

文章编号:1001-9014(2012)02-0148-06

采用中红外空芯光纤探头的特征谱遥测系统

谭伟, 何宇婧, 杨从辉, 石艺尉*

(复旦大学 通信科学与工程系, 上海 200433)

摘要:设计制作了多种空芯光纤探头,搭建了基于傅里叶变换红外光谱仪的遥测系统。实验结果表明,采用锥形耦合光纤为接收光纤的探头具有17.6%的高效系统传输效率。对聚碳酸酯、聚偏二氟乙烯等有机物和无水乙醇、甲苯等有机溶剂薄膜的光谱进行测量,得到了遥测光谱。根据甲苯在 1605 cm^{-1} 波数的特征峰对甲苯/乙醇混合溶液中的甲苯浓度进行定量遥测分析。配置浓度在5%~50%的多份混合溶液用于建立定量模型,并独立检验。结果显示检验的预测均方根误差(RMSEP)为3.356,参考值和预测值的相关系数为0.9200。初步实现了对薄膜、混合溶液等进行红外特征谱的遥测。

关键词:中红外;空芯光纤;探头;特征谱;遥测

中图分类号: O433.1 **文献标识码:**A

Remote measuring system for infrared spectral features using hollow fiber probe

TAN Wei, HE Yu-Jing, YANG Cong-Hui, SHI Yi-Wei*

(Department of Communication Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Infrared probes composed of different hollow fibers were designed, fabricated, and optimized. Remote measuring system using the probe was set up with a Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR). The experimental results showed that the transmission efficiency reached 17.6% when tapered fiber was used as the receiving fiber in the probe. Infrared spectral features were measured for films such as polycarbonate (PC) and Poly vinylidene fluoride (PVDF), as well as liquid-phase films such as ethanol and toluene. Quantitative measurements were carried out for the mixed liquid of ethanol and toluene using the characteristic absorption peak of toluene at the wavenumber of 1605 cm^{-1} . A number of mixed liquid with various concentration ranging from 5% to 50% were made to build the quantitative model and evaluate the effect of the measurement. The results showed that RMSEP was 3.356 and the correlation coefficient was 0.9200. The system can be used in remote sensing of spectral features for solid and liquid phase films.

Key words: mid-infrared; hollow fiber; probe; spectral feature; remote sensing

PACS: 78.20.Gi

引言

红外光谱遥测方式分为被动式遥测和主动式遥测^[1-2]。主动式遥测是一种适合于小视场空间的测量方法,需要额外的红外光源,通过发射红外光并收集经过待测体的特征光谱,实现对待测体特性的遥测。

傅里叶红外光谱仪(FTIR: Fourier Transform Infrared Spectrometer)与主动式遥测技术相结合,已发展成主动式傅里叶变换红外光谱遥测技术。传统的

光谱仪体积庞大、移动不便,测量分析都在仪器样品腔内部进行,无法实现遥测遥感。随着微电子微机械系统技术的发展,微型化、便携式傅里叶变换红外光谱仪正在被广泛研究^[3-4]。红外光谱仪的微型化发展需要相应的低损耗中红外传输光纤和检测探头,目前的主动式红外光谱遥测一方面受制于探头收集的信号微弱,另一方面受制于传输媒介的高损耗,信噪比较低,不容易实现远距离的遥测功能。

红外空芯光纤为主动式红外光谱遥测提供了宽

收稿日期:2010-12-07,修回日期:2011-06-23

基金项目:国家自然科学基金(60971014);“211工程”三期重点学科建设项目;复旦大学研究生创新基金项目

Foudantion items: Supported by National Natural Science Foundation of China(60971014). National Key Discipline Program, 211 Project Phase III. Graduate Innovation Program of Fudan University

作者简介:谭伟(1984-),男,江苏人,硕士研究生,主要从事空芯光纤方面的研究. E-mail:082021094@fudan.edu.cn.

* 通讯作者: ywshi@fudan.edu.cn.

Received date: 2010-12-07, revised date: 2011-06-23

Foudantion items: Supported by National Natural Science Foundation of China(60971014). National Key Discipline Program, 211 Project Phase III. Graduate Innovation Program of Fudan University

作者简介:谭伟(1984-),男,江苏人,硕士研究生,主要从事空芯光纤方面的研究. E-mail:082021094@fudan.edu.cn.

* 通讯作者: ywshi@fudan.edu.cn.

谱范围的低损耗传输媒介。它是一种芯径为空气或真空的光纤，分为泄漏型和全反射型^[5]。泄漏型空芯光纤的内壁材料折射率大于1，制作工艺是在金属、塑料、玻璃等材料的基管内壁镀上金属膜或者介质和金属膜^[6,7]，具有结构简单、易于制造、柔韧性好、红外传输损耗小的优点，特别是在中红外具有较低的、平坦的传输损耗，因而使得中红外的信号传输和遥测成为可能。

结合中红外空芯光纤的各种优点，设计并制作了多种空芯光纤探头，根据实验选取最佳的探头结构，实现了由 FTIR、传输光纤和空芯光纤探头组成的遥测系统。

1 系统组成

系统结构示意图如图1所示。主要由 FTIR、红外传输光纤和探头组成。FTIR 光源发射的宽谱光经过椭圆反射镜反射、聚焦和耦合，由传输光纤到达探头，探头收集待测样品的反射光，并将反射光传输至氘化硫酸三甘钛（Deuterated Triglycine Sulfate, DTGS）检测器。通过低损耗红外光纤的传输，实现遥测功能。

1.1 探头的设计和结构

光纤探头在系统中负责红外光源的发射和反射光的收集。图2为光纤探头的内部结构，主要包括出射光纤、接收光纤和镀有银膜的平面反射镜等。两片反射镜互成90°置于探头内部，构成反射光路。采用透射反射的方法对样品进行测量。

FTIR 的宽谱光经过传输光纤到达探头，并由探头的出射光纤射向附着在金属银面的样品薄膜，光束穿过样品到达金属表面后被反射，再次穿过样品通过接收光纤到达检测器。这种类似于透射的测定方法与传统的在光谱仪内部测量的吸收光谱是一致的，所以能够反映样品的红外特征吸收。

低损耗空芯光纤和平面反射镜的工艺已经相对

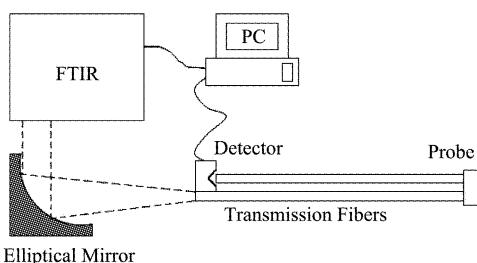


图1 遥测系统结构示意图

Fig. 1 Schematic setup for the remote measuring system

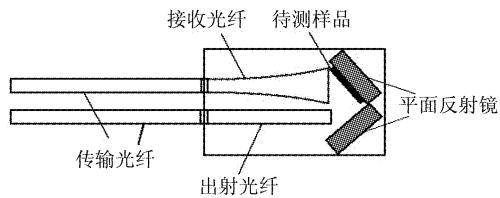


图2 光纤探头的内部结构

Fig. 2 Structure of sensing probe

成熟，可制作成毫米级的微型探头，满足便携式、微型化测量的需求。为了设计高探测效率的探头，首先设计了如下几种具有不同入射和接收特性的空芯光纤。

1) 玻璃管光纤(简称玻璃管)：按内径不同分为5 mm、1 mm 和0.7 mm 玻璃管。内壁镀有银膜，可以低损耗传输红外光。理论研究表明，空芯光纤的传输损耗与内径的三次方成反比。1 mm 玻璃管兼有低传输和柔韧性好的特点，被用于传输光纤。

2) 锥形管光纤(简称锥形管)：是以锥形玻璃管为基管的内壁镀银的光纤。设计了两种几何结构，入射端内径分别为3 mm 和5 mm，出射端内径均为0.7 mm。具有收集放射光效率高，出射端发散角大的特点^[8]。若作为入射光纤，可以覆盖较大的样品面积。

3) 光纤束：由18根内径为0.7 mm，内壁镀银的光纤构成，它的总直径与5 mm 玻璃管光纤相当，但易于弯曲。

三种光纤发散角大小比较如图3所示。由图得出1 mm 玻璃管发散角最小；入射端为5 mm 的锥形管的发散角，由于其具有较大的内径变化率，发散角最大。

20 cm 长的5 mm 玻璃管和光纤束的损耗谱比如图4所示。由于它们的出射端内径比检测器的

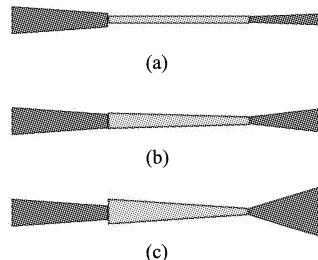


图3 玻璃管和锥形管出射端发散角比较 (a)1 mm 玻璃管
(b)3 mm 锥形管 (c)5 mm 锥形管

Fig. 3 Comparison of divergence angle for glass fiber and tapers (a)1 mm glass hollow fiber (b)3 mm tapered hollow fiber (c)5 mm tapered hollow fiber

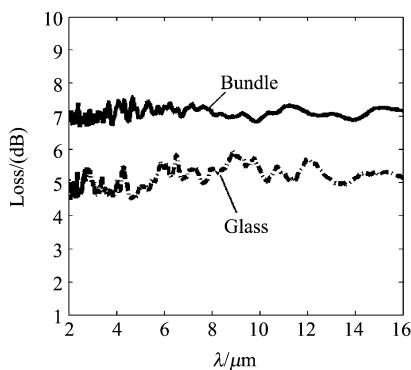


图 4 5 mm 玻璃管和光纤束的损耗谱

Fig. 4 Loss spectra of glass fiber and fiber bundles

检测口径大很多,所以在检测器前加装锥形耦合器保证出射光被耦合至检测器中。由图 4 可以看出光纤束的损耗比 5 mm 玻璃管高了约 2 dB。

1.2 系统的传输效率

为了获得较高的系统传输效率和良好的测量信噪比,选择合适的出射和接收光纤至关重要。根据不同的光纤结构,测量了在没有样品的情况下系统的传输效率,结果如表 1 所示。在同样的接收光纤下,以 5 mm 锥形管作为出射光纤的传输效率均低于以 1 mm 玻璃管作为出射光纤的情况。这是因为 5 mm 锥形管的聚光作用使得出射端的发散角大幅度变大,因此增大了反射光在传输光纤中的损耗。

在各种光纤结构的组合中,出射和接收分别采用 1 mm 和 0.7 mm 玻璃管光纤,得到的系统传输率最高,为 19.2% (相当于损耗为 7.2 dB),但是由于接收直径较小,在测量过程中“对准”的要求非常高。测量的结果显示其波动比较大,这是因为 0.7 mm 玻璃管的接收直径较小,微小的偏差使得探头只能覆盖一部分反射信号,从而降低了反射率和信噪比,对测量结果造成较大的影响。而且探头在携带、移动的过程中机械扰动不可避免,因此虽然该设计具有较高的传输率,但稳定性不高,可靠性难以保证。

表 1 不同结构探头的传输效率

Table 1 Transmission efficiency for different kinds of fiber probes

接收	5 mm 锥形管	1 mm 玻璃管
出射		
5 mm 锥形管	9.8%	12.4%
3 mm 锥形管	10.2%	17.6%
0.7 mm 玻璃管	5.9%	19.2%
1 mm 玻璃管	3.9%	15.1%
光纤束	2.2%	10.2%

从探头微型化和稳定性两方面考虑,最终选择 1 mm 玻璃管作为出射光纤,3 mm 锥形管作为接收光纤,传输光纤长度为 17 cm。系统传输效率为 17.6%,即 7.5 dB,其中传感头部分的耦合损耗和光纤传输部分的损耗分别为 4.1 dB 和 3.4 dB。这种结构组合不仅能收集较多的反射光,具有较高的系统传输率,而且“对准”的要求大大降低。实验中发现,5 mm 锥形管比 3 mm 锥形管的损耗要大,原因也是 5 mm 锥形管具有较大的内径变化率,发散角较大,导致信号在传输中造成较高的损耗。

使用光纤束作为接收光纤,测量结果均不如其他组合。这是因为光纤束和 1 mm 玻璃管传输光纤之间需要用锥形玻璃管耦合,增加了一定的耦合损耗。另一个可能的原因是光纤束尽管具有约 5 mm 的总直径,但是构成光纤束的各个光纤之间有一部分接收盲区,造成光纤束的接收能力不佳,降低了传输效率。

2 特征谱遥测

选取两种具有红外活性的有机聚合物材料:聚碳酸酯(Poly Carbonate, PC) 和聚偏二氟乙烯(Poly Vinylidene Fluoride, PVDF),对它们的薄膜作红外谱的遥测。薄膜的制备采用浸涂制膜法,调节聚合物材料的溶液浓度来控制薄膜的厚度。实验中薄膜的厚度约为 30~50 μm。

图 5 是 PC 的红外遥测谱。在图谱中,1775 cm⁻¹ 是 C=O 键伸缩振动吸收,1230 cm⁻¹、1190 cm⁻¹、1160 cm⁻¹ 是 C-O 键伸缩振动吸收,1080 cm⁻¹ 和 1050 cm⁻¹ 是 C-O 与苯环相连的醚键的伸缩振动。1380 cm⁻¹ 和 1360 cm⁻¹ 的吸收峰具有特征性,表明两个甲基连接在一个碳原子上。图 6 是 PVDF 的红外遥测谱,其中 2983 cm⁻¹、2917 cm⁻¹、2864 cm⁻¹ 为 C-H 伸缩振动,1405 cm⁻¹ 为 CH₂ 弯曲振动、1186

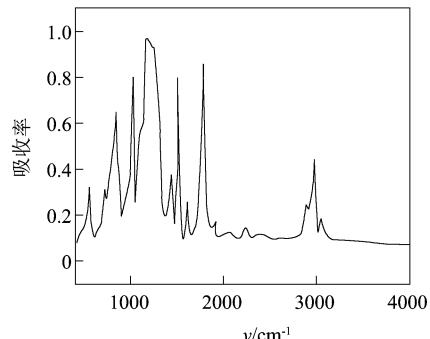


图 5 PC 的红外遥测谱

Fig. 5 Infrared spectrum of PC

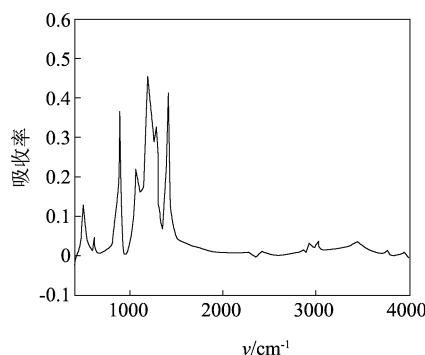


图 6 PVDF 的红外遥测谱

Fig. 6 Infrared spectrum of PVDF

cm^{-1} 、 879 cm^{-1} 为 C-C 骨架振动, 1070 cm^{-1} 为平面内摇摆振动^[9].

对于液体薄膜, 测量了乙醇和甲苯两种有机液体, 它们在中红外处都有特征吸收峰. 遥测的方法与薄膜类似. 图 7 显示了测量液体薄膜的装置图, 待测液体由蠕动泵抽取缓慢流过镀银反射镜表面, 通过控制流速来获得较薄的液体薄膜.

图 8 是乙醇的红外遥测谱, 由图可以清晰看到各个吸收峰, $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰是 CH_3 反对称伸缩振动, 1380 cm^{-1} 的吸收峰是 CH_3 对称变角振动, 该吸收具有特征性, 表明 CH_3 基团的存在^[10]. 图 9 是甲苯的红外遥测谱, 甲苯具有环状骨架, 其 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动的吸收峰与苯环上的取代基甲基有关, 在与 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动有关的各个吸收峰中, 1605 cm^{-1} 处的吸收峰不易受其他峰的干扰, 具有高度的特征性^[10]. 由图 9 可见, 1605 cm^{-1} 处的吸收峰具有良好的信噪比.

3 混合溶液的遥测定量分析

在工业应用中, 甲苯/乙醇混合溶液常常被用作清洗剂. 为了定量分析混合溶液的组分浓度, 使用该遥测系统对混合溶液中的甲苯含量作初步的定量分析. 由于甲苯在 1605 cm^{-1} 处具有特征吸收峰, 该峰

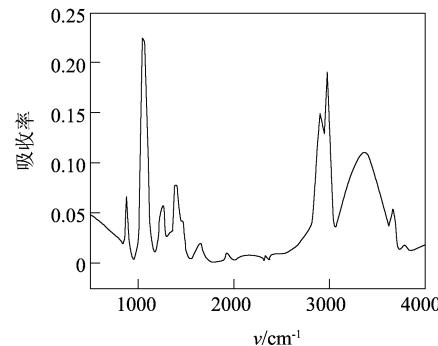


图 8 乙醇红外遥测光谱

Fig. 8 Infrared spectrum of ethanol

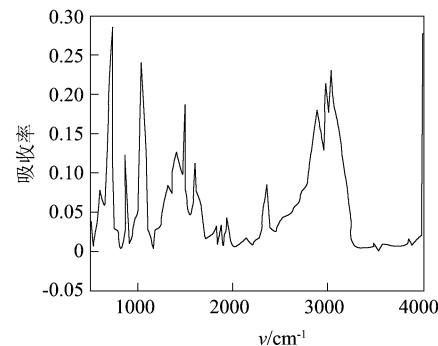


图 9 甲苯红外遥测光谱

Fig. 9 Infrared Spectrum of toluene

不受无水乙醇特征吸收峰的干扰, 具有很好的特征性, 可以利用该特征峰的强弱和甲苯在混合溶液中的组分比例得到甲苯浓度和谱峰强度的工作曲线.

根据 Lambert-Beer 定律,

$$\frac{T}{T_0} = e^{-\alpha Lc}, \quad (1)$$

其中 T 和 T_0 分别为样品和背景的测量强度, α 为吸收系数, L 为混合溶液的吸收厚度, C 为浓度, 得到吸光度 $A = \alpha Lc$. 配置 12 份甲苯浓度范围在 5% ~ 50% 的甲苯/乙醇混合溶液, 通过探头的测量平台, 可以得到相应的吸光度值. 甲苯随浓度变化的红外遥测光谱见图 10, 其中图 10(a) 为方便比较, 把 20.0% 浓度的谱线整体稍稍下移. 甲苯在 1605 cm^{-1} 处具有特征吸收峰, 该峰不受无水乙醇光谱的干扰, 具有很好的特征性. 由图 10(b) 可以看出, 不同浓度的甲苯溶液在特征吸收峰处具有明显的强度差别. 当混合溶液中甲苯的含量低于 5.0% 时, 其特征峰已经难以辨认, 这也是该探头的最小测量浓度.

当混合溶液中甲苯的浓度高于 5.0% 时, 位于 1605 cm^{-1} 的特征峰非常清晰, 信噪比良好. 实验采用测量特征峰面积的方法进行定量计算, 这样可以

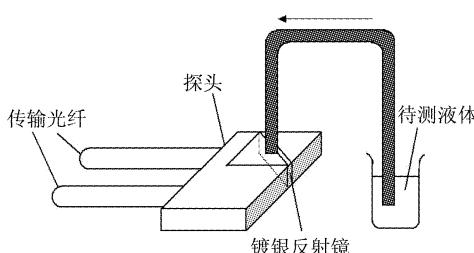


图 7 液体测量系统装置图

Fig. 7 Schematic setup for liquid-phase film measurement

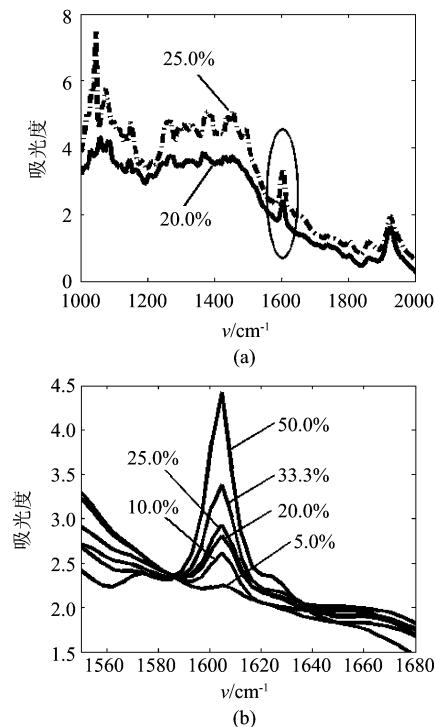


图 10 甲苯随浓度变化的红外遥测光谱 (a) 两种浓度下混合溶液 (b) 放大的特征吸收峰

Fig. 10 Infrared spectra of the mixed liquid with various toluene concentrations (a) the mixed liquid with two concentrations (b) details of characteristic absorption peaks

避免样品因素和仪器因素的影响。利用 OPUS 6.0 软件,以特征吸收 1605 cm^{-1} 为中心对称地选取波数范围 $1630\sim1580\text{ cm}^{-1}$ 为峰面积的计算区间,以 8 份样品作为模型校正集建立定量模型,另外 4 份样品作为验证集。为了评价遥测系统的测量能力和实用性,引入预测均方根误差(RMSEP)和独立检验的相关系数(r)两个评价参数^[11]。RMSEP 是预测值与参考值的相对误差,能够反映系统的检测能力和实用性。图 11 显示了基于遥测系统定量分析的预测精度。横轴 M 表示配置溶液的浓度,纵轴 P 表示通过遥测系统和样本定量计算得到的溶液浓度,图中“○”是建立定量模型的校正集,“+”是用于检验的验证集。RMSEP 为 3.356; r 为 0.9200。从实验结果看,使用中红外光纤探头的遥测系统能够对一定浓度范围的甲苯溶液作出检测,并能进行初步的定量分析。

为了进一步提高系统的信噪比,使之能应用于更低浓度或者更远距离的遥测,可以采用加镀介质膜降低吸收峰处损耗的方法提高系统传输效率。已有理论研究表明,存在最佳介质层膜厚使得传输过程中目标波长处的损耗最小^[12]。根据最佳膜厚计算

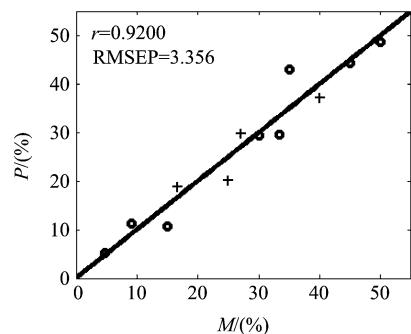


图 11 混合溶液中甲苯浓度的测量

Fig. 11 Measured results of toluene concentration in mixed liquids

公式,加镀 AgI 介质层膜厚为 530 nm,加镀 COP 介质层膜厚为 848 nm。通过控制介质层的薄膜厚度,来获得 1605 cm^{-1} 处的低损耗传输,有望获得更长的遥测距离。采用同样的 FTIR 光源,对于只有金属膜的光纤,损耗为 10 dB/m ,镀介质膜后损耗可以降低至 2 dB/m 。在相同的系统效率下,遥测距离可以从 17 cm 增加至 85 cm 。如果采用激光器作为光源,光纤损耗为 $0.2\sim0.4\text{ dB/m}$,遥测距离可达数米。

4 结论

设计制作了各种不同结构的红外空芯光纤,根据其传输特性,设计了具有较高信噪比的遥测探头。结合傅里叶红外光谱仪,搭建了主动式傅里叶红外遥测系统。该遥测系统能够测量有机薄膜和有机溶剂的红外特征光谱。测量结果显示光谱图清晰,特征吸收峰的信噪比较高。利用甲苯在 1605 cm^{-1} 处的特征吸收,系统测量了甲苯/乙醇混合溶液的红外光谱,根据 Lambert-Beer 定理进行建模和定量分析,得到独立检验的预测均方根误差和相关系数分别为 3.356 和 0.9200,实验结果表明,遥测系统具有一定的定量测量能力。通过加镀介质膜降低特征谱处的传输损耗,有望得到遥测距离更远的红外图谱。红外空芯探头结构稳定,轻巧便携,随着微型光谱仪的日趋成熟,在主动式红外遥测、有线长距离遥测、在线监测检测等领域具有广阔的应用前景。

REFERENCES

- [1] GAO Min-Guang, LIU Wen-Qing, ZHANG Tian-Shu, et al. Remote sensing of atmospheric trace gas by airborne passive FTIR[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis(高闽光,刘文清,张天舒,等.机载 FTIR 被动遥测大气痕量气体.光谱学与光谱分析),2006,26(12):2203~2206.

(下转 187 页)

面探测器,图8是其成像图片。

该测试方法测试理论的数学推导较多,容易产生一定的误差,示例中测试值与设计值之间就出现了约15%的误差,该误差经过分析,主要来源于式(6)的数学模型。同时在实际的斩波测试中,由于反射层与桥面之间形成了微型电容,系统的寄生电容可能对电学测试方法得到的测试值产生影响。总而言之,微观热学参数测试还需要从微观数学模型中找到误差所在,进行完善,使得测试值更接近客观的实际参数。

4 结论

介绍了一种微测辐射热计热学参数的测试方法



图8 320×240非制冷红外探测器成像图片
Fig. 8 IR image by 320×240 uncooled IRFPA

及理论,建立了一套相对准确的计算模型,同时验证了该方法及数学模型的有效性。该方法能够满足非制冷红外探测器的研制,在测试中能够得到相对准确的微测热辐射计热学电学参数,可以用于指导基于微测热辐射计的非制冷红外焦平面研制。

REFERENCES

- [1] Ahmed A H Z, Tait R N. Characterization of amorphous $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y$ for micromachined uncooled bolometer applications[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**(8): 5326–5332.
- [2] Almasri M, Bai Xu, Castracane J. Amorphous silicon two-color microbolometer for uncooled IR detection[J]. *Sensors Journal, IEEE*, 2006, **6**(2): 293–300.
- [3] Neuzil P, Mei T. Evaluation of thermal parameters of bolometer devices[J]. *Applied Physics Letters*. 2002, **80**(10): 1838–1840.
- [4] Qi C, Paradis S, Bui T, et al. Design of dual-band uncooled infrared microbolometer[J]. *Sensors Journal, IEEE*, 2011, **11**(1): 167–175.
- [5] Mang O Y. Measurement of effective absorptance on microbolometers [J]. *Instrumentation and Measurement, IEEE*, 2006, **55**(3): 1012–1016.
- [6] Zerov V Y, Malyarov V G, Khrebtov I A. Calculational modelling of the main characteristics of an uncooled linear microbolometer array[J]. *Journal of Optical Technology*, 2004, **71**(3): 153–157.
- [7] Li G, Yuan N Y, Li J H, et al. Thermal simulation of micromachined bridge and self-heating for uncooled VO_2 infrared microbolometer[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2006, **126**(2): 430–435.

(上接152页)

- [2] XIA Qing, ZUO Hong-Fu, XU Juan. Remote sensing of aircraft engine exhausts using FTIR-emission-spectroscopy [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica* (夏卿,左洪福,许娟. FTIR发射光谱遥测飞机发动机排放指数. 航空学报), 2009, **30**(5): 837–841.
- [3] Oppenheimer C, Francis P, Burton M, et al. Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Appl. Phy. B*, 1998, **67**(4): 505–515.
- [4] JIN Yu-Xi, HUANG Mei-Zhen, SHI Man-Man. Fourier transform spectrometer status and its progress in miniaturization[J]. *Modern Scientific Instruments* (金玉希,黄梅珍,施曼曼,傅里叶变换光谱仪现状及其微型化进展. 现代科学仪器), 2010, (3): 131–137.
- [5] Harrington J A. A review of IR transmitting, hollow waveguides[J]. *Fiber and Integrated Optics*, 2000, **19**(3): 211–227.
- [6] Nubling R K, Harrington J A. Hollow waveguide delivery system for high-power, industrial CO_2 lasers [J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(3): 372–380.
- [7] Shi Y W, Ito K, Ma L, et al. Fabrication of a polymer-coated silver hollow optical fiber with high performance [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(26): 6736–6740.
- [8] Yang C H, Hua H, Tan W. Loss spectrum measurement for infrared hollow fiber based on the Fourier transform infrared spectrometer[J]. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(13): 2504–2509.
- [9] Peng Y, Wu P Y, A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process [J]. *Polymer*, 2004, **45**(15): 5295–5299.
- [10] WENG Shi-Fu. *Fourier transform infrared spectrometer* [M]. Beijing: Chemical Industry Press(翁诗甫. 傅立叶变换红外光谱仪. 北京:化学工业出版社), 2005: 240–246.
- [11] LIN Fen-Fang, CHEN Zhu-Lu, WANG Ke, et al. Determination of nitrogen in rice leaf based on FTIR spectra and siPLS-GA-PLS algorithm [J]. *J. Infrared Millim. Wave* (林芬芳,陈祝炉,王珂,等. 基于傅立叶变换红外光谱和siPLS-GA-PLS的水稻叶片氮素含量预测研究. 红外与毫米波学报), 2009, **28**(4): 277–280.
- [12] George R, Harrington J A. Infrared transmissive hollow plastic waveguides with inner Ag-AgI coatings[J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(30): 6449–6455.