

DGT 富集-乙基化 GC-CVAFS 测定天然水体中的甲基汞

刘金铃^{1,2}, 冯新斌^{1*}, 仇广乐¹, Clarisse Olivier³, 闫海鱼¹, 商立海¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 10039; 3. Trent University, Chemistry Department, 1600 West Bank Dr, Peterborough, ON, Canada K9J7B8)

摘要:利用薄膜扩散技术(DGT)原位富集天然水体中的甲基汞,溶剂洗脱后进入水相进行乙基化反应,与气相色谱(GC)联用,冷原子荧光光谱法(CVAFS)测定。实验结果显示,26℃条件下在超纯水中放置24 h,典型DGT单元的最低检出限为0.014 ng/L;延长放置时间或者减少扩散层厚度,可以得到更低的检测限。相对标准偏差<10%。该方法具有原位测定、便捷、检测限低、精确度高等优点,是水体中痕量、超痕量甲基汞分析的新方法。

关键词:天然水体;甲基汞;薄膜扩散技术;气相色谱法-冷原子荧光联用

中图分类号:P599;X142 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-9250(2011)01-0130-06

天然水体中甲基汞(MeHg)的含量极低,一般低于1.0 ng/L^[1-6]。但是由于甲基汞是一种毒性很强的亲脂性有机化合物,即使其含量很低仍会造成极强的生物积累和生物放大效应,例如鱼类对水体中甲基汞的富集倍数可达 $10^4 \sim 10^6$ ^[7],因此针对环境中甲基汞污染问题的研究一直是学术界研究的重点之一。目前,国内外测定天然水体中甲基汞的方法主要包括:巯基棉富集气相色谱法^[8-9]、巯基棉富集冷原子荧光法^[10]、苯萃取-GC-AAS法^[11]、萃取-液相色谱法^[12]、乙基化-低温GC-CVAFS法^[13]、蒸馏-乙基化GC-CVAFS法^[14-16]、固相微萃取-GC-质谱法^[17]等。然而,这些方法存在分析步骤复杂、取样量大、样品放置时间短等缺点^[18]。此外,由于样品经过采集、运输、室内前处理等较多步骤,甲基汞容易发生损失、吸附及形态转化等,造成甲基汞测定结果误差增大。为了更好的研究环境中甲基汞生物地球化学行为,提高分析技术,建立一种准确高效的原位测量甲基汞的方法势在必行。

薄膜扩散技术(diffusive gradients in thin films,简称DGT)是英国兰卡斯特大学Davison和Zhang^[19]发明的一项专利技术,利用特定树脂原位

选择性吸附、富集物质形态的方法,可在实验室内获得被吸附物质的原位浓度,实现了物质形态原位的富集,减少了因样品保存、运输、前处理过程中的操作给测定带来的误差。此外,由于DGT是一种基于时间尺度富集物质形态的方法,因此通过增加富集时间,可以弥补测定方法检测限不够低的缺点,同时不同时间尺度的富集,不仅可以观测水相物质形态转移的动态过程,还可以反映界面间的物质交换通量。目前,DGT技术广泛运用于各种微量元素、磷酸盐、硫化物及放射性核素的测量^[20-23],已经成为目前分析水环境中微量元素含量的重要方法之一,其富集Al、As、Cr、Cd、Cu、Co、Ni、Pb等重金属的装置已经商业化。然而DGT在测定甲基汞的应用方面还处于起步阶段,且没有商业化的产品,Clarisse等^[24,25]开展了初步的探索研究。本研究在前人研究的基础上,进一步探索了DGT原位富集甲基汞的技术,并与GC-CVAFS联用,测定天然水体中的痕量甲基汞。

1 实验部分

1.1 主要仪器、材料与试剂

收稿日期:2010-07-07; 改回日期:2010-10-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40721002, 20828008)。

第一作者简介:刘金铃(1983-),女,博士研究生,主要从事环境地球化学研究。E-mail: kingxmu05@yahoo.com.cn.

*通讯作者:冯新斌,博士,研究员。E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn.

冷原子荧光光谱测汞仪 (CVAFS, Tekran2500 型, 加拿大), 气相色谱仪 (GC, 15% OV-3 Chrom W-AW (DMCS) 80/100, 美国), Tenax, 硼硅玻璃瓶; 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Millipore);

硅胶 (3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel) (Sigma-Aldrich), TEMED (99%, Sigma-Aldrich), DGT 胶交联剂 (2%, DGT Research Ltd, 英国)。光滑玻璃板, 塑料插片, 漩涡混合器, 恒温烘箱, 优级纯盐酸和硝酸。

1.2 主要试剂配制

(1) 乙基化试剂 (NaBET_4 ; 1%):

将 1.0 g/瓶蜡封装 NaBET_4 溶于 100 mL 先冷却至 0°C 的 2% KOH 溶液, 摇匀, 分装至 20 个 5 mL 聚四氟乙烯瓶中, 盖紧, 避光冷冻保存。

(2) HAC-NaAC 缓冲液 (2 mol/L):

称取 16.2 g 的优级纯醋酸钠 (无水乙酸钠) 加入 11.8 mL 的优级纯冰醋酸用超纯水定容至 100 mL 摇匀待完全溶解加入 $50 \mu\text{L}$ 的乙基化试剂摇匀, 以 $400 \text{ mL}/\text{min}$ 的速度用无汞氮气除汞 6~8 h 盖紧瓶塞即可。

(3) 甲基汞标准溶液:

1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 甲基汞标准溶液 (Brooks Rand Ltd., 美国)。

(4) 过硫酸铵溶液 (10%):

称取 1 g 过硫酸铵, 加入 10 g 超纯水, 混匀, 冷藏。此试剂需现配现用。

(5) DGT 胶溶液 (15% 丙烯酰胺, 0.3% 交联剂):

在干净的塑料瓶中, 加入 7.5 mL 交联剂 (2%) 和 23.75 mL 超纯水, 混匀。加入 18.75 mL 丙烯酰胺溶液 (40%), 混匀后保存在 4°C 下。

1.3 DGT 胶的制作

DGT 胶的制作是薄膜扩散技术中的关键和核心, 包括扩散胶和树脂胶的制作, 制作装置如图 1。

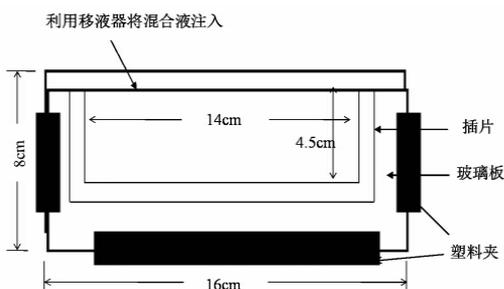


图 1 DGT 制胶装置

Fig. 1 Device of making DGT gel

(1) 扩散胶:

用超纯水将酸浸泡过的玻璃板和插片冲洗干净, 擦干后按图 1 备好制作装置; 吸取 3 mL DGT 胶溶液于 10 mL 塑料离心管中, 分别加入 $21 \mu\text{L}$ 过硫酸铵溶液和 $7.5 \mu\text{L}$ TEMED, 充分混合均匀; 吸取混合液迅速注入制作装置, 并将其平置于恒温箱 ($42 \pm 2^\circ\text{C}$) 45 min 后, 取出 DGT 胶放入装有 50 mL 超纯水的离心管中, 使胶与超纯水水合 24~48 h, 使胶扩展成稳定状态。水合后, 将胶切成圆形, 室温保存在 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol}/\text{L}$ NaCl 溶液中。

(2) 树脂胶:

制作时除需在 DGT 胶溶液中加入 0.45 g 硅胶外, 其它过程同上。胶制成后在 4°C 下保存于超纯水中。

1.4 实验方法

实验方法包括样品采集、预处理、样品分析和结果计算, 具体如下:

(1) DGT 准备与样品采集

将切好的扩散胶和树脂胶与渗析膜按图 2 放置, 并使树脂胶含树脂的一面朝上。组装好的 DGT 单元, 放入干净自封袋内, 加入 1~2 滴 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol}/\text{L}$ NaCl 溶液, 封好后置于 4°C 下保存。样品采集时, 将 DGT 放入水体, 确保采样过程中 DGT 表面完全浸入水体, 准确记录放置时间, 并测定放置时和样品采集后水体的温度和 pH 值。取出后的 DGT 以超纯水冲洗表面, 放入自封袋中封好, 保存在 4°C 下。

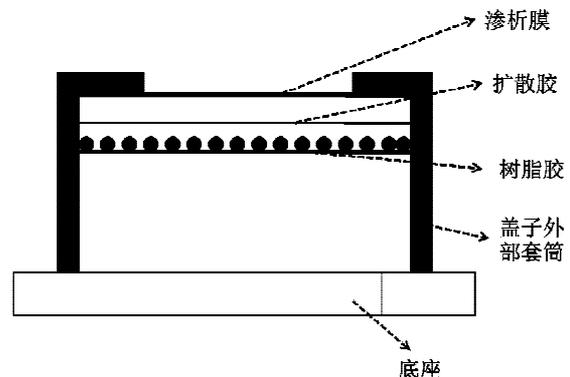


图 2 DGT 组装示意图

Fig. 2 Schematic representation of a section through the DGT assembly

(2) 样品预处理

样品带回实验室后, 将树脂胶放入干净的离心管中, 加入 2 mL 洗脱液, 确保树脂胶完全浸在洗脱

液中,置 24 h 后取适量洗脱液待测。

(3) 样品分析

样品甲基汞的测定参照美国环保局标准方法^[15],具体步骤如下:在 200 mL 气泡瓶中加入约 80 mL 超纯水和 200 μ L HAc-NaAc 缓冲溶液,调节溶液 pH 值至 4.9,加入适量 DGT 洗脱液后加入 60 μ L NaBEt₄,密闭条件下反应 15 min,以 200 mL/min 的速率通入氮气 15 min,使 MeHg 富集到 Tenax。通过加热 Tenax 释放甲基汞,经气相色谱柱分离并在 700~900 $^{\circ}$ C 下分解成汞蒸汽进行检测,测得结果由积分仪记录。

(4) 结果计算与原理

测定结果计算是根据 DGT 薄膜扩散的原理^[19]:溶解态的待测离子通过厚度为 Δg 、面积为 A 的渗析膜和水合凝胶组成的扩散层,扩散到结合层,被结合层上含有的特定吸附待测离子的树脂吸附。由于结合层的作用,待测离子在扩散层内外形成浓度梯度,该浓度梯度与外界待测物质浓度相关,因此待测离子的扩散通量可利用 Fick 第一定律进行描述,见方程(1)。

$$F = \frac{DC_{DGT}}{\Delta g} \quad (1)$$

由于待分析物通过扩散层之后与结合胶快速稳定的结合,待测物的浓度在扩散层与结合层之间可以近似为零,那么当放置一段时间 t 后,待测物的扩散通量可以通过 Fick 扩散定律进行计算:

$$F = \frac{M}{At} \quad (2)$$

通过实验分析确定结合层结合待测物的量 (M) 后,即可得出外界溶液的待测物的浓度 C_{DGT} :

$$C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{DA t} \quad (3)$$

其中, D 为离子的扩散系数,是与温度有关的常数。

2 结果与讨论

2.1 洗脱剂的干扰与洗脱率

由于 DGT 富集甲基汞的树脂胶是巯基树脂,所以通常使用硫脲和盐酸进行洗提。Clarisse 和 Hintelmann^[24] 的研究显示,1.31 mmol/L 硫脲与 0.1 mol/L HCl 混合液被用于甲基汞的洗脱效果较好。据此,为了验证该洗脱剂的洗脱效果以及是否对系统出峰造成干扰。分别在 5 mL 离心管中加入 6 个树脂胶,注入 500 μ g 甲基汞标准,放置 24 h 后,

树脂胶上富集有 500 μ g 的甲基汞。然后,采用 1.31 mmol/L 硫脲与 0.1 mol/L HCl 混合液对含有 500 μ g 甲基汞的 6 个树脂胶进行洗脱,在 2 mL 洗脱液中浸泡树脂胶 24h 后,稀释后,在装有 80 mL 超纯水,依次加入 1 mL 稀释液,200 μ L 的缓冲溶液,迅速加入 100 μ L 的乙基化试剂 NaBEt₄,摇匀后反应 15 min,在气泡瓶中, Hg^{2+} 与 NaBEt₄ 反应生成二乙基汞,甲基汞则变成气态的甲基乙基汞。当反应完全后,通以 200~300 mL/min 的高纯氮气约 15 min,将气泡瓶中挥发性的汞化合物富集在 Tenax 上。然后,吸附在 Tenax 上的汞在 80~120 $^{\circ}$ C 下被解析出来,在高纯氮气的推动下进入色谱柱,由于分离系数的不同,不同形态的汞先后被 700~900 $^{\circ}$ C 高温分解成 Hg^0 ,依次进入冷原子荧光测汞仪。同时,计算机软件积分系统记录出峰情况。峰形如图 3 所示(图为 3 个样品的峰值,每个样品的出峰顺序依次为 Hg^0 、MeHg 和 Hg^{2+})。

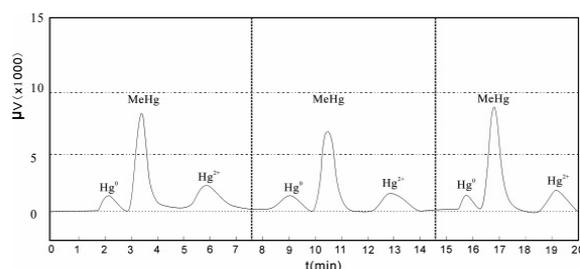


图 3 甲基汞色谱图

Fig. 3 Chromatogram of methylmercury

由图 3 可知,上述洗脱液对甲基汞的出峰没有造成干扰。实验结果显示,该洗脱液对树脂胶中甲基汞的洗脱率平均为 85%,见表 1。

表 1 洗脱液对树脂胶甲基汞的洗脱率

Table 1 Elution efficiency of MeHg from the resin gel

树脂胶	理论值	实测值	洗脱率 (%)
	(加入甲基汞标准绝对量, μ g)	(洗脱后测得甲基汞绝对量, μ g)	
1	500	460	92
2	500	420	84
3	500	410	82
4	500	400	80
5	500	425	85
6	500	435	87

2.2 甲基汞标准溶液验证

为了验证 DGT 对甲基汞的富集效果,本研究使用甲基汞标准溶液对 DGT 进行验证,其中试验

标准溶液 pH 为 6.7, 温度为 26°C。具体步骤如下: 首先将 5 μg/L 的甲基汞标准溶液和 0.1 mol/L NaCl 溶液混合成 1 L 的试验标准溶液, 充分搅拌 1 h 后, 放入 DGT 单元(3 个平行)(扩散层厚度为 0.092 cm), 分别测定放置 0 h, 6 h, 8 h, 24 h, 32 h 后 DGT 富集的甲基汞, 同时测定对应时间段内试验标准溶液中的甲基汞含量, 试验结果见图 4。

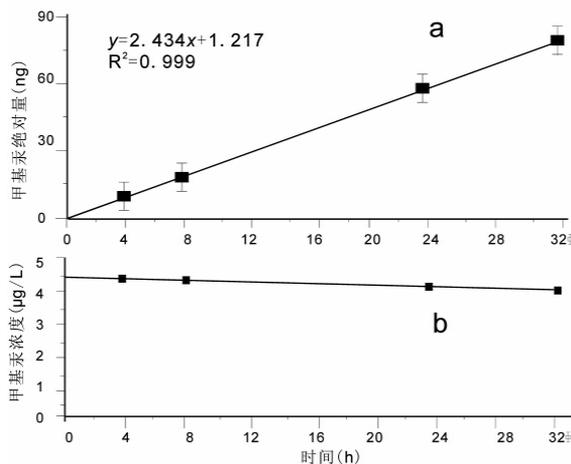


图 4 a. DGT 富集的甲基汞的绝对量随时间变化;
b. 试验标准溶液中的甲基汞浓度随时间变化

Fig. 4 a. MeHg accumulation by DGT as a function of the deployment time; b. The concentration of MeHg in solution over time

据图 4a 所示, DGT 富集甲基汞的绝对含量与 DGT 暴露时间具有极好线性相关关系。这与 Clarisse 和 Hintelmann^[24] 的结果一致。图 4b 表明标准溶液中的甲基汞含量随着 DGT 对溶液中甲基汞的吸附而下降。研究结果表明, DGT 能够有效富集甲基汞, 且与时间成线性关系。此外, 据方程 3, 可以

推算出 26°C 下甲基汞在扩散胶中的扩散速率为 $5.25 \pm 0.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

2.3 标准曲线与检出限

将 1 μg/mL 甲基汞储备液稀释成 1 ng/mL 标准溶液, 其中标准溶液中含 0.5% (v/v) 冰醋酸和 0.2% (v/v) 超纯盐酸, 分别吸取 0, 10, 50, 100, 150, 200 pg 作标准曲线。根据所得峰面积与甲基汞的含量得出标准曲线方程为 $y = 21140x$ ($R^2 = 0.998$), 将 DGT 单元 ($A = 3.14 \text{ cm}^2$, $\Delta g = 0.092 \text{ cm}$) 放入 1L 超纯水中 24 h ($T = 26^\circ\text{C}$) 后取出, 洗提, 测定。DGT 测定甲基汞空白为 $0.022 \pm 0.0047 \text{ ng/L}$ ($n = 7$)。因此, 该方法在 26°C, 放置 24 h, 使用典型的 DGT 单元 ($A = 3.14 \text{ cm}^2$, $\Delta g = 0.092 \text{ cm}$) 情况下, 最低检测限为 0.014 ng/L, 比 Clarisse 和 Hintelmann 的研究结果 (0.070 ng/L) 低^[24]。如果要测定更低含量的甲基汞, 可以将 DGT 中的扩散胶厚度减少, 或者延长放置时间。

2.4 精密度与准确度

利用 DGT 对天然水体进行平行采样实验, 3 次重复测定, 获得的相对标准偏差 < 10%。

2.5 百花湖水体甲基汞的测定

本研究选择了百花湖水库水体为研究对象, 实验过程中百花湖水体温度平均为 20°C, pH 为 8.56。将 6 个 DGT 分别系在浮标上, 保持 DGT 在水面下 0.1~0.2 m。其中 3 个 DGT 放置 5 天, 3 个 DGT 放置 7 d。同时, 在放置 DGT 和取 DGT 时, 分别采集湖水样品, 按蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 的操作方法测定水体甲基汞含量。DGT 样品的前处理及分析按照上述实验方法进行。

表 2 百花湖湖水样品测定值

Table 2 The determined values of water samples in Baihua Lake

DGT 编号	1	2	3	4	5	6	
放置时间 (d)	5	5	5	7	7	7	
DGT 富集- 乙基化-GC-CVAFS 测定	湖水甲基汞浓度 (ng/L)	0.147	0.122	0.124	0.156	0.165	0.155
	均值 (ng/L)	0.133			0.159		
	相对标准偏差 (%)	1.3			0.5		
	蒸馏- 乙基化-GC-CVAFS 测定	放 DGT 前湖水甲基汞浓度 (ng/L)			0.162		
	放 DGT 后湖水甲基汞浓度 (ng/L)			0.146			

如表 2 所示, 6 个 DGT 测定的百花湖表层水体中的甲基汞浓度一致。放置 5 天的 DGT 测得的甲基汞平均浓度为 0.133 ng/L, 放置 7 天的 DGT 测得的甲基汞平均浓度为 0.159 ng/L。而直接利用

传统方法(蒸馏-乙基化-GC-CVAFS 法)测定的湖水甲基汞含量, 在 DGT 放置前为 0.162 ng/L, 取出 DGT 时为 0.146 ng/L。两种方法测定的结果在统计学意义上一致 (t 检验, $p > 0.05$), 说明 DGT 原位

富集与乙基化-GC-CVAFS 联用测定甲基汞的方法有效可行。此外, DGT 原位富集甲基汞是一种更为精确的方法。因为天然水体中甲基汞含量很低, 利用传统方法获得的结果误差大, 而 DGT 通过原位富集水体中的甲基汞, 从而大大提高分析精度。

3 结 论

薄膜扩散技术(DGT)原位富集与乙基化-GC-

CVAFS 联用方法, 能准确测定天然水体中甲基汞的含量, 该方法具有原位测定、便捷、检测限低、精确度高及样品存放时间长等优点, 对水体中痕量、超痕量甲基汞的分析提供了更有效的技术支持。

致 谢: 感谢兰卡斯特大学 Zhang Hao 博士对本研究的悉心指导, 感谢 DGT Research Ltd. 提供的帮助!

参 考 文 献

- [1] 郭艳娜, 冯新斌, 阎海鱼, 等. 梯级水库修建对乌江甲基汞分布的影响[J]. 环境科学研究. 2008, 21(2): 29-34.
- [2] 姚珩, 冯新斌, 郭艳娜, 等. 乌江中上游新建水库水体甲基汞的时空分布[J]. 长江流域资源与环境. 2009, 18(4): 343-349.
- [3] Vandal G M, Mason R P, McKnight D, *et al.* Mercury speciation and distribution in a polar desert lake (Lake Hoer, Antarctica) and two glacial meltwater streams[J]. *Sci. Total Environ.*, 1998, 213:229.
- [4] Suchanek T H, Richerson P J, Flanders J R, *et al.* Monitoring inter-annual variability reveals sources of mercury contamination in Clear Lake, California[J]. *Environ. Monit. Assess.*, 2000, 64: 299.
- [5] Feng X B, Jiang H M, Qiu G L, *et al.* Geochemical process of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China[J]. *Environ. Pollut.*, 2009, 157: 2970-2984.
- [6] 张军方, 冯新斌, 阎海鱼, 等. 夜郎湖水库水体甲基汞的分布模式初步研究[J]. 地球与环境, 2009, 37(3): 293-298.
- [7] WHO. Environmental Health Criteria 101: Methylmercury, Geneva, World Health Organization, 1990.
- [8] 李新纪. 气相色谱法测定环境水质中的烷基汞[J]. 上海环境科学. 1992, 11(12): 21-24.
- [9] 王喜梅, 连宁. 巯基棉富集气相色谱法测定水中微量甲基汞[J]. 青海环境. 1999, 9(4): 151-153.
- [10] 郭玉华, 石威, 汪炳武. 粉状巯基棉富集——水中痕量 CH_3Hg^+ 及 Hg^{2+} 的冷原子荧光测定[J]. 中国环境监测. 1993, 9(5): 6-9.
- [11] 刘毅刚. 应用 GC-AAS 联用系统测定甲基汞[J]. 中国公共卫生. 1997, 13(5): 309-310.
- [12] 殷学丰, 徐青, 徐秀珠. 汞的形态分析研究(1)萃取-液相色谱分离测定不同形态汞[J]. 分析化学. 1995, 23(10): 1158-1171.
- [13] Bloom N. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase thylation followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection[J]. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1989, 46:1131.
- [14] Liang L, Horvat M, Bloom N S. An improved speciation method for mercury by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection[J]. *Talanta*, 1994, 41: 371.
- [15] USEPA. Method 1630. Office of Water, W., DC EPA-821-R-01-020, 2001b.
- [16] 蒋红梅, 冯新斌, 梁琰等. 蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 法测定天然水体中的甲基汞[J]. 中国环境科学. 2004, 24(5): 568-571.
- [17] Cai Y, Bayona J M. Determination of methylmercury in fish and river water samples in situ sodium tetraethyl borate derivatization following by solid-phase microwave extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1995, 696:113-122.
- [18] 商立海, 冯新斌, 阎海鱼, 等. 环境样品中甲基汞的分析方法综述[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 17-22.
- [19] Davison W, Zhang H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367: 546-548.
- [20] Zhang H, Davison W, Gade R. *et al.* In situ measurement of phosphate in natural waters using DGT[J]. *Anal. Chim. Acta.*, 1998, 370: 29-38.
- [21] Denny S, Sherwood J and Leyden J. In situ measurements of labile Cu, Cd, and Mn in river waters and using DGT[J]. *Sci. Total. Environ.*, 1999, 239: 71-80.
- [22] Chang L, Davison W, Zhang H. *et al.* Performance characteristic for the measurement of Cs and Sr by diffusive gradi-

- ents in thin films (DGT)[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 368: 243—253.
- [23] Gimpel J, Zhang H and Davison W. In situ trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis and filtration[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 138—146.
- [24] Clarisse O and Hintelmann H. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin films (DGT)[J]. *J. Environ. Monit.*, 2006, 8: 1242—1247.
- [25] Clarisse O, Foucher D, Hintelmann H. Methylmercury speciation in the dissolved phase of a stratified lake using the diffusive gradient in thin film technique[J]. *Environ. Pollut.*, 2009, 157: 987—993.

Determination of Methylmercury in nature water by DGT-Ethylation-GC-CVAFS

LIU Jin-ling^{1,2}, FENG Xin-bin¹, QIU Guang-le¹, CLARISSE Olivier³,
YAN Hai-yu¹, SHANG Li-hai¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10039, China;
3. Trent University, Chemistry Department, 1600 West Bank Dr, Peterborough, ON, Canada K9J7B8)

Abstract: The diffusive gradient in thin films technique (DGT) was developed for measuring methylmercury in nature water by aqueous-phase ethylation reaction with sodium tetraethylborate, gas chromatographic separation, and cold vapor atomic fluorescence spectrometric detection. This technique is extremely sensitive and relatively efficient because of its in situ pre-concentration. The detection limit of the overall method is 0.014 ng/L, when deploying a typical DGT device in ultra-pure water for 24 hours, at 26°C. Even low methylmercury concentrations could be determined using longer deployment times or thinner diffusive gel layer. The relative standard deviation is lower than 10%. This method is an effective in-situ method for trace/ultra trace methylmercury. And it is simple, low detection limited and accuracy.

Key words: Nature water; Methylmercury; DGT; GC-CVAFS