

各種ミネラルウォーターを用いた酸素・水素安定同位体比測定用の ラボワーキングスタンダード作製および検討

李 盛 源*

キーワード: 酸素・水素安定同位体比、ラボワーキングスタンダード、同位体比質量分析装置 (IRMS)、ミネラルウォーター

1. はじめに

水そのものを構成（水分子）する酸素および水素同位体比（ $\delta^{18}O$, δD ）は、蒸発や凝縮の際の同位体比分別効果により変化する。緯度、海岸からの距離、高度、涵養源などの要因によって同位体比は決まり、各地域において特徴的な値を示す（千葉ほか, 1985）。上記のような特徴を生かした酸素・水素安定同位体に関する研究は、従来から広域的な水循環をはじめとする大気循環や海洋循環における指標として用いられてきた。近年では、さらにローカルな流域スケールの降雨流出過程、植生に覆われた地表面からの蒸発散過程やメソスケールにおける降水過程の研究などにも利用されている（檜山ほか, 2008）。

水試料の酸素・水素安定同位体比はその基準として用いる国際標準試料との相対的な値として示すことが国際的に取り決めになっている。これを δ 値と呼び、以下のように定義されている。

$$\delta_{\text{Sample}}(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{Sample}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

酸素・水素安定同位体比の国際基準（Standard）として、VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) が用いられる（日高・赤木, 2002）。

その水の酸素・水素安定同位体比の測定手法としては、従来から、平衡装置（EQ）—同位体比質量分析装置（IRMS）（EQ-IRMS）を用いた手法が主流となっていたが、近年においては、吸収分光法の一つである波長可変半導体レーザー吸収分光法（Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy; TDLAS）が普及しつつあり、その中でも、波長スキャンキャビティリングダウン分光法（Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy; WS-CRDS）は、最も有望視されているものの一つである。上記の波長可変半導体レーザー吸収分光法は、

従来の EQ-IRMS システムより、分析装置も安く、分析時間も短く複雑な前処理も必要ないことから、近年急速に普及してきている（Gupta *et al.*, 2009, 山中・恩田, 2011）。

しかし、いずれの手法の場合も、水試料中の酸素・水素安定同位体比（ $\delta^{18}O$, δD ）を測定する際には、IAEA の国際標準試料を用い、VSMOW スケールに変換しなければならない。しかし、IAEA の国際標準試料（1試料当たり）は、20 ml 入り（共洗いなどを考えると5回程度の分析が可能で、180 EUR 程度（2015年1月現在）と非常に高価であり、かつ、世界各国の研究者が用いるため、在庫が少なく入手困難な場合が多い（Table1）。そこで、多くの研究機関および大学では、国際標準試料を用い、それをもとに二次標準試料（以後、ワーキングスタンダードと称する）を作製・購入し、国際標準試料の代わりに使う場合が多い。しかし、このワーキングスタンダードも比較的高価で、大量のサンプルのルーチン分析などの際には、大きな経済的な負担となる。また、酸素・水素安定同位体比のワーキングスタンダードを作製する際の難しさとしては、酸素・水素安定同位体比が変動しない試料水を多量に入手すること、そして異なる酸素・水素安定同位体比値を有する試料水（各値の幅が広い3点以上の試料）を確保することが挙げられる。

そこで、本研究では、比較的安価で、入手が容易な世

Table 1 $\delta^{18}O$ and δD reference values for the three international measurement standards VSMOW2, SLAP 2 and GISP.

IAEA name	Material	Sample volume	Reference value $\delta^{18}O(\text{‰})$ $\delta D(\text{‰})$		Price per Unit (at Jan. 2015)
VSMOW2	Water	20 ml	0	0	180 EUR
SLAP2	Water	20 ml	-55.5	-427.5	180 EUR
GISP	Water	20 ml	14.76	-189.5	Water out of Stock

* 立正大学地球環境科学部

界各地のミネラルウォーターを用い、多点検量法による酸素・水素安定同位体比測定用のラボワーキングスタンダード（三次標準物質）作製とそれらに関する検討を行った（Figure1）。

2. 研究方法

2.1 酸素・水素安定同位体比測定システムの概要

立正大学地球環境科学部に設置されている酸素・水素安定同位体比質量分析システム（EQ-IRMS）は、前処理装置として、平衡装置（中野電子工業社製）と同位体比質量分析装置（IRMS）（Thermo Fisher Scientific, Delta V Advantage）で構成されている。上記の同位体比質量分析装置（IRMS）は、Dual Inlet 型の同位体比質量分析装置であり、試料とリファレンスガスが全く同じ性状（同種のガス）でなければならないため、試料を別途、目的ガスと同じ性状に変換する作業（前処理）が必要となる。近年は Dual Inlet 型を用いるユーザーが減っているが、測定の精度においては連続フロー（Continuous Flow）型による測定より優れており、高精度の分析およびラボワーキングスタンダードの作製には適していると言える（Dual Inlet 型の測定精度は $\delta^{18}O$: 0.08 ‰, δD : 1.0 ‰、また、Continuous Flow 型の測定精度は $\delta^{18}O$: 0.08～2.00 ‰、 δD : 2.0 ‰とされている（小川ほか, 2013）。

2.2 試料水（各種ミネラルウォーター）の選定および、標準試料

酸素・水素安定同位体比測定用のラボワーキングスタンダード作製のために用いたミネラルウォーターは以下の通りである。

- ① アラスカ産ミネラルウォーター
- ② 立正大学構内の水道水
- ③ マレーシア産ミネラルウォーター
- ④ 海洋深層水（高知県産）

上記のミネラルウォーターの中には、まず、多様な酸素・水素安定同位体比を有する試料水を確保するため、緯度効果（latitude effect）（高緯度地域ほど酸素・水素同位体比が小さくなる現象）を用いた。高緯度地方の試料水として、アラスカ産のミネラルウォーターを、低緯度の試料水として、マレーシア産のミネラルウォーターを選定した。また、中緯度の試料水として、安価で、入手しやすい立正大学構内の水道水を選定した。さらに、VSMOW 値に最も近い値を得るために、海洋深層水を選定した。直接海水を採取することも可能ではあるが、採水地までの移動のコストや、また、海水は塩分濃度が高いため、IRMS のイオン源に負荷を与える可能性が高いため、市販の海洋深層水（RO 膜による脱塩処理および少量のミネラル成分添加を行ったもの）を選定した。

2.3 ラボワーキングスタンダード用の試料調製

ミネラルウォーターや水道水の場合、酸素・水素同位体比の季節的な変化や複数の水源を持つ場合などもあるため、ボトルごとに酸素・水素同位体比の違いが存在する。そこで、上記の4つのミネラルウォーター（約10 L）をポリ製の容器に入れ完全混合させたものをラボワーキングスタンダード作製用の試料（1回測定に2 ml 使用）として用いた。

2.4 酸素・水素安定同位体比の質量分析

まず、平衡装置のガラス容器内に白金触媒と試料水（2 ml）を入れ、定温水槽（18℃）に取り付け、平衡ガス（ CO_2 , H_2 ）を導入し、攪拌させながら個々の容器内の試料水と平衡ガスとの間の平衡交換作業（酸素安定同位体の平衡所要時間: 約9時間、水素安定同位体の平衡所要時間: 約1時間）を行った。その後、平衡に達した CO_2 、 H_2 ガスを同位体比質量分析計（Bellow）に導入し、各同位体比の分析を行った。また、本研究では、ワーキングスタンダードとして、Aqua Standard（SI Science Co., Ltd.,

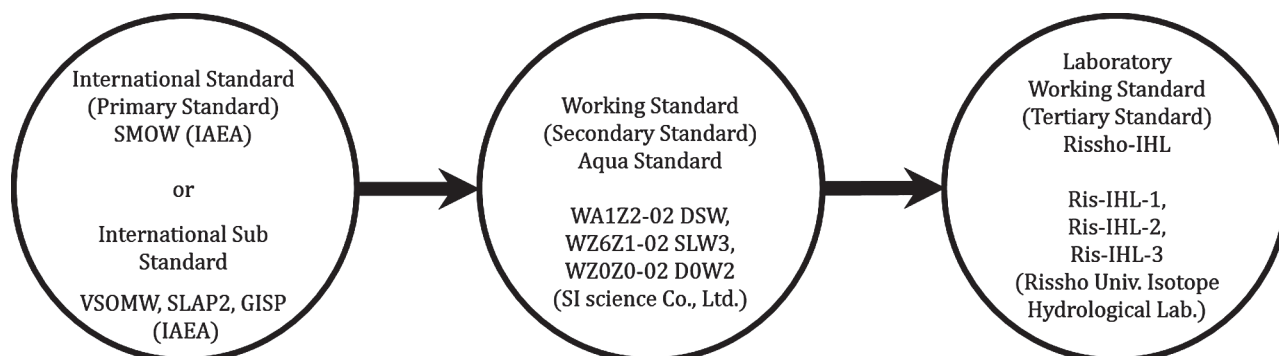


Figure 1 Method of preparing laboratory working standard for Oxygen and Hydrogen isotope analysis.

WA1Z2-02 DSW, WZ6Z1-02 SLW3, WZ0Z0-02 D0W2) を用い、国際標準試料からの相対的な差の補正を行った。

2.5 一般水質分析

ラボワーキングスタンダード作製の4つの試料の一般水質特性を把握するために、EC、pH (WM32EP, TOA-DKK)、DO (HQ30d, Hach)、ORP (RM-30P, TOA-DKK)、各種溶存陽イオン、陰イオンの分析 (ICS-1600, DIONEX) を行った。

3. 結果および考察

3.1 酸素・水素安定同位体比の均一性

4つのラボワーキングスタンダード作製用試料について、酸素・水素同位体比の均一性を確認するために、各同位体比の繰り返し測定を行った。結果を Figure2と Table2 に示す (酸素・水素安定同位体比は、リファレンスガスの同位体比を基準にした値で示す)。マレーシア産ミネラルウォーターの $\delta^{18}O_{REF}$ および δD_{REF} の平均値 $\pm$ 標準偏差

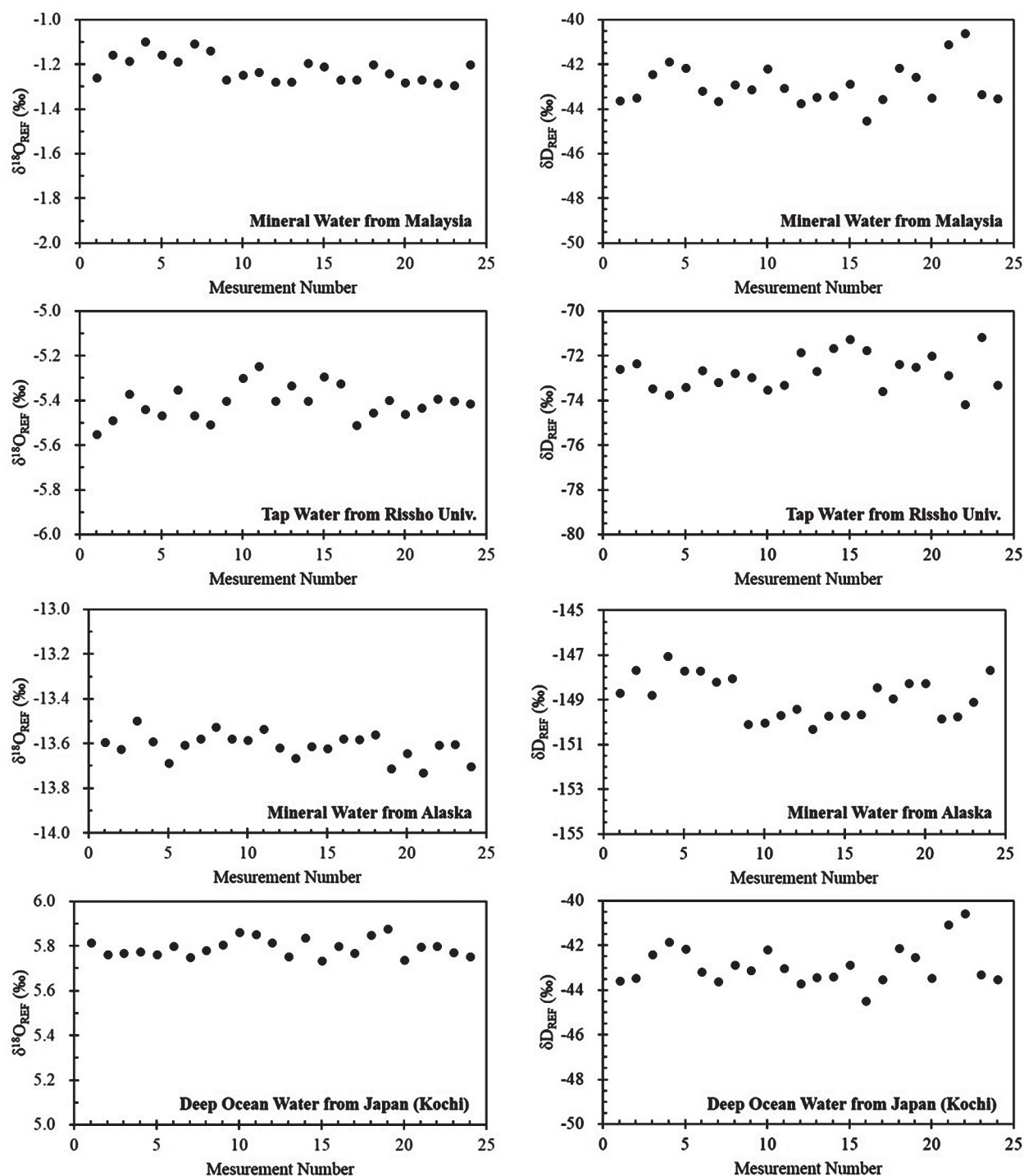


Figure 2 Homogeneity of hydrogen and oxygen isotope ratios of various mineral water.

Table 2 Homogeneity of hydrogen and oxygen isotope ratios of various mineral water.

	n	Mineral Water from Malaysia	Tap Water from Rissho Univ.	Mineral Water from Alaska	Deep Ocean Water from Japan (Kochi)
$\delta^{18}O_{REF}$ (avg) (‰)	24	-1.22	-5.41	-13.61	5.79
$\delta^{18}O_{REF}(\sigma)$ (‰)		0.06	0.08	0.06	0.04
δD_{REF} (avg) (‰)	24	-42.9	-72.7	-148.9	6.9
$\delta D_{REF}(\sigma)$ (‰)		0.9	0.8	0.9	1.0
$\delta^{18}O_{REF}$ & δD_{REF} : hydrogen and oxygen isotope ratios versus reference gas					
Avg : Average					

は、 $1.22\text{ ‰} \pm 0.06\text{ ‰}$ 、 $-42.9\text{ ‰} \pm 0.9\text{ ‰}$ 、立正大学構内の水道水は、 $5.41\text{ ‰} \pm 0.08\text{ ‰}$ 、 $-72.7\text{ ‰} \pm 0.8\text{ ‰}$ 、アラスカ産ミネラルウォーターは、 $-13.61\text{ ‰} \pm 0.06\text{ ‰}$ 、 $-148.9\text{ ‰} \pm 0.9\text{ ‰}$ 、海洋深層水は、 $5.79\text{ ‰} \pm 0.04\text{ ‰}$ 、 $6.9\text{ ‰} \pm 1.0\text{ ‰}$ となった。

上記の4種類の試料は、用いた酸素・水素安定同位体比質量分析システム（EQ-IRMS）の測定精度（ $\delta^{18}O$: 0.08 ‰ 、 δD : 1.0 ‰ ）の範囲内であった。また、今回標準試料として用いたワーキングスタンダード（Aqua Standard (SI Science)）の標準偏差（ $n=8$ ）（WA1Z2-02 DSW : $\delta^{18}O_{REF}$: $-21.96\text{ ‰} \pm 0.04\text{ ‰}$ 、 δD_{REF} : $-188.8\text{ ‰} \pm 0.7\text{ ‰}$ 、WZ6Z1-02 SLW3 : $\delta^{18}O_{REF}$: $-5.08\text{ ‰} \pm 0.04\text{ ‰}$ 、 δD_{REF} : $-70.5\text{ ‰} \pm 0.8\text{ ‰}$ 、WZ0Z0-02 D0W2 : $\delta^{18}O_{REF}$: $3.99\text{ ‰} \pm 0.04\text{ ‰}$ 、 δD_{REF} : $-5.9\text{ ‰} \pm 0.5\text{ ‰}$ ）と同程度のばらつきであった。これらの結果から、本分析システムの分析精度の範囲内にあり、4種類の試料における酸素・水素安定同位体比の均一性が確認された。

3.2 VSMOW 値への変換方法についての検討

次に、今回、国際標準試料との対比から求められたワーキングスタンダード（Aqua Standard）を用い、実際の測定値を VSMOW 値に変換する方法として、1点検量法（Single-point anchoring by WZ6Z1-02 SLW3）、2点検量法（Two-point Linear normalization by WA1Z2-02 DSW and WZ0Z0-02 D0W2）および3点検量線法（Three-point calibration curve by WA1Z2-02 DSW、WZ6Z1-02 SLW3

and WZ0Z0-02 D0W2）を採択し、4種のミネラルウォーターの酸素・水素安定同位体比（VSMOW 値）値の検討を行った（Table3）。1点検量法（式2）および2点検量法（式3）については、それぞれの下記の式ように表すことができる（Paul et al., 2007, 中山ほか, 2008）。

$$\delta_{Spl}^T = \left[\frac{(\delta_{Spl}^M + 1000)(\delta_{Std}^T + 1000)}{(\delta_{Std}^M + 1000)} \right] - 1000 \quad (2)$$

$$\delta_{Spl}^T = \frac{\delta_{Std1}^T - \delta_{Std2}^T}{\delta_{Std1}^M - \delta_{Std2}^M} \times (\delta_{Spl}^M - \delta_{Std2}^M) + \delta_{Std2}^T \quad (3)$$

Spl : Unknown sample

Std : Certified International reference standards distributed by IAEA, Vienna

δ_X^T : The true (in the isotope reference scale) or accepted δ -value of the material 'X'

δ_X^M : The measured (relative to the reference gas) δ -value of the material 'X'

その結果、3種の変換方法の内、理論上最も合理的である3点検量線法（小川ほか, 2013）を基準にした場合、1点検量法による酸素・水素安定同位体比値はそれぞれ最大 0.24 ‰ 、 2.3 ‰ のばらつきがあった。また、2点検量法による酸素・水素安定同位体比値はそれぞれ最大 0.04 ‰ 、 1.7 ‰ のばらつきがあった。本同位体比質量分析システムの測定精度が 0.08 ‰ （ $\delta^{18}O$ ）、 1.0 ‰ （ δD ）であることから、上記の1点、2点検量法による VSMOW 値への変換方法は不適切であると判断した。実際の未知試料の測定では、より簡便に測定を行うために、1点あるいは2点検

Table 3 Comparison of VSMOW scale conversion value by calibration methods.

Calibration method	Mineral Water from Malaysia		Tab Water from Rissho Univ.		Mineral Water from Alaska		Deep Ocean Water from Japan (Kochi)	
	$\delta^{18}O(\text{‰})$	$\delta D(\text{‰})$	$\delta^{18}O(\text{‰})$	$\delta D(\text{‰})$	$\delta^{18}O(\text{‰})$	$\delta D(\text{‰})$	$\delta^{18}O(\text{‰})$	$\delta D(\text{‰})$
Single-point anchoring by WZ6Z1-02 SLW3	-6.66	-42.2	-10.83	-72.1	-18.99	-147.1	0.31	7.6
Two-point Linear normalization by WA1Z2-02 DSW and WZ0Z0-02 D0W2	-6.50	-42.2	-10.75	-72.3	-19.05	-147.7	0.59	7.9
Three-point calibration curve by WA1Z2-02 DSW, WZ6Z1-02 SLW3 and WZ0Z0-02 D0W2	-6.53	-42.3	-10.77	-72.5	-19.05	-149.4	0.55	8.0

量法を用いる場合が多いが、高精度を要する試料の測定には3点検量線法による変換が必要であると考えられる。

3.3 VSMOW 値への変換および命名

次に、今回、標準試料として用いたワーキングスタンダード (Aqua Standard (SI Science)) の測定結果を元に、3点検量線法を用いて、4種類の試料の分析結果を VSMOW 値として算出した。その結果を Figure3 と Table4 に示す。その結果、本同位体比質量分析システムによって測定された測定値と国際標準試料との対比から求められたワーキングスタンダード (Aqua Standard) との関係式の傾きは、 $\delta^{18}O$ 、 δD ともに1.01であった。また、決定定数は $\delta^{18}O$ 、 δD ともに1.00であった。さらに、上記の関係式を用い換算した結果、マレーシア産ミネラルウォーターは、 $\delta^{18}O_{VSMOW} : -6.53 \text{ ‰} \pm 0.06 \text{ ‰}$ 、

$\delta D_{VSMOW} : -42.3 \text{ ‰} \pm 0.9 \text{ ‰}$ となり、立正大学構内の水道水は、 $\delta^{18}O_{VSMOW} : -10.77 \text{ ‰} \pm 0.08 \text{ ‰}$ 、 $\delta D_{VSMOW} : -72.5 \text{ ‰} \pm 0.8 \text{ ‰}$ 、アラスカ産のミネラルウォーターは、 $\delta^{18}O_{VSMOW} : -19.05 \text{ ‰} \pm 0.06 \text{ ‰}$ 、 $\delta D_{VSMOW} : -149.4 \text{ ‰} \pm 1.0 \text{ ‰}$ 、海洋深層水は、 $\delta^{18}O_{VSMOW} : 0.55 \text{ ‰} \pm 0.04 \text{ ‰}$ 、 $\delta D_{VSMOW} : -8.0 \text{ ‰} \pm 1.0 \text{ ‰}$ となった。しかし、海洋深層水に関しては、酸素・水素同位体比が大きく、ワーキングスタンダードより大きい値となったために外挿せざるを得なくなり、不適切であると考え、ラボワーキングスタンダードから外した。その結果、新しいラボワーキングスタンダードを用い VSMOW 値に変換させる場合の範囲は、 $-19.05 \text{ ‰} \leq \delta^{18}O_{VSMOW} \leq -6.53 \text{ ‰}$ 、 $-149.4 \text{ ‰} \leq \delta D_{VSMOW} \leq -42.3 \text{ ‰}$ となった。

以上の結果により、上記の3つの試料を新しい酸素・安定同位体比測定用のラボワーキングスタンダードとし、

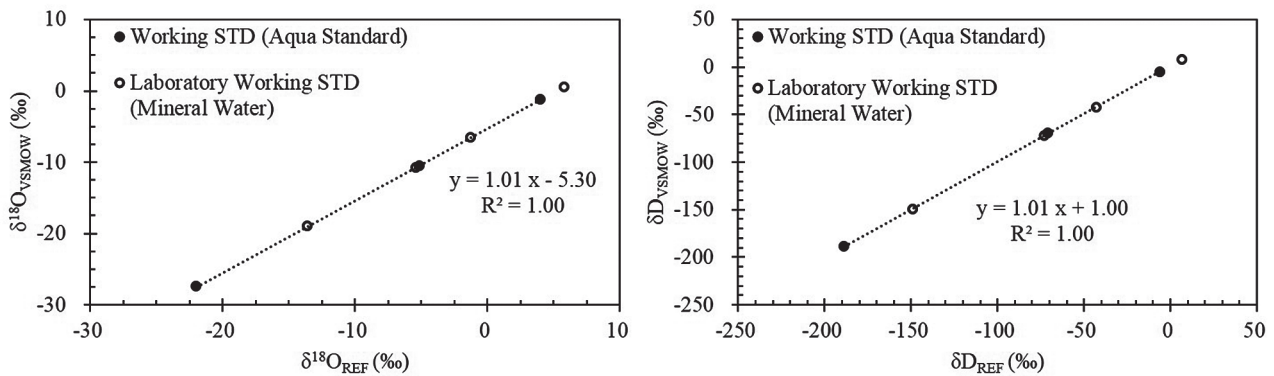


Figure 3 Relationship between Working Standard and Laboratory Standard.

Table 4 Values of oxygen and hydrogen isotope ratios of laboratory working standards.

	Laboratory Working Standard (Tertiary Standard)	STD	n	$\delta^{18}O_{REF}$ (‰)	σ (‰)	$\delta^{18}O_{VSMOW}$ (‰)	σ (‰)	δD_{REF} (‰)	σ (‰)	δD_{VSMOW} (‰)	σ (‰)
Mineral Water from Malaysia	Ris-IHL-1			-1.22	0.06	-6.53	0.06	-42.9	0.9	-42.3	0.9
Tap Water from Rissho Univ.	Ris-IHL-2	WA1Z2-02 DSW	24	-5.41	0.08	-10.77	0.08	-72.7	0.8	-72.5	0.8
Mineral Water from Alaska	Ris-IHL-3	WZ6Z1-02 SLW3 WZ0Z0-02 DOW2		-13.61	0.06	-19.05	0.06	-148.9	0.9	-149.4	1.0
Deep Ocean Water from Japan (Kochi)				5.79	0.04	0.55	0.04	6.9	1.0	8.0	1.0

The values were calculated by using the Aqua standard as the tertiary Standard.

Table 5 New Laboratory Working Standard ($\delta^{18}O$ and δD) of water quality data.

	EC (mS/m)	pH	ORP (mV)	DO (mg/L)	Cation (mg/L)						Anion (mg/L)							
					Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Ris-IHL-1	23.30	8.0	192	7.51	0.02	9.99	n.d.	3.16	4.09	32.35	128.14	0.57	0.49	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	6.72
Ris-IHL-2	16.10	7.4	215	7.48	<0.01	8.45	n.d.	1.68	2.97	15.07	27.46	0.06	11.98	n.d.	n.d.	4.22	n.d.	21.09
Ris-IHL-3	14.33	7.9	193	7.63	<0.01	2.56	n.d.	0.36	3.08	19.89	61.02	0.02	0.81	n.d.	n.d.	0.63	n.d.	22.64
Deep Ocean Water from Japan (Kochi)	5.45	5.9	248	7.68	n.d.	2.87	n.d.	0.68	2.06	0.80	3.05	n.d.	8.86	n.d.	0.106	n.d.	n.d.	2.49

※ n.d. : Not detected

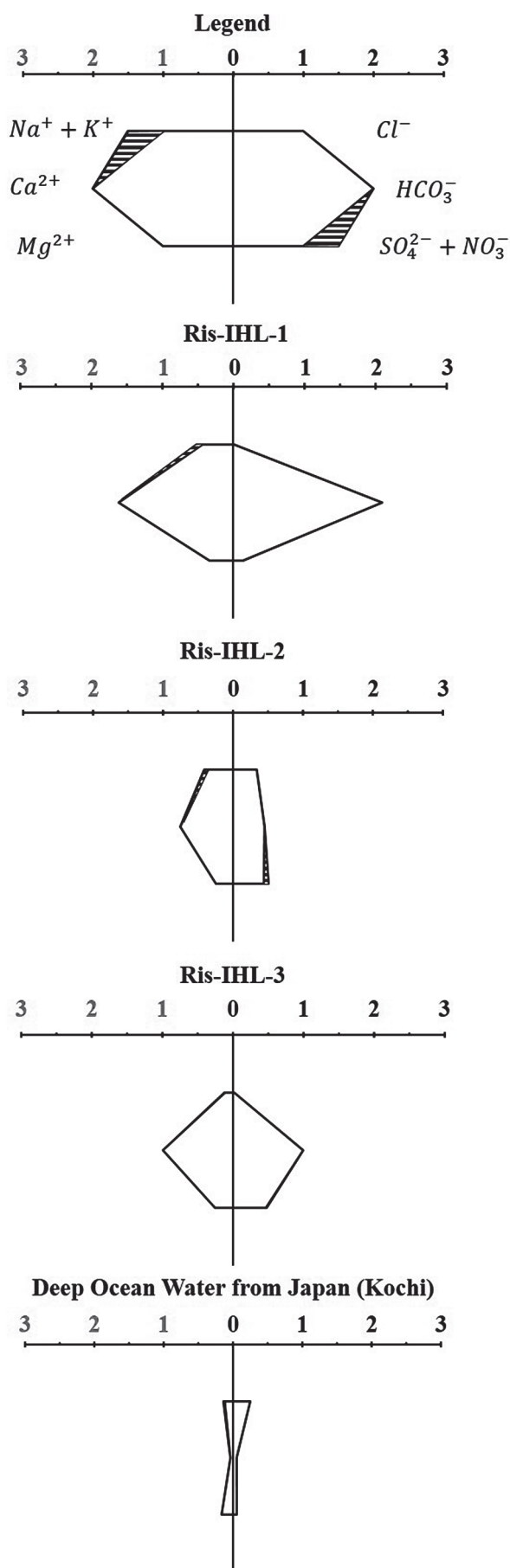


Figure 4 Laboratory working standard (δD and $\delta^{18}O$) of hexa diagram.

Ris-IHL-1 (マレーシア産ミネラルウォーター)、Ris-IHL-2 (立正大学構内の水道水)、Ris-IHL-3 (アラスカ産のミネラルウォーター) と命名した。現在、上記のラボワーキングスタンダード (約10 L) はガラス製ボトルに小分けに入れ、冷暗所で保管している。

参考資料として、上記の3種類のラボワーキングスタンダードの一般水質特性を Table5、Figure4に示す。

4. まとめ

本研究では、比較的安価で、入手が容易な世界各地のミネラルウォーターを用い、多点検量法による酸素・水素安定同位体比のラボワーキングスタンダード (3次標準物質) 作製およびその適切性について検討を行った。その結果、繰り返し測定による各種ミネラルウォーターの均一性が確認された。また、国際標準試料との対比から求められたワーキングスタンダードを用いて、3種のミネラルウォーターの酸素・水素安定同位体比の測定を行った結果、マレーシア産ミネラルウォーターについては、 $\delta^{18}O_{VSMOW} : -6.53\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ 、 $\delta D_{VSMOW} : -42.3\text{‰} \pm 0.9\text{‰}$ 、立正大学構内の水道水については $\delta^{18}O_{VSMOW} : -10.77\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$ 、 $\delta D_{VSMOW} : -72.5\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$ 、アラスカ産のミネラルウォーターについては $\delta^{18}O_{VSMOW} : -19.05\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ 、 $\delta D_{VSMOW} : -149.4\text{‰} \pm 1.0\text{‰}$ という値が得られ、それぞれのミネラルウォーターに Ris-IHL-1、Ris-IHL-2、Ris-IHL-3と命名した。

謝 辞

本研究を行うにあたり、Thermo Fisher Scientific K.K. の奥村 輔 博士には、同位体比質量分析装置 (IRMS) の操作方法や特性などについて様々なご教示をいただいた。ここに記し、御礼申し上げる。

参考文献

- 千葉 仁・酒井 均・安武正敏 (1985) 水試料の酸素同位体比の自動測定, 岡山大学温泉地学研究所報告, 56, 27-34.
- Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C. and Vaughn, B. H. (2009) Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelengths scanned cavity ring-down spectroscopy (WSCRDS) technology. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 2534-2542.
- 日高 洋・赤木 右 (2002) :入門講座同位体比分析同位体比の定義と標準, 分析, 325(1), 2-8.

檜山哲哉・阿部 理・栗田直幸・藤田耕史・池田健一・橋本重将・辻村真貴・山中 勤 (2008) : 水の酸素・水素安定同位体を用いた地球水循環研究と今後の展望, *水文・水資源学会誌*, 21(2), 158–176.

中山裕朗・飯嶋寛子・中村修子・茅根 創 (2008) GSJ 炭酸塩標準物質 (JCp-1, JCt-1) の炭素および酸素安定同位体比, *地質調査研究報告*, 59(9/10), 461–466.

小川奈々子・王 曉水・篠原宏文・大河内直彦 (2013) 安定同位体比精密測定のためのマニュアルー炭素・窒素同位体

比測定分析一, *日本分析センター*, 63p.

Paul, D., Skrzypek, G. and Förlis, I. (2007) Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales – a review. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 21, 3006-3014.

山中 勤・恩田裕一 (2011) : 波長スキャンキャビティリングダウン分光法を用いた水同位体分析計の測定精度について, *筑波大学陸域環境研究センター報告*, 12, 31–40.

Examination and preparation of laboratory working standard for oxygen and hydrogen stable isotope ratio measurement using world mineral water

LEE Seongwon*

* Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University

Abstract :

Generally, Oxygen and hydrogen stable isotope ratios ($\delta^{18}\text{O}$ and D) of water samples are converted raw data (versus reference gas) to the SMOW scale by using a working standard is calibrated by the international measurement standard. This study examines and prepares the oxygen and hydrogen stable isotope ratios values using three mineral waters as laboratory working standards. The oxygen and hydrogen stable isotope ratios values ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$: $-6.53\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, δD_{VSMOW} : $-42.3\text{‰} \pm 0.9\text{‰}$ for mineral water from Malaysia, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$: $-10.77\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$, δD_{VSMOW} : $-72.5\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$ for Tab water from Rissho Univ. and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$: $-19.05\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, δD_{VSMOW} : $-149.4\text{‰} \pm 1.0\text{‰}$ for mineral water from Alaska) of homogeneity conformed by repeated measurement and three-points calibration curve. Therefore, these three mineral waters are available for and appropriate as a laboratory working standard. Hydrological isotope laboratory of Rissho Univ. named “Ris-IHL-1, Ris-IHL-2 and Ris-IHL-3” to these Laboratory working standards.

Key words : Oxygen and hydrogen stable isotope ratio, Laboratory working standard, Isotope-Ratio Mass Spectrometry, Mineral water

