

關於目前我國常用的幾種土壤反應 混合指示劑在使用上的探討

袁可能 朱祖祥

(浙江農學院)

一. 引言

隨着農業生產事業的日益發展與農業科學技術的日益推廣，農民們對於測定土壤反應的要求也日益增長，因此，一個簡單而準確的反應混合指示劑已十分迫切需要。但是我國目前所用的指示劑，種類很多，即使是同一類型的混合指示劑，各地的配製方法也很不一致。這些指示劑在使用上都或多或少地存在着一些缺點。1954年7月在北京召開的土壤肥料技術會議速測法小組上曾經討論這一問題，但是由於我們過去對這些指示劑還缺少深入了解，因此未能得到進一步的發展。

土壤肥料技術會議以後，我們曾經做了一系列試驗，來比較目前我們常用的幾種混合指示劑在直接加入土壤的使用方法中所產生的誤差及其根源。本文僅就我們在試驗過程中所觀察到的幾點變化加以敘述，藉供參考。

二. 幾種混合指示劑的比較

根據中國土壤學會第一次全國代表大會和土壤肥料技術會議上所收集的資料，我國目前普遍應用的反應混合指示劑，主要有下列二類：(1) 溴甲酚綠、溴甲酚紫和甲酚紅的混合指示劑，濃度各為 0.025%，不含或含少量乙醇。(2) 甲基紅、溴麝香草酚藍和酚酞的混合指示劑，這一類混合指示劑在各地配製的略有不同，有的還加上甲基橙或麝香草酚藍；指示劑的濃度亦稍有出入；一般都有較高的乙醇含量，多者達 60%，少者亦有 40%。

根據上述情況，我們配製了下列三種指示劑：

1. 溴甲酚綠、溴甲酚紫和甲酚紅各 0.1 克，置於瑪瑙研鉢中，加入 0.1N NaOH 5.9 毫升¹，以瑪瑙杵研磨，並加入 95% 乙醇 10.5 毫升以溶解之，以蒸餾水稀釋至 400 毫

升。

以指示剂 5 滴加於 5 毫升克拉克与勒勃司 (Clark and Lubs) 二氏的緩衝溶液中^[6]，其顏色变化如下：

pH	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
顏色	蜡黃	深黃綠	灰綠	藍紫	紫

2. 甲基橙 0.005 克、甲基紅 0.015 克、溴麝草酚藍 0.03 克和酚酞 0.035 克，置於瑪瑙研鉢中，加入 0.1N NaOH 1.04 毫升^[6]，以瑪瑙杵研磨，加入 95% 乙醇 63 毫升，溶解後，稀釋至 100 毫升。

以指示剂 8 滴，加於 5 毫升緩衝溶液中，其顏色变化如下：

pH	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
顏色	紅	黃紅	黃	黃綠	綠	藍紫

3. 麝草酚藍 0.0025 克、溴麝草酚藍 0.04 克、甲基紅 0.015 克、酚酞 0.025 克，置瑪瑙研鉢中，加入 0.1N NaOH 1.25 毫升^[6]，以瑪瑙杵研碎，加入 95% 乙醇 63 毫升以溶解之，加水稀釋至 100 毫升。

以指示剂 8 滴加入於 5 毫升緩衝溶液中，其顏色变化如下：

pH	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
顏色	紅	黃紅	黃	黃綠	深綠	綠藍

(以上三種指示剂，以後簡稱 1 号、2 号、3 号指示剂)

以上三種指示剂，在各种酸度的顏色表現，都是在沒有土壤的純緩衝溶液中觀察的，這是一般定顏色標準的方式。但是当指示剂直接和土壤接觸並不作任何稀釋時，則土壤的反應常和指示剂所表現的顏色不相符合，這種情況近來已引起注意，並已有部分研究機關開始以土壤反應作為定顏色的標準，然而大多數的單位还是以緩衝液中所表現的顏色作為標準的。

我們試以上述三種混合指示剂測定土壤反應。方法如下：

置少量土壤於磁碟中，加入指示剂至過飽和，輕輕搖動，使指示剂和土壤充分混和，然後靜置，待土粒澄清後，傾倒磁碟，觀察指示剂的顏色與標準色相比較，定其 pH 值。其中指示剂的標準顏色是在已經用玻璃電極電測法校正的緩衝液中測定的。同時又將上述土壤做成 1:2.5 懸液，以玻璃電極電測法測定其 pH 值。茲選擇測定結果的一部分作為代表列於表 1。

表 1 結果表明：以混合指示剂比色法測定的結果與玻璃電極電測法測定的結果之間，有相當大的誤差。如以玻璃電極電測法作為標準，則三種混合指示剂所產生的誤

表 1 用玻璃電極電測法和混合指示劑比色法測定土壤反應結果

土壤樣品	土 壤 反 應 (pH 值)			
	玻璃電極電測法	1 號混合指示劑比色法	2 號混合指示劑比色法	3 號混合指示劑比色法
紅 壤	4.2	4.2	5.5	5.5
黃 壤	5.0	4.8	5.0	5.0
紅 壤	5.5	4.8	5.5	5.5
棕色森林土	5.6	5.0	5.2	6.4
灰 化 土	6.0	5.8	5.5	5.5
黑 鈣 土	6.5	6.3	6.0	5.8
沖 積 土	6.7	6.5	6.0	5.8
濕 土	7.3	7.2	6.5	6.5
黑 鈣 土	8.0	7.8	6.7	7.0
沖 積 土	8.2	8.0	7.0	7.0
鹽 鹼 土	9.0	8.0	8.0	7.5

差, 可如圖 1 所示。

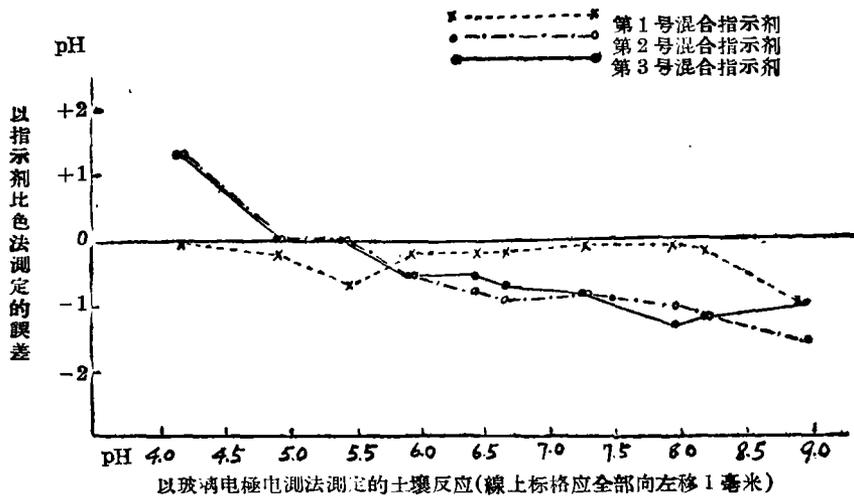


圖 1 以混合指示劑測定土壤反應的誤差圖解

很顯然, 這三種混合指示劑所產生的誤差, 在性質上和程度上都是不相同的。第 1 號指示劑一般來講誤差較小, 只有在 pH 4.5—5.5 這一段範圍內誤差比較明顯。值得注意; 特別是紅壤和酸性棕色森林土誤差較大, 証之其他著作^[9,10]亦然。至於 pH 8 以上, 由於指示劑的限制, 原來已不是測定的範圍。除此以外, 其他的誤差都只有 0.2 個 pH 左右, 在這樣粗放的測定方法中, 應該是可以允許的。第 2 號指示劑在酸性情況下所產

生的誤差，恰和第 1 号指示剂相反。在 pH 5 以下所測得的反应，顯較以玻璃电極电測法測得者为鹼，而在 pH 5—6 一段範圍，却比較符合。到了 pH 6 以上，誤差向相反方向逐漸增加，達到了很大的程度。第 3 号指示剂的誤差情况，基本上和第 2 号指示剂相同。

由此可見，这三种混合指示剂都有相当大的誤差。特別是第 2 号和第 3 号，在 pH 4—9 的範圍內，只有很小的一段才比較可靠，酸鹼二方的最大誤差達到 2 个多 pH 單位，这种情况是十分嚴重的，不能不引起我們的注意。

顯然，產生这些誤差的原因是十分複雜的，有人把它們單純地看做是由於土壤的複雜性質所致。实际上，由於誤差產生的多方面性，因此不能把誤差產生的原因完全歸之於土壤。我們覺得土壤反应混合指示剂在应用方法方面和一般不同，例如指示剂的濃度很高，乙醇濃度很高，指示剂和富有吸收性的土壤直接接觸等。正由於这些區別，因此土壤反应混合指示剂在各种 pH 值時的顏色反应，就可能和这些指示剂在一般的情况下所表現的顏色不同。也就是說，这些混合指示剂產生誤差的原因，除了由於土壤的影响以外，也还可能由於指示剂本身所造成的。我們分析產生这些誤差的原因，可能有下列數點：

(1) 指示剂濃度：一般酸鹼指示剂在应用的時候，濃度都是很小的，多數在 0.001% 左右或更小。當我們把指示剂加入緩衝液中以確定標準色時，緩衝液中的指示剂濃度也不過 0.001% 左右。然而當混合指示剂直接和土壤接觸以測定土壤反应時，這時指示剂的濃度比在緩衝液中高出數十倍，在濃度差異这样大的情況下，指示剂的变色範圍很可能發生差異。

(2) 乙醇濃度：一般指示剂在应用時，溶液中乙醇的濃度很低。虽然有些指示剂在配製的時候須用濃度相当高的乙醇，但是应用於溶液中時，即被稀釋。在土壤反应混合指示剂中，常含有大量乙醇，甚至高達 60%，虽然在緩衝液中配製標準色時，乙醇濃度已被稀釋，但是当应用这些指示剂直接測定土壤反应而不再稀釋，這時指示剂液中含有大量乙醇，这种情况必然会引起指示剂变色範圍的差異。

(3) 土壤的吸收性：土粒表面帶有电荷，具有强大的吸收能力。如果指示剂和土壤直接接觸，則由於指示剂离解後的离子帶有电荷，必然有一部分能被土壤吸收，此外指示剂也可能以分子状态被土壤吸收，这样就影响了指示剂的顏色。而且指示剂和土壤的種類都会影响指示剂被吸收的程度。这样，對於顏色的影响也就更複雜了。

(4) 指示剂的溶解度：由於指示剂的濃度很高，个别溶解度較小的指示剂，在改变反应和鹽類离子種類的時候會發生沉澱，因此影响指示剂的顏色。

以上幾點，都將在以下各節詳細討論，並以實驗證明之。至於由鹽類濃度的影响所產生的誤差，我們認為並不是十分嚴重的。因為鹽類濃度對指示劑變色範圍的影响很小，例如據柯爾脫霍夫 (Kolthoff)^[4]的研究：當 KCl 的濃度為 0.5 N 時，甲基紅只產生 +0.1 pH 的誤差，酚酞只產生 -0.17 pH 的誤差。其他的著作^[6,9]亦同樣證明，這種誤差是很小的。而一般土壤中的鹽類濃度實際上不可能有這樣高的。同時我們還要考慮到在緩衝液中有相當多的鹽類，既然這樣，那末產生的誤差就更小了。因此我們認為由於鹽類濃度所引起的誤差不是主要的原因。

三. 指示劑濃度的影响

對於每一種指示劑來說，濃度改變都會影响它的顏色變化範圍^[5]，這一方面固然是由於指示劑本身的性質^[3]，另外一方面也由於人類的辨色能力所致。關於指示劑濃度影响變色範圍的問題，在各種文獻上也有零星記載。我們為了求得當指示劑濃度增加後，在各種 pH 值時具體的顏色情況，曾經做了一個試驗。試驗是以克、勒二氏的緩衝溶液做的。在各種 pH 值的緩衝溶液中加入不同量的指示劑，使緩衝溶液中的指示劑濃度分別為 0.01% 及 0.001%，觀察它們的顏色變化，試驗結果列於表 2。

表 2 指示劑濃度對顏色的影响*

指示劑種類	指示劑濃度	顏 色					
		pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
溴 酚 藍	0.01% 0.001%	灰 紫 灰 紫	紫 紫	紫 紫	紫 紫	紫 紫	紫 紫
甲 基 橙	0.01% 0.001%	紅 黃 黃 紅	深 黃 紅 黃	深 黃 深 黃	深 黃 深 黃	深 黃 深 黃	深 黃 深 黃
溴麝草酚藍	0.01% 0.001%	深 黃 檸檬黃	深 黃 檸檬黃	綠 黃 微綠黃	藍 綠 綠 藍	藍 藍	藍 藍
溴甲酚紫	0.01% 0.001%	深 黃 檸檬黃	深 黃 檸檬黃	灰 紫 灰	紫 紫	紫 紫	紫 紫
酚 紅	0.01% 0.001%	深 黃 檸檬黃	深 黃 檸檬黃	紅 黃 深 黃	黃 紅 紅 紅	紅 紅	玫瑰紅 玫瑰紅
甲 酚 紅	0.01% 0.001%	深 黃 檸檬黃	深 黃 檸檬黃	紅 黃 檸檬黃	黃 深 紅 黃	紅 紅	玫瑰紅 玫瑰紅
酚 酞	0.01% 0.001%	無 色 無 色	無 色 無 色	無 色 無 色	無 色 無 色	微 紅 無 色	紅 紅
甲 基 紅	0.01% 0.001%	玫瑰紅 玫瑰紅	紅 紅	紅 深 深 黃	深 黃 檸檬黃	深 黃 檸檬黃	深 黃 檸檬黃
溴甲酚綠	0.01% 0.001%	黃 綠 綠 黃	淺 藍 淺 藍	藍 藍	藍 藍	藍 藍	藍 藍

* 以上顏色是根據目測估定的。

从表 2 可看出, 指示剂浓度对变色范围虽然有影响, 但不是十分严重的。一般讲, 当指示剂的浓度增加以后, 在同一 pH 值, 颜色虽然加浓了, 但是从目光的观察中, 颜色的成分却改变得很少。比较值得注意的是那些红-黄双色指示剂, 这些指示剂当浓度增高后, 在红变黄的时候, 常常不够明显。这样, 在一定的程度上, 就会影响上述混合指示剂的变色情况, 使它和标准色之间发生一些距离, 因为标准色是在指示剂浓度较小的情况下确定的。当然, 这种影响不是很严重的, 因此也不是上述测定土壤反应时产生误差的最主要原因。

四. 乙醇浓度的影响

溶液中的乙醇浓度能够减低指示剂的离解常数, 从而影响指示剂的变色范围, 这一点也已经为以前的研究者所证实^[7]。当乙醇浓度很小的时候, 这种影响可能不大, 但是当乙醇浓度相当大的时候, 那末, 对于指示剂的变色范围, 就会有很大的改变。在有些土壤混合指示剂中含有大量乙醇, 而且在应用时不再稀释, 由于这样所造成的影响, 是值得我们注意的。

为了求得各种指示剂在乙醇浓度不同的溶液中, 在各 pH 值时所表现的颜色, 我们做了一个试验: 把不同量的乙醇加入蒸馏水中, 配成各种不同比例的水和乙醇混合液, 然后以 HCl 与 NaOH 调节成各种 pH 值, 以玻璃电极电测法测定之。取出各种 pH 值的水和乙醇混合液 5 毫升, 分别加入浓度为 0.1% 的指示剂 2 滴, 观察指示剂在各种 pH 值的显色情况。结果载入表 3。

表 3 乙醇浓度对指示剂颜色的影响*

指示剂种类	pH 值	乙醇浓度 (容积百分数)								
		0	10	20	30	40	50	60	80	95
溴 甲 酚 绿 (pH 3.8—5.4)	4	绿黄	绿黄	绿黄	绿黄	绿黄	绿黄	绿黄	黄	黄
	5	绿蓝	绿蓝	绿蓝	绿蓝	绿	绿	绿	黄绿	绿黄
	6	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	浅蓝	绿黄
	7	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	黄绿
	8	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	绿
	9	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝
甲 基 橙 (pH 3.1—4.4)	4	红黄	深黄	深黄	深黄	橙黄	橙黄	橙黄	橙黄	橙黄
	5	深黄	深黄	深黄	深黄	橙黄	橙黄	橙黄	橙黄	橙黄
	6—9	深黄	深黄	深黄	深黄	橙黄	橙黄	橙黄	橙黄	橙黄

(續前表)

甲 基 紅 (pH 4.4—6.2)	4	玫紅	紅	紅	紅	紅	紅	紅	淺紅	黃紅
	5	紅	黃紅	紅黃						
	6	深黃	深黃	深黃	深黃	紅黃	紅黃	紅黃	紅黃	紅黃
	7	檸檬黃	檸檬黃	深黃	深黃	深黃	深黃	深黃	紅黃	紅黃
	8	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	深黃	深黃	深黃	深黃
	9	檸檬黃	深黃							
酚 紅 (pH 6.8—8.0)	4	檸檬黃								
	5	檸檬黃								
	6	深黃	深黃	深黃	深黃	深黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃
	7	黃紅	黃紅	黃紅	紅黃	紅黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃
	8	紅	黃紅	黃紅	黃紅	紅黃	深黃	深黃	檸檬黃	檸檬黃
	9	紫紅	黃紅	黃紅	黃紅	黃紅	黃紅	紅黃	深黃	檸檬黃
甲 酚 紅 (pH 7.2—8.8)	7	深黃	深黃	深黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃
	8	紅	黃紅	深黃	深黃	深黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃
	9	紫紅	黃紅	深黃	深黃	深黃	深黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃
麝 草 酚 藍 (pH 8.0—9.6)	8	綠黃	檸檬黃							
	9	藍紫	藍	綠藍	綠	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃
溴 甲 酚 紫 (pH 5.2—6.8)	6	灰紫	檸檬黃							
	7	紫	紫	紫	灰紫	灰紫	黃綠	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃
	8	紫	紫	紫	紫	灰紫	灰紫	黃綠	黃綠	檸檬黃
	9	紫	紫	紫	紫	紫	灰紫	灰紫	綠	檸檬黃
溴 麝 草 酚 藍 (pH 6.0—7.6)	6	綠黃	檸檬黃							
	7	綠藍	綠	黃綠	綠黃	綠黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃	檸檬黃
	8	藍	綠	綠	黃綠	黃綠	綠黃	綠黃	檸檬黃	檸檬黃
	9	藍	綠	綠	綠	綠	黃綠	黃綠	綠黃	檸檬黃
酚 酞 (pH 8.2—10.0)	9	紅	微紅	無色						

* 顏色的名詞是根據目測估定的。由於指示劑的顏色十分複雜，所以顏色的定名可能不很恰當。同時顏色的變化，常是連續性的，因此對於那些過渡類型的顏色，尤難描述，例如同為深黃，實際上還有程度上的區別。所以表中的顏色，只有相對的意義。又本表中檸檬黃簡稱檸檬黃；玫瑰紅簡稱玫紅。

表 3 的結果和柯爾脫霍夫^[7]的工作結果在性質上是一致的。

從表 3 可看出，乙醇濃度對於指示劑變色範圍的影響是相當大的。例如甲基紅在乙醇濃度為 60% 的溶液中，其變色範圍已超過一般書上所列的有效範圍^[4,5,9]，而大於

pH 4—8, 且变色異常遲鈍, 在 pH 4 時不顯出鮮明的玫瑰紅色; 在 pH 6—7 時不是檸檬黃色, 而是相當深的紅黃色。这样就嚴重地影响了混合指示剂的变色情况。因此使混合指示剂在 pH 4—6.5 这一段範圍內始終是紅-棕色, 变色極不明顯, 从而減低了比色法的準確度。我們認為有些含乙醇濃度較高的、含有甲基紅成分的混合指示剂(例如 2 号和 3 号指示剂), 所測得的土壤反应常常太酸, 是和这种原因有密切關係。

2 号和 3 号混合指示剂在鹼性反应中的誤差, 也是和乙醇濃度的關係分不開的。这是因为在鹼性反应中是有效变化反应的溴麝草酚藍、酚酞和麝草酚藍, 在乙醇濃度很大的溶液中, 变色都受了很大的影响。溴麝草酚藍在乙醇濃度为 60% 的溶液中, 它的变色起點, 向鹼性方面增加了一个多 pH 單位, 而且直到 pH 9 時, 还没有变成純藍色。这种情况就和指示剂在緩衝溶液中的变色範圍不同, 因此我們拿緩衝溶液中的顏色做为標準色, 是和混合指示剂的实际情况不符的。

酚酞和麝草酚藍的情况同样也是嚴重的, 酚酞在乙醇濃度大於 10% 的溶液中, 在 pH 9 時幾乎不顯紅色。麝草酚藍在乙醇濃度大於 40% 的溶液中, 在 pH 9 時, 幾乎不顯藍色, 这样就使这二种指示剂在乙醇濃度較高的混合指示剂中不能起很好的作用。因此使 2 号和 3 号指示剂在 pH 8 以上不能顯出应有的紫色和藍色, 造成誤差。

在表 3 中的其他指示剂, 也有同样情况。因此我們認為土壤反应混合指示剂所產生的誤差, 是和乙醇濃度有密切關係的。特別是 2 号和 3 号指示剂。至於 1 号指示剂, 由於配製時不需要很多的乙醇, 因此它所含的乙醇較少, 影响也較小。

五. 土壤吸收性的影响

關於指示剂能够為土壤吸收的这种觀念, 也已經為土壤科学工作者們注意。例如李慶遠、魯如坤^[1]在他們所著的“土壤分析法”一書中已經指出: 甲基紅能够為土壤吸收。但是關於其他指示剂以及这些指示剂被吸收的具体研究, 在土壤文献中尚不多見。

我們为了了解各种指示剂被土壤吸收狀況, 曾做了一些試驗。試驗方法如下: 取土壤 10 克, 加入蒸餾水 20 毫升, 做成 1:2 的土壤懸液, 在土壤懸液中加入指示剂, 使懸液中的指示剂濃度为 0.001%, 然後震搖一分鐘, 將混濁液体裝入离心管中, 以每分鐘 2,000 轉的速度轉動 20 分鐘, 然後取出上部清亮液体, 置於光电比色計上讀其透光百分數。

另外取同样土壤 10 克, 加入蒸餾水 20 毫升, 做成 1:2 土壤懸液, 但不加指示剂, 震搖一分鐘後, 以同样速度的离心机分离出清亮液体, 当土壤浸出液和土粒分開後, 在土壤浸出液中加入指示剂, 也就是指示剂不和土壤接觸, 使指示剂在浸出液中的濃度仍為

0.001%，在光电比色計上讀其透光百分數，並和指示劑與土壤接觸的結果作比較。如果指示劑和土壤接觸後的透光百分數較大，證明一部分指示劑為土壤吸收。結果載如表 4。

表 4 各種指示劑被土壤吸收情況

指示劑種類	指示劑濃度(%)	土壤種類	土壤反應 (pH)	濾光片** (波長:毫微米)	透光百分數*	
					土壤浸出液+指示劑	土壤懸液+指示劑
溴酚藍	0.001	紅壤	5.5	紅色(610)	70	92
溴酚藍	0.001	沖積土	6.7	紅色(610)	66	70
溴甲酚綠	0.001	紅壤	5.5	紅色(610)	48	81
溴甲酚綠	0.001	棕色森林土	5.4	紅色(610)	50	70
溴甲酚綠	0.001	沖積土	6.7	紅色(610)	48	56
溴甲酚綠	0.001	黑鈣土	8.0	紅色(610)	45	47
甲基紅	0.001	黃壤	5.0	藍色(410)	26	34
甲基紅	0.001	棕色森林土	5.4	藍色(410)	34	90
甲基紅	0.001	紅壤	5.5	藍色(410)	36	100
甲基橙	0.001	紅壤	5.5	藍色(410)	18	49
溴甲酚紫	0.001	沖積土	6.7	紅色(610)	69	76
溴麝酚藍	0.001	黑鈣土	8.0	紅色(610)	36.5	40
酚紅	0.001	黑鈣土	8.0	藍色(410)	53	54
甲酚紅	0.001	黑鈣土	8.0	藍色(410)	35	40

* 比色時以蒸餾水的透光度為 100。

** cenco filter № 87309 A, C., 下同(表 5, 6, 7, 8, 10)。

從表 4 可看出：各種指示劑與土壤接觸後，顏色都要受到影響，但是影響情況則視指示劑的種類和土壤的種類而異。在我們所做的幾種土壤樣品中，以紅壤和酸性棕色森林土的吸收能力最強。它們不但能吸收甲基紅，而且也大量的吸收其他的指示劑，例如溴甲酚綠、溴酚藍，甚至甲基橙。

我們認為 1 號指示劑在酸性土壤中所產生的誤差，主要就是由於溴甲酚綠的藍色離子被土壤吸收所致。我們曾經做了一個簡單的實驗：把 1 號指示劑滴入 pH 5.5 的紅壤中至土壤含水達過飽和狀態，搖勻後靜止，讓土粒沉下，這時上部指示劑所顯示的顏色為 pH 4.8。如把上部指示劑吸去，再加入 1 號指示劑，搖勻後靜止，待土粒沉下後，我們發現上部指示劑的顏色已是接近 pH 5.5 了。由此可見，土壤對於溴甲酚綠離子的吸收，實在是構成 1 號指示劑產生誤差的重要原因。

当然,这幾种指示剂被土壤大量吸收,是和土壤的種類有關的。例如在表 4 中可看出:溴甲酚綠虽被紅壤和酸性棕色森林土强烈吸收,但是被黃壤、沖積土和黑鈣土却吸收得很少。这也就是为什麼 1 号指示剂在另外一些土壤中誤差很小的原因。

同样,甲基紅虽然为紅壤和酸性棕色森林土强烈吸收,但是却被黃壤吸收得很少。因此我們就不能籠統地認为某一种指示剂能被土壤吸收,而应根据土壤的不同,分別对待。

由表 4 也可看出,其他的指示剂被土壤吸收得很少。

指示剂能为紅壤和酸性棕色森林土等强烈吸收,已为上述实验所証明。我們为了進一步了解各指示剂被吸收的程度,因此又做了下列的实验:在四系列的試管中,各加入紅壤 10 克及蒸餾水 20 毫升(其中第四系列試管中加入 60% 的乙醇溶液),做成 1:2 土壤懸液。在第一系列試管中分別加入不同數量的溴甲酚綠;第二系列試管中分別加入不同數量的溴酚藍;第三系列試管中分別加入不同數量的甲基橙;第四系列試管中分別加入不同數量的甲基紅。震搖一分鐘,然後以每分鐘 2,000 轉的离心机搖動 20 分鐘,

表 5 溴甲酚綠被紅壤吸收數量

土壤種類	土壤反应 (pH)	濾光片 (波長:毫微米)	透光百分數*		指示剂濃度(%)		被吸收前後的指示剂濃度差 (%)
			土壤浸出液+指示剂	土壤懸液+指示剂	吸收前	吸收後	
紅壤	5.5	紅色 (610)	48.5	81	0.001	<0.001	<0.001
紅壤	5.5	紅色 (610)	31	—	0.002		
紅壤	5.5	紅色 (610)	24	55	0.003	<0.001	0.002—0.003
紅壤	5.5	紅色 (610)	20	—	0.004		
紅壤	5.5	紅色 (610)	18	43	0.005	0.001—0.002	0.003—0.004
紅壤	5.5	紅色 (610)	17	—	0.006		
紅壤	5.5	紅色 (610)	16	—	0.007		
紅壤	5.5	紅色 (610)	15	28	0.008	0.002—0.003	0.005—0.006
紅壤	5.5	紅色 (610)	14.5	—	0.009		
紅壤	5.5	紅色 (610)	14	25	0.010	0.002—0.003	0.007—0.008
紅壤	5.5	紅色 (610)	—	19	0.015	0.004—0.005	0.010—0.011
紅壤	5.5	紅色 (610)	—	17	0.020	0.006	0.014

* 比色時以蒸餾水的透光度为 100。

表6 溴酚藍被紅壤吸收數量

土壤種類	土壤反應 (pH)	濾光片 (波長:毫微米)	透光百分數*		指示劑濃度(%)		被吸收前 後的指示 劑濃度差 (%)
			土壤浸出液+ 指示劑	土壤懸液+ 指示劑	吸收前	吸收後	
紅壤	5.5	紅色(610)	70	92	0.001	<0.001	<0.001
紅壤	5.5	紅色(610)	59	—	0.002		
紅壤	5.5	紅色(610)	53	—	0.003		
紅壤	5.5	紅色(610)	49	—	0.004		
紅壤	5.5	紅色(610)	46	69	0.005	0.001— 0.002	0.003— 0.004
紅壤	5.5	紅色(610)	44	—	0.006		
紅壤	5.5	紅色(610)	42	—	0.007		
紅壤	5.5	紅色(610)	41	—	0.008		
紅壤	5.5	紅色(610)	40	—	0.009		
紅壤	5.5	紅色(610)	39	56	0.010	0.002— 0.003	0.007— 0.008
紅壤	5.5	紅色(610)		46	0.015	0.005	0.010

* 比色時以蒸餾水的透光度為100。

表7 甲基紅被紅壤吸收數量*

土壤種類	土壤反應 (pH)	濾光片 (波長:毫微米)	透光百分數**		指示劑濃度(%)		被吸收前 後的指示 劑濃度差 (%)
			土壤浸出液+ 指示劑	土壤懸液+ 指示劑	吸收前	吸收後	
紅壤	5.5	藍色(410)	36	82	0.001	<0.001	<0.001
紅壤	5.5	藍色(410)	14	—	0.002		
紅壤	5.5	藍色(410)	7	—	0.003		
紅壤	5.5	藍色(410)	5	—	0.004		
紅壤	5.5	藍色(410)	4	48	0.005	<0.001	0.004— 0.005
紅壤	5.5	藍色(410)	—	25	0.010	0.001— 0.002	0.008— 0.009
紅壤	5.5	藍色(410)	—	15	0.015	0.001— 0.002	0.013— 0.014
紅壤	5.5	藍色(410)	—	13	0.020	0.002— 0.003	0.017— 0.018
紅壤	5.5	藍色(410)	—	11	0.025	0.002— 0.003	0.022— 0.023
紅壤	5.5	藍色(410)	—	9	0.030	0.002— 0.003	0.027— 0.028

* 在60%的乙醇溶液中。 ** 比色時以蒸餾水的透光度為100。

取出上部清亮溶液,在光电比色計上讀其透光百分數。

另外將紅壤做成 1:2 懸液 (其中一部分用 60% 乙醇溶液,其他用蒸餾水),但不加入指示剂,然後用同样方法取得澄清的土壤浸出液。將土壤浸出液分成若干份,各加入不同數量的溴甲酚綠、溴酚藍、甲基橙或甲基紅指示剂,在光电比色計上讀其透光百分數。

將实验第一部分所得的透光百分數換算成相当的指示剂濃度 (根据实验第二部分中指示剂濃度与透光百分數的關係),此即为指示剂被吸收後的濃度。这一濃度与指示剂被吸收前的濃度比較,即为指示剂被吸收的數量。这一实验的結果載入表 5,6,7,8 中。

表 8 甲基橙被紅壤吸收數量

土壤種類	土壤反应 (pH)	濾光片 (波長:毫微米)	透光百分數*		指示剂濃度(%)		被吸收前後的指示剂濃度差 (%)
			土壤浸出液+指示剂	土壤懸液+指示剂	吸收前	吸收後	
紅壤	5.5	藍色 (410)	18	49	0.001	<0.001	<0.001
紅壤	5.5	藍色 (410)	8	—	0.002		
紅壤	5.5	藍色 (410)	6	—	0.003		
紅壤	5.5	藍色 (410)	5	—	0.004		
紅壤	5.5	藍色 (410)	4.5	8	0.005	0.002	0.003
紅壤	5.5	藍色 (410)	3.5	4.5	0.010	0.005	0.005

* 比色時以蒸餾水的透光度为 100。

从这些結果中可看出:对紅壤而言,甲基紅被吸收的數量最多,溴甲酚綠和溴酚藍等次之,而甲基橙則最少。顯然这是和指示剂本身的性質有關的。同時还可看出:当指示剂濃度增加的時候,被吸收的數量按照濃度增加而增加的。当然,这一種情况並不是無止境的,我們相信吸收到了一定的程度就会停止。

六. 甲基紅的溶解度

最後我們要特別提出甲基紅的溶解度問題。如果單从土壤的吸收性來看,还不能說明甲基紅在土壤特別是紅壤上应用時所存在問題的嚴重性。因为甲基紅虽然会被土壤吸收,但是它的紅色,常常只要不高的濃度就会很明顯。然而在实际測定土壤的过程中,特別是紅壤,最後甚至会幾乎看不到紅色。这种情況,除了一部分为土壤吸收外,也可能和它的溶解度有關。

甲基紅在水溶液中的溶解度很小，只有它的鈉鹽可以溶解於水中，但如果溶液是乙醇溶液，則甲基紅也能够溶解。正由於這種情況，因此甲基紅在酸性土壤中必然會引起一部分沉澱。

表 9 的實驗是在緩衝溶液中做的，這一實驗的結果證明了：當甲基紅濃度較高時，在 pH 5—6 時就會沉澱，因此也可證明甲基紅在酸性土壤中有沉澱的可能。

表 9 甲基紅 (pH 4.4—6.2) 在緩衝液中的沉澱情況

甲基紅濃度(%)	緩 衝 液 反 應 (pH)			
	4	5	6	7
0.001	無沉澱	無沉澱	無沉澱	無沉澱
0.01	沉 澱	沉 澱	無沉澱	無沉澱
0.02	沉 澱	沉 澱	沉 澱	無沉澱

當然，如果在混合指示劑中有大量乙醇存在，那末甲基紅沉澱的情況就會不同一些。例如根據我們的實驗：在 pH 4 的溶液中，當甲基紅的濃度為 0.005% 時，如果溶液中的乙醇濃度大於 30%，就不會發生沉澱。同時，當溶液中乙醇濃度增加時，甲基紅的溶解度也跟着增加。但是，即使溶液中乙醇的濃度增加到 60%，如果甲基紅的濃度超出 0.04%，也還是要發生沉澱的。

當然，當指示劑和土壤混和時，情形還要更複雜些。

下面的實驗結果更可幫助我們說明這一問題：這一實驗是把 pH 5.5 的紅壤裝入四系列的試管中，在第一系列試管中以蒸餾水做成 1:2 的土壤懸液；在第二系列試管中是以 30% 乙醇溶液做成；第三系列試管中是以 40% 乙醇溶液做成；第四系列試管中是以 60% 乙醇溶液做成。在每一系列試管中，都加入甲基紅，甲基紅的濃度分別為 0.001%、0.005%、0.010%、0.015% 及 0.020%，各系列的處理相同。將試管震搖一分鐘，在离心机以上同樣速度澄清之。取出上部清亮濾液，在光电比色計上讀其透光百分數，結果載於表 10。

由表 10 可看出，同一濃度的甲基紅，在乙醇濃度不同的溶液中，經過土壤吸收後，顯色情況完全不同。乙醇濃度愈高者，顯色愈深。而在蒸餾水中，則不論濃度多寡，幾乎都是無色，但是如果把這些試管內沉澱的土壤取出來，加入含乙醇濃度相當高的水和乙醇混合液以浸漬土壤，則土壤浸出液又顯出紅色。這一種情況，証之表 9，我們認為不能單以土壤的吸收性來解釋；而是和甲基紅的溶解度有關的。同時在另外的實驗中，我們也已證明，在乙醇濃度不同的溶液中，甲基紅的溶解度也不相同，乙醇濃度高的，甲

表 10 甲基紅在乙醇濃度不同的溶液中經過土壤吸收後的顯色狀況(以透光百分數表示)

土壤種類	土壤反應 (pH)	甲基紅濃度 (%)	濾光片 (波長: 毫微米)	透光百分數*			
				乙醇 0%	乙醇 30%	乙醇 40%	乙醇 60%
紅壤	5.5	0.001	藍色 (410)	100	100	100	82
紅壤	5.5	0.005	藍色 (410)	100	94	85	48
紅壤	5.5	0.010	藍色 (410)	100	85	63	25
紅壤	5.5	0.015	藍色 (410)	100	80	58	15
紅壤	5.5	0.020	藍色 (410)	100	72	55	13

* 比色時以蒸餾水的透光率為 100。

基紅的溶解度也較大。因此,表 10 中所示,甲基紅在乙醇濃度不同的溶液中所表現的不同顏色,很可能和它的溶解度有關。

七. 結 論

根據上述試驗已可證明:我國目前常用的幾種土壤反應混合指示劑,當直接加入土壤中應用時,在準確度方面還存在着一些缺點。造成這些缺點的原因是多方面的,包括:(i) 土壤吸收性的影響;(ii) 乙醇濃度的影響;(iii) 指示劑濃度的影響;(iv) 指示劑溶解度的影響;(v) 其他鹽類濃度的影響等。

由溴甲酚綠、溴甲酚紫和甲酚紅三種指示劑混合配製成的混合指示劑,是我國彭謙、朱祖祥首先創製的^[9,10]。一般講,這種指示劑的缺點不大,只在部分土壤中(如紅壤、酸性棕色森林土等),由於溴甲酚綠被土壤吸收,因而其誤差較大。這種誤差,我們建議以增加指示劑用量的方法來補救。其次,這種指示劑在 pH 5—6.5 範圍內的顏色變化不十分明顯,也會使使用者發生一些困難,因此對於那些沒有經驗的工作者們,應事先加以訓練。雖然如此,由於這種指示劑的本身不會引起很大的誤差,因此用以測定土壤反應,還是比較妥當的。

由甲基紅、甲基橙、溴麝香草酚藍和酚酞,或由甲基紅、溴麝香草酚藍、麝香草酚藍和酚酞等配製的混合指示劑,其特點是變色非常明顯,但是所產生的誤差很大。產生誤差的主要原因,首先是由於指示劑中含有大量的乙醇,因此影響了變色範圍,其次是由於甲基紅被土壤強烈吸收所致。要補救這種缺點是比較困難的,我們不可能大量地減低乙醇的濃度,因為甲基紅在水中的溶解度非常小,如果指示劑中的乙醇濃度太低,在酸性反應中就會引起甲基紅的沉澱。但是為了使混合指示劑的變化比較明顯起見,我們建議

酌量減低乙醇的濃度(例如減低至 30—40% 左右)。但是仍舊不能解決甲基紅被吸收和一部分沉澱等問題。至於酚酞和麝草酚藍在這種混合指示劑中的作用,是值得懷疑的。

最後,標準顏色的配製,是造成誤差的主要原因。為了使標準顏色符合於指示劑应用的實際情況,我們建議直接調節混合指示劑液的 pH 值,以混合指示劑在各 pH 值時所表現的顏色作為標準色,並且以各種土類糾正之。這樣做,對於後二種指示劑尤為必要。

參 考 文 獻

- [1] 李慶遠、魯如坤, 1953. 土壤分析法。第 98 頁, 中國科學院出版。
- [2] 彭謙、朱祖祥, 1942. 粉體土壤酸度試劑之配製及其應用。土壤季刊, 2(2), 81—83。
- [3] 曹元宇, 1936. 定量化學分析。62—64 頁, 商務印書館出版。
- [4] Сердобольский, И. П., 1954. Методы определения pH и окислительно-восстановительного потенциала при агрохимических исследованиях. Агрохимические методы исследования почв: 202.
- [5] Clark, W. M., 1928. The determination of hydrogen ions. 3rd edition. The Williams & Wilkins Co., Baltimore.
- [6] Hillbrand, W. F., Lundell, G. E. F., Bright, H. A. & Hoffman, J. I., 1953. Applied inorganic analysis. 2nd edition. pp. 166—174.
- [7] Kolthoff, I. M., 1931. The dissociation of acid-base indicators in ethyl alcohol with a discussion of the medium effect upon the indicator properties. *J. Phys. Chem.*, 35, 2732.
- [8] Kolthoff, I. M., 1928. The salt error of indicators in the colorimetric determination of pH. *J. Phys. Chem.*, 32, 1820.
- [9] Kilpatrick, M., 1935. The colorimetric determination of hydrogen-ion concentration in aqueous solution. *Chem. Rev.*, 16, 57—79.
- [10] Peng, C. & Chu, T. S., 1944. Development & use of a powdery indicator for rapid & accurate estimation of soil reaction. *Soil Sci.*, 57, 367—369.

STUDIES ON THE USE OF SOME INDICATOR MIXTURES FOR THE DETERMINATION OF SOIL REACTION

Yuen Ko-nun and Chu Tsu-siang
(*Chekiang Agricultural College, Chekiang*)

ABSTRACT

Among the factors which may lead to inaccuracy of results in the use of some indicator mixtures for the direct determination of soil reaction, the following were studied in the present work:

- (1) Unequal adsorption of indicators by soils;
- (2) High proportion of alcohol to water in the indicator mixture;
- (3) Change of solubility of some of indicators as affected by the acid-base status of the soil and/or by changing the concentration of alcohol while admixing the indicator mixture into the soil suspension;
- (4) High concentration of indicators themselves; and
- (5) Other factors such as the effect of high salt concentration, etc.

The adsorption of indicator by soil varied with the nature of the indicator as well as that of the soil. Among the indicators studied, methyl red, brom-cresol green, brom-phenol blue and methyl orange were markedly adsorbed by Red Earths and Brown Forest Soils. The degree of adsorption by Red Earth followed the order: methyl red > brom-cresol green > brom-phenol blue > methyl orange. Little adsorption, however, was noticed in the case of methyl red by Yellow Earth and of brom-cresol green by Chernozem and recent alluvial deposit.

The effective range of colour change of some indicators was affected to a considerable extent by the concentration of alcohol in the testing mixture. Thus, by increasing the alcohol concentration to 60%, the effective range of colour change of methyl red was broadened from the normal values (pH 4.4—6.2) to the values wider than pH 4—8, while its sensitivity as an indicator as exhibited from its colour change was hampered markedly. As an example for further illustration, brom-thymol blue responded to pH change normally at pH values from 6.0 to 7.6, but when the alcohol concentration was increased to 60%, its colour change was observed to attain at values much higher than its normal. Other indicators, such as phenolphthalein and thymol blue, also behaved abnormally in regard to colour change as the concentration of alcohol was changed.

Some indicators changed their solubility as the acid-base status of the soil altered. Methyl red having a concentration even as low as 0.005%, for instance, would from precipitate in acid solution so long as the alcohol concentration of the testing mixture was maintained below 25%.

In consideration of all those factors contributing to the inaccuracy of the pH measurement in the soil work, the indicator mixture comprising of brom-cresol green, brom-cresol purple and cresol red, as suggested by Peng and Chu^[10] seems to be superior to others. It gave no measurable error for most of soils tested with the exception of Red Earths and Brown Forest Soils. The discrepancy between the results in these soils was found to be mainly due to the adsorption of brom-cresol green by the soils. As a measure of remedy, it was suggested to increase the proportion of the indicator to the soil. Among other indicator mixtures known in the contemporary usage, the following were found to be unsuitable for soil work in general: indicator mixture comprising of methyl red, methyl orange, brom-thymol blue and phenolphthalein and that comprising of methyl red, brom-thymol blue, thymol blue and phenolphthalein.