ICS XXXXX
CCS XXXXX

团 体 标 准

T/GDSES xxxxx

土壤和沉积物 铅稳定同位素的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法

Determination of lead isotopic ratios in soil and sediment-multiple collectors inductively coupled plasma mass spectrometry

20XX-XX-XX 发布 20XX-XX-XX 实施

广东省环境科学学会 发 布

目　　次

前言 II
引言 III
1　范围 1
2　规范性引用文件 1
3　原理 1
4　干扰和消除 1
5　试剂和材料 1
6　仪器与设备 2
7　样品 2
8　分析步骤 3
9　结果计算与表示 4
10　精密度和正确度 4
11　质量保证和控制 5
12　废物处置 5
附录 A（资料性）铅精密度和正确度测试数据汇总表 6

前　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东省生态环境监测中心提出。

本文件由广东省环境科学学会归口。

本文件起草单位：广东省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：黄国锋、王中伟、沈丽冉、谢志宜、郭庆荣、廖彤、刘军。

本文件为首次制定。

引　　言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》等法律法规，规范和指导土壤和沉积物中铅稳定同位素测定，支撑改善土壤环境质量，加强环境重金属日常管理，在现有技术成果及实践经验基础上，制定本文件。

土壤和沉积物 铅稳定同位素的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法

警告：铊和铅的化合物为有毒物质；实验中使用的硝酸具有强氧化性和腐蚀性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和强腐蚀性；溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按要求佩戴防护用具，避免吸入呼吸道或直接接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了土壤和沉积物中铅稳定同位素的多接收电感耦合等离子体质谱仪分析法。

本文件适用于土壤和沉积物中铅稳定同位素的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 17378.3 海洋监测规范第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

3 原理

土壤和沉积物样品经酸消解后，通过阴离子交换树脂分离提纯铅，采用多接收电感耦合等离子体质谱仪，水溶液进样，样品在等离子体中电离后，通过磁场分离，同时测定204Pb、206Pb、207Pb、208Pb共 4个铅同位素的离子流强度，得到同位素丰度比值，采用铅同位素丰度比标准物质校准，对样品中的铅同位素比进行测量。

4 干扰和消除

4.1 质谱干扰

主要包括同量异位素、双电荷干扰、多原子干扰等，可以通过对样品进行化学分离纯化、调节仪器参数等方法进行消除和降低干扰。

4.2 非质谱干扰

主要包括基体效应干扰、质量歧视效应干扰等，可以通过基体匹配、内标法和优化仪器条件等措施消除和降低干扰。

5 试剂和材料

5.1 实验用水，电阻率≥18.2 MΩ（25℃）。
5.2 氢氟酸（HF），浓度≥40%（质量分数）。
5.3 高纯氢氟酸（HF），氢氟酸（5.2）经二次亚沸蒸馏处理。
5.4 溴酸（HBr），浓度95%～98%（质量分数），分析纯。
5.5 溴酸溶液，c = 0.6 mol/L，由水（5.1）和溴酸（5.4）配置。
5.6 硝酸（HNO3），浓度65%～68%（质量分数）。
5.7 高纯硝酸（HNO3），硝酸（5.6）经二次亚沸蒸馏处理。
5.8 2%硝酸溶液，由水（5.1）和高纯硝酸（5.7）配制。
5.9 盐酸（HCl），浓度36%～38%（质量分数）。
5.10 高纯盐酸（HCl），盐酸（5.9）经二次亚沸蒸馏处理。
5.11 盐酸溶液，c = 6mol/L ，由水（5.1）和高纯盐酸（5.10）配制。
5.12 铅标准溶液，介质为硝酸溶液（5.8），由水（5.1）、高纯硝酸（5.7）和铅标准物质溶液配制，现配现用。
5.13 铊标准溶液，做内标，介质为硝酸溶液（5.8），由水（5.1）、高纯硝酸（5.7）和铊标准物质溶液配制，现配现用。
5.14 阴离子交换树脂，200-400目。取阴离子交换树脂放入试剂瓶，并加入超纯水，静置后倒掉上清液备用。
5.15 氩气，纯度≥99.999%。
5.16 溶样杯，聚四氟乙烯材质。
5.17 试剂瓶，聚乙烯和聚四氟乙烯材质。
5.18 树脂柱，聚丙烯材质，高6cm、内径0.6cm。

6 仪器与设备

6.1 离心机，转速≥4000r/min。
6.2 亚沸蒸馏器，全封闭型，所有接触液体的部件均为聚四氟乙烯材质。
6.3 电热板，温度≥200℃，控温精度为±5℃。
6.4 多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS），仪器能对5μ～350μ质量范围进行扫描，配有9个或以上个数的法拉第杯接收器。一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

7.2 样品的制备

参照HJ/T 166和GB 17378.3，除去样品中的树枝、石子等异物，将采集后的样品在实验室中风干、破碎，过0.074mm（200目）尼龙筛、保存。

7.3 试样的制备

根据土壤和沉积物中铅的含量，称取待测样品25-350 mg于溶样杯（5.16）中，加入3 mL高纯氢氟酸（5.3）和1.5 mL高纯硝酸（5.7），密封后放置在电热板上，在140℃下加热反应10—12小时。加热结束后，开盖，110℃在电热板上完全蒸干，再依次加入2.4mL高纯盐酸（5.10）和0.8ml高纯硝酸（5.7），密封后放置在电热板上，在120℃下加热反应8小时后，开盖，110℃在电热板上蒸干。然后向蒸干后的溶样杯（5.16）中加入1 mL 0.6 mol/L 溴酸溶液（5.5），开盖，110℃在电热板上完全蒸干，本步骤再重复1次。最后再用1 mL 0.6 mol/L 溴酸溶液（5.5）溶解，静置0.5 小时后，在离心机上以4000 r

的速度离心5分钟（等待上样）。

7.4 空白样品的制备

不加样品，按照与试样的制备（7.3）相同步骤制备实验室空白样品。

8 分析步骤

8.1 铅的化学分离

取0.25mL阴离子交换树脂（5.14）装填到树脂柱（5.18）中。向树脂柱中缓慢加入1 mL水（5.1），等待树脂柱中的溶液全部自然滴完后，缓慢加入1 mL 6mol/L盐酸溶液（5.11），自然滴完；以上步骤重复3次。向树脂柱中缓慢加入2 mL 0.6 mol/L 溴酸溶液（5.5），自然滴完。取离心后的试样上清液（7.3）加载于树脂柱上，待溶液滴完。加入4 mL 0.6 mol/L 溴酸溶液（5.5），待溶液滴完。向树脂柱中缓慢加入4 mL 6mol/L盐酸溶液（5.11），用溶样杯（5.16）收集溶液后开盖放置于电热板上，110℃加热完全蒸干，待溶样杯冷却至室温，加入1 mL 2%硝酸溶液（5.8），4000 r/min离心5分钟，取上清液用于铅稳定同位素的测试。

注：化学分离提纯实验应在洁净度不低于千级的超净实验室中百级通风橱里面完成。

8.2 测试条件

仪器工作条件参数设置参考表1。铅稳定同位素测试的接收器杯结构排列参考表2。测试时100 μg/L的铅标准溶液对应^{208}Pb信号约为6.7V，^{208}Pb同位素的测试信号强度介于4～8V都可以获得很好精度和准确度的铅稳定同位素数据。铊标准物质按照$c_{[Pb]}/c_{[Tl]}=10$：1浓度比例加入样品和标准溶液。

表 1 仪器工作条件

工作参数	调整值
冷却器流量/（L/min）	16
辅助气流量/（L/min）	0.85
射频功率/（W）	1148
积分时间/（S）	3
进样速度/（μL/min）	100
每组测量次数/（次）	60
测量组数/（组）	1

表 2 仪器接收器杯结构排列

接收器序号	接收质量数
Low3	^{202}Hg
Low2	^{203}Tl
Low1	^{204}Pb

接收器序号	接收质量数
C（中心杯 ）	^{205}Tl
High1	^{206}Pb
High2	^{207}Pb
High3	^{208}Pb

9 结果计算与表示

9.1 质量分馏校正

铅稳定同位素在仪器测试过程中的质量歧视效应校正采用元素外标法，即在待测铅样品溶液和铅标准溶液中加入铊标准溶液，通过在线监控铊同位素来对仪器的质量歧视效应进行校正。此方法是假设外标元素铊与铅同位素在仪器测试过程的同位素分馏因子一致，利用已知铊同位素比值和指数分馏校正定律可求出测试过程中仪器的分馏因子，进而校正仪器测试铅稳定同位素过程中的分馏，具体计算方法如下：

$$(^{205}Tl/^{203}Tl)_{true} / (^{205}Tl/^{203}Tl)_{meas} = (M_{205}/M_{203})^{\beta_{Tl}} \quad (1)$$

$$(^{X}Pb/^{204}Pb)_{true} / (^{X}Pb/^{204}Pb)_{meas} = (M_{X}/M_{204})^{\beta_{Pb}} \quad (2)$$

式中：

β_{Tl}—铊的质量分馏因子；

β_{Pb}—铅的质量分馏因子；

$(^{205}Tl/^{203}Tl)_{meas}$—铊同位素比值的测量值；

$(^{20X}Pb/^{204}Pb)_{meas}$—铅同位素比值的测量值；

$(^{205}Tl/^{203}Tl)_{true}$—已知的铊标准溶液中同位素比值；

$(^{20X}Pb/^{204}Pb)_{true}$—铅同位素比值的校正值（真实值）；

M—铊或铅同位素的相对原子质量；

X—铅同位素 206，207 和 208。

9.2 结果计算和表示

根据公式（1）可求得$\beta_{Tl} = \ln[(^{205}Tl/^{203}Tl)_{true} / (^{205}Tl/^{203}Tl)_{meas}]/\ln[(M_{205}/M_{203})]$，定义$\beta_{Tl} = \beta_{Pb}$，代入公式（2）可得$\beta_{Tl} = \beta_{Pb} = \ln[(^{20X}Pb/^{204}Pb)_{true} / (^{20X}Pb/^{204}Pb)_{meas}]/\ln[(M_{20X}/M_{204})]$, 最后利用（3）式可求得样品真实的Pb同位素比值：

$$(^{X}Pb/^{204}Pb)_{true} = (^{X}Pb/^{204}Pb)_{meas} \times (M_{X}/M_{204})^{\beta Pb} \quad (3)$$

铊同位素比值保留至小数点后第四位，按 $^{206}Pb/^{204}Pb$±2SD、$^{207}Pb/^{204}Pb$±2SD、$^{208}Pb/^{204}Pb$±2SD 和 $^{207}Pb/^{206}Pb$±2SD 表示。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

6家实验室（表A.1）对铅浓度含量不同的5份土壤样品、1份沉积物样品分别进行了6次重复测定。

10.1.1 重复性

在重复性条件下，获得6家验证单位独立测量$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb$的结果，实验室内$^{206}Pb/^{204}Pb$的相对标准偏差为0～0.067%，$^{207}Pb/^{204}Pb$的相对标准偏差为0～0.065%，$^{208}Pb/^{204}Pb$的相对标准偏差为0～0.054%。实验室间$^{206}Pb/^{204}Pb$的相对标准偏差为0.014%～0.023%，$^{207}Pb/^{204}Pb$的相对标准偏差为0～0.032%，$^{208}Pb/^{204}Pb$的相对标准偏差为0.030%～0.057%。$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb$的重复性限r分别为0～0.021 、0～0.010 、0.01～0.032。

10.1.2 再现性

在再现性的条件下，获得的6家验证单位独立测试结果的再现性限R，$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb$的再现性限R分别为0.14～0.043、0.01 ～0.02、0.04～0.07。

精密度数据参见附录A中的表A.1至A.6。

10.2 正确度

6 家实验室分别对 6 种不同铅浓度含量的土壤和沉积物样品的铅同位素进行了测定，实验室内$^{206}Pb/^{204}Pb$ 的相对误差为-0.09%～0.30%，$^{207}Pb/^{204}Pb$ 的相对误差为-0.04%～0.09%，$^{208}Pb/^{204}Pb$ 的相对误差为-0.05%～0.09%。实验间 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 的平均相对误差为 0.01%～0.10%，$^{207}Pb/^{204}Pb$ 的平均相对误差为 0～0.02%，$^{208}Pb/^{204}Pb$ 的平均相对误差为 0.01%～0.07%。$^{206}Pb/^{204}Pb$ 的相对误差的标准偏差为 0.01%～0.10%，$^{207}Pb/^{204}Pb$ 的相对误差的标准偏差为 0.02%～0.05%，$^{208}Pb/^{204}Pb$ 的相对误差的标准偏差为 0.04%～0.08%。

正确度数据参见附录 A 中的表 A.7 至 A.12。

11 质量保证和控制

11.1 空白样品

每批次测试样品应带不少于 10%空白试验样品。在处理土壤和沉积物样品过程中，同时增加处理空白样品。除了没有称入样品外，空白样品和实际样品的其他处理步骤完全一致，包括加同样种类和体积的酸。空白样品中的铅绝对含量必须低于该批次最低浓度进行化学分离的铅含量的 1‰。

11.2 平行样品

每批样品测试时应包含样品总数 10%的平行样品。

11.3 干扰消除

为了减少铅稳定同位素测试时产生偏差，样品和标准溶液的浓度相对偏差控制范围为±10%以内 。样品和标准溶液的介质均使用 2%硝酸溶液（5.8）。

12 废物处置

实验中产生的废物应分类收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附 录 A
（资料性）
铅精密度和正确度测试数据汇总表

铅同位素精确度数据如下表 A.1 至 A.6。

表 A.1 土壤样品 1 精确度数据汇总

土壤样品 1	$^{206}Pb/^{204}Pb$			$^{207}Pb/^{204}Pb$			$^{208}Pb/^{204}Pb$		
验证单位	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD
中国科学院广州地球化学研究所	18.8613	0.0050	0.0265	15.6098	0.0009	0.0058	38.5116	0.0069	0.0179
西北大学	18.8642	0.0077	0.0408	15.6144	0.0004	0.0026	38.5350	0.0070	0.0182
国家地质测试中心	18.8544	0.0057	0.0302	15.6071	0.0052	0.0333	38.5054	0.0108	0.0280
河北地质大学	18.8621	0.0015	0.0080	15.6077	0.0021	0.0135	38.5016	0.0055	0.0143
桂林理工大学	18.8606	0.0011	0.0058	15.6109	0.0018	0.0115	38.5134	0.0066	0.0171
南京大学	18.8678	0.0002	0.0011	15.6149	0.0003	0.0019	38.5277	0.0022	0.0057
平均值	18.8617			15.6108			38.5158		
实验室间标准偏差 SD	0.0044			0.0033			0.0130		
实验室间相对标准偏差 RSD（%）	0.0235			0.0211			0.0337		
重复性限 r	0.0125			0.0068			0.0195		
再现性限 R	0.0169			0.0111			0.0405		

表 A.2 沉积物样品精确度数据汇总

沉积物样品	$^{206}Pb/^{204}Pb$			$^{207}Pb/^{204}Pb$			$^{208}Pb/^{204}Pb$		
验证单位	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD
中国科学院广州地球化学研究所	21.1931	0.0136	0.0642	15.8127	0.0009	0.0057	38.9882	0.0083	0.0213
西北大学	21.2165	0.0034	0.0160	15.8221	0.0003	0.0019	39.0267	0.0026	0.0067

国家地质测试中心	21.2038	0.0060	0.0283	15.8136	0.0019	0.0120	38.9866	0.0061	0.0156
河北地质大学	21.2079	0.0038	0.0179	15.8102	0.0031	0.0196	38.9755	0.0096	0.0246
桂林理工大学	21.1803	0.0087	0.0411	15.8142	0.0011	0.0070	38.9933	0.0048	0.0123
南京大学	21.2131	0.0006	0.0028	15.8255	0.0005	0.0032	39.0269	0.0036	0.0092
平均值	21.2025			15.8164			38.9995		
实验室间标准偏差 SD	0.0136			0.0060			0.0219		
实验室间相对标准偏差 RSD（%）	0.0640			0.0379			0.0562		
重复性限 r	0.0205			0.0045			0.0177		
再现性限 R	0.0424			0.0173			0.0634		

表 A.3　土壤样品 2 精确度数据汇总

土壤样品 2	$^{206}Pb/^{204}Pb$			$^{207}Pb/^{204}Pb$			$^{208}Pb/^{204}Pb$		
验证单位	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD
中国科学院广州地球化学研究所	18.7308	0.0011	0.0059	15.7395	0.0020	0.0127	39.0654	0.0044	0.0113
西北大学	18.7420	0.0020	0.0107	15.7491	0.0003	0.0019	39.1080	0.0014	0.0036
国家地质测试中心	18.7326	0.0034	0.0182	15.7378	0.0033	0.0210	39.0492	0.0092	0.0236
河北地质大学	18.7331	0.0074	0.0395	15.7357	0.0015	0.0095	39.0537	0.0060	0.0154
桂林理工大学	18.7310	0.0009	0.0048	15.7430	0.0009	0.0057	39.0758	0.0032	0.0082
南京大学	18.7347	0.0004	0.0021	15.7454	0.0005	0.0032	39.0865	0.0034	0.0087
平均值	18.7340			15.7418			39.0731		
实验室间标准偏差 SD	0.0042			0.0050			0.0220		
实验室间相对标准偏差 RSD（%）	0.0222			0.0319			0.0562		
重复性限 r	0.0097			0.0049			0.0146		

再现性限 R	0.0146	0.0148	0.0629

表 A.4　土壤样品 3 精确度数据汇总

土壤样品 3	$^{206}Pb/^{204}Pb$			$^{207}Pb/^{204}Pb$			$^{208}Pb/^{204}Pb$		
验证单位	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD
中国科学院广州地球化学研究所	18.5989	0.0118	0.0634	15.6524	0.0039	0.0249	38.7349	0.0093	0.0240
西北大学	18.6120	0.0120	0.0645	15.6581	0.0035	0.0224	38.7703	0.0071	0.0183
国家地质测试中心	18.6096	0.0017	0.0091	15.6589	0.0036	0.0132	38.7568	0.0110	0.0284
河北地质大学	18.6125	0.0070	0.0376	15.6531	0.0045	0.0154	38.7428	0.0208	0.0537
桂林理工大学	18.6050	0.0023	0.0124	15.6538	0.0019	0.0657	38.7460	0.0040	0.0103
南京大学	18.6165	0.0004	0.0021	15.6588	0.0004	0.0066	38.7658	0.0027	0.0070
平均值	18.6091			15.6559			38.7528		
实验室间标准偏差 SD	0.0063			0.0031			0.0138		
实验室间相对标准偏差 RSD（%）	0.0336			0.0195			0.0357		
重复性限 r	0.0211			0.0092			0.0305		
再现性限 R	0.0260			0.0120			0.0477		

表 A.5　土壤样品 4 精确度数据汇总

土壤样品 4	$^{206}Pb/^{204}Pb$			$^{207}Pb/^{204}Pb$			$^{208}Pb/^{204}Pb$		
验证单位	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD
中国科学院广州地球化学研究所	18.6801	0.0062	0.0332	15.6375	0.0015	0.0096	38.7305	0.0055	0.0142
西北大学	18.6904	0.0124	0.0663	15.6421	0.0005	0.0032	38.7629	0.0090	0.0232
国家地质测试中心	18.6981	0.0055	0.0294	15.6402	0.0036	0.0230	38.7277	0.0101	0.0261
河北地质大学	18.6889	0.0024	0.0128	15.6331	0.0016	0.0102	38.7252	0.0020	0.0052

桂林理工大学	18.6756	0.0016	0.0086	15.6392	0.0012	0.0077	38.7338	0.0039	0.0101
南京大学	18.6892	0.0058	0.0310	15.6427	0.0003	0.0019	38.7561	0.0132	0.0341
平均值	18.6871			15.6391			38.7394		
实验室间标准偏差 SD	0.0080			0.0035			0.0160		
实验室间相对标准偏差 RSD（%）	0.0429			0.0225			0.0413		
重复性限 r	0.0186			0.0051			0.0231		
再现性限 R	0.0281			0.0109			0.0495		

表 A.6　土壤样品 5 精确度数据汇总

土壤样品 5	$^{206}Pb/^{204}Pb$			$^{207}Pb/^{204}Pb$			$^{208}Pb/^{204}Pb$		
验证单位	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD
中国科学院广州地球化学研究所	18.6652	0.0076	0.0407	15.6339	0.0016	0.0102	38.8216	0.0059	0.0152
西北大学	18.6835	0.0070	0.0375	15.6434	0.0006	0.0038	38.8764	0.0166	0.0427
国家地质测试中心	18.6613	0.0041	0.0220	15.6351	0.0029	0.0185	38.8234	0.0067	0.0173
河北地质大学	18.6776	0.0060	0.0321	15.6324	0.0015	0.0096	38.8425	0.0163	0.0420
桂林理工大学	18.6664	0.0016	0.0086	15.6368	0.0027	0.0173	38.8340	0.0108	0.0278
南京大学	18.6770	0.0003	0.0016	15.6444	0.0004	0.0026	38.8616	0.0024	0.0062
平均值	18.6718			15.6377			38.8433		
实验室间标准偏差 SD	0.0087			0.0050			0.0218		
实验室间相对标准偏差 RSD（%）	0.0467			0.0323			0.0562		
重复性限 r	0.0146			0.0052			0.0312		
再现性限 R	0.0278			0.0149			0.0674		

铅同位素正确度数据如下表 A.7 至 A.12。

表 A.7　土壤样品 1 正确度数据汇总

土壤样品 1	$^{206}Pb/^{204}Pb$		$^{207}Pb/^{204}Pb$		$^{208}Pb/^{204}Pb$	
验证单位	平均值	相对误差	平均值	相对误差	平均值	相对误差
中国科学院广州地球化学研究所	18.8601	-0.0019	15.6131	0.0235	38.5174	0.0257
西北大学	18.8686	0.0430	15.6182	0.0566	38.5448	0.0970
国家地质测试中心	18.8542	-0.0333	15.6066	-0.0180	38.5082	0.0019
河北地质大学	18.8613	0.0043	15.6079	-0.0094	38.5007	-0.0178
桂林理工大学	18.8654	0.0260	15.6126	0.0205	38.5189	0.0296
南京大学	18.8668	0.0334	15.6166	0.0460	38.5338	0.0683
平均相对误差（%）	0.0119		0.0199		0.0341	
相对误差的标准偏差（%）	0.0280		0.0294		0.0423	

表 A.8　沉积物样品正确度数据汇总

沉积物样品	$^{206}Pb/^{204}Pb$		$^{207}Pb/^{204}Pb$		$^{208}Pb/^{204}Pb$	
验证单位	平均值	相对误差	平均值	相对误差	平均值	相对误差
中国科学院广州地球化学研究所	21.2057	0.0378	15.8084	-0.0279	38.9704	-0.0491
西北大学	21.2609	0.2981	15.8270	0.0895	39.0365	0.1203
国家地质测试中心	21.2062	0.0399	15.8105	-0.0143	38.9740	-0.0399
河北地质大学	21.2053	0.0357	15.8109	-0.0121	38.9775	-0.0311
桂林理工大学	21.2063	0.0404	15.8197	0.0437	39.0046	0.0384
南京大学	21.2241	0.1243	15.8237	0.0691	39.0205	0.0792
平均相对误差（%）	0.0960		0.0247		0.0196	
相对误差的标准偏差（%）	0.1048		0.0493		0.0705	

表 A.9　土壤样品 2 正确度数据汇总

土壤样品 2	$^{206}Pb/^{204}Pb$		$^{207}Pb/^{204}Pb$		$^{208}Pb/^{204}Pb$	
验证单位	平均值	相对误差	平均值	相对误差	平均值	相对误差
中国科学院广州地球化学	18.7371	0.0350	15.7388	-0.0047	39.0690	0.0087

研究所						
西北大学	18.7416	0.0591	15.7480	0.0541	39.1038	0.0977
国家地质测试中心	18.7328	0.0121	15.7351	-0.0279	39.0624	-0.0081
河北地质大学	18.7328	0.0125	15.7353	-0.0265	39.0531	-0.0320
桂林理工大学	18.7376	0.0379	15.7412	0.0110	39.0751	0.0242
南京大学	18.7377	0.0386	15.7489	0.0594	39.0970	0.0805
平均相对误差（%）	0.0325		0.0109		0.0285	
相对误差的标准偏差（%）	0.0179		0.0384		0.0508	

表 A.10　土壤样品 3 正确度数据汇总

土壤样品 3	$^{206}Pb/^{204}Pb$		$^{207}Pb/^{204}Pb$		$^{208}Pb/^{204}Pb$	
验证单位	平均值	相对误差	平均值	相对误差	平均值	相对误差
中国科学院广州地球化学研究所	18.5989	0.0193	15.6515	-0.0126	38.7414	0.0119
西北大学	18.6172	0.1176	15.6606	0.0456	38.7752	0.0991
国家地质测试中心	18.6088	0.0726	15.6557	0.0140	38.7453	0.0220
河北地质大学	18.6092	0.0745	18.6092	-0.0028	38.7437	0.0178
桂林理工大学	18.6061	0.0582	15.6529	-0.0037	38.7352	-0.0041
南京大学	18.5786	-0.0899	15.6621	0.0546	38.7394	0.0068
平均相对误差（%）	0.0421		0.0159		0.0256	
相对误差的标准偏差（%）	0.0719		0.0280		0.0371	

表 A.11　土壤样品 4 正确度数据汇总

土壤样品 4	$^{206}Pb/^{204}Pb$		$^{207}Pb/^{204}Pb$		$^{208}Pb/^{204}Pb$	
验证单位	平均值	相对误差	平均值	相对误差	平均值	相对误差
中国科学院广州地球化学研究所	18.6901	0.0450	15.6309	-0.0421	38.7231	-0.0208
西北大学	18.6915	0.0522	15.6443	0.0434	38.7685	0.0963
国家地质测试中心	18.6868	0.0273	15.6404	0.0186	38.7306	-0.0015
河北地质大学	18.6894	0.0412	15.6332	-0.0273	38.7255	-0.0148
桂林理工大学	18.6942	0.0666	15.6380	0.0033	38.7386	0.0192
南京大学	18.6972	0.0830	15.6464	0.0566	38.7681	0.0951
平均相对误差（%）	0.0526		0.0088		0.0289	

相对误差的标准偏差（%）	0.0197	0.0387	0.0535

表 A.12 土壤样品 5 正确度数据汇总

土壤样品 5	$^{206}Pb/^{204}Pb$		$^{207}Pb/^{204}Pb$		$^{208}Pb/^{204}Pb$	
验证单位	平均值	相对误差	平均值	相对误差	平均值	相对误差
中国科学院广州地球化学研究所	18.6834	0.0818	15.6311	-0.0217	38.8568	0.0849
西北大学	18.7072	0.2095	15.6468	0.0789	38.8742	0.1299
国家地质测试中心	18.6595	-0.0462	15.6328	-0.0108	38.8219	-0.0049
河北地质大学	18.6747	0.0355	15.6322	-0.0150	38.8415	0.0455
桂林理工大学	18.6705	0.0129	15.6360	0.0094	38.8311	0.0188
南京大学	18.6796	0.0618	15.6442	0.0623	38.8579	0.0878
平均相对误差（%）	0.0592		0.0172		0.0603	
相对误差的标准偏差（%）	0.0859		0.0430		0.0498	