

文章编号: 0254-5357(2006)04-0360-05

氢醌滴定法测定金矿石中金的不确定度评定

陈爱平¹, 陈志慧¹, 王苏明², 王 烨¹

(1. 国土资源部郑州矿产资源监督检测中心, 河南 郑州 450012;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要:以氢醌滴定法测定金矿石中贵金属金的实例进行不确定度评定。测量结果的不确定度由配制金标准母液、金标准工作液、氢醌滴定液浓度、称样质量、滴定样品所用氢醌溶液体积等所引入的不确定度分量组成。在对各个不确定度分量进行量化的基础上,通过合成得到测量结果的标准不确定度,再乘以95%置信概率下的扩展因子2,得到测量结果的扩展不确定度。

关键词:测量不确定度; 金; 氢醌滴定法

中图分类号: O213.1; O655.2; O614.123

文献标识码: A

Uncertainty Evaluation of Measurement Results of Gold in Auriferous Ore Samples by Hydroquinone Titration

CHEN Ai-ping¹, CHEN Zhi-hui¹, WANG Su-ming², WANG Ye¹

(1. Zhengzhou Supervision and Analytical Center for Mineral Resources,

The Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450012, China;

2. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: The uncertainty of gold content determined with hydroquinone titration has been evaluated in this example. The uncertainty of measuring results comes from the fractions of preparation of the standard gold solution and its further dilution to the working solution, sample weight, hydroquinone titration solution, volume of hydroquinone solution used in titration, etc. Based on the evaluation of each fraction the standard uncertainty of measuring results is obtained via synthesis of the uncertainties from the fractions. The extended uncertainty can be calculated via multiplying synthetic value by extended factor of 2 under the confidence probability of 95%.

Key words: measurement uncertainty; gold; hydroquinone titration

测量不确定度是用于定量评价测量结果的质量,并表示测量可信程度的一个参数。自1999年我国颁布了《测量不确定度评定与表示》^[1]后,先后有多篇有关测量不确定度评定的文章发表^[2-6],并将其用于土样、矿石中测量结果的评定^[7-8]。根据“全国分析测试体系的建立与完善”项目任务书的要求,本实验室对氢醌滴定法测定金矿石中金的

不确定度进行评定,以期逐步解决分析测量不确定度评定的适用性和可操作性。

1 测量方法

1.1 测量过程

称取纯度为99.99%的金,用王水溶解定容至1000 mL容量瓶中。该溶液为金母液。

收稿日期: 2005-11-28; 修订日期: 2006-03-26

基金项目: 国家科技基础条件平台项目——全国分析测试体系的建立与完善[FC(03-04年度)-01]

作者简介: 陈爱平(1961-),女,河南辉县人,工程师,从事测试质量管理工作。E-mail: chenaipingyx@163.com。

用 20 mL 移液管分取金母液,定容至 200 mL 容量瓶中,该溶液为金标准工作液。再用 5 mL 移液管分取金标准工作液,随样品一同用氢醌标准溶液滴定至终点。

称取 20.00 g 样品置于瓷皿中,由低温升至 650 ℃ 焙烧 2 h,冷却后移入 250 mL 烧杯中水润湿后,加王水 60 mL 于电热板上加热微沸 1 h,取下水至 100 mL,经活性炭动态吸附柱抽滤,用 $\varphi=5\%$ (体积分数,下同)的王水洗烧杯、漏斗 4 次,取下布氏漏斗,先后用 5 g/L NH_4HF_2 、0.5 mol/L HCl 及温水洗吸附柱各 5 次,活性炭纸饼放入 25 mL 瓷坩锅中,于马弗炉中由低温升至 650 ℃ 灰化灼烧,冷却后,加 100 g/L KCl 3 滴及 $\varphi=60\%$ 的王水 3 mL 水浴蒸干,再加入 1 mL HCl 继续蒸干至无酸味,加 pH 2.5 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4$ 缓冲溶液 10 mL,以联苯胺为指示剂用氢醌标准溶液滴定至终点^[9]。

1.2 测量结果计算

金矿石中 Au 的含量 $w(\text{Au})$ 计算公式如式(1):

$$w(\text{Au}) = \frac{T \times V_{\text{TY}}}{m_{\text{s}}} \tag{1}$$

式(1)中: T —氢醌标准溶液对 Au 的滴定度;
 V_{TY} —样品消耗氢醌标准溶液的体积; m_{s} —样品称样量。

2 不确定度来源的识别和量化

根据测量过程不确定度的来源(图 1),可以从以下方面进行评定。

证书上给出金的纯度为 $99.99\% \pm 0.01\%$,符合矩形分布,包含因子 $k=\sqrt{3}$ 。则标准不确定度为:

$$u(w_{\text{Au}}) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u(w_{\text{Au}})}{w_{\text{Au}}} = \frac{0.000058}{0.9999} = 0.000058$$

(2) 质量 m_{Au}

在数字式电子天平上称取 $m_{\text{Au}}=1000.0\text{ mg}$,该不确定度是由三方面引入:重复性、可读性(数字分辨率)以及天平线性。重复性在 2.4 节中合并叙述。

① 可读性(分辨力)的不确定度。由于数字式测量仪器对示值量化(分辨力)导致的不确定度服从均匀分布。天平分辨力为 0.05 mg,区间半宽度为 0.025 mg, $k=\sqrt{3}$ 。其标准不确定度 $u_1(m_{\text{Au}})$ 为:

$$u_1(m_{\text{Au}}) = 0.025/\sqrt{3} = 0.014\text{ mg}$$

② 天平线性的不确定度。天平制造商给出了 $\pm 0.15\text{ mg}$ 的线性分量,表示了托盘上实际质量与天平读数的最大差值,称量值落在该区间的概率分布为均匀分布($k=\sqrt{3}$),其标准不确定度 $u_2(m_{\text{Au}})$ 为:

$$u_2(m_{\text{Au}}) = 0.15/\sqrt{3} = 0.087\text{ mg}$$

称量实际进行两次,一次是空盘,一次是毛重,重复计算两次,则质量的合成标准不确定度 $u(m_{\text{Au}})$ 为:

$$u(m_{\text{Au}}) = \sqrt{2 \times [u_1^2(m_{\text{Au}}) + u_2^2(m_{\text{Au}})]}$$

代入数据:

$$u(m_{\text{Au}}) = \sqrt{2 \times (0.014^2 + 0.087^2)} = 0.12\text{ mg}$$

当 $m_{\text{Au}}=1000.0\text{ mg}$ 时,相对标准不确定度为:

$$\frac{u(m_{\text{Au}})}{m_{\text{Au}}} = \frac{0.12}{1000.0} = 0.00012$$

(3) 1000 mL 容量瓶体积 V_{1000}

称取 $m_{\text{Au}}=1.0000\text{ g}$ 纯金,用王水溶解后定容至 1000 mL 容量瓶中,此标准溶液为母液 $\rho_{\text{m}}(\text{Au})=1.0000\text{ g/L}$ 。该体积的不确定度是由容量瓶带来的,容量瓶的不确定度由以下部分组成。

① 校准。使用 1000 mL 容量瓶为 A 级,根据 JJG 196—1999^[10]其容量允许差为 $\pm 0.4\text{ mL}$,即分散区间的半宽为 $\alpha=0.4\text{ mL}$,在此区间可以认为服从三角分布($k=\sqrt{6}$),则标准不确定度 $u_1(V_{1000})$ 为:

$$u_1(V_{1000}) = \frac{0.4}{\sqrt{6}} = 0.16\text{ mL}$$

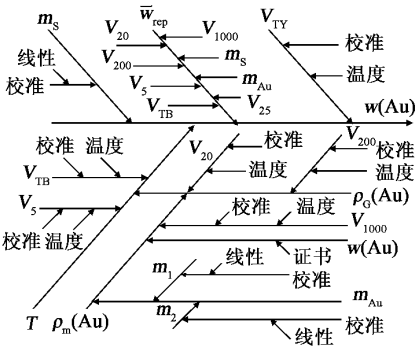


图 1 氢醌滴定法测定金的不确定度来源

Fig.1 Uncertainty sources of gold content determined by hydroquinone titration

2.1 滴定度 T

2.1.1 配制金标准母液 $\rho_{\text{m}}(\text{Au})$

(1) 纯度 w_{Au}

② 温度。实验室的温度在 $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内变动,该影响引起的不确定度可通过此温度范围和体积膨胀系数进行计算,综合溶液和容量瓶的体积膨胀系数均为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,因此产生的体积变化分散区间的半宽 $\alpha = V_{1000} \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}\text{ mL}$,在此区间可以认为服从矩形分布,则标准不确定度 $u_2(V_{1000})$ 为:

$$u_2(V_{1000}) = 1000 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.36\text{ mL}$$

体积的合成标准不确定度 $u(V_{1000})$ 为:

$$u(V_{1000}) = \sqrt{u_1^2(V_{1000}) + u_2^2(V_{1000})} \\ = \sqrt{0.16^2 + 0.36^2} = 0.39\text{ mL}$$

使用 1000 mL 容量瓶 $V_{1000} = 1000\text{ mL}$ 时,则相对标准不确定度为:

$$\frac{u(V_{1000})}{V_{1000}} = \frac{0.39}{1000} = 0.00039$$

标准母液的浓度 $\rho_m(\text{Au})$ 可用式(2)计算获得:

$$\rho_m(\text{Au}) = \frac{w_{\text{Au}} \times m_{\text{Au}}}{V_{1000}} \quad (2)$$

式(2)中: w_{Au} —纯金的含量; m_{Au} —称取的纯金质量; V_{1000} —溶液的体积。

$$\rho_m(\text{Au}) = \frac{0.9999 \times 1.0000 \times 10^3}{1000.0} = 1.0000\text{ g/L}$$

标准母液浓度引入的各不确定度分量互不相关,故相对合成标准不确定度为:

$$\frac{u_m[\rho_m(\text{Au})]}{\rho_m(\text{Au})} = \sqrt{\left[\frac{u(w_{\text{Au}})}{w_{\text{Au}}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_{\text{Au}})}{m_{\text{Au}}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{1000})}{V_{1000}}\right]^2} \\ = \sqrt{0.000058^2 + 0.00012^2 + 0.00039^2} \\ = 0.00041$$

2.1.2 配制金标准工作液

从 1000 mL 容量瓶中,用 20 mL 移液管分取金标准母液 20 mL,并用 200 mL 容量瓶定容,配制成 $\rho_G(\text{Au}) = 0.1000\text{ g/L}$ 的工作液。这一过程带来的不确定度由三部分组成:20 mL 移液管、200 mL 容量瓶及金标准母液。

(1) 20 mL 移液管 V_{20}

20 mL 移液管的不确定度来源于移液管最大允许误差和温度偏离校准温度的影响。所使用的 20 mL 移液管为 A 级,按 JJG 196—1999^[10] 其容量最大允许误差为 $\pm 0.03\text{ mL}$,即分散区间的半宽为 $\alpha = 0.03\text{ mL}$,在此区间可以认为服从三角分布($k = \sqrt{6}$),则标准不确定度 $u_1(V_{20})$ 为:

$$u_1(V_{20}) = 0.03 / \sqrt{6} = 0.012\text{ mL}$$

实验室的温度变化和移液管的体积膨胀与 1000 mL 容量瓶相同,估算体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,因此产生的体积变化分散区间的半宽为:

$$\alpha = V_{20} \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \\ = 20 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.013\text{ mL}$$

假设温度变化是矩形分布,则标准不确定度 $u_2(V_{20})$ 为:

$$u_2(V_{20}) = \alpha / \sqrt{3} = 0.013 / \sqrt{3} = 0.0075\text{ mL}$$

20 mL 移液管引入的合成标准不确定度为:

$$u(V_{20}) = \sqrt{u_1^2(V_{20}) + u_2^2(V_{20})} \\ = \sqrt{0.012^2 + 0.0075^2} = 0.014\text{ mL}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u(V_{20})}{V_{20}} = \frac{0.014}{20} = 0.00070$$

(2) 200 mL 容量瓶 V_{200}

① 校准。200 mL 容量瓶按 JJG 196—1999^[10] 最大允差为 $\pm 0.15\text{ mL}$,服从三角分布($k = \sqrt{6}$),则标准不确定度 $u_1(V_{200})$ 为:

$$u_1(V_{200}) = 0.15 / \sqrt{6} = 0.061\text{ mL}$$

② 温度。温度带来的影响与 2.1.1 节(3)温度同,标准不确定度 $u_2(V_{200})$ 为:

$$u_2(V_{200}) = 200 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.073\text{ mL}$$

200 mL 容量瓶引入的合成标准不确定度为:

$$u(V_{200}) = \sqrt{u_1^2(V_{200}) + u_2^2(V_{200})} \\ = \sqrt{0.061^2 + 0.073^2} = 0.095\text{ mL}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u(V_{200})}{V_{200}} = \frac{0.095}{200} = 0.00048$$

1:10 稀释是采用 20 mL 移液管和 200 mL 容量瓶来完成的,故稀释因子 f_{10} 为:

$$f_{10} = \frac{V_{200}}{V_{20}} = \frac{200}{20} = 10$$

引入的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(f_{10})}{f_{10}} = \sqrt{\left[\frac{u(V_{20})}{V_{20}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{200})}{V_{200}}\right]^2} \\ = \sqrt{0.00070^2 + 0.00048^2} = 0.00085$$

标准不确定度 $u(f_{10})$ 为:

$$u(f_{10}) = 0.00085 \times f_{10} \\ = 0.00085 \times 10 = 0.0085\text{ mL}$$

金标准工作液的相对合成标准不确定度为:

$$\frac{u[\rho_G(\text{Au})]}{\rho_G(\text{Au})} = \sqrt{\left[\frac{u(f_{10})}{f_{10}}\right]^2 + \left\{\frac{u_m[\rho_m(\text{Au})]}{\rho_m(\text{Au})}\right\}^2} \\ = \sqrt{0.00085^2 + 0.00041^2} = 0.00094$$

2.1.3 氢醌滴定液的标定

用 5 mL 移液管分取浓度为 $\rho_G(\text{Au}) = 0.1000$ g/L 标准工作液,用 25 mL 滴定管标定氢醌溶液。滴定度(T)由式(3)给出:

$$T = \frac{\rho_G(\text{Au}) \times V_5}{V_{\text{TB}}} \quad (3)$$

式(3)中: $\rho_G(\text{Au})$ —0.1000 g/L 标准工作液的浓度; V_5 —5 mL 标准工作液体积; V_{TB} —标定消耗氢醌溶液的体积。

(1) 5 mL 移液管 V_5

5 mL 移液管移取标准工作液,体积的不确定度与 2.1.2 节(1)中 20 mL 移液管的不确定度来源相同,两项合成为:

$$u(V_5) = 0.010 \text{ mL}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u(V_5)}{V_5} = \frac{0.010}{5} = 0.0020$$

(2) 25 mL 滴定管 V_{25}

如不考虑所用指示剂对等当点判定的因素,不确定度来源为校准和温度。

使用一支 25 mL 的滴定管,按 JJG 196—1999^[10]给出的容量允差 ± 0.04 mL 和矩形分布,其标准不确定度 $u_1(V_{25})$ 为:

$$u_1(V_{25}) = \frac{0.04}{\sqrt{3}} = 0.023 \text{ mL}$$

由于滴定管在使用时与校准时温度不同,实验室的温度在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 内变动,与 2.1.1 节(3)同,温度影响带来的标准不确定度 $u_2(V_{25})$ 为:

$$u_2(V_{25}) = 25 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.009 \text{ mL}$$

25 mL 滴定管滴定的标准不确定度 $u(V_{\text{TB}})$ 为:

$$u(V_{\text{TB}}) = \sqrt{u_1^2(V_{25}) + u_2^2(V_{25})} \\ = \sqrt{0.023^2 + 0.009^2} = 0.025 \text{ mL}$$

标定消耗氢醌滴定液的体积: $V_{\text{TB}} = 12.52$ mL。

则相对标准不确定度为:

$$\frac{u(V_{\text{TB}})}{V_{\text{TB}}} = \frac{0.025}{12.52} = 0.0020$$

氢醌溶液的滴定度由式(3)计算:

$$T = \frac{\rho_G(\text{Au}) \times V_5}{V_{\text{TB}}} = \frac{0.1000 \times 5}{12.52}$$

$$= 0.0399 \text{ g/L} = 39.9 \text{ mg/L}$$

氢醌滴定液浓度的相对合成不确定度为:

$$\frac{u(T)}{T} = \sqrt{\left\{\frac{u[\rho_G(\text{Au})]}{\rho_G(\text{Au})}\right\}^2 + \left[\frac{u(V_5)}{V_5}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{\text{TB}})}{V_{\text{TB}}}\right]^2} \\ = \sqrt{0.00094^2 + 0.0020^2 + 0.0020^2} = 0.0030$$

2.2 滴定样品消耗氢醌溶液的体积 V_{TY}

25 mL 滴定管滴定样品的不确定度来源与 2.1.3 节(2)同。

标准不确定度 $u(V_{\text{TY}})$ 为:

$$u(V_{\text{TY}}) = u(V_{\text{TB}}) = 0.025 \text{ mL}$$

用氢醌溶液滴定样品消耗的体积为 $V_{\text{TY}} = 9.15$ mL。则相对标准不确定度为:

$$\frac{u(V_{\text{TY}})}{V_{\text{TY}}} = \frac{0.025}{9.15} = 0.0027$$

2.3 称样量

天平称量引入的不确定度与 2.1.1 节(2)来源相同,可读性(分辨力)的不确定度值太小可忽略不计,该天平计量证书标明线性为 ± 0.01 g,采用均匀分布将线性分量转化为标准不确定度为: $0.01/\sqrt{3} = 0.0058$ g,即天平称量样品质量的标准不确定度 $u(m_s)$ 为:

$$u(m_s) = \sqrt{2 \times 0.0058^2} = 0.0082 \text{ g}$$

当称样量 $m_s = 20.00$ g 时,相对标准不确定度为:

$$\frac{u(m_s)}{m_s} = \frac{0.0082}{20.00} = 0.00041$$

2.4 样品测定的重复性

称取试样 6 份,根据 1.1 节的测量过程,获得 6 份重复性测定结果。该结果的重复性包含重复标定、 V_{20} 、 V_{200} 等因素(见因果图),结果也包括了回收率的随机变化,不包括样品非均匀性影响。每份样品的 Au 含量(w_{rep} , $\mu\text{g/g}$)为: 18.05、18.21、18.13、18.25、18.48、18.37。用贝塞尔公式计算测定结果的标准偏差为:

$$s(w_{\text{rep}}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.16 \mu\text{g/g}$$

金测定结果平均值的标准不确定度^[11]为:

$$u(\bar{w}_{\text{rep}}) = \frac{s(w_{\text{rep}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.16}{\sqrt{6}} = 0.065 \mu\text{g/g}$$

测定样品 6 份的平均值为:

$$\bar{w}_{\text{rep}} = 18.25 \mu\text{g/g}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u(\bar{w}_{rep})}{\bar{w}_{rep}} = \frac{0.065}{18.25} = 0.0036$$

表1列出了与测量结果有关的各项参数的数值、不确定度及其合成情况。

表1 数据及其不确定度
Table 1 Data and their uncertainties

参数	描述	数值	标准 不确定度	相对标准 不确定度
$u(\text{Au})$	Au的纯度	0.9999	0.000058	0.000058
$m(\text{Au})$	Au的质量	1000.0 mg	0.12	0.00012
V_{1000}	母液体积	1000 mL	0.39	0.00039
V_{20}	分取母液体积	20 mL	0.014	0.00070
V_{200}	工作液体积	200 mL	0.095	0.00048
V_5	分取工作液体积	5 mL	0.010	0.0020
V_{TB}	标定消耗氢醌溶液的体积	12.52 mL	0.025	0.0020
V_{TY}	样品消耗氢醌溶液的体积	9.15 mL	0.025	0.0027
m_S	样品质量	20.00 g	0.0082	0.00041
$\bar{w}_{rep}$	样品重复性测定结果	18.25×10^{-6}	6.5×10^{-8}	0.0036

3 测定样品中金结果的合成标准不确定度

测定样品中金的含量由式(1)计算:其中测定样品的称样量 $m_S = 20.00\text{ g}$,滴定样品消耗氢醌溶液的体积 $V_{TY} = 9.15\text{ mL}$,滴定度 $T = 39.9\text{ mg/L}$ 。

$$w(\text{Au}) = \frac{T \times V_{TY}}{m_S} = \frac{39.9 \times 9.15}{20.00} = 18.25\text{ }\mu\text{g/g}$$

测定样品中金含量的各不确定度分量彼此互相独立,相对合成标准不确定度为:

$$\frac{u_c[w(\text{Au})]}{w(\text{Au})} = \sqrt{\left[\frac{u(T)}{T}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{TY})}{V_{TY}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_S)}{m_S}\right]^2 + \left[\frac{u(\bar{w}_{rep})}{\bar{w}_{rep}}\right]^2}$$

$$= \sqrt{0.0030^2 + 0.0027^2 + 0.00041^2 + 0.0036^2}$$

$$= 0.0054$$

测定样品中金含量的不确定度为:

$$u_c[w(\text{Au})] = 0.0054 \times 18.25 \times 10^{-6}$$

$$= 0.099 \times 10^{-6}$$

4 扩展不确定度

95%置信概率下采用包含因子 $k = 2$,将合成标准不确定度乘以包含因子计算得到测量结果的扩展不确定度为:

$$U = k \times u_c[w(\text{Au})]$$

$$= 2 \times 0.099 \times 10^{-6} = 0.20 \times 10^{-6}$$

5 测量结果及不确定度表示

金测量结果可表示为:

$$w(\text{Au}) \pm U = (18.25 \pm 0.20) \times 10^{-6} \quad (k = 2)$$

6 结论

通过以上不确定度的分析及量化,各不确定度分量可做直方图进行比较更直观。由图2的直方图看出,不确定度分量影响测定结果由大到小的顺序是:重复性引入的不确定度、氢醌标准液对金的滴定度引入的不确定度、样品滴定体积的不确定度、称量样品质量的不确定度。

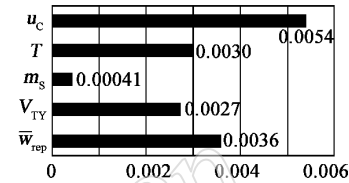


图2 氢醌滴定法测定金的不确定度分量
Fig. 2 Uncertainty fractions of gold content determined by hydroquinone titration

7 参考文献

[1] JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].
[2] 曹宏燕. 分析测试中的测量不确定度及评定 第一部分 测量不确定度概述[J]. 冶金分析, 2005, 25(1): 77 – 81.
[3] 曹宏燕. 分析测试中的测量不确定度及评定 第二部分 测量不确定度评定的基本方法[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 84 – 87.
[4] 李慎安, 曾凡平. 测量不确定度理解与应用 复现性与测量不确定度评定[J]. 中国计量, 2005, 113(4): 69 – 70.
[5] 李金英, 姚继军. 分析测量不确定度的评定表达与实践[J]. 岩矿测试, 2001, 20(2): 152 – 156.
[6] 柯瑞华. 化学成分测量不确定度的评定[J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 63 – 68.
[7] 慎乃齐, 孙进忠, 董贤哲. 土样含水率的测量不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 291 – 293.
[8] 蔡发, 刘心同, 王境堂, 等. 矿石中总铁含量测定结果不确定度的评定[J]. 化学分析计量, 2002, 11(6): 8 – 10.
[9] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册) [M]. 3 版. 北京: 地质出版社, 1991: 836 – 844.
[10] JJG 196—1999, 常用玻璃量器[S].
[11] JJF 1135—2005, 化学分析测量不确定度评定[S].