas Viking no permitieron detectar trazas de materia orgánica en la superficie de Marte. En efecto, los instrumentos de CPG-SM de Viking solamente podían detectar los compuestos gaseosos o vaporizables (mediante calentamiento moderado) y, por consiguiente, no podían acceder a las moléculas no volátiles.

15 Se conocen otros dispositivos. Por ejemplo el documento de Mowry Curtis et al., Proceeding of SPIE (2001), Vol. 4575, páginas 83-90 (ref 2), describe un dispositivo que permite la detección rápida y la identificación de bacterias. Éste está diseñado para analizar la materia húmeda (muestra bacteriana) y volatilizar los ácidos grasos. Este dispositivo comprende un micro-pirólizador constituido por un sustrato sobre una torta de silicio que comprende una membrana de nitruro de silicio circular calentada por un elemento resistivo de platino. El pirólizador está acoplado a un espectrómetro de masas por medio de un capilar directo.

20 De este modo, la pirólisis es una transformación química que permite, en efecto, la obtención de compuestos (fragmentos) volátiles. Sin embargo, esta transformación engendra la degradación de las moléculas y conduce a la desnaturalización de ciertas propiedades físicas y químicas de las moléculas diana como por ejemplo la quiralidad o la asimetría. Por consiguiente, ésta plantea problemas para la identificación de las moléculas iniciales a partir de sus numerosos fragmentos de pirólisis.

25 El documento US 5.970.804 describe un método y un aparato para determinar la presencia o la ausencia de un compuesto específico presente en una mezcla. Este aparato comprende un reactor estanco que comprende un medio de introducción de la muestra, al menos una entrada y al menos una salida estancas conectadas a dicho reactor y que permiten la circulación de un fluido de barrido a través de dicho reactor, un medio de calentamiento de dicho reactor un medio de refrigeración de dicho reactor y un medio de regulación y de control de la temperatura en el reactor.

30 Por otro lado, la preparación de una muestra para el análisis de las moléculas que contiene se realiza generalmente en varias etapas y utiliza varios reactores de preparación. Pueden mencionarse, por ejemplo, los documentos Buch et al., Planetary and Space Science, Special Astrobiology Issue, 54, 15, (2006), 1592-1599 (ref 3) y Buch et al., Journal of Chromatography A. 999, (2003), 165-174 (ref 4). De este modo, la preparación de una muestra requiere aparatos y dispositivos muy voluminosos y difícilmente transportables a un sitio de medición.

35 Existe, por lo tanto, una necesidad real de disponer de un dispositivo de preparación de una muestra para el análisis químico *in situ* de las moléculas que contiene, que palie estos defectos, inconvenientes y obstáculos de la técnica anterior. En particular, existe una necesidad real de disponer de un dispositivo compatible con las limitaciones de volumen y las limitaciones espaciales, que permita tratar y preparar *in situ* las muestras tomadas de forma rápida, cuantitativa, sin desnaturalización de los compuestos y en un mínimo de etapas. Además, existe una necesidad real de disponer de un dispositivo de preparación de una muestra capaz de acoplarse a un instrumento de análisis y que permita optimizar la sensibilidad, la calidad y la interpretación de los análisis.

Descripción de la invención

45 La presente invención tiene precisamente como objetivo responder a estas necesidades e inconvenientes de la técnica anterior proponiendo un dispositivo de preparación de una muestra, transportable a un sitio de medición, que permita una transformación de la muestra que pretende permitir su análisis completo, así como la transferencia de las moléculas orgánicas a analizar a un instrumento de análisis.

A tal efecto, y de acuerdo con un primer aspecto, la invención propone un Dispositivo de Preparación de una Muestra (DPM) que comprende:

- 50
- un reactor estanco que comprende un medio de introducción de una muestra que comprende moléculas orgánicas a analizar;
 - al menos una entrada y una salida estancas conectadas a dicho reactor y que permiten la circulación de un fluido de barrido a través de dicho reactor;

- un medio de calentamiento de dicho reactor a una velocidad media de 10 a 50°C/segundo, por ejemplo de 25 a 50°C/segundo;
- un medio de refrigeración de dicho reactor a una velocidad media de 10 a 50°C/segundo, por ejemplo de 25 a 50°C/segundo, siendo dicho medio de refrigeración una placa de refrigeración atravesada por un circuito de refrigeración, estando dicho medio de refrigeración puesto en contacto con el reactor por medio de una prensa;
- un medio de regulación y de control de la temperatura en el reactor; y
- un medio de control de la presión en el reactor; y
- una sonda que aplica ultrasonidos al interior del reactor.

Se entiende por «muestra», en el sentido de la presente invención, cualquier muestra sólida, líquida o gaseosa, preferentemente sólida, susceptible de contener moléculas orgánicas. Puede tratarse, por ejemplo, de muestras de suelo tomadas en superficie o en profundidad, procedentes, por ejemplo, de un raspado o de un sondeo con testigo de un suelo: puede tratarse, por ejemplo, de diferentes tipos de suelos, por ejemplo roca, gravas, piedras, arena, polvo, etc., de origen terrestre o extraterrestre. Puede provenir, por ejemplo, de un planeta diferente de la Tierra, de un satélite natural o de un meteorito. Puede tratarse, por ejemplo, de un suelo procedente de Marte, la Luna, Titán, etc.

En el sentido de la presente invención, la muestra puede comprender moléculas orgánicas, que pueden ser volátiles o no volátiles, presentes o no en estado de trazas. Puede tratarse de moléculas químicas o de moléculas biológicas, como por ejemplo ácidos carboxílicos, aminoácidos, péptidos, proteínas, azúcares, ácidos grasos, lípidos, bases púricas, aminas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), ácidos y bases nucleicas, ADN o fragmentos de estas moléculas. Se entiende por «moléculas orgánicas no volátiles», en el sentido de la presente invención, cualquier molécula orgánica que no pase a estado gaseoso por calentamiento sin degradación, es decir cuya volatilización conlleva la degradación. Puede tratarse por ejemplo de moléculas orgánicas de la lista mencionada anteriormente.

El DPM de la presente invención constituye, por lo tanto, un sistema de preparación de una muestra, es decir, de tratamiento de una muestra que permite particularmente la extracción, la funcionalización y la volatilización de moléculas orgánicas presentes en una muestra, así como la transferencia de estas moléculas a un instrumento de análisis. En otras palabras, el DPM de la invención permite despegar moléculas orgánicas, y particularmente moléculas orgánicas no volátiles, contenidas en una muestra sin destruirlas, funcionalizarlas para hacerlas más volátiles, volatilizarlas y transferirlas para su análisis. De este modo, el DPM de la presente invención puede estar destinado al análisis químico *in situ* de muestras. Los medios de análisis y los instrumentos de análisis utilizables en el marco de la invención se describen a continuación.

Además, el DPM de la presente invención permite tratar (es decir extraer, funcionalizar y volatilizar) las moléculas orgánicas de la muestra, cualitativa y cuantitativamente. El DPM de la presente invención permite también transferir cualitativa y cuantitativamente las moléculas orgánicas extraídas, funcionalizadas y volatilizadas a un instrumento de análisis, gracias a la entrada y la salida de un fluido.

Por «cualitativamente», se entiende, en el sentido de la presente invención, para preservar la naturaleza y calidad de las muestras, es decir para limitar e incluso evitar la degradación de las moléculas orgánicas durante las etapas de extracción, de funcionalización y de volatilización, particularmente durante la etapa de extracción. Por «cuantitativamente» se entiende, en el sentido de la presente invención, para tratar (es decir extraer, funcionalizar y volatilizar) la mayor cantidad posible de moléculas orgánicas presentes en la muestra. La presente invención permite ventajosamente, por ejemplo utilizando un procedimiento de «funcionalización por extracción» apropiado, alcanzar un buen rendimiento de recuperación de las moléculas orgánicas, particularmente superior al 80% y, por lo tanto, obtener una cantidad suficiente de moléculas orgánicas para analizarlas.

Por «medio de introducción» se entiende, en el sentido de la presente invención, un pasaje del exterior hacia el interior del reactor, y a la inversa. Puede tratarse por ejemplo de una abertura con una tapa, de una esclusa, de una canalización provista de una válvula, de un medio de inyección por tornillo, de un medio de inyección por pistón, etc. La apertura y el cierre de este medio de introducción pueden realizarse de forma manual o automática, por ejemplo controlada por una unidad de regulación. Cuando el medio de introducción está cerrado, el reactor es estanco. El reactor puede estar constituido, por ejemplo, por un recipiente y por su tapa. La tapa es tal que puede cerrar el reactor de manera estanca, por ejemplo por medio de un paso de tornillo y de una junta tórica. De este modo, para garantizar la estanqueidad del reactor, puede disponerse una junta de estanqueidad entre el recipiente y su tapa. La junta está realizada preferentemente en un material estanco que resista a temperaturas superiores a 500°C. Como ejemplo, la junta de estanqueidad puede estar realizada particularmente en grafito, en acero inoxidable y cualquier otro metal que resista temperaturas de 500°C.

La entrada y la salida estancas conectadas a dicho reactor permiten la circulación de un fluido de barrido a través del reactor. Esta circulación, o este barrido del reactor con dicho fluido de barrido, permite por ejemplo arrastrar moléculas orgánicas volatilizadas del reactor hacia un instrumento de análisis. Este barrido permite también evacuar disolventes evaporados al exterior del reactor o también limpiar y/o vaciar el reactor eliminando impurezas volátiles susceptibles de estar presentes en el reactor.

El «fluido de barrido» puede ser un gas o un líquido. De acuerdo con la invención, el fluido de barrido puede ser un gas inerte. El gas inerte puede ser por ejemplo helio, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, etc.

De acuerdo con la invención, el DPM puede comprender además un medio de calentamiento del fluido de barrido. Puede tratarse por ejemplo de un calentador de cartucho que permite calentar el fluido a la salida del depósito o de una funda termostatazada que rodea a la canalización que conecta dicho depósito a la entrada estanca del DPM. Puede mencionarse, por ejemplo, el calentador de cartucho comercializado por la compañía RS Components, Francia, con la referencia 731-243.

De acuerdo con la invención, el DPM puede comprender, además, un medio que permita de hacer el vacío o aplicar una presión en el reactor. Se entiende por medio que permite aplicar una presión en el reactor, cualquier medio que permita poner el interior del reactor a una presión de 0,1 a 2×10^5 kPa, por ejemplo de 0,1 a 200 kPa, por ejemplo de 10 a 100 kPa. Entre los medios que permiten aplicar una presión utilizables, pueden mencionarse por ejemplo una bomba de vacío, un generador de presión, por ejemplo un compresor neumático, un compresor eléctrico, un compresor de membranas, una salida que conecta el reactor a un entorno externo al reactor que permite, por ejemplo, poner al reactor a la presión de dicho entorno externo al reactor o a una presión intermedia, etc. Como ejemplo, para las aplicaciones espaciales en Marte, el medio que permite aplicar una presión puede ser una salida controlada por una válvula que conduce al entorno de Marte y que permite aplicar al reactor una presión inferior o igual a la presión marciana que es de 0,7 kPa. Entre las bombas utilizables, pueden mencionarse, por ejemplo, una bomba rotativa, una bomba de pistón, una bomba de paletas, una bomba de ariete, una bomba de succión, una bomba peristáltica, una bomba de vacío, una bomba de engranajes, una bomba Valdés, una bomba por Airlift, una bomba hidráulica, una bomba neumática o cualquier otra bomba conocida por el experto en la materia.

Por ejemplo, el medio que permite hacer el vacío o aplicar una presión en el reactor, llamado también medio de control de la presión, puede permitir optimizar las condiciones de tratamiento de la muestra, particularmente las condiciones de extracción, de funcionalización y de volatilización de las moléculas orgánicas de la muestra. En particular, el medio de control de la presión presenta la ventaja de mejorar y de optimizar los rendimientos de extracción por termodesorción gracia a un buen control de la presión en el reactor.

De acuerdo con la invención, el DPM puede comprender, además, un medio de aspiración de fluidos o de moléculas orgánicas volatilizadas. Este medio permite evacuar, por ejemplo, los fluidos procedentes de la evaporación de una sustancia líquida, los fluidos de barrido, los fluidos de refrigeración o las moléculas orgánicas volatilizadas susceptibles de estar presentes en el reactor. Esta evacuación permite, por ejemplo, vaciar o limpiar el reactor. Puede tratarse, por ejemplo, del medio que permite hacer el vacío mencionado anteriormente. Entre los medios de aspiración utilizables, pueden mencionarse, por ejemplo, una bomba de vacío, una salida que conecta el reactor a un entorno externo al reactor cuya presión es inferior a la del reactor.

De acuerdo con la invención, el DPM puede comprender, además, un medio de limpieza del reactor que permita evacuar el sólido, los fluidos o las partículas susceptibles de estar presentes en el reactor y limpiar el reactor. Por ejemplo, la limpieza del reactor puede realizarse mediante pirólisis y evacuación de las impurezas volatilizadas procedentes de la pirólisis mediante un barrido con un fluido de barrido. O también, la limpieza del reactor puede realizarse mediante evacuación del sólido, por ejemplo por el medio de introducción del DPM o por una esclusa de vaciado, y después lavado, manual o automatizado, con uno o más disolventes, como por ejemplo etanol o acetona, eventualmente con ultrasonidos, y eventualmente seguido por un secado con un gas inerte. Ventajosamente, dicho medio de limpieza permite la limpieza del reactor en menos de una hora. El medio de limpieza del DPM de la invención permite garantizar la limpieza del reactor antes o después de cada utilización del DPM. Por ejemplo, puede permitir una gran limpieza del reactor con una concentración de impurezas residuales inferior a 10^{-14} moles/cm³, preferentemente inferior a 10^{-15} moles/cm³. Esta limpieza puede evaluarse con ayuda de un barrido del reactor y de un análisis mediante CPG-SM que tiene, por ejemplo, un límite de detección de 10^{-14} moles/cm³, por ejemplo de 10^{-15} moles/cm³. De este modo, el medio de limpieza del DPM de la invención permite que el DPM sea reutilizable varias veces.

Ventajosamente, el dispositivo de preparación de una muestra de la presente invención puede comprender, además, al menos un medio de agitación. En efecto, éste puede permitir mejorar los rendimientos o acelerar las etapas de preparación de una muestra, particularmente durante las etapas de extracción y de funcionalización.

Se entiende por «medio de agitación», en el sentido de la presente invención, cualquier medio apropiado para permitir la agitación del contenido del reactor que comprende la muestra. Puede tratarse, por ejemplo, de un agitador magnético, de un agitador mecánico, de una sonda de microondas, de un medio que permita aplicar ultrasonidos al interior del reactor, como por ejemplo una lavadora por ultrasonidos en la que está colocado el DPM o una sonda ultrasónica colocada, por ejemplo, sobre o en el reactor.

Ventajosamente, el medio de agitación puede ser una sonda que aplica ultrasonidos en el interior del reactor. Esta sonda resiste, preferentemente, las condiciones de temperatura y de presión aplicadas en el marco de la utilización del DPM. De este modo, la sonda ultrasónica puede permitir una agitación térmica de una mezcla sólido-líquido o

líquido-líquido contenida en el reactor. Por ejemplo, la sonda ultrasónica puede disponerse en un orificio del reactor que desemboca en el interior de éste. Puede tratarse, por ejemplo, de una sonda ultrasónica que comprende un generador ultrasónico, un transductor piezoeléctrico, un adaptador y un sonotrodo. Puede mencionarse, por ejemplo, el sonotrodo comercializado por la compañía Hielscher, Estados Unidos, con la referencia UP50H. Además, la sonda ultrasónica puede estar equipada con un variador de frecuencia y/o de intensidad de los ultrasonidos. De este modo, haciendo variar la frecuencia y la intensidad de los ultrasonidos u optimizando los valores de frecuencia y de intensidad de los ultrasonidos, dicha sonda puede permitir mejorar el tratamiento, particularmente la extracción y la funcionalización, de la muestra, en términos de eficacia, de rapidez y/o de rendimiento. Este medio de agitación presenta también la ventaja de ser poco voluminoso y, por lo tanto, más compatible con limitaciones de volumen del reactor con un fluido de barrido. Este medio de agitación presenta también la ventaja de ser poco voluminoso y, por lo tanto, más compatible con limitaciones de volumen del DPM, por ejemplo para ser transportable fácilmente o para una utilización extraterrestre.

Ventajosamente, el dispositivo de preparación de una muestra de la presente invención puede comprender, además, al menos un medio de retención de la muestra sólida en el reactor, dispuesto para retener la muestra durante la circulación de un fluido de barrido. De este modo, el medio de retención de la muestra sólida permite particularmente evitar las pérdidas de muestra sólida durante el funcionamiento del dispositivo, y en particular durante el barrido del reactor con un fluido de barrido. Este medio de retención permite también evitar que partículas de la muestra sólida alcancen el o los instrumentos de análisis.

El medio de retención puede ser, por ejemplo, una rejilla o un material de protección de porosidad inferior a la granulometría mínima de la muestra colocada a la salida de los fluidos de barrido para impedir el paso del sólido. El medio de retención puede ser, por ejemplo, una capa de fritada, de lana de vidrio o de algodón dispuesta a la salida del reactor para evitar, durante el barrido con el fluido de barrido, arrastrar una parte de la muestra sólida. Se observará, sin embargo, que teniendo en cuenta las presiones reducidas de los gases utilizados durante el barrido, la utilización de dicho medio de retención no es obligatoria. Además, el medio de retención puede ser limpiable y/o reemplazable en caso de obstrucción por el sólido.

Ventajosamente, el dispositivo de preparación de una muestra de la presente invención puede comprender, además, al menos un medio estanco de introducción de una sustancia líquida en el reactor.

Se entiende por «sustancia líquida», en el sentido de la presente invención, cualquier líquido o mezcla de líquidos utilizable en el marco de la aplicación del DPM. Puede tratarse, por ejemplo, de un disolvente, de una mezcla de disolventes o de un reactivo líquido, como por ejemplo un agente de funcionalización, estando éste eventualmente mezclado en un disolvente.

Se entiende por «medio estanco de introducción de una sustancia líquida», en el sentido de la presente invención, cualquier medio estanco conocido por el experto en la materia que permita introducir una sustancia líquida en un reactor. El medio estanco de introducción de una sustancia líquida en el reactor puede ser, por ejemplo, un septo constituido por un material a la vez perforable y auto-obturable. De este modo, el septo puede ser atravesado por una aguja o una jeringa que permita la inyección de dicha sustancia líquida. El septo puede estar constituido por cualquier material perforable y auto-obturable conocido por el experto en la materia, por ejemplo silicona, poliuretano, caucho, etc. El medio estanco de introducción de una sustancia líquida en el reactor también puede ser un conducto provisto de una válvula que controle la introducción de dicha sustancia líquida en el reactor. La válvula puede estar conectada eventualmente a una unidad de regulación que permite regular y controlar la inyección de sustancia líquida y el volumen de sustancia líquida a inyectar.

De acuerdo con otra realización, el medio de introducción de una sustancia líquida puede estar compuesto por un compartimento, formado por ejemplo en el fondo del reactor, que contiene la sustancia líquida y separado de la muestra de sólido por una película de material perforable. De este modo, dicha sustancia líquida puede ponerse en contacto con la muestra con ayuda de un sistema de perforación de la película. En otra realización, el medio de introducción de una sustancia líquida puede estar compuesto por una cápsula que contiene una sustancia líquida, de material termodestructible y dispuesta en el reactor. De este modo, dicha sustancia líquida puede ponerse en contacto con la muestra por calentamiento.

En una realización particular de la invención, el dispositivo de preparación de una muestra puede comprender, además, al menos un depósito para contener una sustancia líquida, conectado a dicho medio estanco de introducción de una sustancia líquida. Éste permite suministrar directamente al reactor con sustancia líquida y puede ser, por ejemplo, útil para aplicaciones espaciales.

De acuerdo con la invención, el medio de control de la temperatura puede ser un sensor de temperatura situado en el reactor. De acuerdo con la invención, el medio de regulación y de control de la temperatura puede ser un termopar asociado con el medio de calentamiento del reactor.

De acuerdo con la invención, el medio de control de la presión puede comprender un sensor de presión situado en el reactor, por ejemplo conectado a un orificio formado en el reactor o desviado ligeramente aguas abajo de éste, por

ejemplo en un conducto que va del reactor hacia un instrumento de análisis. De este modo, la presión puede medirse directamente en el reactor, o a la salida del reactor, por ejemplo hasta 3 cm aguas abajo del reactor, por ejemplo a 2 cm aguas abajo del reactor. De acuerdo con la invención, el sensor de presión resiste preferentemente las condiciones de temperatura y de presión aplicadas en el marco de la utilización del DPM. Puede mencionarse, por ejemplo, el sensor de presión de fibra óptica comercializado por la compañía FISO Technologies (Canadá) con la referencia FOP-MH, que soporta una temperatura de 450°C.

Ventajosamente, el DPM de la invención puede comprender, además, un sistema de adquisición de los valores de temperatura y de presión, permitiendo dicho sistema controlar, seguir y grabar de forma continua la temperatura y la presión en el reactor durante la utilización del DPM. Este sistema permite, de este modo, adquirir y tratar los datos de temperatura y de presión en un ordenador y/o, cuando está acoplado a un medio de regulación de la temperatura y/o de la presión, fijar o reajustar la temperatura y la presión en el interior del DPM. Este sistema permite, por lo tanto, saber lo que pasa en el DPM en un instante dado y optimizar todas las condiciones. Entre los sistemas utilizables, puede mencionarse, por ejemplo, un Equipo de Prueba y de Control (EPC), que permite la adquisición de la temperatura y de la presión, así como su control. Este equipo de prueba y de control integra particularmente el programa LabVIEW (Signal Express con SSP), una tarjeta de adquisición (NI PCI-4351V) de temperaturas y de presión y una alimentación estabilizada con una entrada para el control analógico. Este equipo integra también una fase de programación de la interfaz Hombre / Máquina y de la gestión de la regulación térmica que permite el almacenamiento de los datos.

La forma del reactor puede ser cualquiera. El reactor puede estar, por ejemplo, en forma de disco, en forma cilíndrica, de paralelepípedo, piramidal, cónica, troncocónica, etc. Este dispositivo puede estar constituido por una sola parte o por varias partes, por ejemplo dos partes, por ejemplo en forma de un recipiente y de su tapa.

De acuerdo con la invención, el reactor está preferentemente constituido por un material conductor de calor para permitir ascensos y descensos rápidos de la temperatura en el interior del reactor. Puede tratarse de cualquier material conductor que permita resistir a las condiciones de temperatura y de presión aplicadas en el marco de la utilización del DPM. Los intervalos de temperatura y de presión aplicables en el marco de la utilización del DPM se describen, por ejemplo, a continuación. Ventajosamente, el reactor puede estar constituido por uno o más materiales seleccionados entre el grupo que comprende acero inoxidable, cobre, titanio, acero o cerámica.

El volumen del reactor puede seleccionarse según la cantidad de muestra a preparar para el análisis de las moléculas orgánicas que contiene. Por ejemplo, para un volumen de muestra de 0,1 a 4 cm³, el volumen del recinto del reactor puede ser de 2 a 10 ml.

De acuerdo con la invención, la forma del fondo del reactor puede seleccionarse para permitir la optimización de la preparación de la muestra, por ejemplo permitiendo la colocación de la muestra en un lugar preciso del interior del reactor o maximizando las superficies de contacto entre la muestra y una sustancia líquida introducida en el reactor. Preferentemente, la forma del fondo del reactor permite concentrar la muestra en el fondo del reactor y favorecer la inmersión total de la muestra en la sustancia líquida. Por ejemplo, el fondo del reactor puede estar en forma plana, curva, en forma de cúpula, en forma cónica, etc. Además, la superficie del interior del reactor es, preferentemente, lisa para evitar que subsistan bolsas de fluido o de gas después del barrido con un fluido de barrido.

De acuerdo con la invención, las paredes internas del reactor son ventajosamente de material inatacable, en particular cuando las condiciones de utilización del reactor pueden ser corrosivas. Puede tratarse por ejemplo de un metal inatacable o recubierto por un revestimiento inatacable para evitar que las sustancias líquidas introducidas en el reactor ataquen a las paredes del reactor. Entre los revestimientos utilizables, pueden mencionarse, por ejemplo, el tratamiento Silcosteel (marca registrada) desarrollado por la compañía Restek (Estados Unidos) y descrito en la patente US N° 6.511.760 (ref 5). Este revestimiento tiene un grosor de 300 Å a 350 Å y soporta una temperatura máxima de 600°C.

Los medios de calentamiento y de refrigeración muy rápidas del dispositivo de la presente invención permiten controlar perfectamente los tiempos durante los cuales el reactor está sometido a temperaturas altas o bajas, ya que los intervalos intermedios de ascenso o de descenso de temperatura son controlados y alcanzados muy rápidamente. De este modo, el dispositivo de la presente invención presenta la ventaja de permitir la extracción de moléculas orgánicas a temperaturas extremas (por ejemplo a temperaturas superiores a 250°C, por ejemplo superiores a 350°C, por ejemplo superiores a 450°C) durante periodos bien controlados, al tiempo que se evita su degradación, particularmente mediante refrigeración rápida después de la extracción.

De acuerdo con la invención, el medio de calentamiento de dicho reactor puede seleccionarse entre el grupo que comprende un calentador de cartucho, una placa calefactora, una resistencia eléctrica, un barrido de gas caliente, un calentamiento por radiación, por ejemplo por inducción o con halógenos. Ventajosamente, el medio de calentamiento puede ser un calentador de cartucho. El calentador de cartucho puede estar compuesto por una resistencia eléctrica, por ejemplo de forma cilíndrica, eventualmente protegida por un blindaje, por ejemplo de acero inoxidable. Para permitir un ascenso rápido de la temperatura del reactor, la potencia del calentador de cartucho puede ser, por

ejemplo, superior a 400 W (Vatios). Puede mencionarse, por ejemplo, el calentador de cartucho comercializado por la compañía RS Components (Francia) con la referencia 731-243.

De acuerdo con la invención, el medio de refrigeración de dicho reactor es una placa de refrigeración atravesada por un circuito de refrigeración.

5 Se entiende por gel o por fluido «de refrigeración», en el sentido de la presente invención, un gel o un fluido, por ejemplo un líquido o un gas, que permite la refrigeración rápida del reactor a una velocidad media de 10 a 50°C/segundo, por ejemplo de 25 a 50°C/segundo. Entre los líquidos o geles de refrigeración, pueden mencionarse, por ejemplo, agua, nitrógeno líquido, CO₂ o mezclas refrigerantes que comprenden por ejemplo hielo o hielo seco. Entre los gases de refrigeración, pueden mencionarse por ejemplo, aire frío, CO₂, nitrógeno, argón, helio, etc.

10 Se entiende por «circuito de refrigeración», en el sentido de la presente invención, un circuito que comprende uno o más conductos en los que se ponen en circulación fluidos de refrigeración, por ejemplo líquidos o gases de refrigeración. El circuito de refrigeración puede estar, por ejemplo, incluido en las paredes del reactor o en la placa de refrigeración.

15 Se entiende por «placa de refrigeración», en el sentido de la presente invención, una placa capaz de absorber el calor del DPM por transferencia térmica. Puede tratarse de una placa maciza de material conductor de calor o de una placa atravesada por un circuito de refrigeración.

Ventajosamente, el medio de refrigeración de dicho reactor es una placa de refrigeración que absorbe el calor, puesta en contacto directo con el DPM. La rapidez de la refrigeración del reactor puede depender de diversos parámetros como, por ejemplo, el material conductor de la placa de refrigeración y/o del DPM, el grosor de la placa de refrigeración, la superficie de contacto de la placa de refrigeración con el DPM, la calidad del contacto de la placa de refrigeración con el DPM, el volumen del DPM a refrigerar, la variación de temperatura a realizar. Los cálculos de transferencia de calor pueden realizarse utilizando, por ejemplo, un coeficiente de intercambio H de 10.000 W/m²/°C. Entre los materiales conductores utilizables, pueden mencionarse por ejemplo cobre, acero inoxidable o titanio. Además, para realizar una refrigeración rápida a una velocidad media de 10 a 50°C/segundo, las dimensiones de la placa de refrigeración pueden ser ventajosamente, para un volumen de reactor de 2 a 10 ml, de 20x20x10 (mm) a 80x80x40 (mm), preferentemente de 35x35x15 (mm) a 45x45x25 (mm). Ventajosamente, el dispositivo puede fijarse a la placa de refrigeración con una fuerza de apriete de 500 a 2000 N preferentemente de 900 a 1600 N para realizar un buen contacto y optimizar la refrigeración. El modo de apriete puede estar realizado por ejemplo por medio de alicates, o de un sistema de puesta a presión como por ejemplo una prensa. Este medio de refrigeración presenta particularmente la ventaja de permitir un descenso de temperatura hasta una temperatura de -50°C e incluso más allá gracias a un barrido de la placa fría con un fluido frío tal como nitrógeno líquido o CO₂. Un ejemplo de placa fría se da en la parte de los ejemplos.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención también se refiere a un sistema de análisis que comprende al menos un dispositivo de preparación de una muestra (DPM) de acuerdo con la invención y al menos un instrumento de análisis conectado aguas abajo de dicho DPM. Este sistema de análisis, en el sentido de la presente invención, permite la preparación de la muestra pero también el análisis químico de las moléculas orgánicas que contiene.

Se entiende por «instrumento de análisis», en el sentido de la presente invención, cualquier aparato que permita el análisis químico de moléculas orgánicas, por ejemplo el análisis molecular, quiral e incluso isotópico (pudiendo obtenerse este último por medio de un espectrómetro de masas por ejemplo). El instrumento de análisis puede seleccionarse por ejemplo entre el grupo que comprende un espectrómetro de infrarrojos, un cromatógrafo, que utiliza por ejemplo cromatografía en fase gaseosa (CPG) o cromatografía de líquidos de alta resolución (CLHP), un espectrómetro de masas (SM). El instrumento de análisis puede ser eventualmente un instrumento miniaturizado por ejemplo para aplicaciones espaciales del sistema de análisis. Puede mencionarse, por ejemplo, el instrumento de análisis por cromatografía en fase gaseosa descrito en el documento de Sternberg et al., Encyclopaedia of Separation Science, Academic Press, Londres, (2006) (ref 6).

De acuerdo con la invención, el sistema de análisis puede comprender, además, un detector conectado aguas abajo de dicho instrumento de análisis. Entre los detectores utilizables, pueden mencionarse por ejemplo un espectrofotómetro, un espectrómetro de infrarrojos (IR), un espectrómetro de masas (SM), un detector de ionización de llama (FID o «Flame ionization detector»), un detector de conductividad térmica (TCD o «Thermal Conductivity Detector»).

Ventajosamente, el instrumento de análisis puede ser un cromatógrafo en fase gaseosa. Preferentemente, el instrumento de análisis puede ser un cromatógrafo en fase gaseosa (CPG) acoplado a un espectrómetro de masas (SM) o a un detector, que puede ser un detector convencional de CPG. Puede mencionarse, por ejemplo, el instrumento de análisis descrito en el documento de Sternberg et al., Encyclopaedia of Separation Science, Academic Press, Londres, (2006) (ref 6).

De acuerdo con la invención, el sistema de análisis puede comprender varios DPM conectados o conectables al instrumento de análisis. Los DPM pueden conectarse y desconectarse, por ejemplo, uno por uno al instrumento de análisis, para realizar sucesivamente, para cada DPM, el tratamiento y el análisis de la muestra que contiene. Los DPM pueden conectarse y desconectarse de forma manual o automática al instrumento de análisis con ayuda de cualquier medio de conexión apropiado, por ejemplo por medio de canalizaciones provistas de válvulas.

El sistema de análisis puede comprender, además, aguas abajo del DPM y aguas arriba del instrumento de análisis, un medio de inyección de las moléculas orgánicas en el instrumento de análisis. Puede tratarse, por ejemplo, de un desorbedor térmico o de un bucle de muestreo que permite la inyección de las moléculas orgánicas por medio de un gas inerte. Este bucle, según su volumen, permite inyectar puntualmente volúmenes de gas y de moléculas orgánicas que van de 10 a 2000 μl . Dicho bucle se describe, por ejemplo, en el documento Meunier et al., *Advances in Space Research* (2007) 39, 3, págs. 337-344 (ref 7). Entre los inyectores desorbedores térmicos utilizables, puede mencionarse, por ejemplo, el inyector OPTIC 3 comercializado por la compañía ATAS GL International BV (Países Bajos).

El sistema de análisis puede comprender, además, un circuito de barrido de las moléculas orgánicas que comprende:

- un depósito de fluido de barrido, como por ejemplo una bombona de gas inerte o un reactor que contiene el fluido de barrido;
- una canalización que conecta dicho depósito de fluido de barrido a la entrada estanca del DPM; y
- una canalización que conecta la salida del DPM al instrumento de análisis.

El sistema de análisis puede ser un sistema amovible, es decir que puede montarse, desmontarse y/o desplazarse o también cuyos elementos que constituyen el sistema de análisis pueden estar separados. Además, éste presenta la ventaja de ser fácilmente transportable a un lugar de toma de una muestra.

En resumen, el DPM de la presente invención presenta la ventaja de permitir en un solo lugar, el reactor, y con un mínimo de etapas, la preparación de una muestra y particularmente la extracción, la funcionalización y la volatilización de moléculas orgánicas presentes en una muestra, así como su transferencia hacia un instrumento de análisis. Facilita de este modo en gran medida los procedimientos de preparación de una muestra para el análisis de las moléculas que contiene. Además, realizando todas estas etapas en un mismo lugar, permite evitar las pérdidas vinculadas a las transferencias de la muestra en diferentes reactores y obtener buenos rendimientos.

Además, el DPM de la presente invención permite un perfecto control de la limpieza y de la fiabilidad del análisis de la muestra. En efecto, una vez introducida la muestra, ya no hay riesgo de polución hasta el análisis. De este modo, permite una mejor fiabilidad de los resultados de análisis.

El DPM de la presente invención permite también el análisis de trazas en diferentes matrices y esto con masas de muestras reducidas.

Además, puede permitir el análisis de las moléculas orgánicas contenidas en una muestra sin desnaturalización de sus propiedades químicas y físicas, como por ejemplo asimetría o quiralidad de las moléculas orgánicas.

El DPM de la invención presenta también la ventaja de ser multifuncional, y permite realizar diversos métodos y procedimientos, que comprenden por ejemplo una o más etapas seleccionadas entre el grupo que comprende extracción, funcionalización, volatilización y transferencia hacia un instrumento de análisis de moléculas orgánicas presentes en una muestra. Además, también puede combinar la funcionalidad de pirolizador, por ejemplo para la limpieza del reactor o, si fuera necesario, para realizar análisis complementarios de las moléculas orgánicas degradadas de este modo. En efecto, permite realizar métodos de pirólisis y de termoquimiolisis, por ejemplo hasta temperaturas de 1000°C, por ejemplo hasta temperaturas de 600°C. Estas funcionalidades son permitidas en efecto gracias al medio de calentamiento del reactor a una velocidad media de 10 a 50°C/segundo que comprende el DPM. Puede observarse que el dispositivo de la presente invención presenta la ventaja de no limitarse a la realización de una simple pirólisis de moléculas orgánicas, al contrario que la mayor parte de los dispositivos de la técnica anterior.

Ventajosamente, el DPM de la invención permite aplicar a la muestra condiciones de temperatura y de presión extremas. El DPM de la invención puede utilizarse, por ejemplo, para intervalos de temperatura que van de -100°C a 1000°C, por ejemplo de -50°C a 600°C, por ejemplo de 0°C a 600°C. Por otro lado, el DPM de la invención puede utilizarse para intervalos de presión que van de 0,1 a 2×10^5 kPa, por ejemplo de 0,1 a 200 kPa.

Finalmente, el DPM de la presente invención puede ser compatible con cualesquiera técnicas de análisis en fase gaseosa y adaptable con técnicas de separación como por ejemplo HPLC, electroforesis capilar, etc.

El dispositivo de preparación de una muestra permite, por ejemplo, la realización de los siguientes procedimientos (I) o (II) de extracción, de funcionalización y de volatilización de moléculas orgánicas:

5 El procedimiento (I) llamado «un lugar - una etapa» (o «one pot - one step») puede comprender las siguientes etapas:

(Ia) introducir en un reactor una muestra sólida tomada

(Ib) poner el reactor a una presión de 0,1 a 200 kPa;

10 (Ic) elevar en menos de 30 segundos, preferentemente en menos de 15 segundos, la temperatura del reactor de la temperatura del entorno del reactor a una temperatura T_d que va de 250°C a 600°C;

(Id) mantener el reactor a la temperatura T_d durante un periodo D_d inferior a 15 minutos para desorber por termodesorción las moléculas orgánicas contenidas en la muestra sólida;

(Ie) disminuir, en menos de 30 segundos, preferentemente en menos de 15 segundos, la temperatura del reactor de la temperatura T_d a la temperatura T_f que va de 50°C a 100°C;

15 (If) añadir al reactor al menos un agente de funcionalización y al menos un disolvente orgánico, y mantener el reactor a la temperatura T_f durante un periodo D_f inferior a 1 hora, para hacer reaccionar la mezcla y funcionalizar las moléculas orgánicas desorbidas; y

20 (Ig) calentar el reactor a una temperatura T_v que va de 140°C a 300°C durante un periodo D_v inferior a 1 hora para volatilizar las moléculas orgánicas funcionalizadas, alcanzándose la temperatura T_v preferentemente en menos de 30 segundos, por ejemplo en menos de 15 segundos.

El procedimiento (II) llamado «one pot - two steps» puede comprender las siguientes etapas:

(IIa) introducir en un reactor una muestra sólida tomada

(IIb) introducir en dicho reactor un disolvente orgánico;

25 (IIc) poner la mezcla en agitación a una temperatura T_e que va de 20°C a 100°C durante un periodo D_e inferior a 1 hora para extraer moléculas orgánicas del sólido;

(II d) eliminar el disolvente, por ejemplo el disolvente puede evaporarse y evacuarse con ayuda de un barrido del reactor con un gas inerte, estando el gas inerte preferentemente a una temperatura de 30°C +/- 5°C;

30 (II f) añadir al reactor al menos un agente de funcionalización y al menos un disolvente orgánico, y mantener el reactor a la temperatura T_f que va de 50°C a 100°C durante un periodo D_f inferior a 1 hora para funcionalizar las moléculas orgánicas extraídas;

(II g) calentar el reactor a una temperatura T_v que va de 140°C a 300°C durante un periodo D_v inferior a 1 hora para volatilizar las moléculas orgánicas funcionalizadas, alcanzándose la temperatura T_v preferentemente en menos de 30 segundos, por ejemplo en menos de 15 segundos.

35 Cada uno de los procedimientos (I) o (II) puede comprender, además, durante o después de la etapa (g) de volatilización, una etapa de transferencia de las moléculas volatilizadas hacia un instrumento de análisis.

Las etapas de extracción, de funcionalización, de volatilización y de transferencia realizables con ayuda del DPM de la invención se describen a continuación.

Extracción de moléculas orgánicas

40 Se entiende por «extracción» la separación de las moléculas orgánicas de la matriz sólida que las contiene. Por ejemplo, en el caso de una muestra sólida, las moléculas orgánicas absorbidas o adsorbidas a su superficie pueden estar fuertemente unidas al sólido y pueden ser muy difíciles de extraer, de ahí la necesidad de recurrir a métodos de extracción eficaces.

El DPM de la presente invención permite realizar la extracción de moléculas orgánicas en el reactor. Por ejemplo, puede tratarse de una extracción con ayuda de un disolvente o de una extracción por termodesorción.

45 La extracción con ayuda de un disolvente puede realizarse agitando la muestra en un disolvente a la temperatura de extracción T_e que favorece la solubilización de las moléculas orgánicas en el disolvente y durante un periodo D_e .

Anteriormente se han descrito medios de agitación utilizables con el DPM.

5 El disolvente puede ser cualquier disolvente conocido por el experto en la materia que permita la solubilización de las moléculas orgánicas presentes en la muestra sólida. Por ejemplo, el disolvente puede seleccionarse entre el grupo que comprende agua, alcanos de C_1 a C_8 , lineales, ramificados o cíclicos, alcoholes R^S-OH donde R^S es un radical alquilo de C_1 a C_8 , por ejemplo isopropanol, cetonas $R^{S1}-C(=O)-R^{S2}$, éteres $R^{S1}-O-R^{S2}$, donde R^{S1} y R^{S2} son independientemente radicales alquilo de C_1 a C_8 , que forman eventualmente un anillo, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, dimetilformamida (DMF), dietilformamida, dimetilsulfóxido, tolueno, ácido acético, ácido fórmico, diclorometano, cloroformo, dicloroetano, acetato de etilo o una mezcla de estos. Se entiende por «alquilo» un radical carbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que comprende de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono. Puede observarse, como ejemplo, que el DMF y el agua permiten la solubilización y la extracción de moléculas orgánicas como aminoácidos, mientras que el isopropanol permite la solubilización y la extracción de otras moléculas orgánicas diana. El volumen de disolvente utilizado puede seleccionarse para sumergir totalmente la muestra.

La temperatura de extracción T_e puede ser de 20°C a 100°C, por ejemplo de 50°C a 80°C.

15 El periodo D_e puede ser inferior a 1 hora, por ejemplo de 10 a 30 minutos, por ejemplo de 10 a 20 minutos.

La presión P_e puede ser de 0,1 a 2×10^5 kPa. Por ejemplo, la presión P_e va de 0,1 a 200 kPa, por ejemplo, de 10 a 200 kPa. Anteriormente se han descrito medios de aplicación de una presión utilizable con el DPM.

20 La extracción con ayuda de un disolvente puede realizarse eventualmente con agitación por ultrasonidos o con microondas para facilitar la extracción de las moléculas orgánicas. Anteriormente se han descrito medios que permiten aplicar ultrasonidos y microondas con el DPM.

Una vez extraídas las moléculas orgánicas, el disolvente puede eliminarse, por evaporación y/o por arrastre por medio de un gas inerte, en una o varias de las siguientes condiciones:

- a una presión P_{ev} que va de 0,1 a 2×10^5 kPa, por ejemplo de 0,1 a 200 kPa, por ejemplo de 10 a 100 kPa.
- a una temperatura T_{ev} que va de 25 a 35°C, preferentemente de 30°C +/- 1°C, para evitar la evaporación de las moléculas orgánicas volátiles que también pueden estar presentes en la muestra;
- en un barrido de gas inerte a un caudal inferior a 20 ml/minuto, por ejemplo de 1 ml/minuto.

estando las condiciones de evaporación anteriores realizadas durante un periodo D_{ev} inferior a 40 minutos, por ejemplo de 15 a 30 minutos. Anteriormente se han descrito medios de barrido utilizables con el DPM.

30 Se entiende por «termodesorción» un método que permite resorber moléculas orgánicas absorbidas o adsorbidas sobre un soporte sólido, por calentamiento a una temperatura de desorción T_d y a una presión P_d durante un periodo D_d .

35 De acuerdo con la invención, el DPM permite aplicar una presión P_d en el reactor que va de 0,1 a 2×10^5 kPa. La presión P_d puede seleccionarse para facilitar la desorción, por ejemplo, la extracción por termodesorción puede realizarse a presión reducida. Por ejemplo, la presión P_d , puede ir de 0,1 a 100 kPa, por ejemplo de 10 a 100 kPa. Anteriormente se han descrito medios de aplicación de una presión, utilizables con el DPM.

De acuerdo con la invención, el DPM permite aplicar una temperatura de desorción T_d elevada, es decir que puede ir de 250°C a 600°C. Por ejemplo, la temperatura T_d puede ser de 300 a 550°C, por ejemplo de 300 a 500°C. Ventajosamente, la temperatura T_d puede ser de 500°C +/- 10°C, por ejemplo de 500°C +/- 5°C.

40 La temperatura de desorción T_d puede mantenerse durante un periodo D_d inferior a 15 minutos, por ejemplo, inferior a 5 minutos. De acuerdo con otra realización de la invención, el periodo D_d puede ser de 5 minutos +/- 1 minuto.

El DPM permite eventualmente realizar la extracción por termodesorción con ultrasonidos o con microondas para facilitar la desorción de las moléculas orgánicas.

45 El DPM de acuerdo con la invención permite una elevación rápida de temperatura, es decir que puede realizarse en menos de 30 segundos, por ejemplo en menos de 15 segundos. Ventajosamente, el DPM de la presente invención permite elevar la temperatura del reactor en 15 segundos +/- 10 segundos. Esto permite controlar con precisión el tiempo durante el cual la muestra se mantiene a temperatura elevada. En efecto, más allá de cierto tiempo a temperatura elevada, las moléculas pueden degradarse. De este modo, una elevación de temperatura demasiado lenta puede generar la degradación de las moléculas orgánicas. De la misma forma, el DPM permite una disminución de temperatura rápida, es decir que puede realizarse en menos de 15 segundos. Ventajosamente, el DPM de la presente invención permite disminuir la temperatura del reactor en 15 segundos +/- 10 segundos. Como

se ha descrito anteriormente, esto permite limitar los riesgos de degradación de las moléculas orgánicas.

De este modo, el DPM de la invención presenta la ventaja de poder utilizar el método por termodesorción para la extracción de moléculas orgánicas.

- 5 El DPM de la invención permite una extracción por termodesorción rápida y que solamente necesitan varios minutos. En efecto, el DPM de la invención permite realizar una extracción en menos de 20 minutos, por ejemplo en menos de 15 minutos, por ejemplo en menos de 10 minutos.

Además, el DPM permite extraer y en particular desorber las moléculas orgánicas de la matriz sólida que las contiene sin romperlas, teniendo en cuenta la aplicación posible de tiempos de calentamiento muy cortos y de velocidades elevadas de variaciones de temperaturas, incluso para variaciones importantes de temperatura.

- 10 El DPM de la invención permite también evitar la utilización de disolventes, al contrario que los métodos de extracción utilizados generalmente. En efecto, los disolventes son generalmente peligrosos, perjudiciales para el medio ambiente y/o costosos. Además, esto permite evitar la etapa suplementaria de eliminación del disolvente de extracción. Además, esto permite evitar las pérdidas de moléculas orgánicas extraídas que pueden, a veces, ser en parte arrastradas con el disolvente de extracción durante su eliminación.

- 15 De este modo, ventajosamente, el DPM permite una extracción por termodesorción en una sola etapa y consumiendo menos energía. Además, permite extraer cantidades reducidas de moléculas orgánicas. En efecto, los dispositivos y métodos de extracción existentes se utilizan generalmente para cantidades relativamente importantes de muestras y no están adaptados ni optimizados para muestras que presentan moléculas orgánicas a extraer en cantidades reducidas o en estado de trazas.

- 20 El DPM permite una extracción por termodesorción despegando las moléculas orgánicas de la matriz sólida de la muestra, ya sean éstas moléculas volátiles o no volátiles. De este modo, permite además separar las moléculas orgánicas volátiles de las moléculas orgánicas no volátiles. En efecto, las moléculas orgánicas volátiles que se encuentran en estado gaseoso después de la termodesorción, pueden ser evacuadas fuera del reactor con un fluido de barrido, por ejemplo arrastradas hacia un instrumento de análisis, mientras que las moléculas orgánicas no volátiles permanecen en el fondo del reactor para someterse allí a las siguientes etapas de funcionalización y de volatilización.
- 25

Funcionalización de moléculas orgánicas extraídas:

Se entiende por «funcionalización» la transformación química de moléculas orgánicas introduciendo al menos un grupo funcional para modificar sus propiedades físico-químicas, como por ejemplo su volatilidad.

- 30 De este modo, una vez extraídas las moléculas orgánicas de la muestra sólida, éstas pueden funcionalizarse para hacerlas más volátiles.

- 35 La funcionalización de las moléculas orgánicas extraídas puede realizarse añadiendo a la muestra al menos un agente de funcionalización y al menos un disolvente, y manteniendo la mezcla a una temperatura T_f durante un periodo D_f , para hacer reaccionar a las moléculas orgánicas extraídas con al menos un agente de funcionalización para obtener moléculas orgánicas funcionalizadas.

La temperatura T_f puede ser de 50°C a 100°C. Por ejemplo, la temperatura T_f puede ir de 60 a 90°C, por ejemplo de 75°C +/- 10°C, por ejemplo de 75°C +/- 5°C, por ejemplo de 75°C +/- 1°C.

La agitación a la temperatura T_f puede mantenerse durante un periodo D_f inferior a 1 hora, por ejemplo durante un periodo D_f de 5 a 40 minutos, por ejemplo de 10 a 30 minutos.

- 40 Se entiende por «agente de funcionalización» un reactivo que puede sustituir a grupos o hidrógenos lábiles de las moléculas orgánicas para dar moléculas funcionalizadas. Estas moléculas funcionalizadas son, generalmente, más volátiles. En efecto, la funcionalización puede disminuir la polaridad de las moléculas orgánicas y hacer menos fuertes los puentes de hidrógeno presentes en las moléculas, permitiendo de este modo su volatilización a temperaturas más reducidas, por ejemplo del orden de 200°C.

- 45 En el marco de la presente invención, entre los agentes de funcionalización utilizables, pueden distinguirse los agentes de funcionalización que permiten o no la medición cromatográfica de la quiralidad de las moléculas orgánicas funcionalizadas. Esta medición consiste en detectar y en determinar cualitativa y cuantitativamente la presencia eventual de moléculas enantioméricas en la muestra. En efecto, ciertos agentes de funcionalización pueden comprender, por ejemplo, un centro quiral, lo que permite después de la reacción con una molécula orgánica detectar eventuales isómeros de la molécula orgánica funcionalizada y, por lo tanto, identificar si la molécula
- 50

orgánica inicial es quiral o no.

5 El agente de funcionalización puede seleccionarse, por ejemplo, entre el grupo que comprende *N*-Metil-*N*-[terc-butildimetil-silil]trifluoroacetamida (MTBSTFA), *N,N*-dimetilformamida dimetilacetal (DMF-DMA), hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), anhídrido trifluoroacético (TFAA), anhídrido heptafluorobutírico (HFBA), 2,2,2-trifluoroetanol, (TFE), 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-butanol (HFB), cloroformiato de metilo (MCF), cloroformiato de etilo (ECF) o una mezcla de estos.

La tabla 1 a continuación presenta, para diferentes agentes de funcionalización, las acciones o sustituciones posibles con los grupos de las moléculas orgánicas a funcionalizar, así como las propiedades o no de medir la quiralidad de las moléculas orgánicas.

10

Tabla 1

Agente de derivatización	acción y propiedades
MTBSTFA	Todos H lábil - sin quiralidad
TMAH	Todos compuestos orgánicos - sin quiralidad
DMF-DMA	Aminoácido - quiralidad
MCF	H lábil - quiralidad
ECF	H lábil - quiralidad
TFAA + TFE	H lábil - quiralidad
HFBA + HFB	H lábil - quiralidad

15

El disolvente puede ser cualquier disolvente conocido por el experto en la materia que permita la reacción de funcionalización de las moléculas orgánicas con el agente de funcionalización. Por ejemplo, el disolvente puede seleccionarse entre el grupo que comprende agua, alcanos de C₁ a C₈, lineales, ramificados o cíclicos, alcoholes R^S-OH donde R^S es un radical alquilo de C₁ a C₆, por ejemplo isopropanol, cetonas R^{S1}-C(=O)-R^{S2}, éteres R^{S1}-O-R^{S2}, donde R^{S1} y R^{S2} son independientemente radicales alquilo de C₁ a C₆, que forman eventualmente un anillo, tetrahidrofurano (THF), dioxano, acetonitrilo, dimetilformamida (DMF), dietilformamida, dimetilsulfóxido, tolueno, ácido acético, ácido fórmico, diclorometano, cloroformo, dicloroetano, acetato de etilo, o una mezcla de estos. El radical «alquilo» se ha definido anteriormente.

20

Por otro lado, puede observarse que el MTBSTFA es un agente de funcionalización agresivo que puede tener consecuencias sobre la concepción del recinto y que el DMF es un disolvente menos agresivo que el MTBSTFA. Anteriormente se han descrito materiales inatacables utilizables para las paredes internas del reactor del DPM.

25

La etapa de funcionalización puede realizarse a una presión P_f que va de 0,1 a 2 x 10⁵ kPa. Por ejemplo, la presión P_f puede ser de 0,1 a 200 kPa, por ejemplo de 0,1 a 100 kPa, por ejemplo de 10 a 100 kPa. Anteriormente se han descrito medios que permiten aplicar una presión, utilizables con el DPM.

La funcionalización de las moléculas orgánicas puede realizarse eventualmente con agitación. Por ejemplo, la funcionalización puede realizarse con ultrasonidos o con microondas para favorecer la reacción de funcionalización de las moléculas orgánicas.

30

La funcionalización requiere una etapa que permita alcanzar la temperatura de funcionalización T_f que puede venir seguida por una etapa de estabilización de la temperatura en la que la temperatura T_f se mantiene durante un periodo inferior a 10 minutos, por ejemplo un periodo de 2 a 5 minutos. Esta etapa de estabilización permite dejar que la muestra alcance la temperatura T_f antes de la adición del agente de funcionalización.

Volatilización de moléculas orgánicas funcionalizadas:

Se entiende por «volatilización» el paso de las moléculas orgánicas a estado gaseoso.

35

El DPM de la presente invención permite realizar la volatilización de las moléculas orgánicas funcionalizadas, particularmente para su análisis.

La etapa de volatilización de las moléculas orgánicas funcionalizadas puede realizarse con ayuda del DPM de la invención por calentamiento de las moléculas orgánicas de la muestra a una temperatura de volatilización T_v durante un periodo D_v.

La temperatura T_v puede ser de 140°C a 300°C. Por ejemplo, la temperatura T_v puede ser de 180 a 200°C. Ventajosamente, la temperatura T_v puede ser de 200°C +/- 20°C, por ejemplo de 200°C +/- 10°C.

La temperatura T_v puede mantenerse durante un periodo D_v inferior a 1 hora. Por ejemplo, la temperatura T_v puede mantenerse durante un periodo D_v de 10 a 30 minutos.

5 La volatilización de las moléculas orgánicas funcionalizadas puede realizarse a una presión P_v que va de 0,1 a 2×10^5 kPa. Por ejemplo, la volatilización puede realizarse a presión reducida, por ejemplo a una presión P_v que va de 0,1 a 200 kPa, por ejemplo de 10 a 100 kPa. Anteriormente se han descrito medios que permiten aplicar una presión utilizable con el DPM.

10 La etapa de volatilización puede comprender, además, una etapa de elevación de temperatura a la temperatura T_v . La elevación de temperatura puede ser rápida, es decir que la temperatura T_v puede alcanzarse en menos de 30 segundos, por ejemplo en menos de 15 segundos. Ventajosamente, la elevación de la temperatura de la muestra a la temperatura T_v puede realizarse en un periodo de 15 segundos +/- 10 segundos.

15 Puede observarse que la etapa de volatilización puede seguirse controlando la presión en el reactor por medio de un sensor de presión. En efecto, la medición de la presión puede ser un indicador de la cantidad de moléculas orgánicas volatilizadas.

20 De este modo, sea cual sea el método de extracción utilizado, el DPM de la invención permite realizar en un mismo lugar la extracción (con ayuda de un disolvente o por termodesorción) y la funcionalización de las moléculas orgánicas extraídas y la volatilización de las moléculas funcionalizadas, directamente a partir de la muestra sólida. El DPM de la invención permite también transferir hacia un instrumento de análisis las moléculas orgánicas volatilizadas para analizarlas.

Transferencia de moléculas orgánicas volatilizadas

La transferencia de las moléculas orgánicas volatilizadas puede realizarse después de o durante la etapa de volatilización, por ejemplo a medida que aparecen las moléculas orgánicas volatilizadas en el reactor.

25 La transferencia de las moléculas orgánicas volatilizadas puede realizarse, por ejemplo, por aspiración o por arrastre por medio de un gas inerte. Preferentemente, la transferencia puede realizarse por arrastre por medio de un barrido con un gas inerte para empujar a las moléculas orgánicas volatilizadas hacia el sistema de análisis. Anteriormente se han descrito, por ejemplo, gases inertes y medios de barrido utilizables con el DPM.

El barrido con el gas inerte puede realizarse a la temperatura de volatilización T_v durante un periodo D_t inferior a 40 minutos, por ejemplo de 10 a 30 minutos.

30 El barrido con el gas inerte puede realizarse a una presión P_t que va de 0,1 a 2×10^5 kPa, por ejemplo de 0,1 a 200 kPa, por ejemplo de 0,1 a 100 kPa, por ejemplo de 10 a 100 kPa. Anteriormente se han descrito medios que permiten aplicar una presión, utilizables con el DPM.

El barrido con el gas inerte puede continuar. Por ejemplo, puede tratarse de un barrido con un flujo laminar. Por ejemplo, el barrido puede realizarse a un caudal que va de 1 a 10 ml/minuto.

35 Otras ventajas podrán aparecer también al experto en la materia con la lectura de los ejemplos no limitantes a continuación, ilustrados por las figuras adjuntas.

Breve descripción de las figuras

- la figura 1 es una vista esquemática es despiece ordenado de un dispositivo de preparación de una muestra (DPM) de acuerdo con la invención;
- 40 - la figura 2 es una vista esquemática lateral del DPM de la figura 1;
- la figura 3 es una vista esquemática, desde arriba, del DPM de la figura 1;
- la figura 4 es una vista esquemática en corte transversal del DPM de la figura 1;
- la figura 5 es una vista esquemática, en perspectiva, del elemento inferior (2) del reactor del DPM de acuerdo con la invención;
- 45 - la figura 6 es una vista esquemática, en corte del elemento inferior (2) del reactor del DPM;
- la figura 7 es una vista esquemática, en perspectiva, del elemento superior del reactor del DPM;
- la figura 8 es una vista esquemática, desde arriba, del elemento superior del reactor;
- la figura 9 es una vista esquemática lateral del elemento superior del reactor; y
- la figura 10 es una vista esquemática de un sistema de análisis de una muestra de acuerdo con la invención.
- 50 - La figura 11 representa el DPM acoplado a una placa de refrigeración por medio de una prensa: La figura 11.a)

es una vista esquemática lateral del conjunto constituido por la prensa, del DPM y de la placa fría; La figura 11.b) es una vista esquemática desde arriba del conjunto constituido por la prensa, el DPM y la placa fría; La figura 11.c) es una vista esquemática en perspectiva del conjunto constituido por la prensa, el DPM y la placa fría.

- 5 - La figura 12 representa el cronograma que sintetiza los diferentes ciclos de temperatura en función del tiempo del experimento para la experimentación «un lugar / dos etapas».
- La figura 13 representa el cromatograma obtenido mediante el análisis cromatográfico acoplado a la espectrometría de masas de la muestra de 0,5 g de suelo del desierto de Atacama después del procedimiento «un lugar / dos etapas».
- 10 - La figura 14 representa el cronograma que sintetiza los diferentes ciclos de temperatura en función del tiempo del experimento para la experimentación «un lugar / una etapa»
- La figura 15 representa el cromatograma obtenido mediante el análisis cromatográfico acoplado a la espectrometría de masas de la muestra de 0,5 g de suelo del desierto de Atacama después del procedimiento «un lugar / una etapa».

15 Ejemplos

Ejemplo 1: Dispositivo de preparación de una muestra

Un ejemplo de dispositivo de preparación de una muestra de acuerdo con la presente invención se ha realizado y se ilustra mediante las figuras 1 a 11.

20 La figura 1 representa un dispositivo (1) de preparación de una muestra (DPM) de acuerdo con la invención, en vista en despiece ordenada. El DPM comprende un reactor estanco que comprende un elemento inferior (2) (recipiente) y un elemento superior (3) (tapa) que pueden estar unidos o separados uno del otro mediante atornillado. Los dos elementos atornillables constituyen, de este modo, la abertura del reactor que permite la introducción de una muestra, no representada, que comprende moléculas orgánicas a analizar.

25 El elemento inferior (2) comprende una cavidad (4) que recibirá a la muestra, un resalte circular (5) que bordea la cavidad (4) y una pared lateral cilíndrica (6) cuya cara interna está roscada. El elemento superior (3) comprende una cara externa cilíndrica (7) que cooperará con la cara interna de la pared lateral cilíndrica (6) del elemento inferior (2) para la unión o separación de los elementos (2) y (3).

30 La muestra a analizar se introduce de forma manual en la cavidad (4) mediante la abertura del elemento inferior (2) y a continuación los elementos inferior (2) y superior (3) se unen uno al otro mediante atornillado para formar un reactor estanco.

35 Cuando los elementos superior (3) e inferior (2) se atornillan uno al otro, el elemento superior (3) descansa sobre el resalte circular (5) del elemento inferior. De este modo, la cavidad (4), obturada por el elemento superior (3), forma un recinto estanco cuyo volumen es de 4 ml. Para garantizar la estanqueidad del reactor, una junta de estanqueidad (8a) se dispone entre los elementos superior (3) e inferior (2). En la realización ilustrada (véase la figura 4), una ranura (8b) anular de recepción de la junta de estanqueidad (8a) está formada en el resalte (5) del elemento inferior (3). La junta 8a está realizada en grafito.

El reactor tiene forma cilíndrica y está realizado en titanio. Más exactamente, los elementos (2), (3), (4), (5), (6) y (7) son de titanio.

40 Un alojamiento de recepción (9) del medio de calentamiento (10), representado en las figuras 2 a 4, está formado en el elemento superior (3) del reactor. Dicho alojamiento (9) es un mandrinado horizontal que presenta una forma cilíndrica, dispuesto para recibir un calentador de cartucho amovible (10). Un orificio roscado (11) que desemboca en el alojamiento (9) está formado en el elemento superior (3). El orificio (11) permite la introducción de un tornillo roscado (12) cuyo extremo cooperará con el calentador de cartucho (10) para mantenerlo en posición en el alojamiento (9).

45 El calentador de cartucho (10) está compuesto por una resistencia eléctrica de forma cilíndrica protegida por un blindaje, de acero inoxidable. La potencia del calentador de cartucho es superior a 400 W, permitiendo un ascenso rápido de la temperatura del reactor.

50 Por otro lado, el medio de calentamiento (10) está conectado a una unidad de control (27) (véase la figura 10). Además, el dispositivo (1) comprende un sensor de temperatura (28), de tipo termopar, conectado a la unidad de regulación (27) para regular la temperatura en el recinto del reactor. El sensor de temperatura (28) está dispuesto para medir de forma precisa la temperatura, a la décima o a la centésima de grado. Está localizado en el elemento superior (3) del DPM en un orificio roscado (20) (figura 7).

El dispositivo (1) comprende también un sensor de presión (29) en el interior del recinto del reactor. El sensor de presión sirve, particularmente, como indicador de la volatilización de las moléculas orgánicas contenidas en la muestra. En la realización representada en las figuras 1 a 4, un tornillo central (21) coopera con un orificio roscado (20) que desemboca en el recinto del reactor. El tornillo central (21) comprende un mandrinado central que permite la introducción del sensor de presión (29) o la realización de una toma de presión. El sensor de presión (29) también está conectado a la unidad de regulación (27).

El dispositivo de preparación de una muestra (1) también está equipado con un medio de refrigeración (35) de dicho reactor a una velocidad media de 10 a 50°C/segundo. En una realización, el medio de refrigeración (35) está compuesto por un baño de agua adecuado para recibir al reactor.

Por otro lado, el dispositivo de preparación de una muestra (1) comprende una entrada (13) y una salida (14) estancas, conectadas a dicho reactor, y que permiten la circulación de un fluido de barrido a través de dicho reactor. A tal efecto, el elemento superior comprende dos orificios (15), (16) roscados que desembocan en el interior del recinto del reactor, en los dos extremos de éste. Cada uno de dichos orificios (15), (16) coopera con un tornillo roscado de cabeza hexagonal. Dichos tornillos roscados están provistos de un mandrinado central que permite el paso del fluido de barrido y cooperarán respectivamente con una canalización de conducción (25) del fluido de barrido y una canalización de evacuación (30) de dicho fluido de barrido.

Además, el dispositivo de preparación de una muestra comprende un medio estanco de introducción de una sustancia líquida. En la realización representada en las figuras 1 a 4, dicho medio de introducción de la sustancia líquida comprende un orificio roscado (18), formado en el elemento superior del reactor y que desemboca en el interior del recinto, y un tornillo roscado (17) de cabeza hexagonal, provisto de un septo (19). El tornillo roscado (17), provisto de un mandrinado central y provisto del septo (19) se introduce en dicho orificio (18). De este modo, la sustancia líquida puede inyectarse por medio de una aguja adecuada para perforar el septo, por ejemplo una jeringa que contiene dicha sustancia líquida.

Para facilitar la extracción de las moléculas orgánicas contenidas en la muestra a temperatura reducida y en un tiempo corto, el dispositivo de preparación de una muestra está equipado con un medio de agitación en el reactor. A tal efecto, en la presente realización, el dispositivo de preparación de una muestra comprende una lavadora por ultrasonidos en la que puede colocarse el reactor.

La invención se ha descrito anteriormente a modo de ejemplo. Se entiende que el experto en la materia está en condiciones de realizar diferentes variantes de realización de la invención sin salir, no obstante, del marco de la invención.

Puede observarse que el dispositivo de la invención no se limita a un reactor de dos partes y pueden preverse otros tipos de aberturas que permitan la introducción de la muestra en el interior del reactor. Puede preverse, particularmente, una abertura formada en el cuerpo de un reactor monobloque, equipada con un medio amovible de cierre. Además, en una realización no ilustrada, la abertura está equipada con una esclusa que permite el paso de la muestra entre el medio externo y el recinto del reactor. Esta realización es particularmente ventajosa en el marco de una utilización espacial.

Por otro lado, puede preverse también un dispositivo automático de introducción de la muestra en el interior del recinto.

Ejemplo 2: Dispositivo de preparación de una muestra acoplado a una placa de refrigeración.

Se ha realizado otro DPM y comprende las características y elementos del DPM del ejemplo 1 pero también un medio de refrigeración diferente. En esta segunda realización, el medio de refrigeración (35) de dicho reactor a una velocidad media de 10 a 50°C/segundo es una placa de refrigeración de acero inoxidable (60x60x20 mm) en contacto con el reactor por medio de una prensa (figura 11). Además, esta placa permite un descenso de temperatura hasta -50°C gracias a una circulación de un flujo frío en una doble envuelta o gracias a un flujo de aire frío (CO₂).

Ejemplo 3: Sistema de análisis que comprende un dispositivo de preparación de una muestra de acuerdo con la invención

Se realizó un sistema de análisis de acuerdo con la invención con el DPM del ejemplo 1 y se representa en la figura 10.

El sistema de análisis comprende el dispositivo de preparación de una muestra (1), de acuerdo con la invención, conectado a un cromatógrafo en fase gaseosa (22), acoplado a un espectrómetro de masas (23).

5 Para permitir la conducción de las moléculas orgánicas volatilizadas a analizar hacia el instrumento de análisis (22), el sistema está equipado con un circuito de barrido que comprende un depósito (24) de gas inerte, una primera canalización (25) que conecta el depósito (24) a la entrada (13) del dispositivo de preparación de una muestra (1) mediante una válvula (34) y una segunda canalización (30) que conecta la salida (14) del DPM (1) al instrumento de análisis (22).

El depósito (24) está equipado con un medio de calentamiento (26) del gas inerte conectado a la unidad de control (27).

10 Por otro lado, el sistema de análisis está equipado con un medio que permite la limpieza y el vaciado del dispositivo. A tal efecto, la canalización de salida (30) está equipada con una válvula (31) conectada a la unidad de regulación (27) y que permite hacer bascular el flujo, hacia la entrada del instrumento de análisis (22), o hacia una bomba (32) que dirige el flujo hacia un recipiente de evacuación (32). De este modo, para limpiar el reactor mediante barrido después del análisis o evacuar los disolventes evaporados después de la extracción, se inyecta un gas inerte mediante la primera canalización (25) y a continuación es aspirado por la bomba (32) para evacuar las impurezas hacia el recipiente de evacuación (33).

15 Además, la bomba (32) conectada a la unidad de regulación (27) permite regular la presión en el interior del recinto del reactor y permite particularmente hacer el vacío en el interior de éste.

El DPM y el sistema de análisis se ilustran mediante las figuras 1 a 11, en las que el significado de los números es el siguiente:

- 1: dispositivo de preparación de la muestra (DPM)
- 20 2: elemento inferior del DPM
- 3: elemento superior del DPM
- 4: cavidad del elemento inferior (2)
- 5: resalte circular (5) que bordea la cavidad (4)
- 6: pared lateral cilíndrica
- 25 7: cara externa cilíndrica del elemento superior (3)
- 8a: junta de estanqueidad
- 8b: ranura anular de recepción de la junta de estanqueidad (8)
- 9: alojamiento de recepción del medio de calentamiento (10)
- 10: calentador de cartucho amovible
- 30 11: orificio roscado que desemboca en el alojamiento (9)
- 12: tornillo roscado introducido en el orificio (11) para sujetar al calentador de cartucho (10)
- 13: entrada del DPM conectada al depósito (24) de gas inerte mediante una canalización (25) provista de una válvula (34)
- 35 14: salida del DPM conectada a una evacuación (30), pudiendo redirigirse a continuación el flujo gaseoso hacia el instrumento de análisis (22), o hacia un recipiente de evacuación (32).
- 15, 16: orificios roscados que desembocan en el interior del recinto del reactor que cooperan, cada uno, con un tornillo roscado de cabeza hexagonal
- 17: tornillo roscado (17) de cabeza hexagonal introducido en el orificio (18)
- 18: orificio roscado (18) que desemboca en el interior del recinto

- 19: septo que coopera con el orificio roscado (18) y el tornillo roscado (17)
- 20: orificio roscado que desemboca en el recinto del reactor
- 21: tornillo central que coopera con un orificio roscado (20) y que comprende un mandrinado central que permite la introducción del sensor de presión (29)
- 5 22: cromatógrafo en fase gaseosa
- 23: espectrómetro de masas
- 24: depósito de gas inerte
- 25: canalización de conducción del gas inerte
- 27: unidad de regulación
- 10 28: sensor de temperatura, de tipo termopar
- 29: sensor de presión conectado a la unidad de regulación (27)
- 30: canalización de evacuación del gas inerte provista de una válvula (31)
- 31: válvula de la canalización (30) conectada a la unidad de regulación (27) que permite hacer bascular al flujo gaseoso hacia la entrada del instrumento de análisis (22), o hacia una bomba (32) que dirige el flujo hacia un recipiente de evacuación
- 15 32: bomba que permite evacuar el flujo gaseoso hacia un recipiente de evacuación
- 33: recipiente de evacuación
- 34: válvula de la canalización (25) que une la entrada del DPM (13) al depósito de gas inerte (24)
- 35: medio de refrigeración (por ejemplo, placa fría o baño de agua)
- 20 36: elemento superior de la prensa
- 37: elemento inferior de la prensa
- 38: tornillo
- 39: soporte de la placa
- 40: rotor
- 25 41: vástago de soporte
- 42: tornillo
- 43: tornillo
- 44: arandelas Belleville.
- 45: Gato de puesta a presión
- 30 **Ejemplo 4: Ejemplo de fabricación del DPM**

En este ejemplo, el DPM (1) se ha realizado por moldeo. El metal en fusión se vierte para llenar dos moldes, uno que tiene la forma del elemento inferior (2) del DPM y otro que tiene la forma del elemento superior (3) del DPM. En este ejemplo, el DPM está fabricado a partir de acero inoxidable 316L o de titanio de acuerdo con un mecanizado tradicional a presión atmosférica (es decir a una presión de 100 kPa +/- 5 kPa) y a temperatura ambiente (es decir a

una temperatura que va de 20 a 25°C).

Ejemplo 5: Ejemplo de aplicación del DPM: realización del procedimiento «un lugar - dos etapas» (o «one pot - two steps»)

5 En este ejemplo, se realiza un procedimiento de extracción, de funcionalización y de volatilización de moléculas orgánicas contenidas en una muestra sólida, con ayuda del DPM del ejemplo 1.

El análisis de una muestra de suelo del desierto de Atacama en Chile (análogo al suelo marciano) se realiza siguiendo el protocolo «un lugar - dos etapas» descrito a continuación.

10 Además, la utilización de un suelo perfectamente caracterizado (suelo de Atacama) sirve en este caso de referencia para comparar las prestaciones del DPM con las de las técnicas de extracción convencionales de laboratorio. El objetivo es demostrar la viabilidad de la extracción y de la funcionalización de las moléculas orgánicas contenidas en estado de trazas en una muestra de suelo. El buen funcionamiento del DPM se evalúa mediante el análisis CPG-SM aguas abajo.

Protocolo:

Las siguientes etapas E1 a E6 se realizan sucesivamente.

15 E1. Limpieza y acondicionamiento del DPM:

Un estado de limpieza por debajo del límite de sensibilidad del CPG-SM se ha establecido en el interior del reactor del DPM para asegurarse de que el umbral de residuos presentes en el DPM no perturbará la detección química realizada por el CPG-SM.

El límite de limpieza se estima en 10^{-15} moles para un volumen del DPM de 4 ml.

20 Nótese que esta función no es útil si el reactor está en un estado de limpieza satisfactorio antes de la introducción de la muestra (como es el caso de un recinto utilizable una sola vez por ejemplo).

El acondicionamiento se realiza simultáneamente por calentamiento y barrido con un gas inerte del interior del DPM de la siguiente manera:

- 25 - la temperatura del reactor se eleva de 20°C (temperatura del laboratorio) a 500°C en 15 segundos por medio del calentador de cartucho (10).
 - la temperatura del reactor se mantiene a 500°C y se realiza un barrido con helio durante 10 minutos por medio de la entrada (13) y de la salida (14) que permite la circulación del gas. Esto permite realizar una pirólisis y eliminar simultáneamente los residuos de pirólisis por arrastre por medio del gas inerte. Las características del barrido son las siguientes:

Crterios	Características
Gas inerte	helio
Características de limpieza del gas	Alfa 2
Caudal de gas	10 ml/min
Estabilidad del caudal	± 10% (para eliminar los residuos de pirólisis)
Temperatura de gas en la entrada	500°C (para evitar la caída de la temperatura de pirólisis)
Características de la entrada de gas	10 ml/min
Características de la salida de gas	10 ml/min
Espacio barrido	Interior del reactor
Duración del barrido	10 min

30

(continuación)

Crterios	Características
Características físicas del dispositivo de introducción del gas	Racor estándar estanco
Características físicas del dispositivo de rechazo del gas	Racor estándar estanco sin filtrado

Para verificar la limpieza del aparato después de la pirólisis y la no presencia de residuos o de moléculas orgánicas en el reactor, puede realizarse una prueba al vacío. Esta prueba consiste en realizar las etapas E3 a E6 descritas a continuación pero sin muestra.

- 5 Las condiciones de limpieza requeridas durante las diferentes operaciones siguientes vienen dadas por el límite de detección del CPG-MS que es de 10^{-15} moles.

Por otro lado, las condiciones de limpieza requeridas para el análisis de muestras requieren tener un dispositivo de introducción de muestra que respete este criterio de limpieza de 10^{-15} moles. En este ejemplo, la etapa siguiente de introducción de muestra se ha realizado de forma manual debajo de una campana de flujo laminar.

10 **E2. Introducción de la muestra:**

La muestra a analizar se introduce de forma manual, con ayuda de una espátula metálica, en el centro de la cavidad (4) del elemento inferior (2) para recubrir la totalidad de la superficie de este último. Esto permite maximizar las superficies de contacto entre la muestra y los reactivos. Las características de la muestra (Atacama, Chile) son las siguientes:

Crterios	Características
Composición química de la muestra	Arena que contiene moléculas orgánicas en estado de traza
Granulometría de la muestra	100 a 250 μm
Masa de la muestra	0,5 g
Volumen de la muestra	Aproximadamente 0,3 ml
Propiedades y forma de la muestra	Sólida y seca
Características del lugar de depósito de la muestra en el dispositivo	- Depósito uniforme para garantizar una buena humectabilidad - Reproducibilidad del depósito
Condición de limpieza requerida en el curso de esta operación	- Límite de detección del CPG-MS: 10^{-15} moles - Recurrir a un dispositivo de introducción que respete este criterio
Temperatura del reactor al comienzo de la introducción	Ambiente (25°C)

- 15 Una vez introducida la muestra, el reactor se cierra. La temperatura y la presión de la muestra están controladas y son respectivamente de 25°C y de 1 bar.

E3. Extracción con ayuda de un disolvente:

El disolvente de extracción se introduce a temperatura ambiente en el reactor por medio de una jeringa por la entrada (17) provista de un septo. Las características del disolvente son las siguientes:

Naturaleza del disolvente	Agua - Isopropanol (1:1)
Volumen	1 ml (es decir 0,5 ml de agua y 0,5 ml de isopropanol)

- 20 La agitación se realiza a continuación para permitir la extracción de las moléculas orgánicas contenidas en la muestra.

En este caso, la agitación se realizó por inmersión del reactor en una lavadora por ultrasonidos. Las características

de la agitación son las siguientes:

Característica de la emisión de ultrasonidos	HF. Frecuencia: 35 kHz (2,4 A, 230 V, 50/60 Hz) - CA-
Duración de la agitación	30 min
Temperatura durante la agitación	60°C

E4. Eliminación del disolvente de extracción:

- 5 El disolvente se elimina por evaporación con ayuda de un barrido del recinto con un gas a una temperatura moderada por medio de la entrada (13) y de la salida (14) que permite la circulación del gas. Puede observarse que las moléculas orgánicas a analizar no son arrastradas durante el barrido teniendo en cuenta el calentamiento moderado, por un lado, y su propiedad refractaria, es decir no volátil por otro lado. La apertura y el cierre del orificio de evacuación del gas están reguladas de forma manual. Las características del barrido son las siguientes:

Temperatura del gas suministrado en la entrada	30°C (para evitar la evaporación de las moléculas orgánicas volátiles)
Gas utilizado para el barrido	Helio
Limpieza del gas	Alfa 2
Caudal del gas	1 ml/min
Duración del barrido y del mantenimiento de temperatura	15 min
Temperatura interior del DPM	30°C

Eventualmente, una rejilla de protección colocada en la salida del gas permite conservar la muestra en el interior del reactor.

10 E5. Funcionalización de las moléculas orgánicas extraídas:

Una solución que comprende un agente de funcionalización se introduce a continuación en el reactor para funcionalizar las moléculas orgánicas extraídas y hacerlas volátiles. El agente de funcionalización se introduce en el reactor, después de que la temperatura de éste sea llevada a 20°C. La introducción del agente de funcionalización se realiza por medio de una jeringa por la entrada (17) provista del septo (19).

- 15 La solución utilizada en este caso es una solución de MTBSTFA en DMF obtenida mezclando 30 µl de MTBSTFA comercializado con la referencia 19915 por la compañía Sigma-Aldrich, Francia y 10 µl de DMF comercializado con la referencia 227056 por la compañía Sigma-Aldrich, Francia.

Las características y cantidades de solución de agente de funcionalización introducidas son las siguientes:

Solución de agente de funcionalización	Una solución de MTBSTFA puro (30 µl) en DMF puro (10 µl)
Volumen de solución introducido	40 µl

- 20 La temperatura del reactor se eleva a continuación a la temperatura T_f de 75°C +/- 5°C en un periodo de 3 minutos +/- 1 minuto.

A continuación, la temperatura T_f se mantiene durante un periodo de 15 minutos +/- 1 minuto para realizar la reacción de funcionalización de las moléculas orgánicas extraídas.

- 25 La temperatura en el interior del recinto está regulada con ayuda de medios de control y de regulación de la temperatura que permiten medir la temperatura en el interior del recinto con una precisión de +/-1°C y ajustar la temperatura.

E6. Volatilización de las moléculas orgánicas funcionalizadas:

La temperatura del reactor se eleva a continuación a la temperatura T_v de 200°C +/- 5°C en un periodo de 15 segundos +/- 10 segundos por medio del calentador de cartucho (10). La temperatura en el interior del recinto está

regulada con ayuda de medios de control y de regulación.

A continuación, la temperatura T_v se mantiene durante un periodo de 10 minutos para realizar la volatilización de las moléculas orgánicas.

- 5 Simultáneamente, se realiza un barrido del recinto con un gas inerte por medio de la entrada (13) y de la salida (14) que permiten la circulación del gas para transferir las moléculas orgánicas volatilizadas hacia un instrumento de análisis CPG-SM (22) y (23). Las características del barrido son las siguientes:

Gas utilizado para el barrido (gas empujador)	Helio alfa 2 u otro gas inerte
Características del flujo en la entrada - barrido : - caudal	Barrido continuo 1 ml/min
Características del flujo en el interior	Barrido continuo
Características del flujo de salida - tipo de flujo - caudal - presión - volumen	Laminar 1 ml/min 1 bar 4 ml

Eventualmente, una rejilla de protección colocada a la salida del gas permite conservar la muestra en el interior del reactor.

- 10 Puede observarse que todas las moléculas volatilizadas presentes en el reactor, estén funcionalizadas o no, pueden ser transferidas al instrumento de análisis. Por ejemplo, el disolvente o el agente de funcionalización restante utilizado durante la etapa de funcionalización puede volatilizarse al mismo tiempo que las moléculas orgánicas funcionalizadas y transferirse.

- 15 El conjunto de las etapas de este ejemplo puede ilustrarse mediante la figura 12 que representa el cronograma que sintetiza los diferentes ciclos de temperatura T (en $^{\circ}\text{C}$) en función del periodo D (en minutos) del experimento para la experimentación «un lugar / dos etapas» (o «one pot / two steps»). Las etapas (n), (e), (f) y (i) representan respectivamente las etapas de limpieza del reactor, de extracción de las moléculas orgánicas, de funcionalización de las moléculas orgánicas extraídas y de inyección de las moléculas orgánicas volatilizadas en el instrumento de análisis.

Resultados:

- 20 La figura 13 representa el cromatograma obtenido del análisis cromatográfico acoplado a espectrometría de masas de la muestra de 0,5 g de suelo del desierto de Atacama después del procedimiento «un lugar / dos etapas» (o «one pot / two steps»), es decir, después de la extracción con ultrasonidos (30 minutos) con una mezcla de 0,5 ml de isopropanol y de 0,5 ml de agua, evaporación del disolvente en flujo de helio, tratamiento con la mezcla MTBSTFA / DMF (75°C , 15 minutos) y volatilización.
- 25 El cromatograma de la figura 13 representa la evolución de la intensidad I de la señal del detector, que está vinculada a la concentración instantánea de la molécula orgánica eluída, en función del tiempo de retención R (en minutos). En esta representación gráfica, emergen picos numerados y corresponden a moléculas orgánicas, funcionalizadas con MTBSTFA, siguientes: 1: ácido benzoico, 2: ácido 2-hidroxiopropanoico, 3: alanina, 4: ácido 2-hidroxi-butanoico, 5: glicina, 6: ácido nonanoico, 7: sarcosina, 8: ácido 3-metilbenzoico, 9: ácido 2-butanoico, 10: ácido hexanoico, 11: valina, 12: urea, 13: ácido decanoico, 14: norleucina.
- 30

En conclusión, la siguiente tabla presenta todos los compuestos orgánicos detectados (D) o no (ND) en la muestra de 0,5 g de suelo de Atacama (Chile) utilizando la técnica «one pot - two steps».

Tabla 2

Compuestos orgánicos contenidos en el suelo del desierto de Atacama (Chile)	Procedimiento «one pot - two steps»
Ácido benzoico	D
Ácido acético	D
Alanina	D
Glicina	D
Ácido sulfúrico	D
Ácido nonanoico	D
Valina	D
Leucina	D
Prolina	D
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	D
Ácido fosfórico	D
Benzenodicarboxilato de bis(2-metilpropilo)	D
Serina	D
Fenilalanina	D
Ácido dodecanoico	ND
Ácido tetradecanoico	D
Ácido pentadecanoico	ND
Ácido glutámico	D
Ácido octadecanoico	D
Benzenodicarboxilato de bis(2-metilpropilo)	D

Los resultados cualitativos obtenidos a partir del procedimiento "one pot - two stops" permitieron encontrar la mayoría de los compuestos contenidos en el suelo de Atacama.

5 **Ejemplo 6: Ejemplo de aplicación del DPM: realización del procedimiento «un lugar - una etapa» (o «one pot - one step»)**

En este ejemplo, se realiza un procedimiento de extracción, de funcionalización y de volatilización de moléculas orgánicas contenidas en una muestra sólida con ayuda del DPM del ejemplo 1.

El análisis de una muestra de suelo del desierto de Atacama en Chile (análogo del suelo marciano) se realiza siguiendo el protocolo «one pot - one step» descrito a continuación.

10 La utilización de un suelo perfectamente caracterizado (suelo de Atacama) sirve en este caso de referencia para comparar las prestaciones del DPM con las de las técnicas de extracción convencional de laboratorio. El objetivo es demostrar la viabilidad de la extracción y de la funcionalización de las moléculas orgánicas contenidas en estado de trazas en una muestra de suelo. El buen funcionamiento del DPM será evaluado mediante el análisis CPG-SM aguas abajo.

15

Protocolo:

Las siguientes etapas E1 a E6 se realizan sucesivamente.

E1. Limpieza y acondicionamiento del DPM:

5 Un estado de limpieza por debajo del límite de sensibilidad del CPG-SM se ha establecido en el interior del reactor del DPM para asegurarse de que el umbral de residuos presentes en el DPM no perturbará la detección química realizada por el CPG-SM.

El límite de limpieza se estima en 10^{-15} moles para un volumen del DPM de 4 ml.

Nótese que esta función no es útil si el reactor está en un estado de limpieza satisfactorio antes de la introducción de la muestra (como es el caso de un recinto utilizable una sola vez, por ejemplo).

10 El acondicionamiento se realiza simultáneamente por calentamiento y barrido con un gas inerte del interior del DPM de la siguiente manera:

- la temperatura del reactor se eleva de 20°C (temperatura del laboratorio) a 500°C en 15 segundos por medio del calentador de cartucho (10).

15 - la temperatura del reactor se mantiene a 500°C y se realiza un barrido con helio durante 10 minutos para realizar una pirólisis y eliminar los residuos de pirólisis mediante arrastre por medio del gas inerte. Las características del barrido vienen dadas en la siguiente tabla:

Criterios	Características
Gas inerte	Helio
Características de limpieza del gas	Alfa 2
Caudal de gas	10 ml/min
Estabilidad del caudal	± 10 % (para eliminar los residuos de pirólisis)
Temperatura del gas en la entrada	500°C (para evitar la caída de la temperatura de pirólisis)
Características de la entrada de gas	10 ml/min
Características de la salida de gas	10 ml/min
Espacio de barrido	Interior del reactor
Duración del barrido	10 min
Características físicas del dispositivo de introducción del gas	Racor estándar estanco
Características físicas del dispositivo de rechazo del gas	Racor estándar estanco sin filtrado

Para verificar la limpieza del aparato después de la pirólisis y la no presencia de residuos o de moléculas orgánicas en el reactor, puede realizarse una prueba al vacío. Esta prueba consiste en realizar las etapas E3 a E6 descritas a continuación pero sin muestra.

20 Las condiciones de limpieza requeridas durante las diferentes operaciones siguientes vienen dadas por el límite de detección del CPG-MS que es de 10^{-15} moles.

Por otro lado, las condiciones de limpieza requeridas para el análisis de muestras necesitan tener un dispositivo de introducción de la muestra que respete este criterio de limpieza de 10^{-15} moles. En este ejemplo, la siguiente etapa de introducción de la muestra se ha realizado de forma manual bajo una campana de flujo laminar.

25 E2. Introducción de la muestra:

La muestra a analizar se introduce de forma manual, con ayuda de una espátula metálica, en el centro de la cavidad (4) del elemento inferior (2) para recubrir la totalidad de la superficie de este último. Esto permite maximizar las superficies de contacto entre la muestra y los reactivos. Las características de la muestra son las siguientes:

Crterios	Características
Composición química de la muestra	arena que contiene moléculas orgánicas en estado de traza
Granulometría de la muestra	100 a 250 μm
Masa de la muestra	0,5 g
Volumen de la muestra	Aproximadamente 0,3 ml
Propiedades y forma de la muestra	Sólida y seca
Características del lugar de depósito de la muestra en el dispositivo	- Depósito uniforme para garantizar una buena humectabilidad - Reproducibilidad del depósito
Condición de limpieza requerida durante esta operación	- Límite de detección del CPG-MS: 10^{-15} moles - Recurrir a un dispositivo de introducción que respete este criterio
Temperatura del reactor al comienzo de la introducción	Ambiente (25°C)

Una vez introducida la muestra, el reactor se cierra. La temperatura y la presión de la muestra están controladas y son respectivamente de 25°C y de 1 bar.

E3. Extracción por termodesorción:

Puesta a presión de la muestra

- 5 Después de la introducción de la muestra en el recinto del reactor, se aplica una presión de 4 mbar +/- 3 mbar.

Elevación de la temperatura de la muestra

La temperatura del reactor se eleva a continuación a la temperatura T_d de 500°C +/- 5°C en 15 segundos por medio del calentador de cartucho (10).

Mantenimiento de la temperatura

- 10 La temperatura del reactor se mantiene a continuación a la temperatura T_d de 500°C +/- 5°C durante 5 minutos para desorber por termodesorción las moléculas orgánicas contenidas en la muestra sólida.

Puede observarse que la temperatura en el interior del recinto está regulada con ayuda de medios de control y de regulación de temperatura.

E4. Acondicionamiento del reactor del DPM para la funcionalización de las moléculas orgánicas extraídas:

- 15 Disminución de la temperatura

Se realiza una refrigeración para obtener un descenso rápido de la temperatura. En el marco de este ejemplo, la temperatura disminuye en 15 segundos de la temperatura T_d a la temperatura T_f de 75°C +/- 1°C con ayuda del medio de refrigeración (35). En una realización, el medio de refrigeración es un baño de agua fría, en otra realización, el medio de refrigeración es una placa fría tal como se ha descrito en el ejemplo 2.

- 20 Mantenimiento de la temperatura

La etapa de disminución de la temperatura viene seguida de una etapa de estabilización de la temperatura para dejar que la muestra alcance la temperatura T_f para la reacción de funcionalización. En este caso, la temperatura T_f se mantiene durante un periodo de 5 minutos.

- 25 La temperatura en el interior del recinto está regulada con ayuda de medios de control y de regulación de temperatura.

E5. Funcionalización de las moléculas orgánicas extraídas:

Una solución que comprende un agente de funcionalización a temperatura ambiente (20°C) se introduce en el reactor por medio de una jeringa por la entrada (17) provista de un septo (19).

5 La solución utilizada en este caso se obtiene mezclando 30 µl de MTBSTFA comercializado con la referencia 19915 por la compañía Sigma-Aldrich (Francia) y 10 µl de DMF comercializado con la referencia 227056 por la compañía Sigma-Aldrich (Francia).

Las características y cantidades de solución de agente de funcionalización introducidas son las siguientes:

Solución de agente de funcionalización	Una solución de MTBSTFA puro (30 µl) en DMF puro (10 µl)
Volumen total de solución introducido	40 µl

La temperatura del reactor se mantiene a continuación a la temperatura T_f de 75°C +/- 5°C.

10 A continuación, la temperatura T_f se mantiene durante un periodo de 30 minutos +/- 1 minuto para realizar la reacción de funcionalización de las moléculas orgánicas extraídas.

Puede observarse que la temperatura en el interior del recinto está regulada con ayuda de medios de control y de regulación de temperatura que permiten medir la temperatura en el interior del recinto con una precisión de +/-1°C y ajustar la temperatura.

E6. Volatilización de las moléculas orgánicas funcionalizadas:

15 La temperatura del reactor se eleva a continuación a la temperatura T_v de 200°C +/- 5°C en un periodo de 15 segundos +/- 10 segundos por medio del calentador de cartucho (10). La temperatura en el interior del recinto está regulada con ayuda de medios de control y de regulación de temperatura.

20 A continuación, la temperatura T_v se mantiene durante un periodo de 10 minutos para realizar la volatilización de las moléculas orgánicas. Simultáneamente, se realiza un barrido del recinto con un gas inerte por medio de la entrada (13) y de la salida (14) que permiten la circulación del gas para transferir las moléculas orgánicas volatilizadas hacia un instrumento de análisis CPG-SM. Las características del barrido son las siguientes:

Gas utilizado para el barrido (gas empujador)	Helio alfa 2
Características del flujo en la entrada - barrido : - caudal	Barrido continuo 1 ml/min
Características del flujo en el interior	Barrido continuo
Características del flujo de salida - tipo de flujo - caudal - presión - volumen	Laminar 1 ml/min 1 bar 4 ml

Eventualmente, una rejilla de protección colocada a la salida del gas permite conservar la muestra en el interior del reactor.

25 Puede observarse que todas las moléculas volatilizadas presentes en el reactor, estén funcionalizadas o no, pueden ser transferidas al instrumento de análisis. Por ejemplo, los restos de disolvente y/o de agente de funcionalización utilizados durante la etapa de funcionalización pueden volatilizarse, al mismo tiempo que las moléculas orgánicas funcionalizadas y transferidas.

30 El conjunto de las etapas de este ejemplo puede ilustrarse mediante la figura 14 que representa el cronograma que sintetiza los diferentes ciclos de temperatura en función del tiempo del experimento para la experimentación «un lugar / una etapa» (o «one pot / one step»). Las etapas (n), (d), (f) y (i) representan respectivamente las etapas de limpieza del reactor, de termodesorción de las moléculas orgánicas, de funcionalización de las moléculas orgánicas desorbidas, y de inyección de las moléculas orgánicas volatilizadas en el instrumento de análisis.

Resultados:

La figura 15 representa el cromatograma obtenido del análisis cromatográfico acoplado a la espectrometría de masas de la muestra de 0,5 g de suelo del desierto de Atacama después del procedimiento «un lugar / una etapa» (o «one pot / one step»), es decir después del calentamiento a 500°C durante 5 minutos, tratamiento con una mezcla MTBSTFA / DMF (75°C, 15 minutos) y volatilización.

El cromatograma de la figura 15 representa la evolución de la intensidad I de la señal del detector, que está vinculada a la concentración instantánea de la molécula orgánica eluída, en función del tiempo de retención R (en minutos). En esta representación gráfica, emergen picos numerados y corresponden a las moléculas orgánicas, funcionalizada con MTBSTFA, siguientes: 1: ácido acético, 2: ácido propanoico, 3: ácido benzoico, 4: ácido heptanoico, 5: ácido octanoico, 6: que comprende 4-metilpentanoico, 7: alanina, 8: glicina, 9: ácido nonanoico, 10: valina, 11: ácido dodecanoico, 12: ácido fosfórico, 13: ácido 1,2 bencendicarboxílico, 14: ácido pentadecanoico, 15: 1,2 bencenodicarboxilato de bis(2-metilpropilo).

En conclusión, la siguiente tabla presenta todos los compuestos orgánicos detectados (D) o no (ND) en la muestra de 0,5 g de suelo de Atacama (Chile) utilizando la técnica «one pot - one step».

15

Tabla 3

Compuestos orgánicos contenidos en el suelo del desierto de Atacama (Chili)	Procedimiento "one pot - one step"
Ácido benzoico	D
Ácido acético	D
Alanina	D
Glicina	D
Ácido sulfúrico	ND
Ácido nonanoico	D
Valina	D
Leucina	ND
Prolina	ND
Ácido 1,2-bencendicarboxílico	D
Ácido fosfórico	D
Bencenodicarboxilato de bis(2-metilpropilo)	D
Serina	ND
Fenilalanina	ND
Ácido dodecanoico	D
Ácido tetradecanoico	ND
Ácido pentadecanoico	D
Ácido glutámico	ND
Acide octadecanoico	D
Bencenodicarboxilato de bis(2-metilpropilo)	D

Los resultados cualitativos obtenidos a partir del procedimiento "one pot - one step" permitieron encontrar la mayoría de los ácidos carboxílicos contenidos en el suelo de Atacama. Una parte de los aminoácidos (los más ligeros) pudieron ser detectados. Esta técnica tiene la ventaja de no necesitar ningún disolvente y de ser realizable en una sola etapa. Estos resultados muestran que el dispositivo de preparación de una muestra de la invención permite extraer y detectar más del 65% de las moléculas presentes en la muestra. Además, el procedimiento y el dispositivo descritos en la presente están perfectamente adaptados al análisis *in situ*.

20

Lista de referencias

- (1) Dadkha Ali et al., Hot water extraction with in situ wet oxidation: PAHs removal from soil, *Journal of hazardous materials*, 2002, 93(3), 307-320.
- 5 (2) Mowry Curtis et al., Rapid detection of bacteria with miniaturized pyrolysis-gas chromatographic analysis, *Proceeding of SPIE*, 2001, Vol. 4575, págs. 83-90.
- (3) A. Buch, D.P. Glavin, R. Sternberg, C. Rodier, C. Szopa, A new extraction technique for in situ analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry, *Planetary and Space Science, Special Astrobiology Issue*, 54, 15, (2006), 1592-1599.
- 10 (4) Buch A., Marchetti C., Meunier D., Sternberg R., Raulin F., Solvent extraction of organic molecules of exobiological interest for in situ analysis of the Martian soil, *Journal of Chromatography A*. 999 (2003) 165-174.
- (5) Patente US N° 6.511.760.
- (6) R. Sternberg, A. Buch, C. Szopa, C. Vidal-Madjar, F. Raulin, *Gas chromatography in space exploration*, *Encyclopaedia of Separation Science*, Academic Press, Londres, (Edición: I.D. Wilson, E.R. Adlard, M. Cooke, C.F. Poole) (2006).
- 15 (7) D. Meunier, R. Sternberg, A. Buch, C. Szopa, C. Rodier, M. Cabane, F. Raulin, A laboratory pilot for in situ analysis of refractory organic matter in Martian soil by gas chromatography-mass spectrometry. *Advances in Space Research* (2007) 39, 3, 337-344

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de preparación de una muestra (1) que comprende:
- un reactor estanco que comprende un medio de introducción de una muestra que comprende moléculas orgánicas;
 - al menos una entrada (13) y una salida (14) estancas conectadas a dicho reactor y que permiten la circulación de un fluido de barrido a través de dicho reactor;
 - un medio de regulación (27) y de control (28) de temperatura en el reactor;
 - un medio de control (29) de la presión en el reactor; y
 - una sonda que aplica ultrasonidos en el interior del reactor,
- caracterizado porque** comprende además:
- un medio de calentamiento (10) de dicho reactor a una velocidad media de 10 a 50°C/segundo;
 - un medio de refrigeración (35) de dicho reactor a una velocidad media de 10 a 50°C/segundo, estando dicho medio de refrigeración (35) una placa de refrigeración atravesada por un circuito de refrigeración, estando dicho medio de refrigeración puesto en contacto con el reactor por medio de una prensa.
2. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fluido de barrido es un gas inerte.
3. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende además un medio de calentamiento (26) del fluido de barrido.
4. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un medio (32) que permite hacer el vacío o aplicar una presión en el reactor.
5. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un medio de aspiración (32) de fluidos o de moléculas orgánicas volatilizadas.
6. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además al menos un medio (32, 33) de limpieza del reactor.
7. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además al menos un medio de retención de la muestra sólida en el reactor dispuesto para retener la muestra durante la circulación del fluido de barrido.
8. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además al menos un medio estanco (17, 18) de introducción de una sustancia líquida en el reactor.
9. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además al menos un depósito que contendrá una sustancia líquida, conectado a dicho medio estanco de introducción de una sustancia líquida,
10. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el medio de control de la temperatura es un sensor de temperatura (28) situado en el reactor.
11. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el medio de control de la presión comprende un sensor de presión colocado en el reactor.
12. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el reactor está constituido por un material seleccionado entre el grupo que comprende acero inoxidable, cobre, titanio, acero o cerámica.
13. Dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el volumen del recinto del reactor es de 2 a 10 ml.

14. Sistema de análisis **caracterizado por que** comprende al menos un dispositivo de preparación de una muestra (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y al menos un instrumento de análisis (22) conectado aguas abajo de dicho dispositivo de preparación de una muestra (1).

5 15. Sistema de análisis de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el instrumento de análisis es un cromatógrafo en fase gaseosa (22).

16. Sistema de análisis de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el que el instrumento de análisis (22) es un cromatógrafo en fase gaseosa acoplado a un espectrómetro de masas (23) o a un detector.

17. Sistema de análisis de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, que comprende además un circuito de barrido de las moléculas orgánicas que comprende:

10 - un depósito (24) de fluido de barrido;

- una canalización (25) que conecta dicho depósito (24) de fluido de barrido a la entrada estanca (13) del dispositivo de preparación de una muestra (1); y

- una canalización (30) que conecta la salida (14) del dispositivo de preparación de una muestra (1) al instrumento de análisis (22).

15

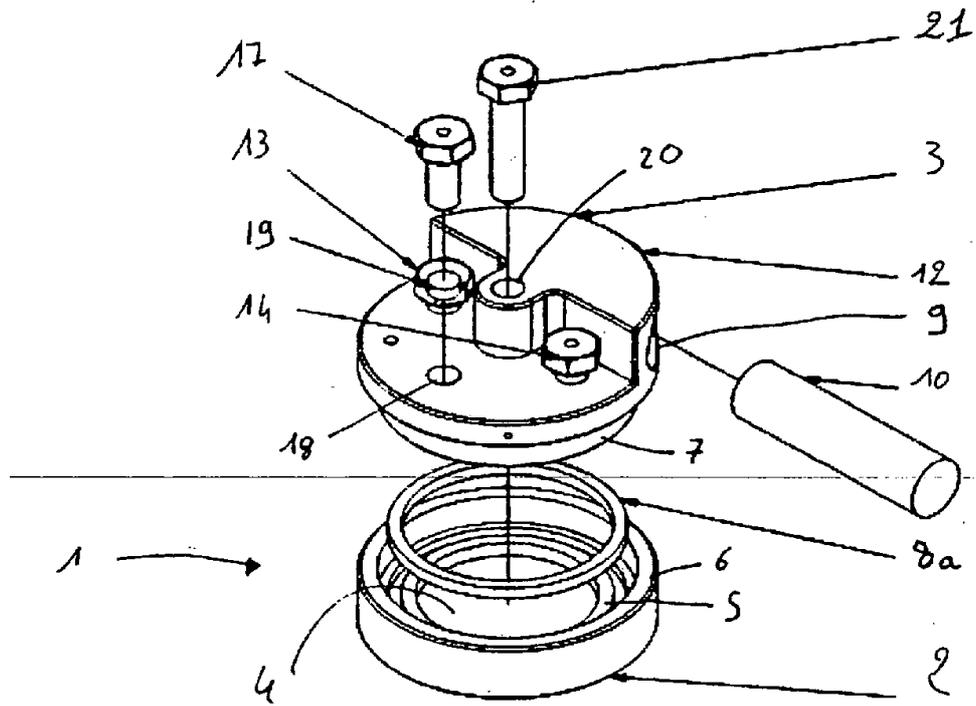


Figura 1

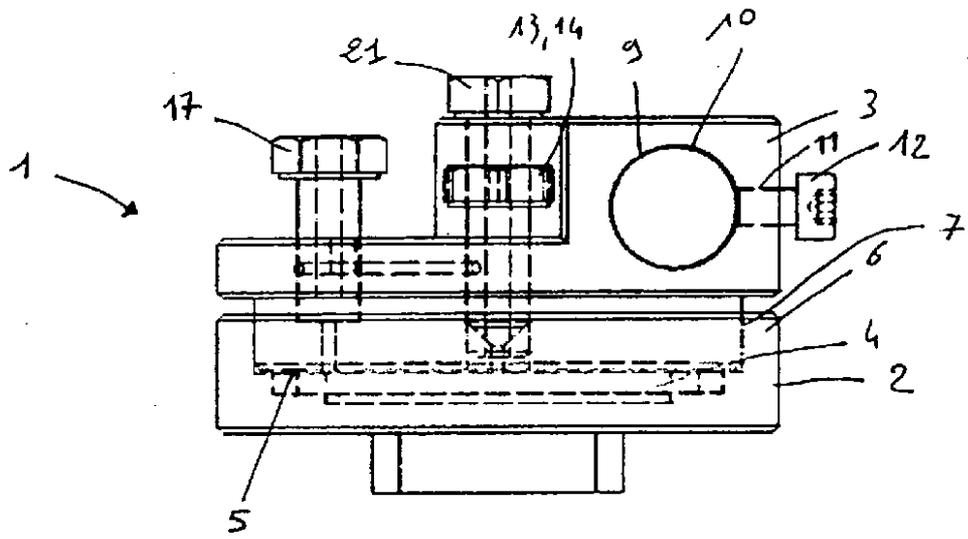


Figura 2

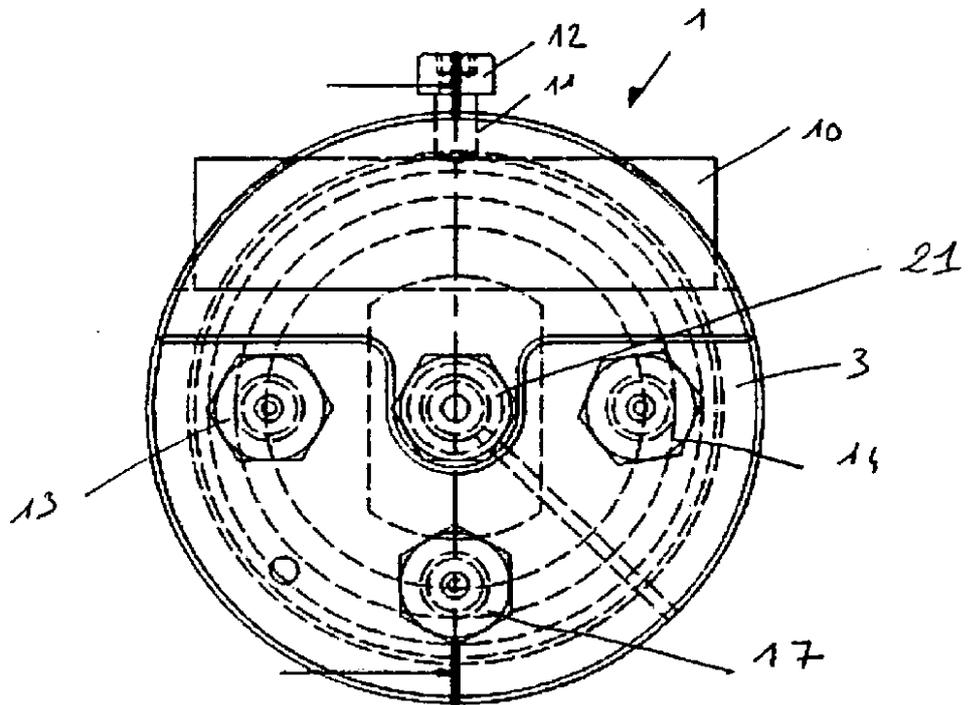


Figura 3

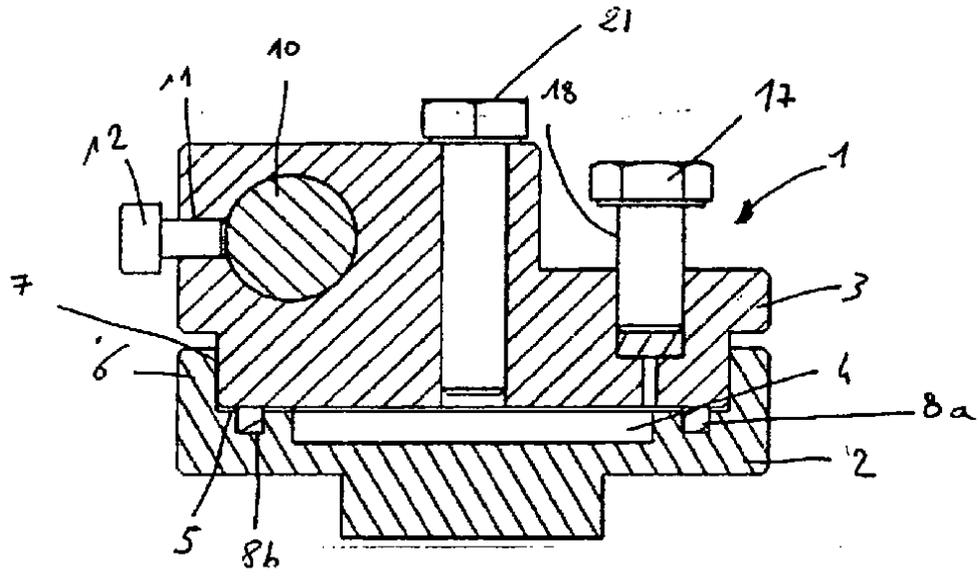


Figura 4

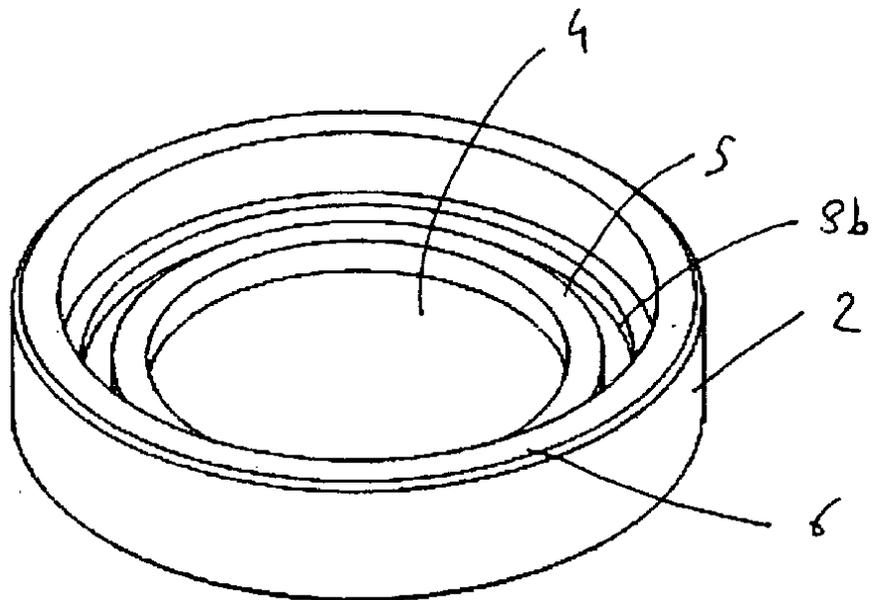


Figura 5

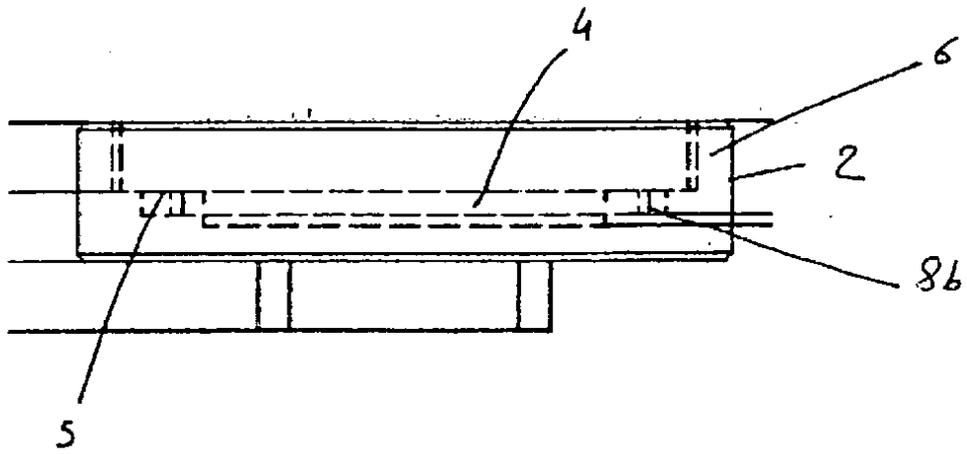


Figura 6

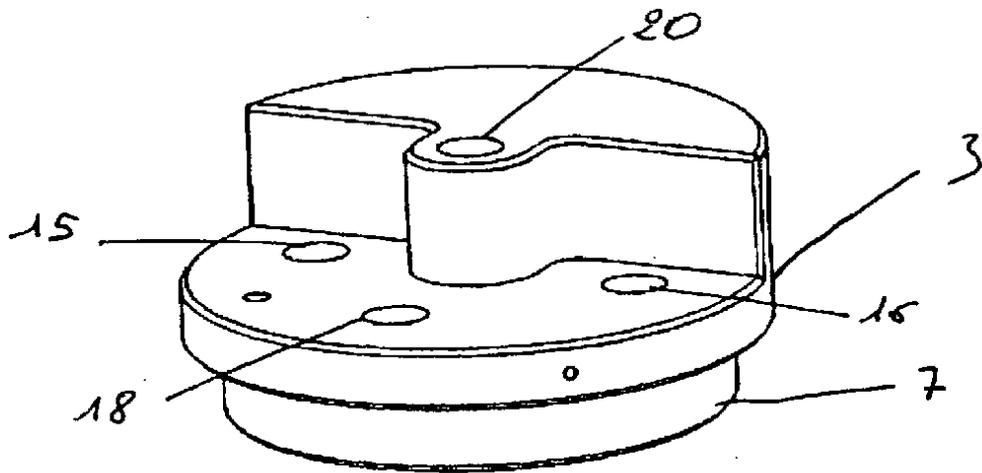


Figura 7

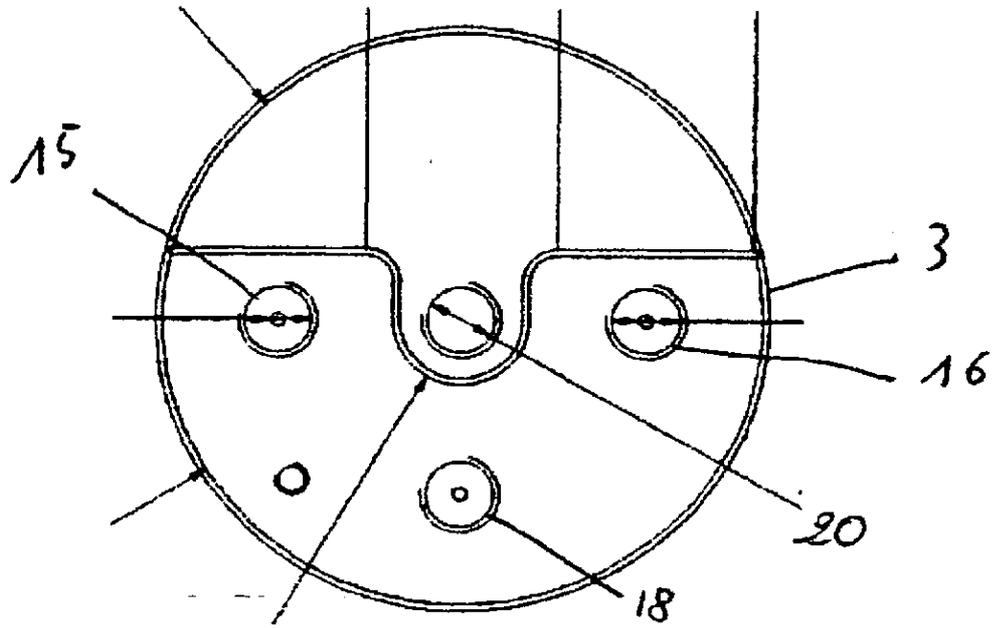


Figura 8

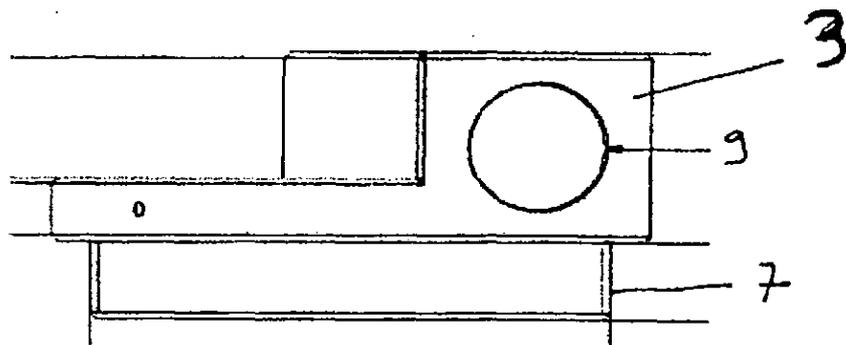


Figura 9

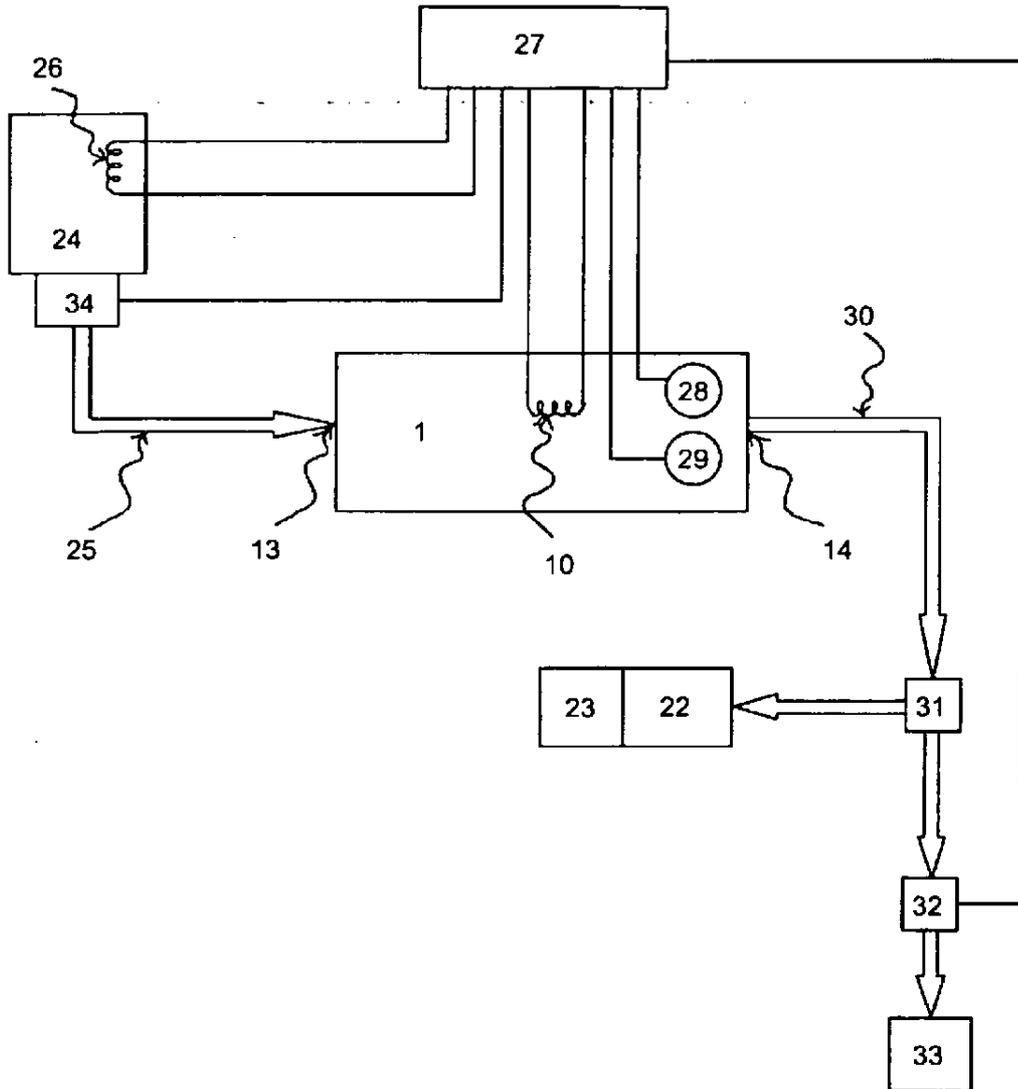


Figura 10

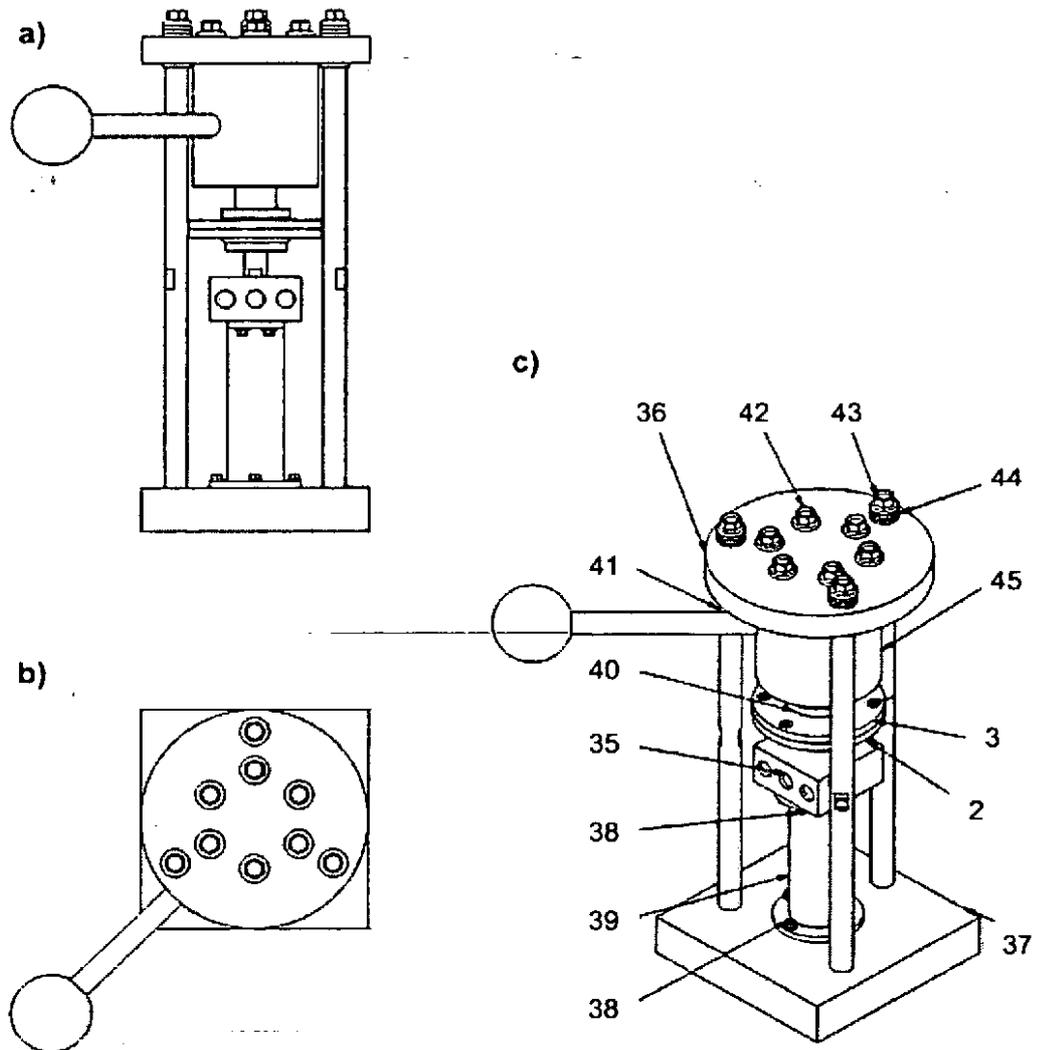


Figura 11

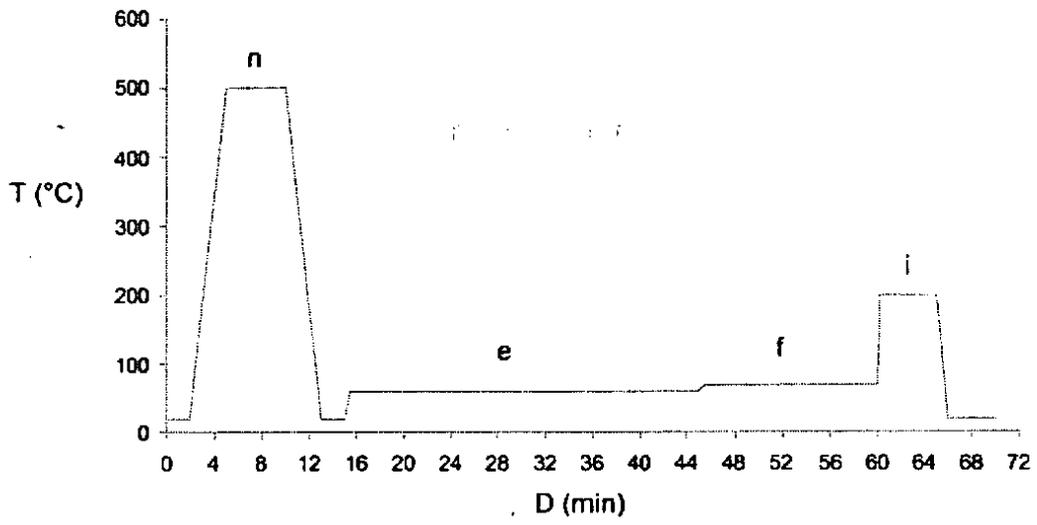


Figura 12

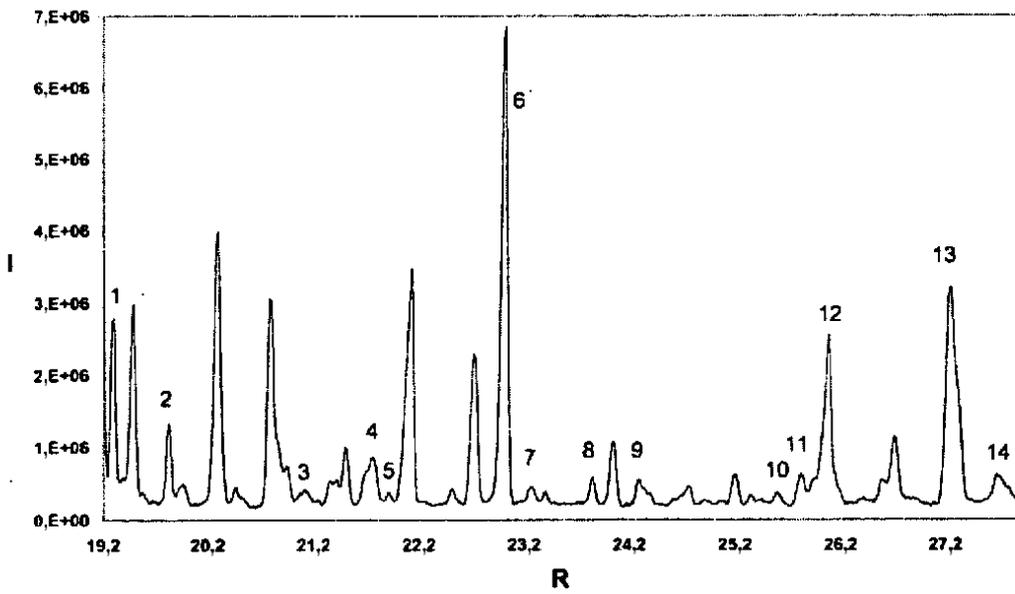


Figura 13

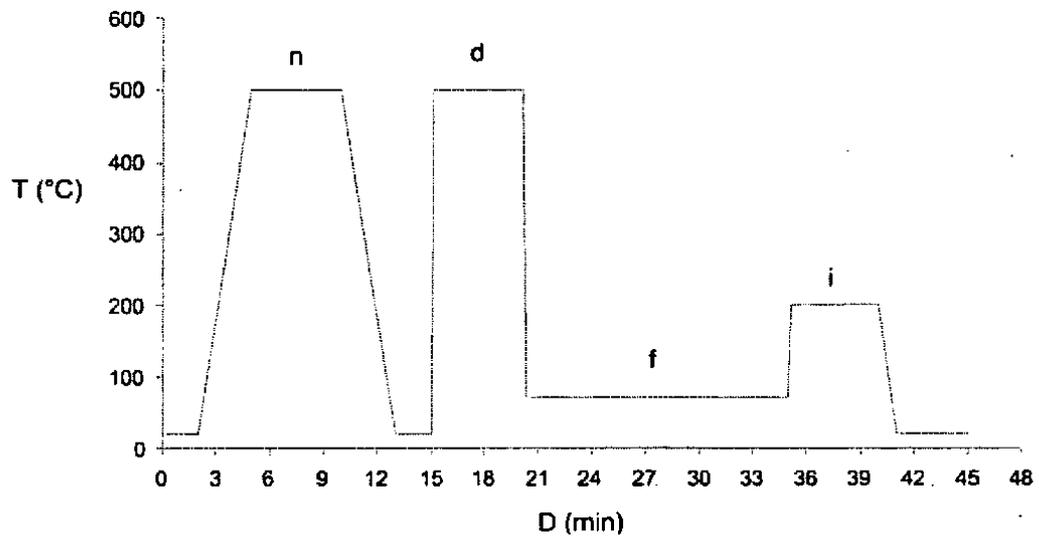


Figura 14

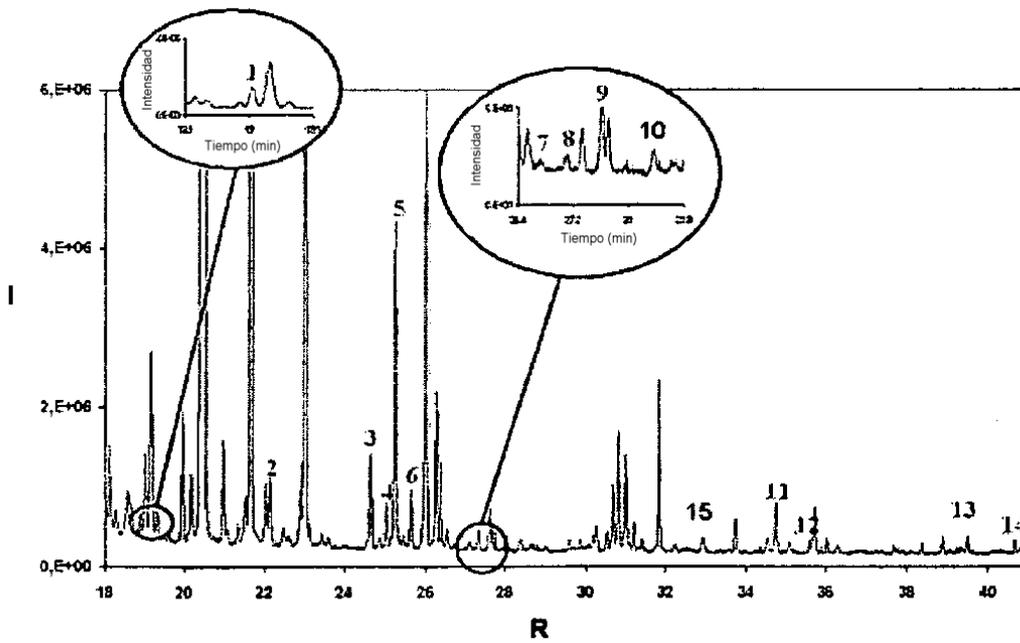


Figura 15