
Octrooiraad



Nederland

(12) A Terinzagelegging (11) 8902402

(19) NL

- (54) **Elektrochemische meetcel voor het aantonen van gasvormige componenten met een elektrolyt.**
- (51) Int.Cl⁵: G01N 27/30, G01N 27/42, G01N 27/49.
- (71) Aanvragers: Drägerwerk Aktiengesellschaft te Lübeck en Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH te Karlsruhe, Bondsrepubliek Duitsland.
- (74) Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- (21) Aanvraag Nr. 8902402.
- (22) Ingediend 27 september 1989.
- (32) Voorrang vanaf 10 december 1988.
- (33) Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- (31) Nummer van de voorrangsaanvraag: P 3841621 .
- (62) - -

-
- (43) Ter inzage gelegd 2 juli 1990.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Elektrochemische meetcel voor het aantonen van gasvormige componenten met een elektrolyt.

De uitvinding heeft betrekking op een elektrochemische meetcel voor het aantonen van gasvormige componenten met een elektrolyt die zich tussen een tegenelektrode en een van gas doorlatende poriën voorziene meetelektrode bevindt.

5 Een elektrochemische meetcel van het genoemde type is beschreven in het DE-OS 36 09 402. Bij de bekende meetcel dringen de aan te tonen gasmoleculen door de poriën van de meetelektroden naar binnen tot aan een gelvormige elektrolyt en veroorzaken op het driefasengrensvlak elektrode-gelelektrolyt-gas een elektrochemische reactie. De daarmee verbonden elektronenoverdracht veroorzaakt een elektrische stroom die een maat is voor de concentratie van het aan te tonen gas. Bij deze amperometrisch werkende sensor worden de eigenschappen daarvan, behalve door de zuivere materiaaleigenschappen van membraan, elektrode en elektrolyt, in hoofdzaak bepaald door de geometrie van de kop van de sensor. Bij de hier aanwezige geringe verhoudingen van poriënlengte tot doorsnede reageert de aan te tonen component (of meetspeciës) niet volledig in de poriënkanaalen. Ze kan ook in de elektrolytruimte oplossen en door terug diffunderen zogenaamde drift- en/of "memory" effecten geven. Verder leidt de ongunstige verhouding tussen actief meetoppervlak en met elektrolyt bedekt elektroden oppervlak tot een onnodig hoge basisstroom. De grote, ver uit elkaar liggende poriën leiden tot een klein effectief meetoppervlak, waaruit een geringe, op het oppervlak gebaseerde gevoeligheid van de sensor volgt. Als diffusiemembraan wordt bij de genoemde sensor een
15
20
25 betrekkelijk dikke foelie gebruikt, wat tot lange reactietijden en een verminderde gevoeligheid van de meting leidt.

Aan de onderhavige uitvinding ligt het probleem ten grondslag een meetcel van het genoemde type zodanig te verbeteren, dat drift- en "memory" effecten worden onderdrukt, de gevoeligheid van de meting wordt verhoogd en de reactietijd en ook de waarde van de basisstroom worden verminderd.
30

Voor het oplossen van dit probleem wordt beoogd, dat de poriën zijn uitgevoerd als tenminste ten dele of zelfs volledig met de elektrolyt gevulde kanalen, waarvan de diameter niet meer bedraagt

dan circa 10 micrometer bij een lengte van de kanalen van tot 300 micrometer, in het bijzonder 50 micrometer en waarvan de breedte (dikte) van de tussenwanden niet meer dan 5 micrometer bedraagt.

De voordelen van de uitvinding liggen in hoofdzaak in de verbeterde stoftransporteigenschappen. Bij de gekozen grote verhoudingen van lengte tot diameter reageert het meetspeciës praktisch volledig in de poriekanalen en kan derhalve de concentratie ervan in de elektrolytruimte niet stijgen. Drift- en "memory" effecten worden zo in vergaande mate onderdrukt.

Door de kanalen in het micrometergebied te structureren, ontstaan in de elektrode uniforme en korte diffusiewegen die tot korte stijgingstijden leiden. De goed gedefinieerde oppervlakte geometrie leidt tot uniform instelbare gevoeligheden van de sensor en maakt voorts door de keuze van het aantal kanalen van de elektrode het kwantitatief instellen van de gevoeligheid van de sensor bij de vervaardiging ervan onder handhaving van de uitwendige elektrodeafmetingen, mogelijk. Bij het toepassen van kleinere breedten (dikten) van de tussenwanden ontstaat, door de nu bereikbare grotere kanaaloppervlaktedichtheid en de kleine, niet aan het meetgas blootgestelde buitenzijde van de elektrode een gunstige verhouding van signaal- tot basisstroom en een hogere gevoeligheid betrokken op het oppervlak.

De beschreven elektrodestrukturen kunnen door geschikte microstruktureringswerkwijzen worden vervaardigd, zoals bijvoorbeeld het LIGA-procédé. Hierbij gaat het om een combinatie van rontgenlithografie en "galvanoforming" (DE-C 35 37 483, Micro-Electronic-Engineering 4 (1986) 35). Een met het LIGA-procédé verkregen vorm van de microstructuur maakt op een bijzonder gunstige wijze reproduceerbare, gelijkmatig verlopende wandvlakken van de kanalen mogelijk, waarbij een bijzonder kleine verhouding van diameter tot lengte van 1:3 tot 1:30 bereikt kan worden. De in het DE-A 36 09 402 vermelde openingen kunnen met behulp van de etstechniek of door middel van fotolithografie bij de desbetreffende poriëndiameters slechts worden vervaardigd met verhoudingen van diameter tot lengte van niet kleiner dan 1:1. Vergelijk hiervoor de gegevens van de firma Metrigratics, Wilmington, Massachusetts, USA in het betreffende gegevensblad M-3011 3.5 M 686. Het elektrodemateriaal kan uit nikkel of goud bestaan, maar een bijzonder voordelige uitvoering vormt echter een gecarboniseerde structuur uit kunststofmateriaal.

De in de meetcel gebrachte elektrolyt kan hetzij polymeer,

8902402

gelvormig of ook vloeibaar zijn en van organische aard of waterhoudend zijn. De gunstige wijze van funktioneren van de meetcel met de een microstructuur bezittende meetelektrode is daarvan onafhankelijk. Door de gedefinieerde structuur van de elektrode ontstaan in de elektrolyt
5 uniforme en korte diffusiewegen. Vanwege de gunstige geometrische verhoudingen treedt een goede stofuitwisseling op in de buurt van het grensvlak tussen de meetelektrode en de elektrolyt enerzijds en de elektrolytruimte anderzijds, dat wil zeggen door de elektrochemische meetreactie of door uitwisseling van het eventueel in de elektrolyt aanwezige oplosmiddel tegen de gasfase bepaalde concentratieveranderingen
10 hebben slechts een geringe invloed. De elektrolyt in de kanalen kan op grond van deze eigenschappen mede worden benut voor het controleren van stoftransport, zodat zeer dunne membranen kunnen worden gebruikt voor eventueel afdekken van de elektrode ten opzichte van de omgeving. Er
15 worden zodoende hogere gevoeligheden en kortere reactietijden bereikt.

Het elektrodeoppervlak aan de gaszijde wordt bij voorkeur bekleed of overtrokken met een hydrofobe bedekking of bekleding, zodat de kopvlakken van de tussenwanden tussen de kanalen een bekleding hebben, die een vloeibare of gelvormige elektrolyt dankzij de capillaire
20 krachten beter tegen kan houden. Omdat daarvoor slechts een geringe hoeveelheid kunststof voldoende is, kan daarin ook slechts weinig meetgas worden opgeslagen. Bovendien vallen mechanische vervormingen minder te vrezen dan bij een membraanachtige afdekking.

Om echter een betere bescherming tegen stofdeeltjes of
25 andere vreemde lichamen te verkrijgen, die anders eventueel in de kanalen zouden kunnen binnendringen of daarop invloed zouden kunnen hebben, wordt de bedekking als een membraan uitgevoerd, dat de kanaalopeningen afdekt. Met afnemende dikte van het membraan wordt het stoftransport voor een gegeven elektrolyt steeds meer bepaald door de geometrie van
30 de kanalen. Bij voldoende dunnen membranen hangt de lengte van de effectieve diffusie weg(en) in hoofdzaak af van de diameter van de kanalen. Bij kanaaldiameters <10 micrometer kunnen in waterige elektrolyten reactietijden van minder dan een seconde worden bereikt. Hiervoor zijn kanaallengten geschikt van circa 50 micrometer.

35 Als werkwijze die geschikt is voor het aanbrengen van zeer dunne porievrije membranen komt de plasmapolymersatie in aanmerking. Voor een membraanafscheiding worden de kanalen vooraf met een matrixstructuur (materiaal) of een vormstempel gevuld die (dat) na het vormen van het membraan weer wordt verwijderd. Als men de kanaalopeningen aan

de gaszijde door plasmapolymerisatie heeft afgesloten met een membraan, wordt (daardoor) verhinderd dat zich tussen de kopvlakken van de tussenwanden van de kanalen en het membraan een elektrolytlaagje vormt. Een eenvoudig over de kanalen gespannen membraan zou microscopisch
5 (dunne) elektrolytlaagjes mogelijk maken die ongedefinieerde extra reactieoppervlakken naast de binnenwanden van de kanalen zouden laten ontstaan.

Om zowel de gevoeligheid van de meetcel te verhogen en deze verhoogde gevoeligheid ook bij gedeeltelijk verlies van de activiteit
10 van het elektrodenoppervlak te stabiliseren en vast te houden, en de selectiviteit van de meetcel ten opzichte van verschillende gasbestanddelen te vergroten, wordt overwogen (voorgesteld) aan de elektrolyt een reagens toe te voegen dat een reactie aangaat met het aan te tonen gas. Dergelijke toevoegsels bestaan met voordeel uit een porfyrinecomplex
15 of uit een ftalocyaninecomplex, waarbij voor het aantonen van zuurstof als reagens kobalt-porfyrine wordt overwogen (voorgesteld). Als aan de elektrolyt een dergelijk reagens is toegevoegd, worden door selectieve reacties van de aan te tonen gasmoleculen met het reagens eerst primairre produkten gevormd. In een daarop volgende reactie worden deze aan
20 het elektrodenoppervlak omgezet in volgende produkten. Zodoende kunnen de gasmoleculen direct als het aan te tonen gas in de elektrolyt komt, met het reagens reageren, zonder dat ze eerst tot aan het oppervlak van de meetelektrode moeten doordringen, om een meetbare reactie teweeg te brengen, zoals bij een elektrolyt zonder toevoeging van reagens noodzakelijk zou zijn. Hieruit volgt een steilere concentratiegradiënt over
25 het totale membraanoppervlak wat tot een verhoging van de gevoeligheid leidt. Ook als het oppervlak van de meetelektrode gedeeltelijk zou worden vergiftigd, blijft het reactievermogen van de gasmoleculen met het reagens behouden, zodat het aktiviteitsverlies slechts een fractio-
30 nele invloed heeft op de aantoongevoeligheid van de meetelektrode.

Door de keuze van een geschikt reagens dat specifiek met een aan te tonen gas reageert, kan de selectiviteit van de meetcel worden verhoogd. Zo is bijvoorbeeld voor het selectief meten van O_2 als reagens kobalt-porfyrine geschikt. De in de elektrolyt naar binnen
35 diffunderende zuurstofmoleculen zijn in staat, met het kobalt-porfyrine preferentieel een primair reactieprodukt te vormen.

Als men het reagens als een bekleding op de binnenzijde van de wanden van de kanalen aanbrengt, heeft men het gebied voor het vormen van primaire reactieprodukten gunstig in de nabijheid van het reac-

tieoppervlak gebracht.

Een mechanisch bijzonder stabiele, in het gebruik robuuste meetcel verkrijgt men, wanneer men de meet- en de tegenelektrode met een zelfde structuur uitvoert en met dezelfde werkwijze vervaardigt en
5 ze als een sandwich met een polymere elektrolyt in het midden samen-voegt tot een pakket. Men verkrijgt een lekvrije of lekveilige, gemakkelijk hanteerbare meetcel, die bovendien dezelfde goede meeteigenschappen als andere, ingewikkeld opgebouwde meetcellen te zien geeft. Zowel de meet als de tegenelektrode staan in contact met de omgeving, zodat
10 in het bijzonder bij het meten van O_2 de in de elektrolyt aan de meet-elektrode tot water omgezette zuurstof aan de tegenelektrode weer terug wordt gevormd tot zuurstof en weer aan de omgeving wordt afgegeven. Daardoor wordt vermeden dat het watergehalte in de elektrolyt toeneemt.

15 Als men in de meetcel zorgt voor een elektrolyt met een toevoegsel als reagens dat met het aan te tonen gas een irreversibele reactie aan kan gaan en waarvan de meetelektrode wat het stoftransport van zowel het reagens als de primaire reactieprodukten in de elektrolyt ^{betreft} is losgekoppeld van de tegenelektrode, kan een dergelijke elektrochemische meetcel ook als apparaat voor het nemen van monsters
20 of dosimeter worden gebruikt. Door de genoemde maatregelen wordt verhinderd, dat tijdens het nemen van monsters reagensmoleculen of primaire reactieprodukten bij de tegenelektrode komen. Een dergelijk apparaat kan worden gebruikt, om de statistische concentratie van het meetgas beschouwd over de tijd in de omgeving van de drager van het
25 apparaat te bepalen. Hiertoe laat men bij niet gepolariseerde elektroden het meetgas met het reagens tot de primaire produkten reageren, die in de meetcel tot een later tijdstip worden opgezameld. Nadat de tijdsperiode voor het verzamelen van een monster is beëindigd, worden de
30 elektroden op een spanningsbron aangesloten en worden de primaire produkten elektrochemisch in de daarop volgende produkten omgezet. De coulometrisch bepaalde lading is een maat voor de (totaal) in de tijdsperiode voor het verzamelen van een monster opgenomen hoeveelheid gas.

Om tijdsduren voor het bepalen van het resultaat van de
35 orde van seconden en een voldoende reagenscapaciteit te waarborgen, worden bij voorkeur nauwe kanalen met lengte tot 300 micrometer gebruikt. Bijzonder gunstig is het om als reagens een stof te kiezen, die met de aan te tonen stof reageert tot een primair produkt dat door de elektrodereactie weer wordt omgezet in het reagens. Een dergelijke dosimeter

is, wat de voorraad reagens betreft bijna onuitputtelijk en onderscheidt zich door een lange gebruiksduur. Als een dergelijk reagens is kaliumjodide bijzonder goed geschikt. Het is goed geschikt voor het bepalen van chloor. Bovendien geeft het bij de genoemde reactie met de aan te tonen stof bij aanwezigheid van stijfsel een blauwe kleur. Zodoende kan de drager van de dosimeter direct zien of de aan te tonen stof aanwezig is en, zo ja, op grond van de mate van verkleuring beoordelen in welke orde van grootte de stof aanwezig is, om eventueel beschermende maatregelen voor te bereiden.

10 Een verbetering van de dosimeter wordt bereikt wanneer het reagens in opgeloste vorm aan de elektrolyt is toegevoegd en de ont-koppeling van het stoftransport tussen de elektroden tot stand wordt gebracht door een ionenuitwisselingsmembraan. In opgeloste vorm is het reagens bijzonder beweeglijk, zodat zich aan het membraan slechts
15 een dun reactiefront kan vormen. Dit waarborgt gedurende de meettijd nagenoeg constante stoftransportcondities. Het ionenuitwisselingsmembraan maakt enerzijds een snelle uitwisseling van de geleidings-elektrolyt mogelijk en verhindert anderzijds doordringen van de reactie-produkten tot de tegenelektrode en daarmee een ongewenste uitwisseling
20 van ladingsdragers. Als membraanmateriaal is een kationenuitwisselaar op basis van perfluorgesulfoneerd PTFE dat bekend is onder de handels-naam Nafion, gunstig gebleken.

Het ionenuitwisselingsmembraan kan geschikt hetzij op de tegenelektrode of op de meetelektrode maar steeds aan de elektrolyt-
25 zijde, zijn aangebracht.

Een verdere doelmatige uitvoeringsvorm wordt bereikt wanneer op de meetelektrode wordt voorzien in een laag van geleidend polymeer. De door het membraan diffunderende aan te tonen stoffen reageren met het polymeer, waarbij de ladingstoestand daarvan verandert;
30 de veranderde ladingstoestand vormt quasi een geïmmobiliseerd reactie-produkt. Polyaniline is een geschikt polymeer gebleken.

Voor het verder verhogen van de elektrokatalytische activiteit kan aan het polymeer een katalysator als reagens zijn toegevoegd. Een dergelijk katalysatortoevoegsel is bij voorkeur ferroceen.

35 Een uitvoeringsvoorbeeld wordt hierna aan de hand van de tekening nader toegelicht.

Fig. 1 toont, niet op schaal, een doorsnede door een meetcel.

Fig. 2 toont een sterk vergrote doorsnede door een deel van de meetelektrode.

In fig. 1 is een bekervormig meetcelhuis (1) gevuld met een elektrolyt (2) die zich tussen een meetelektrode (3) en een tegenelektrode (4) bevindt. De meetelektrode (3) is over de open zijde van het meetcelhuis (1) gespannen en wordt door middel van een O-ring (5) tegen het kopvlak van het huis (1) gedrukt. Om de spankracht in stand te houden is een spanring (6) op het huis (1) geschroefd en die drukt met de kraag (7) ervan de meetelektrode (3) dicht tegen het kopvlak van het meetcelhuis (1) aan. De meetelektrode (3) heeft een groot aantal door de elektrode heen lopende kanalen (8), die de elektrolyt (2) met het aan te tonen gas verbinden, dat door de opening (9) die door de spanring (6) wordt vrijgelaten, bij de door een membraan (10) bedekte meetelektrode (3) kan komen. De kanalen (8) zijn vanwege hun kleine, niet weer te geven geringe afmetingen slechts aangegeven door verticale lijnen. De meetelektrode (3) kan bestaan uit een honingraatstructuur waarvan de kanalen (8) een zeshoekige dwarsdoorsnede hebben en uit een geleidend materiaal zijn gevormd. Zowel aan de meetelektrode (3) als ook aan de tegenelektrode (4) zijn elektrische aansluitingen (14) aangebracht voor het afvoeren uit het huis (1) van een meetsignaal naar een niet weergegeven inrichting voor het analyseren en aanwijzen van het resultaat.

Voor het gebruik als apparaat voor het trekken van monsters is de meetelektrode (3) aan de elektrolytzijde voorzien van een ionen-uitwisselingsmembraan dat een stoftransport tussen de elektroden (3, 4) verhindert. De elektrolyt (2) bevat een toevoeging van reagens (17) wat is aangegeven door cirkeltjes.

In fig. 2 is sterk vergroot een gedeelte van de in fig. 1 weergegeven meetcel getekend, waarin in doorsnede twee kanalen (8) van de meetelektrode (3) met hun tussenwanden (12), de kopvlakken (13) en de kanaalwanden (11) zijn weergegeven. De naast de kanalen (8) liggende kanalen (8') zijn slechts gedeeltelijk weergegeven, maar aan weerszijden van de kanalen (8) zijn een groot aantal identieke kanalen aanwezig. De kanalen (8) hebben een wandlengte van circa 300 micrometer en zijn volledig gevuld met de elektrolyt (2). De vloeibare elektrolyt (2) bevat een toevoeging van een reagens (17) (weergegeven door cirkeltjes) en het meetcelhuis (1) is (geheel) met dat mengsel gevuld, waarin de tegenelektrode (4) is ondergedompeld.

C O N C L U S I E S

1. Elektrochemische meetcel voor het aantonen van gasvormige componenten met een elektrolyt die zich tussen een tegenelektrode en een van gas doorlatende poriën voorziene meetelektrode bevindt, met het kenmerk dat de poriën zijn uitgevoerd als tenminste ten dele of
5 zelfs volledig met de elektrolyt (2) gevulde kanalen (8, 8') waarvan de diameter niet groter is dan circa 10 micrometer bij een kanaallengte van tot 300 micrometer, in het bijzonder tot 50 micrometer en waarvan de breedtedikte van de tussenwanden niet meer dan 5 micrometer bedraagt.

2. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 1 met het
10 kenmerk dat de kanalen (8, 8') door een microstrukturingswerkwijze die door een lithografieprocédé, bij voorkeur een rontgenlithografieprocédé met synchrotronstraling en daarop volgend "galvanoforming" bepaald wordt, gevormd zijn.

3. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 1 of 2 met
15 het kenmerk dat de kanalen (8, 8') aan de gaszijde, ter hoogte van de kopvlakken (13) van de tussenwanden van de kanalen (12) zijn voorzien van een hydrofobe bedekking (10).

4. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 3 met het kenmerk dat als hydrofobe bedekking een membraan (10) over de kanalen
20 (8, 8') is heen gelegd.

5. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 3 of 4 met het kenmerk dat de bedekking (10) met behulp van het (zogenaamde) plasmapolymersatieprocédé op de kopvlakken (13) van de tussenwanden van de kanalen (12) is afgescheiden en (dat het) de meetelektrode (3)
25 aan de gaszijde afsluit.

6. Elektrochemische meetcel volgens één der conclusies 1 tot 5 met het kenmerk dat aan de elektrolyt (2) een reagens (17) is toegevoegd dat een reactie met het aan te tonen gas aangaat.

7. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 6 met het
30 kenmerk dat als reagens (17) een porfyrinecomplex wordt beoogd (toegepast).

8. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 6 met het kenmerk dat als reagens (17) een Fe- of Co-ftalocyaninecomplex wordt beoogd (toegepast).

35 9. Elektrochemische meetcel volgens één der conclusies 6 tot 8 met het kenmerk dat het reagens (17) als een bekleding op de binnenzijde op de kanaalwanden (11) is aangebracht.

8802402.

10. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 1 of 2 met het kenmerk dat een polymere elektrolyt als een sandwich is opgenomen tussen de meetelektrode (3) en de met een gelijksoortige vervaardigingsmethode verkregen tegenelektrode (4).

5 11. Elektrochemische meetcel volgens één der conclusies 6 tot 9 met het kenmerk dat voor het gebruik als dosimeter, in de elektrolyt (2) een met het aan te tonen gas een irreversibele reactie aangaand reagens (17) is opgenomen, dat de kanalen (8, 8') bij voorkeur een lengte hebben van circa 200 micrometer tot 300 micrometer
10 en aan de gaszijde zijn afgesloten met een poriënvrij membraan (10), en dat de meetelektroden (3) en de tegenelektroden (4) wat betreft stoftransport van het reagens (17) en van het bij de reactie van het reagens (17) met de aan te tonen stof gevormde primaire reactieproduct van elkaar losgekoppeld kunnen worden en dat, door aanleggen van een
15 spanning aan de meetelektrode (3) en de tegenelektrode (4) pas na een afgesloten verzamelbewerking, het reactieproduct door een redoxreactie aan de meetelektrode (3) kwantitatief kan worden omgezet in een volgend produkt.

12. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 11 met het
20 kenmerk dat het reactieproduct door de redoxreactie als volgend produkt kan worden omgezet in het reagens (17).

13. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 11 of 12 met het kenmerk dat het reagens (17) een in een fosfaatbuffer opgelost kaliumjodide is.

25 14. Elektrochemische meetcel volgens één der conclusies 11 tot 13 met het kenmerk dat het reagens als katalysatortoevoegsel (17) in een geleidend polymeer is gebonden.

15. Elektrochemische meetcel volgens conclusie 14 met het kenmerk dat het katalysatortoevoegsel (17) ferroceen is.

30 16. Elektrochemische meetcel volgens één der conclusies 11 tot 13 met het kenmerk dat het reagens (17) een geleidend polymeer is.

17. Elektrochemische meetcel volgens één der conclusies 11 tot 16 met het kenmerk dat de tegenelektrode (4) wat het stoftransport betreft door een ionenuitwisselingsmembraan (15) van de meetelektrode
35 (3) is ontkoppeld.

o-o-o-o-o

2822402

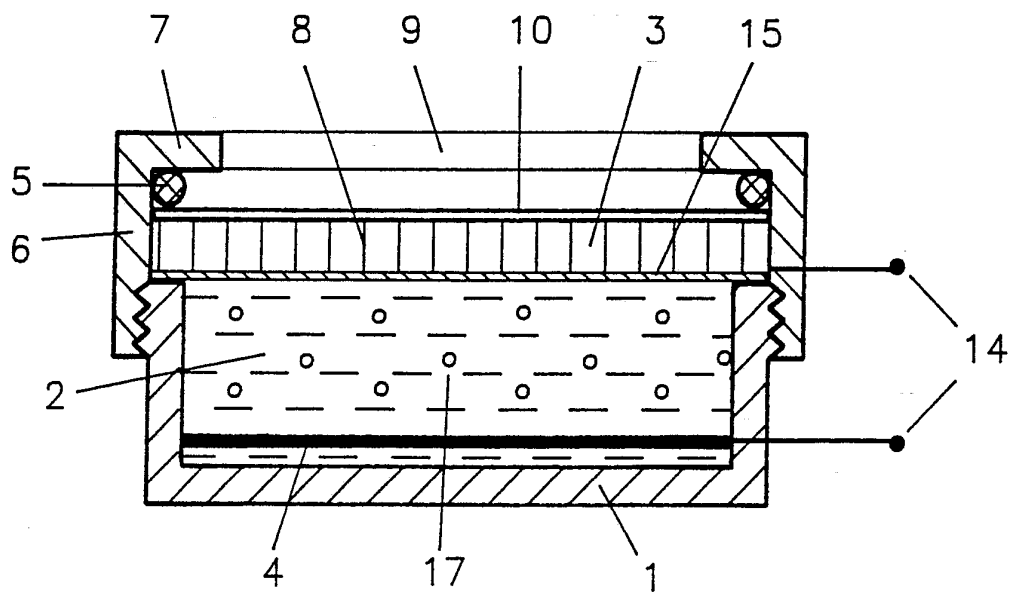


Fig 1

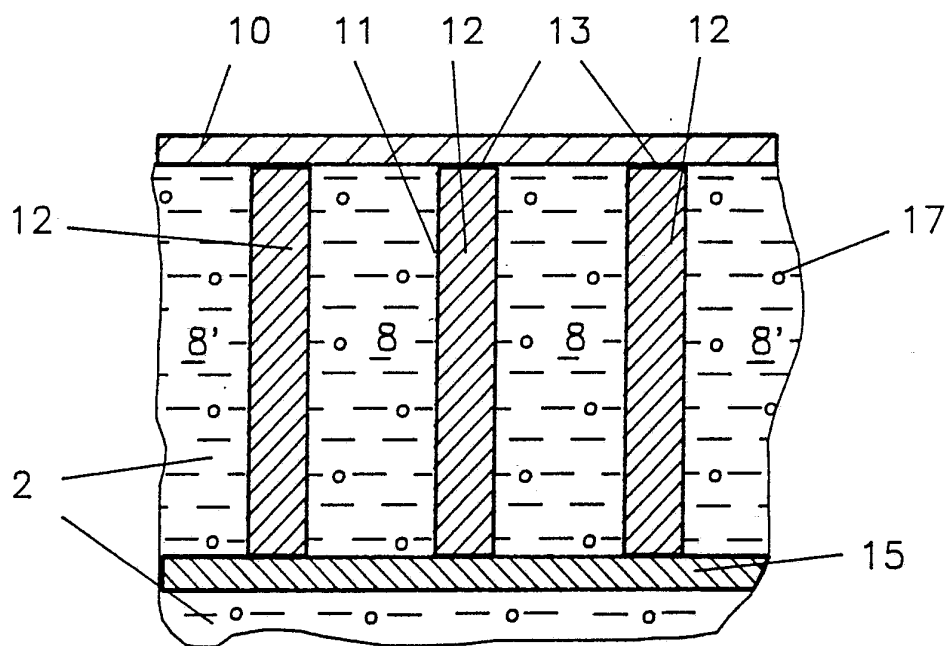


Fig 2

Drägerwerk Aktiengesellschaft, Lübeck, Bundesrepublik Deutschland

89 02 402.