

- [1] S. Imam, R. V. Green, B. R. Zaidi, *Biopolymers—Utilizing Nature's Advanced Materials*, American Chemical Society, Washington, **1998**.
- [2] J. C. Roberts, *The Chemistry of Paper*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1996**.
- [3] T. Heinze, U. Erler, I. Nehls, D. Klemm, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 215, 93–106; A. Baar, W. M. Kulicke, K. Szablikowski, R. Kieseewetter, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1483–1492.
- [4] F. Müller-Plathe, H. Schmitz, R. Faller, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **2000**, 138, 311–319.
- [5] A. A. Baker, W. Helbert, J. Sugiyama, M. J. Miles, *J. Struct. Biol.* **1997**, 119, 129–138.
- [6] A. A. Baker, W. Helbert, J. Sugiyama, M. J. Miles, *Appl. Phys. A* **1998**, 66, S559–S563.
- [7] A. A. Baker, W. Helbert, J. Sugiyama, M. J. Miles, *Biophys. J.* **2000**, 79, 1139–1145.
- [8] A. Aabloo, A. D. French, *Macromol. Theory Simul.* **1994**, 3, 185–191.
- [9] S. Reiling, J. Brickmann, *Macromol. Theory Simul.* **1995**, 4, 725–741.
- [10] S. K. Cousins, R. M. Brown, Jr., *Polymer* **1995**, 36, 3885–3888.
- [11] A. P. Heiner, J. Sugiyama, O. Teleman, *Carbohydr. Res.* **1995**, 273, 207–232.
- [12] B. J. Hardy, A. Sarko, *Polymer* **1996**, 37, 1833–1839.
- [13] A. P. Heiner, O. Teleman, *Langmuir* **1997**, 13, 511–518.
- [14] A. P. Heiner, L. Kuutti, O. Teleman, *Carbohydr. Res.* **1998**, 306, 205–220.
- [15] J. Ganster, H.-P. Fink in *Polymer Handbook* (Hrsg.: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke), Wiley, New York, **1999**.
- [16] J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, *Macromolecules* **1991**, 24, 4168–4175.
- [17] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3684–3690.
- [18] W. F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eising, P. H. Hünenberger, P. Krüger, A. E. Mark, W. R. P. Scott, I. G. Tironi, *Biomolecular Simulation: The GROMOS96 Manual and User Guide*, vdf, Zürich, **1996**.
- [19] F. Müller-Plathe, *Comput. Phys. Commun.* **1993**, 78, 77–94.
- [20] J. R. Grigera, S. G. Kalko, J. Fischbarg, *Langmuir* **1996**, 12, 154–158.
- [21] B. Guillot, Y. Guissani, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 8075–8094.
- [22] F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 4346–4351.
- [23] *Handbook of Chemistry and Physics*, 74. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, **1993**.
- [24] F. Müller-Plathe, W. F. van Gunsteren, *Polymer* **1997**, 38, 2259–2268.

Elektronische Halbleiter-Träger-Wechselwirkung – ein neuer Effekt in der Halbleiterphotokatalyse**

Harald Weiß, Asuncion Fernandez und Horst Kisch*

Professor Yasuo Wakatsuki zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Halbleiterphotokatalyse hat sich in den letzten Jahren von der Grundlagenforschung in das Stadium der praktischen Anwendung weiterentwickelt. Charakteristische Beispiele sind die Detoxifizierung von Luft und Wasser^[1] und neue organische Synthesen,^[2] die durch Titandioxid und Cadmiumsulfid photokatalysiert werden. Die photonische Effizienz dieser Reaktionen hängt im Wesentlichen ab vom Verhältnis der Geschwindigkeiten des Grenzflächen-Elektronentransfers (interfacial electron transfer, IFET) zur Rekombination der durch Lichtabsorption erzeugten Ladungsträger. In den meisten Fällen steigt daher die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Adsorption der Reaktanten verbessert wird, entsprechend einer Beschleunigung des IFET. Auf diesen Effekt wurden auch die größeren Photodetoxifizierungsgeschwindigkeiten zurückgeführt, welche bei der Trägerung eines Halbleiters wie Titandioxid auf Kieselgel oder Aluminiumoxid auftraten.^[3]

Während unserer Arbeiten über halbleiterphotokatalysierte Additionsreaktionen (Halbleiterphotokatalyse Typ B) fanden wir, dass die Fällung von Cadmiumsulfid auf Kieselgel als Träger zu Photokatalysatoren führte, die aktiver waren als die ungeträgerten. Hier berichten wir über experimentelle Hinweise, dass diese größere Photokatalyseaktivität nicht auf einer verbesserten Adsorption, sondern auf einer elektronischen Halbleiter-Träger-Wechselwirkung (semiconductor-support interaction, SEMSI) beruht. Katalysator-Träger-Wechselwirkungen sind in der thermischen heterogenen Katalyse gut dokumentiert, doch auf dem Gebiet der (heterogenen) Halbleiterphotokatalyse waren sie bisher unbekannt.

So wurde die eher langsame Photoaddition von Cyclopenten (RH) an die Schiff-Base **1** in Gegenwart von ungeträgertem Cadmiumsulfid (Schema 1)^[2d,e] etwa zehnmals schneller, wenn ein mit 50 % CdS belegtes Kieselgel (CdS-50/SiO₂) als

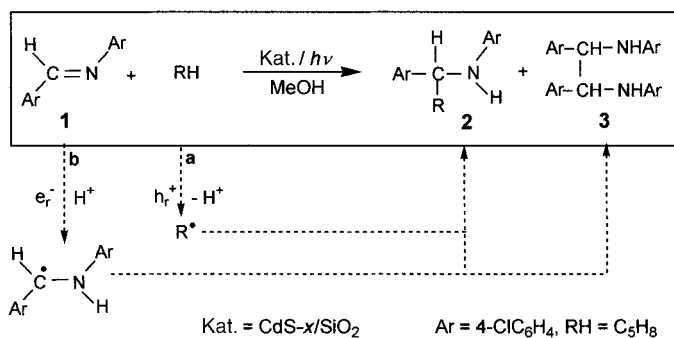
[*] Prof. Dr. H. Kisch, Dipl.-Chem. H. Weiß
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-7363
E-mail: kisch@chemie.uni-erlangen.de

Dr. A. Fernandez
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla
Dpto. Química Inorgánica
Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja
Avda. Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. D. Meissner danken wir für hilfreiche Diskussionen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Photoaddition von Cyclopenten (RH) an die Schiff-Base 1.

Photokatalysator fungierte. Gemäß dem vorgeschlagenen Mechanismus entstehen zunächst durch protonengekoppelte IFET-Reaktionen der Substrate mit den reaktiven Elektronen und Löchern (e^- , h^+) die intermediären Aminobenzyl- und Allylradikale. Deren C-C-Hetero- und Homokupplungen führen zu **2** und **3** als Haupt- bzw. Nebenprodukt.^[2d,e]

Die kieselgelgestützten Photokatalysatoren CdS-*x*/SiO₂, welche 50, 30 und 12 Gewichts-% CdS enthalten, wurden durch Imprägnieren von SiO₂ mit Cadmiumsulfat und nachfolgende Fällung durch Natriumsulfid hergestellt. Die spezifischen Oberflächen dieser Pulver lagen im Bereich von 157 bis 270 m²g⁻¹. Die Bandabstände wurden durch Diffuse-Reflexions-Spektroskopie gemessen, dazu wurde die modifizierte Kubelka-Munk-Funktion $[F(R_\infty)hv]^2$ gegen $h\nu$ aufgetragen.^[4] Überraschenderweise stieg der Bandabstand des ungeträgerten Cadmiumsulfids von 2.25 eV auf 2.34, 2.38 und 2.43 eV, wenn der Belegungsgrad von 50 % auf 30 % und 12 % erniedrigt wurde (Abbildung 1, Tabelle 1).^[5] Dies beruht nicht auf einem Quantum-Size-Effekt, wie im Folgenden dargelegt wird.

Alle Proben enthalten mikrometergroße Aggregate, welche aus kubischen und amorphen Nanopartikeln von 6 bis

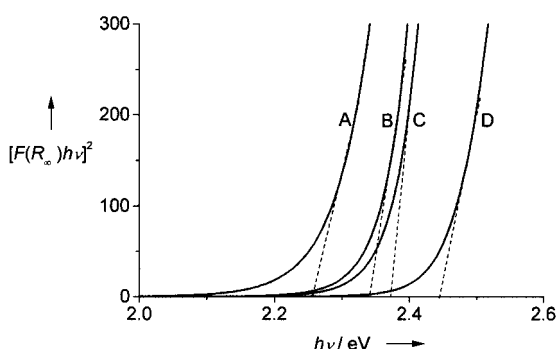


Abbildung 1. Transformierte Reflexionsspektren von CdS (A), CdS-50/SiO₂ (B), CdS-30/SiO₂ (C) und CdS-12/SiO₂ (D).

Tabelle 1. Photoelektrochemische Daten^[a] und Bandabstand.

	pH ₀	<i>U</i> _{th} [V, NHE] ^[b]	<i>E</i> _{bg} [eV] ^[c]
CdS	9.0	−0.38	2.25
CdS-50	9.0	−0.38	2.34
CdS-30	8.5	−0.41	2.38
CdS-12	3.0	−0.59	2.43

[a] Messung entsprechend Lit. [9]. [b, c] Die Reproduzierbarkeit war besser als ±0.01 V bzw. ±0.02 eV.

10 nm Durchmesser aufgebaut sind.^[6] Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen in verschiedenen Regionen der Pulver folgt, dass die Aggregate im Allgemeinen mit abnehmender Belegungsichte kleiner werden und homogener auf der Kieselgeloberfläche verteilt sind. Repräsentative hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen von CdS und CdS-12/SiO₂ sind in Abbildung 2

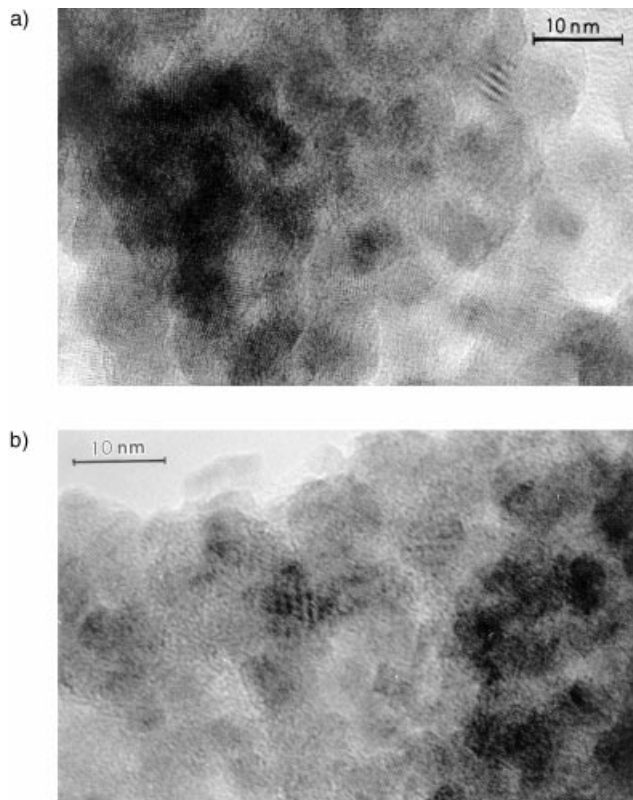


Abbildung 2. Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen von CdS (a) und CdS-12/SiO₂ (b).

dargestellt. Aus ihnen folgt, dass die CdS-Nanokristallite sowohl für den gestützten Katalysator mit dem kleinsten Belegungsgrad als auch für den ungestützten den gleichen Durchmesser von etwa 6–10 nm haben. Diese Unabhängigkeit der Teilchengröße vom Belegungsgrad wird auch durch die Röntgendiffraktogramme bestätigt: Für alle vier Proben wurde die gleiche Halbwertsbreite gemessen.

Der Bandabstand änderte sich dagegen nicht, wenn Kieselgel und CdS in einem Mörtel verrieben wurden oder wenn Kieselgel vor der Imprägnierung mit Cadmiumionen mit Me₃SiCl silyliert worden war. Die photokatalytische Aktivität der resultierenden Pulver entsprach in beiden Fällen derjenigen des unmodifizierten Cadmiumsulfids. Diese Befunde deuten darauf hin, dass die Verschiebung des Bandabstands auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen CdS und SiO₂ zurückgeht, hervorgerufen von [Si]-O-Cd-Bindungen, welche durch Reaktion von Cadmiumionen mit Oberflächenhydroxygruppen entstanden sind. Für das Vorliegen dieser Bindungen spricht, dass die breite IR-Absorptionsbande von Kieselgel bei 1190 cm⁻¹ verschwindet, wenn es mit CdS beladen wird.^[7] Dementsprechend erwartet man, dass bei

Zugabe von Sulfid das Wachstum von CdS an diesen oberflächengebundenen Cadmiumionen beginnt. Von dem resultierenden Aggregat wird nur der nicht an die Kieselgeloberfläche gebundene Teil durch die Diffuse-Reflexions-Spektroskopie erfasst. Es ist daher zu erwarten, dass der elektronische Einfluss der oberflächengebundenen Cadmiumsulfidschicht auf diesen Teil für ein kleineres Aggregat stärker ist als für ein größeres. Dem entspricht, dass die stärkste Blauverschiebung für CdS-12/SiO₂ gemessen wurde.

Um herauszufinden, ob der größere Bandabstand auf eine Verschiebung der Valenzband- oder Leitungsbandkante zurückgeht, wurde das Flachbandpotential (U_{fb}) der Photokatalysatoren nach den Methoden von Bard^[8] und Roy^[9] durch die Messung von Photostrom und Photospannung in Abhängigkeit vom pH-Wert bestimmt. Die nach letzterer Methode erhaltenen Werte sind in Abbildung 3 und Tabelle 1

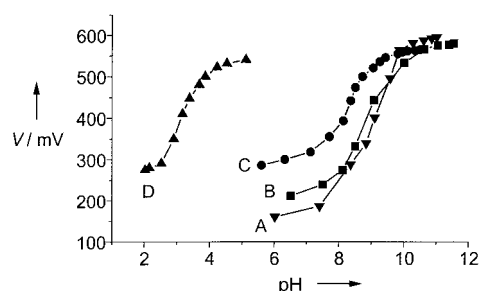


Abbildung 3. Abhängigkeit der Photospannung (Bezug: Normalwasserstoffelektrode, NHE) vom pH-Wert des Elektrolyten. CdS (A), CdS-50/SiO₂ (B), CdS-30/SiO₂ (C), CdS-12/SiO₂ (D); $\lambda \geq 320$ nm.

zusammengefasst. Über den aus der Lage des Wendepunkts erhaltenen pH_0 -Wert wird U_{fb} erhalten und anschließend auf pH 7 umgerechnet.^[10] Ein niedrigerer pH_0 -Wert entspricht einem negativeren Flachbandpotential.

Während das Flachbandpotential von CdS-50/SiO₂ -0.38 V beträgt und mit dem von ungestütztem CdS gleich ist, wird es im Falle von CdS-30/SiO₂ und CdS-12/SiO₂ auf -0.41 und -0.59 V verschoben. In derselben Reihenfolge steigt die relative Reaktionsgeschwindigkeit von 1.0 über 10 und 11 nach 12 (Abbildung 4).^[11] Da das Flachbandpotential

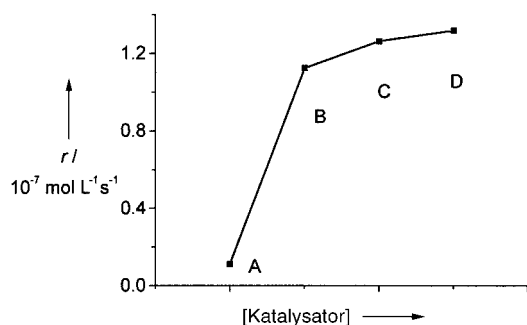


Abbildung 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Bildung von **2** vom Belegungsgrad. CdS (A), CdS-50/SiO₂ (B), CdS-30/SiO₂ (C) und CdS-12/SiO₂ (D).

von CdS-50/SiO₂ im Vergleich zu unmodifiziertem CdS unverändert, der Bandabstand aber größer ist, könnte der

zehnfache Anstieg auf einer anodischen Verschiebung der Valenzbandkante und der damit zu erwartenden Beschleunigung des oxidativen IFET (Weg a, Schema 1) beruhen.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass der Kieselgelträger die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch erhöht, dass er die Adsorption der Substrate stark verbessert. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Adsorption von **1** und Cyclopenten an CdS und CdS-50/SiO₂ in einer Suspension in Methanol gemessen. Da keine signifikanten Unterschiede gefunden wurden, ist es unwahrscheinlich, dass die Geschwindigkeitszunahme auf eine bessere Adsorption zurückzuführen ist. Wahrscheinlicher ist, dass sie auf einer anodischen Verschiebung der Valenzbandkante beruht. Dies würde das Oxidationspotential des reaktiven Lochs erhöhen und damit den oxidativen IFET beschleunigen. Da das Valenzband im Wesentlichen Schwefelcharakter aufweist, sollte diese anodische Verschiebung der Bandkante die Bindungsenergie der S2p-Elektronen erhöhen. Damit im Einklang wurden in der Reihe CdS, CdS-50/SiO₂ und CdS-30/SiO₂ Werte von 162.7, 162.9 und 163.2 eV gemessen. Wie beim Bandabstand beeinflusst der SEMSI-Effekt auch die Bindungsenergien mit abnehmendem Belegungsgrad stärker.

Auf Grund dieser experimentellen Daten wird geschlossen, dass die gesteigerte photokatalytische Aktivität von kieselgestütztem CdS auf eine elektronische Halbleiter-Träger-Wechselwirkung zurückzuführen ist, hervorgerufen durch [Si]-O-Cd-S-Bindungen.

Experimentelles

Cadmiumsulfid wurde wie in Lit. [2e] beschrieben hergestellt. Neutrales SiO₂ der spezifischen Oberfläche $360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ wurde als gekauftes Produkt eingesetzt. Die geträgerten Pulver wurden durch Rühren von SiO₂ in einer wässrigen CdSO₄-Lösung und nachfolgende Zugabe von gelöstem Natriumsulfid erhalten.^[2e] TEM-Aufnahmen wurden mit einem PHILIPS-CM200-Elektronenmikroskop (200 kV) durchgeführt. Dazu wurden die Proben mittels Ultraschall in Ethanol dispergiert und auf ein kohlenstoffbeschichtetes Gitter aufgetropft. XPS-Spektren wurden auf einem VG-Escalab-210-Spektrometer gemessen ($\Delta E = \text{cte}$ -Modus, Durchlassspannung 50 eV, MgK α -Strahlung). Als Bindungsenergiereferenz diente der bei 284.6 eV erscheinende C1s-Peak einer Kohlenstoffverunreinigung. Die Geschwindigkeiten dieser Reaktion pseudoerster Ordnung wurden ermittelt, indem eine Suspension von 4.2 g L^{-1} CdS oder $8.4\text{--}35 \text{ g L}^{-1}$ CdS-*x*/SiO₂ (entsprechend der jeweils gleichen Totalmenge an CdS) in Methanol in Gegenwart von **1** (0.01 M) und Cyclopenten (0.47 M) belichtet und die Produktbildung mittels HPLC verfolgt wurde.^[2d]

Eingegangen am 16. Februar 2001,
veränderte Fassung am 1. August 2001 [Z16623]

- [1] a) *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* (Hrsg.: D. F. Ollis, H. Al-Ekabi), Elsevier, Amsterdam, **1993**; b) M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 341; c) O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671; d) A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, 1. Aufl., BKC, Tokyo, **1999**.
- [2] a) R. Küneth, C. Feldmer, H. Kisch, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1039; b) R. Küneth, G. Twardzik, G. Emig, H. Kisch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, 76, 209; c) R. Küneth, C. Feldmer, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 441; d) W. Schindler, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 925; e) W. Schindler, H. Kisch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 103, 257; f) H. Keck, W. Schindler, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1638; g) A. Reinheimer, R. van Eldik, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B*

- 2000, 104, 1014; h) „Semiconductor Photocatalysis for Organic Syntheses“: H. Kisch, *Adv. Photochem.* **2001**, 26, 93.
- [3] C. Anderson, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 2611.
- [4] B. Karvaly, I. Hevesy, *Z. Naturforsch. A* **1971**, 26, 245.
- [5] In derselben Reihe entspricht dies Onset-Absorptionen von 551, 530, 521 und 510 nm.
- [6] A. Reinheimer, A. Fernández, H. Kisch, *Z. Phys. Chem.* **1999**, 213, 129.
- [7] Ähnliche Ti-O-Si-Bindungen wurden für die TiO₂-SiO₂-Grenzfläche nachgewiesen. G. Lassaletta, A. Fernández, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1484.
- [8] J. R. White, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1947.
- [9] A. M. Roy, G. C. De, N. Sasmal, S. S. Bhattacharyya, *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, 20, 627. Die Pulver wurden in 50 mL einer 0.1 M KNO₃-Lösung suspendiert, die 5 mg Methylviologendichlorid enthielt.
- [10] U_B-Werte für pH 7 wurden gemäß Lit. [8] berechnet.
- [11] Die für CdS gemessene Anfangsgeschwindigkeit wurde gleich 1.0 gesetzt.

Online-Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie: ein nützliches Werkzeug zur Detektion von Variationen in DNA-Sequenzen**

Herbert Oberacher, Peter J. Oefner, Walther Parson und Christian G. Huber*

Nach der vollständigen Entschlüsselung der Sequenz des menschlichen Genoms im Jahr 2001^[1] wird das Auffinden von Polymorphismen, das sind Unterschiede zwischen den DNA-Sequenzen verschiedener Individuen, zunehmend an Bedeutung gewinnen.^[2] Untersuchungen über die genetische Diversität können wertvolle Aufschlüsse über vererbare Krankheitsrisiken sowie über die menschliche Herkunft und den Genfluss liefern. Der Standard zur Bestimmung von DNA-Sequenzen ist die vollautomatische Sequenzierung nach Sanger mit multikapillarelektrophoretischer Analyse.^[1] Da bei der Sanger-Sequenzierung immer die vollständige Sequenz bestimmt wird, Polymorphismen aber nur mit einer Häufigkeit von ca. 1 in 800–62 000 Basenpaaren zwischen

zwei zufällig gewählten Chromosomen auftreten, geht ein beträchtlicher Teil des zeitlichen und experimentellen Aufwandes für die Bestimmung bereits bekannter Sequenzen verloren. Die Entwicklung von neuen und schnellen Screening-Methoden zur Detektion von Variationen in DNA-Sequenzen ist daher von großer Bedeutung, da sie den Sequenzierungsbedarf verringern und den Probendurchsatz erhöhen.^[3] Derartige Methoden sind auch in der Qualitätskontrolle der zunehmend an Bedeutung gewinnenden chemische Synthese von kompletten Genen gefragt.^[4]

Die Untersuchung von höhermolekularen Nucleinsäuren mittels Massenspektrometrie (MS) wurde erst durch die Entwicklung der matrixunterstützten Laserdesorption/-Ionisation (MALDI) und der Elektrospray-Ionisation (ESI) ermöglicht.^[5] Die ESI-MS wurde erfolgreich zur Charakterisierung von intakten Plasmiden,^[6] Polymerasekettenreaktions(PCR)-Produkten,^[7, 8] RNA^[9] und synthetischen Oligonucleotiden^[10] sowie zum Genotypisieren von Single Nucleotide Polymorphismen (SNPs)^[8] und Short Tandem Repeats (STRs)^[11, 12] angewandt. Der Erfolg massenspektrometrischer Untersuchungsmethoden hängt jedoch in großem Ausmaß von der Menge und Reinheit der in das Massenspektrometer eingebrachten Nucleinsäureproben ab. Bedeutende Nachteile der bis dato bekannten Reinigungsvorschriften wie Fällung,^[13] Festphasenextraktion^[14] und Flüssigchromatographie^[9, 15] sind die benötigten großen Probenmengen sowie geringe Wiederfindungsraten, sodass diese Methoden für viele Realanwendungen und auch für quantitative Messungen nicht geeignet sind. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass die Ionenpaar-Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigchromatographie (IP-RP-HPLC) unter Verwendung monolithischer Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von 200 µm geeignet ist, 180 fmol DNA-Restriktionsfragmente von bis zu 267 Basenpaaren Länge zu trennen und anschließend massenspektrometrisch zu charakterisieren.^[16] Üblicherweise stehen jedoch nach PCR-Probenvorbereitung nur Nucleinsäuremengen im oberen amol- bis unteren fmol-Bereich zur Verfügung. Außerdem musste die Trennsäule wegen der relativ hohen Nachweisgrenze des ESI-MS-Systems überladen werden, was zu schlechter Auftrennung und unzureichender Charakterisierung der längeren Fragmente führte.

Durch signifikante Verbesserungen der chromatographischen Bedingungen ist es uns nun erstmals gelungen, DNA-Mengen im oberen amol-Bereich zu trennen und online einer massenspektrometrischen Untersuchung zuzuführen. Abbildung 1 zeigt das Totalionenchromatogramm von 753 amol eines Verdaues des Klonierungsvektors pUC19 mit dem Restriktionsenzym MspI. Aufgrund der hohen Trennleistung und des Vermeidens einer Überladung der Säule konnten die zehn Fragmente des Verdaues mit einer Länge von 67–501 Basenpaaren (bp) in acht Peaks aufgelöst werden. Nur die 110- und 111-mer sowie die 489- und 501-mer Bruchstücke koeluierten aufgrund ihres geringen Längenunterschiedes. Aus dem Totalionenchromatogramm wurden Massenspektren extrahiert und nach einem computerunterstützten Dekonvolutionsalgorithmus^[17] die Massen der DNA-Fragmente mit hoher Genauigkeit bestimmt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei einer injizierten Menge von 15 fmol für alle

[*] Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. C. G. Huber, Mag. H. Oberacher
Institut für Analytische Chemie und Radiochemie
Leopold-Franzens-Universität
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)
Fax: (+43) 512-507-2767
E-mail: christian.huber@uibk.ac.at

Univ.-Doz. Mag. Dr. W. Parson
Institut für Gerichtsmedizin
Leopold-Franzens-Universität
Innsbruck (Österreich)
Univ.-Doz. Dr. P. J. Oefner
Genome Technology Center, Stanford University
Palo Alto, CA (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (P-14133-PHY) sowie von den National Institutes of Health (HG01932) unterstützt. Herrn Dr. Jeff van Ness vom Keck Graduate Institute of Applied Life Sciences in Claremont, CA (USA), danken wir für den Hinweis auf die Verwendung von Butyldimethylamin in IP-RP-HPLC-Trennungen.