

## 論 文

# イオン排除／陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーによる河川水の水質モニタリング\*

増田和香子\*\* 田中一彦\*\* 後藤良三\*\*  
長谷部 清\*\*\* 菊池亜希良\*\* 中越信和\*\*

広島県の中小河川である黒瀬川流域の水質評価のために、陰及び陽イオンの同時定量を可能にする導電率検出イオン排除／陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーを適用した。その結果、溶離液として6 mM酒石酸/3 mM 18-クラウン-6を、分離カラムとしてポリメタクリレートをマトリックスとする弱酸性陽イオン交換樹脂を用いることにより、実試料水中に含まれる陰イオン（硫酸、塩化物及び硝酸イオン）と陽イオン（ナトリウム、アンモニウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオン）を約12分以内に同時定量することができた。これらの結果から、黒瀬川流域の水質は、上流域から下流域の方向に従って陰及び陽イオンの全イオン当量濃度が増大した。特に中流域である東広島市の都市化の影響による人間・産業活動により、アンモニウムイオンや硝酸イオンの濃度が急激に変動しており、流域全体での水質汚濁状況を把握することができた。

**キーワード：**イオン排除／陽イオン交換型イオンクロマトグラフィー、同時分離、河川水、水質モニタリング

## 1. 緒言

Smallら<sup>1)</sup>により工業排水の水質管理のために開発されたイオンクロマトグラフィー (IC) は、陰及び陽イオンの分離定量を目的としたイオン交換型の高速液体クロマトグラフィーの一種であり、近年、様々な応用分野においてその有用性が実証されている。これまでのICは、一般的にイオン交換分離カラムを用いて陰イオンや陽イオンを分離した後、溶離液中の電解質成分を除去するサプレッサーを経由して、導電率検出する計測システムが用いられている。また、このイオン交換分離以外にも、イオン排除分離<sup>2)</sup>、イオン対分離<sup>3)</sup>及び静電分離<sup>4)</sup>等を利用したICも開発され、それぞれの分離特性を生かした応用例が数多く報告されている。

現在、ICは日本工業規格 (JIS) や米国環境省 (EPA) 等の公定法に採用されており、特に水質モニタリングに対して有用なことが明らかとなっている。一般的に、

雨水、河川水、地下水等の環境水の水質を評価するためには、その中に含まれる陰イオンと陽イオンの両方を分離計測する必要がある。例えば、Tanakaら<sup>5~11)</sup>によって報告されているように、雨水を含む環境水中の主要な陰及び陽イオンは、硫酸、塩化物、硝酸、ナトリウム、アンモニウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオン等であり、それらの間のイオンバランス ([全陰イオン当量濃度] / [全陽イオン当量濃度]) は、酸性雨試料の場合ではほぼ1.0となることが報告されている。また、河川水のような中性の水試料のイオンバランスは、炭酸水素イオンを考慮すると、ほぼ1.0となることが報告されている<sup>5)</sup>。

したがって、様々な環境水の水質評価のためには、陰イオンのICと陽イオンのICを各々適用し、そのイオンバランスを求めることが不可欠である。しかし、水質評価のためのICの適用に当たっては、陰及び陽イオンをそれぞれ別々に計測するために高価な2台のIC装置を必要とすることに加え、煩雑な測定操作や高いラ

\*Ion-exclusion/cation-exchange chromatography for water quality monitoring of river waters

\*\*MASUDA Wakako, TANAKA Kazuhiko, GOTO Ryozo, KIKUCHI Akira, NAKAGOSHI Nobukazu, 広島大学大  
学院国際協力研究科 (739-8529 東広島市鏡山1-5-1)

\*\*\*HASEBE Kiyoshi, 藤女子大学

2007年9月10日受付

ンニングコスト（分離カラムやサプレッサー等）を必要とする等、多くの問題点があった。

そこで、本研究では、様々な環境水中に含まれる陰イオンと陽イオンを1台のIC装置で簡便に同時定量した。本研究では、Tanakaら<sup>5~11)</sup>によって開発されたイオン排除/陽イオン交換型クロマトグラフィー（以下、IEC/CEC）を用いる水質モニタリング法について検討した。この同時定量法は、錯形成能を有する弱酸とクラウンエーテル溶離液を用い、弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム（水素型）の有するイオン排除作用と陽イオン交換作用により、陰イオンと陽イオンを同時分離した後、導電率検出する。本システムは、簡便で迅速な陰及び陽イオンの同時定量を利用した水質モニタリング法である。本研究では、中小の都市河川（広島県・黒瀬川流域）の水質評価に適用したところ、本法が水質汚濁機構の解明に有用な結果が得られたので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 IC装置

陰及び陽イオンの最適分離条件を決定するための基礎的研究に関しては旭テクネイオン製のポータブル型イオンクロマトグラフを用いた。この装置は、オンラインサイトでの適用を可能にするものであるが、オートサンプラーを備えていないので、本研究では、本法の実際分析の応用における有用性を実証するために、旭テクネイオン製と同等の性能を有し、かつオートサンプラーによる自動分析を可能にする東ソー製のIC-2001型イオンクロマトグラフを用いる方法についても検討した。

なお、得られたデータはIC-2001型イオンクロマトグラフ専用のIC-WS型ワークステーションによって解析・管理を行った。

### 2.2 分離カラム

分離カラムとして、親水性ポリマーであるポリメタクリレートをマトリックスとする水素型の弱酸性陽イオン交換樹脂を充填した東ソー製TSKgel Super IC-A/C (6 mm ID × 15 cm, 粒子径: 3 μm, 交換容量: 0.1 meq/mL) 及びそのガードカラム (4.6 mm ID × 2 cm) を用いた。

### 2.3 溶離液

和光純薬製の特級品を用い、陰及び陽イオンを同時分離するために、弱酸性で親水性の脂肪族カルボン酸（酒石酸）と1価の陽イオンに対して錯形成能を有する

18-クラウン-6から成る混合溶離液を用い、6 ~ 8 mMの濃度範囲で最適同時分離条件の検討を行った。

### 2.4 試薬

陰及び陽イオンの標準試料には、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸マグネシウムを用いて0.1 M水溶液を調製し、適宜希釈して使用した。

なお、試薬の調製に用いた水は、脱イオン水を蒸留したものである。

### 2.5 試料採取と測定操作

実際の河川水試料として、広島県の2級河川である黒瀬川（東広島市・呉市）の流域について、その上流部（水源地）、中流部（東広島市西条地区：中心部）及び下流部（呉市）の6ヶ所で採水したものを用いた。採水した河川水試料は、直ちに0.2 μmのメンブランフィルター（Advantec製；ディスミック-25HP型）により除菌・ろ過後、冷蔵保存した。

これらの実際試料は、希釈することなくIC装置に付設されているオートサンプラーにより分離カラム中に注入した。

採水日は、2006年の10月初旬の晴天の続く日の約10時から17時であった。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 陰イオン及び陽イオンの同時分離計測条件の最適化

Tanakaらの開発したIEC/CECは、種々な環境水の水質評価にとって有用な水質モニタリング法であり、様々な環境水に対して応用されている<sup>5~11)</sup>。そこで、本研究では、これらのIEC/CECに関する基礎及び応用研究の結果を踏まえ、簡便性、同時分離定量性、分離時間、分離能、ランニングコスト等の観点から、酒石酸と18-クラウン-6から成る溶離液を用いる方法について詳細に検討した。

その結果、図-1に示すように、最適分離条件下（溶離液濃度：6 mM 酒石酸/3 mM 18-クラウン-6, 流量：1.0 mL/min）において、良好な陰及び陽イオンの同時分離が得られた。また、酒石酸の溶離液ディップは、陰及び陽イオンの分離に対して妨害しない位置に出現したことから、この溶離液が適正であることが分かった。

また表-1に示すように、この最適分離条件下での各イオンの検量線は、0.01~1.0 mMの濃度範囲で各ピー

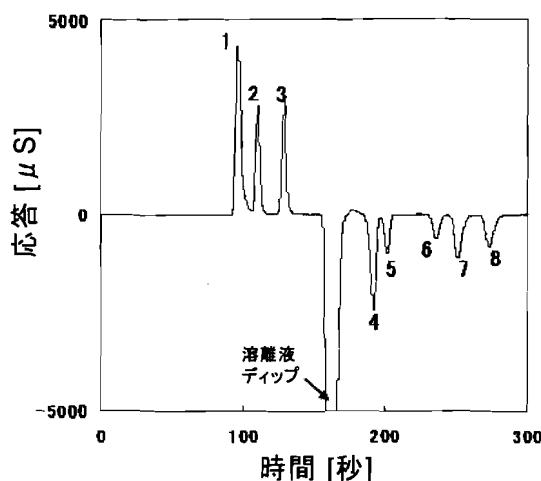


図-1 最適分離条件下におけるイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーによる陰及び陽イオンの高速同時分離

イオンクロマトグラフ：旭テクネイオングリッド製のポータブル型イオンクロマトグラフ； 分離カラム：TSKgel Super IC-A/C (陽イオン交換容量: 0.1 meq/mL);  
溶離液: 6 mM酒石酸/3 mM 18-クラウン-6エーテル  
(溶離液流量: 1.0 mL/min); 標準試料: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> (各々0.1 mM);  
分離カラム温度: 40 °C; 試料注入量: 100 μL;  
検出方法: 導電率検出  
ピーク: 1 = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 2 = Cl<sup>-</sup>; 3 = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 4 = Na<sup>+</sup>;  
5 = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 6 = K<sup>+</sup>; 7 = Mg<sup>2+</sup>; 8 = Ca<sup>2+</sup>

ク面積に対して良好な直線性であった。検出限界及びピーク面積の相対標準偏差値は、各イオン0.01 mMの注入時において算出された値であり、満足すべき結果であった。

なお、以後の応用実験では、分離カラムの耐圧性や分離能を考慮し、溶離液の流量は0.6 mL/minとした。

### 3.2 黒瀬川への応用

#### 3.2.1 採水地点

広島県東広島市の並滝寺池から呉市広地区を流域とする2級河川（流路延長: 50.6 km, 流域面積: 238.8 km<sup>2</sup>）であり、その中流部に環境負荷の大きな教育機関（広島大学、近畿大学工学部等）や各種研究機関（酒類総合研究所、JICA中国センター等）及び各種工業団地（市街地－西条地区）及び住宅団地が配置される等の特徴を有する。そこで、この黒瀬川流域全体の水質評価を行うために採水を行い、地点（6ヶ所）を図-2に示した。

#### 3.2.2 各採水地点の概況

図-2の採水地点Aは黒瀬川の最上流部（水源池）となる並滝寺池である。この地点の周囲は幾つかの宿泊施設等があるものの、多くの樹木が生育し、また池水

表-1 最適分離条件下での検量線の直線性、検出限界及び再現性

試料イオン	相関係数 (r <sup>2</sup> )	検出限界 【μM】 (S/N=3)	ピーク面積の 相対標準偏差値 [%] (n=6)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.9999	0.235	0.11
Cl <sup>-</sup>	0.9997	0.317	0.19
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.9998	0.311	0.13
Na <sup>+</sup>	0.9999	0.448	0.21
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.9997	0.871	0.38
K <sup>+</sup>	0.9996	0.531	0.18
Mg <sup>2+</sup>	0.9998	0.864	0.78
Ca <sup>2+</sup>	0.9997	0.904	0.53

の濁りはほとんど認められない地点である。

採水地点Bは、並滝寺池の下流域に位置し、その周囲は農家を中心とする民家が点在し、多くの田畠に囲まれた地域である。

採水地点Cは、東広島市の中心部に位置し、最も都市化が進行した地域である。したがって、人口密度が高く、公的施設や商工業施設等の集中により、その上流部に比べて生活排水や産業排水等の影響が認められる地点である。しかしながら、この地域は、下水道が整備されており、直近の黒瀬川本流の水質の悪化はさほど著しくない地点である。

採水地点Dは、市街地から少し離れた地点である。この地点には東広島市の中心部からの下水処理水や産業排水が流入しており、河川水の濁りやアンモニア臭が認められる地点である。なお、この採水地点の直前に設置されている東広島浄化センターは、標準活性汚泥法による処理（BOD処理）を目的にした公共下水処理場である。

採水地点Eは、東広島市と呉市の境目付近に位置する。ここは田畠と住宅が混在した地域であり、川底には様々な懸濁物質等が観察される地点である。

採水地点Fは、呉市の黒瀬川最下流部である。この地点は、広島の沿岸工業地帯に近いことにより各種工場等が多く立地しているものの、河口付近の堰の影響により緩やかな流れであり、塩水が逆流していない地点である。

#### 3.2.3 黒瀬川の水試料のイオンクロマトグラム

東ソーリー製IC-2001型イオンクロマトグラフを使用した際の黒瀬川流域から採取した河川水試料のイオンクロマトグラム（図-3）は、すべてについてほぼ12分以内で良好な陰イオンと陽イオンの同時分離できることを示し、代表的な陰イオン（硫酸、塩化物及び硝酸イオ

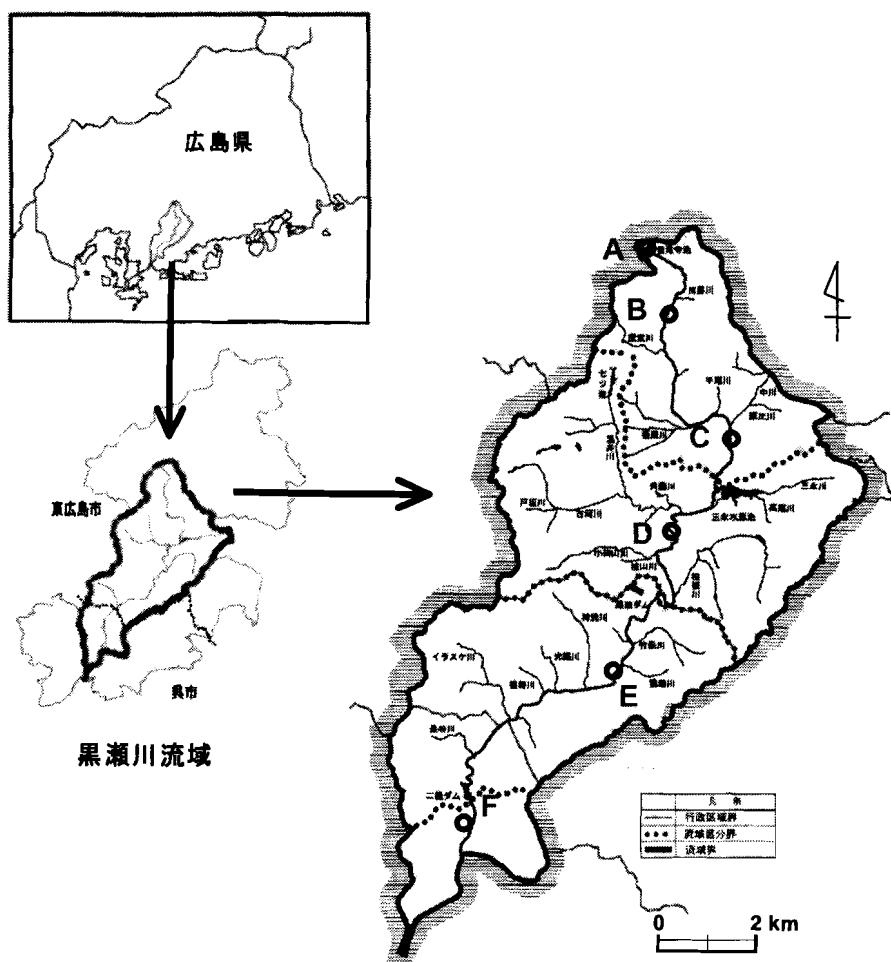


図-2 広島県・東広島市一呉市における黒瀬川流域の採水地点

ン) と陽イオン (ナトリウム, アンモニウム, カリウム, マグネシウム及びカルシウムイオン) の存在を示した。

以上の結果から、本法が黒瀬川のような都市化が進行した中小河川の水質評価のためのモニタリングに応用可能なことが分かった。

### 3.2.4 黒瀬川の水質評価と水質汚濁機構の推定

小倉ら<sup>12, 13)</sup>は、黒瀬川の中流域での都市化に伴うBOD負荷、特に窒素起源のBODによる汚濁機構の解明を目的とした研究を行っている。そこで、以下に黒瀬川流域の概況と本応用研究により得られた結果について述べる。

図-4は、黒瀬川流域の6地点で採取した各河川水試料のイオンクロマトグラムから計算した各イオン種のイオン当量濃度変動を示す。陰及び陽イオンの各積算濃度は、黒瀬川流域の水源地から中流部になるに従って増大する傾向を示したが、中流部から最下流部ではその濃度が少しづつ減少した。すなわち、全イオン種の濃度増大は、東広島市の中心部の都市化（人間活動

や産業活動の活発化等）によるものであり、一方、全イオン種の濃度減少は、黒瀬川の中下流部（農村部）における支流からの流入による希釀効果等によるものと考えられた。

このように、黒瀬川の水質（全イオン当量濃度）は、流域で起きる様々な人間活動、産業活動及び農業活動等を反映したものである。そこで、以下では、各採水地点における水質評価結果に基づいた水質汚濁機構について述べる。

黒瀬川水源部（A）では、硫酸及び塩化物イオンの存在を示したが、硝酸イオンに関しては検出限界付近の値 ( $1.8 \mu M$ ) であった。一方、陽イオン種としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオンが認められたが、アンモニウムイオンは認められなかった（検出限界以下）。以上、黒瀬川の水源地付近は硝酸イオンやアンモニウムイオンは検出されなかった。黒瀬川水源部（A）の陰イオンと陽イオンの間のイオンバランス（全陰イオン当量濃度/全陽イオン当量濃度）は約0.35であったことから、陰イオンとして炭

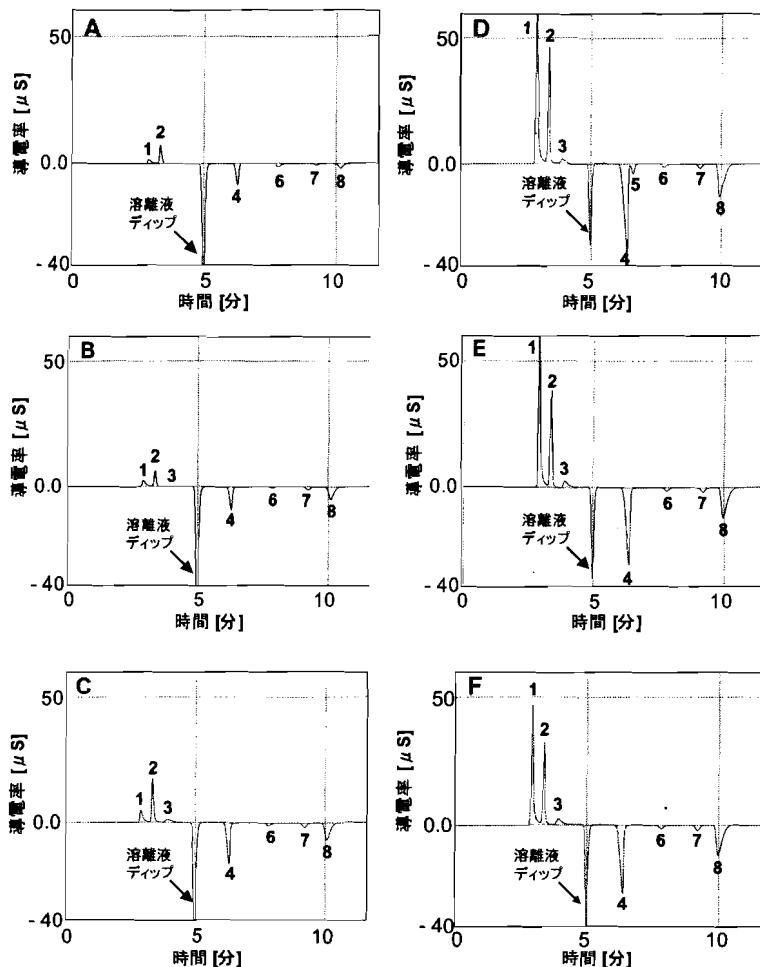


図-3 各採水地点における河川水中の陰及び陽イオンのイオンクロマトグラム

- A : 黒瀬川水源部（東広島市；pH = 6.97）  
 B : 黒瀬川上流部（東広島市；pH = 7.42）  
 C : 東広島市中流部（中心部・西条地区；pH = 7.62）  
 D : 黒瀬川中流部（東広島市下水浄化センターより下流部；pH = 7.64）  
 E : 黒瀬川中・下流部（東広島市；pH = 8.11）  
 F : 黒瀬川最下流部（呉市；pH = 7.72）

イオンクロマトグラフ：東ソー製IC-2001型；溶離液流量：0.6mL/min；サンプルループ：30 μL。  
 その他の分離条件は図-1と同じである。

酸水素/炭酸イオン<sup>14~16)</sup> やケイ酸イオン<sup>17, 18)</sup> の存在が考えられるので、今後はこれら陰イオンが検出できるイオン排除型イオンクロマトグラフィーを導入し検討することにしている。

黒瀬川上流部（B）の各イオン種の水質モニタリング結果は、上記のAと同様に、硫酸及び塩化物イオンの存在に加えて、極低濃度ながらも硝酸イオンの存在（23.0 μM）を示したことから、この近くに点在する農家からの排水や田畠からの肥料等による影響が少しあることが分かった。一方、陽イオンは、水源地の水質に比べてナトリウム及びカルシウムイオンがわずかに濃度増加していることが認められた。その結果、イオ

ンバランスは、前述のAに比べて低下し、約0.24であった。これは、本法により検出されない陰イオン種が増大したものと考えられる。すなわち、この陰イオン種の増加は、pHの増大（6.98→7.42）等に示されるように、アルカリ度（炭酸/炭酸水素イオン）が増大していることを示唆するものである。これについても、今後は弱酸の陰イオンの検出を可能にするイオン排除型イオンクロマトグラフィーを検討することにしている<sup>14~18)</sup>。

黒瀬川中流部（C）の各イオン種の水質モニタリング結果は、この地区（西条地区）の下水のほとんどが下流に設置されている東広島浄化センターに排水されていることから、上流域のAやBと比べても急激な全イ

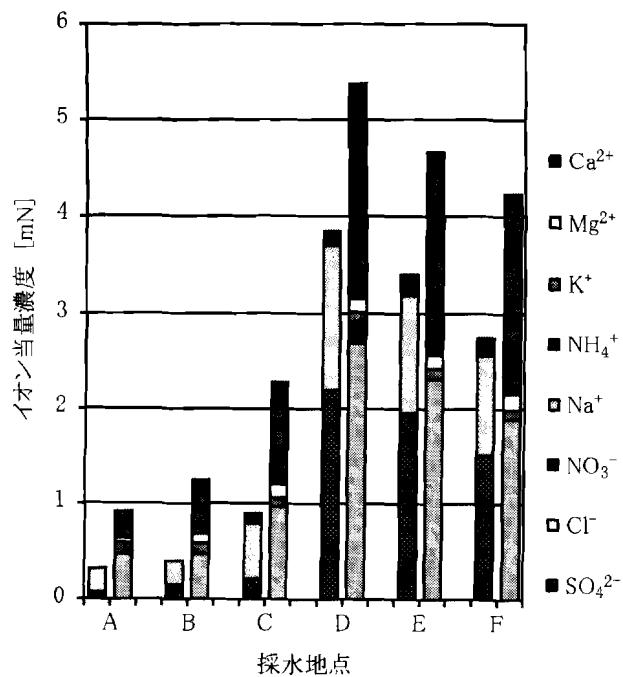


図-4 黒瀬川流域における水質モニタリング結果  
各採水地点における左の棒グラフ：陰イオン、  
各採水地点における右の棒グラフ：陽イオン  
イオンバランス（全当量陰イオン濃度/全当量陽イオン濃度）：A = 0.35, B = 0.24, C = 0.39, D = 0.72, E = 0.73, F = 0.65

オン当量濃度の増大は認められなかった。また、上記の(B)と同様に、硫酸及び塩化物イオンの存在に加えて、未処理の家庭排水の河川への流入により、硝酸イオンの存在を示した。一方、陽イオン種についても(B)と同様に、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオンの存在を示した。イオンバランスは、前述のAやBに比べて少し増大して約0.39であったことから、様々な無機・有機物質の生物学的酸化反応や無機塩の流入等の影響が考えられた。

黒瀬川中流部(D)の各イオン種の水質モニタリング結果は、東広島市中心部からの下水処理を集中管理していることに起因して、上記の(C)と比較して高濃度な硫酸、塩化物及び硝酸イオンの存在を示した。これは、東広島市の中心部(西条地区)の都市化による人間活動や産業活動の活発化に反映したものである。一方、陽イオンについては、この浄化センター(標準活性汚泥法)から排出される処理水の影響により、ナトリウム、アンモニウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオンの存在が認められた。したがって、この生成したアンモニウムイオンの一部は、好気的な生物学的酸化(硝化)により硝酸イオンを生成するために、その濃度は黒瀬川中流部(C)のそれよりも少し増大した。イオンバランスは、これまでの3地点に比

べ大幅に増大し約0.72であったことから、浄化センターからの排水の流入によって黒瀬川の水質(陰イオン種の濃度増加)が大きく変化したことを示した。

黒瀬川中・下流部(E)の各イオン種の水質モニタリング結果は、陰イオンに関して硫酸および塩化物イオンの濃度減少と硝酸イオンの濃度増加が認められた。硫酸及び塩化物イオンの濃度減少は、前述したように、黒瀬川の中・下流部(農村部)における湧水や清浄な流入河川水による希釈効果等によるものと考えられた。一方、硝酸イオンの濃度増加は、好気的な条件下において河川水中で起きるアンモニウムイオンの硝酸イオンへの生物学的酸化(硝化)によるものと考えられた。陽イオンに関しては、硫酸及び塩化物イオンの希釈効果と同様に、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオンの濃度は支流からの清浄な河川水の流入による希釈効果等により少し減少した。なお、イオンバランスは約0.73であり、(D)と近似値であったことから、この流域では様々な化学/生物学的反応に基づく水質変化が大きくないことを示唆した。

黒瀬川最下流部(F)の各イオン種の水質モニタリング結果は、陰イオンに関して、硫酸、塩化物及び硝酸イオンの濃度減少が認められた。これらの濃度減少は、前述したように、黒瀬川の中・下流部(農村部)における湧水や支流からの清浄な流入河川水による希釈効果等によるものと考えられ、また、陽イオンに関しても陰イオンの河川水流入による希釈効果と同様に、それらの濃度は少し減少したことから、イオンバランスは、約0.65であり、大きな水質変化は認められなかった。

#### 4. 結 語

本研究において検討した弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムと弱酸の溶離液を用いる導電率検出イオン排除/陽イオン交換クロマトグラフィーは、簡便・迅速かつ高感度で河川水中に含まれる陰及び陽イオンの同時定量を可能にした。本法は黒瀬川のようにその中流域で都市化が進行している中小河川の水質評価にとって特に有用な先端的水質モニタリング法であり、黒瀬川流域で起きる様々な水質変化、特に閉鎖性水域の富栄養化の原因物質となる窒素についての動態把握や都市化の進行状況の把握が可能であった。

#### 参考文献

- 1) H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman: *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 2) 田中一彦, 石原 豊, 砂原広志: 分析化学, **24**, 235

- (1975).
- 3) B.A. Bidlingmeyer: *J.Chromatogr. Sci.*, **18**, 525 (1980).
  - 4) W. Hu, T. Takeuchi, H. Haraguchi: *Anal. Chem.*, **65**, 2204 (1993).
  - 5) K. Tanaka, K. Ohta, J.S. Fritz, S. Matsumoto, A. Miyanaga, S. Matsushita: *J. Chromatogr.A*, **671**, 293 (1994).
  - 6) K. Tanaka, P.R. Haddad: *Trends in Anal. Chem.*, **15**, 266 (1996).
  - 7) S-M. Kwon, K-P. Lee, K. Tanaka, K. Ohta: *J. Chromatogr. A*, **850**, 79 (1999).
  - 8) J. O'Reilly, P. Doble, K. Tanaka, P.R. Haddad: *J. Chromatogr. A*, **884**, 61 (2000).
  - 9) K. Tanaka, K. Ohta, P.R. Haddad, J.S. Fritz, A. Miyanaga, W. Hu, K. Hasebe: *J. Chromatogr. A*, **884**, 167 (2000).
  - 10) K. Tanaka, K. Ohta, P.R. Haddad, J.S. Fritz, A. Miyanaga, W. Hu, K. Hasebe, K-P. Lee, C. Sarzanini: *J. Chromatogr. A*, **920**, 239 (2001).
  - 11) M.Mori, K.Tanaka, M.I.H.Helaleh, Q.Xu, M.Ikeda, Y.Ogura, S.Sato, W.Hu, K. Hasebe, P.R. Haddad: *J. Chromatogr.A*, **997**, 219 (2003).
  - 12) 小倉亜紗美, 中坪孝之: 自然環境科学研究, **17**, 29 (2004).
  - 13) 小倉亜紗美, 竹田一彦, 中坪孝之: 用水と廃水, **48**, 524 (2006).
  - 14) K. Tanaka, J.S. Fritz: *Anal. Chem.*, **59**, 708 (1987).
  - 15) H. Fan, M-Y. Ding, K. Tanaka, W. Hu: *Anal. Sci.*, **21**, 121 (2005).
  - 16) M. Mori, M. Ikeda, W. Hu, M.I.H. Helaleh, Q. Xu, H. Itabashi, K. Tanaka: *J. Chromatogr. A*, **1092**, 250 (2005).
  - 17) 森 勝伸, 田中一彦, 塚田博史, 池戸みかる, 古月 文志: 分析化学, **53**, 1481 (2004).
  - 18) M. Ikeda, M. Mori, K. Kurachi, W. Hu, K. Tanaka: *Anal. Sci.*, **22**, 117 (2006).

## Ion-exclusion/cation-exchange chromatography for water quality monitoring of river waters

\*MASUDA Wakako, TANAKA Kazuhiko, GOTO Ryozo,  
KIKUCHI Akira, NAKAGOSHI Nobukazu

\*\*HASEBE Kiyoshi

\*Graduate School for International Development and Cooperation, Hiroshima University, 1-5-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima, 739-8529 Hiroshima, Japan

\*\*Fuji Women's University, Hanakawa, Ishikari, 061-3204 Hokkaido, Japan

### Abstract

A simple and convenient water quality monitoring system consisting of a conductimetric detection and ion-exclusion/cation-exchange chromatography (IEC/CEC) has been investigated for the simultaneous determination of anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ ) and cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ) commonly found in a natural river water. The simultaneous IEC/CEC separation is based on a combination of the ion-exclusion mechanism for the anions and the cation-exchange mechanism for the cations. The complete separation of the anions and cations was achieved in ca. 12 min on a separation column packed with a polymethacrylate-based weakly acidic cation-exchange resin in the hydrogen-form (TSKgel Super IC-A/C) and elution with 6 mM tartaric acid/ 3 mM 18-crown-6 at 0.6 mL/min. The analytical performances including calibration graphs, detection limits, and reproducibilities for the anions and cations were discussed for the practical applications. This IEC/CEC method was successfully applied practically to evaluate the water quality of Kurose-river watershed in Hiroshima-prefecture.

**Key Words:** ion-exclusion/cation-exchange chromatography, river waters, simultaneous determination of anions and cations, water quality monitoring

