第16卷 第2期　　土 壤 学 报　　Vol. 16, No. 2
1979 年 5 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　May, 1979

测定土壤 pH 的新混合指示剂及其使用

张 献 义
(南京林产工业学院)

土壤酸碱性是影响植物生长的重要因素之一。在林业生产中,往往根据土壤的pH值决定树种适生的土壤类型。在测定土壤pH的方法中,电位法的精度较高。混合指示剂比色法的精度较差,一般认为其误差在 0.5 个 pH 单位左右。关于我国常用的几种混合指示剂在使用上的问题和优缺点,袁可能和朱祖祥(1956)已作了研究。这项成果已反映在我国一般的土壤分析书中(李庆逵等, 1958; 中国土壤学会土壤农化分析专业委员会, 1974;中国科学院南京土壤研究所, 1978)。林业土壤工作者测定土壤 pH,除用土壤常规分析方法外,在比色法上多用色调变化明显、范围广的混合指示剂(中国农业科学院江苏分院,1960)。多年来,我们在工作中发现,同一种土壤用上述任何一种混合指示剂比色法测定的 pH 值,与常规分析方法介绍的电位法测定的结果往往差到 0.5 甚至 1.5 个 pH 单位。也有由于使用的方法不当,引起了对某树种适宜的土壤 pH 范围的争论。本工作企图找到一个色调比较明显、测定范围较广、准确度较高的混合指示剂比色法。本文是这项研究的初步结果。

试 验 部 分

一、通用的混合指示剂比色法与电位法的比较

两种混合指示剂比色法都是按通常速测法于单孔比色瓷板中进行的。标准颜色是用经过玻璃电极电位法校准的 Clark & Lubs 标准缓冲溶液配制的。同时将土壤做成 1:5悬液,用玻璃电极测定 pH 值。两种方法测定的结果列于表 1 。

由表 1 可见,两种混合指示剂比色法与玻璃电极电位法相比,多数土壤相差 0.5—1.0 个 pH 单位,个别的差到 1.5 个 pH 单位。这种相差的原因,除了已研究(袁可能等,1956)的以外,看来玻璃电极电位法测定土壤 pH值时的影响因素也是不可忽视的(Mubarak et al., 1976)。这里只对我国常用的几种土水比例对测定 pH 值的影响作了试验。

二、土水比例对 pH 值的影响

用从强酸性到强碱性的近80种土壤,按杰克逊(1958)的方法,用中国科学院南京土壤研究所制造的低阻玻璃电极,作了从脱粘点至土水比为 1:10 时的 pH 值的测定。结果的一部分列于表 2。

由表 2 及未列出的资料看,我国土壤与国外报道的资料 (Jackson, 1958)一样,一般也是悬液愈稀,测得的 pH 值愈高。我国各主要土类的土壤,从脱粘点稀释到土水比为1:10时,酸性土多数增加了 0.2—0.6 个 pH 单位,中性和碱性土多数增加了 0.7—1.3 个 pH 单位;从饱和含水量稀释到土水比为 1:5 时,酸性土多数增加了 0.2—0.6 个 pH 单位,中性

表 1　混合指示剂比色法与玻璃电极电位法测定土壤 pH 值的结果比较

土　壤	地　点	深　度（厘米）	pH 值		
			玻璃电极电位法*	I 号混合指示剂比色法*	II 号混合指示剂比色法**
黄潮土	山东泰安	2—12	4.32	4.2	4.5
红　壤	长　沙	0—10	4.63	4.3	4.3
红　壤	福建洋口	0—20	4.92	4.3	5.5
砖红壤	广东徐闻	0—5	5.58	5.0	5.7
红　壤	武　昌	0—20	5.87	5.0	5.0
棕　壤	沈　阳	75—185	6.58	5.8	6.0
黑　土	哈尔滨	0—20	7.02	6.8	6.5
黄刚土	江苏溧阳	0—20	7.42	7.0	7.0
灰潮土	南　京	20—40	8.05	7.2	7.5
盐　土	江苏射阳	0—16	8.72	7.8	8.0
褐　土	陕西临潼	10—20	8.94	8.0	8.0
苏打盐土	吉林郭前旗	93以下	9.92	—	8.5

* 土水比为1:5。I 号混合指示剂是溴甲酚绿、溴甲酚紫和甲酚红的混合指示剂。
** II 号混合指示剂是甲基红、溴百里酚蓝、百里酚蓝和酚钛的混合指示剂。

表 2　水分含量对土壤 pH 值的影响

土　壤	地　点	深　度（厘米）	pH 值					
			脱粘点	饱和含水量	土水比			
					1:1	1:2.5	1:5	1:10
黄潮土	山东泰安	2—12	3.81	3.90	3.99	4.11	4.32	4.40
黄　壤	广东鼎湖山	5—15	4.29	4.20	4.21	4.33	4.50	4.60
红　壤	福建洋口	0—20	4.62	4.48	4.62	4.91	4.92	5.00
红　壤	湖南长沙	0—10	4.42	4.49	4.51	4.66	4.63	4.78
黄棕壤	安徽黄山	0—10	4.62	4.58	4.63	4.60	4.81	4.91
砖红壤	广东徐闻	50—60	4.95	4.98	5.11	5.29	5.13	5.16
红　壤	武　昌	48—88	4.99	5.00	5.12	5.49	5.73	5.71
黄刚土	南　京	0—17	5.48	5.55	5.85	6.09	6.18	6.26
棕　壤	沈　阳	10—23	6.19	6.16	6.41	6.72	6.80	6.72
黑　土	哈尔滨	0—20	6.49	6.41	6.81	6.93	7.02	7.11
塿　土	陕西长安	10—20	6.68	6.74	6.83	6.98	7.01	7.11
石灰土	江苏徐州	10—20	6.72	6.98	7.32	7.52	7.57	7.60
灰潮土	南　京	20—40	7.51	7.49	7.67	7.89	8.05	8.29
栗钙土	内蒙呼和浩特	0—10	7.92	7.80	7.99	7.98	8.15	8.26
褐　土	陕西临潼	0—15	8.34	8.36	8.77	8.83	8.94	9.07
盐　土	江苏射阳	50—100	8.10	8.15	8.48	8.67	9.00	9.38
盐　土	江苏大丰	20—50	8.41	8.48	8.90	9.08	9.12	9.27
苏打盐土	吉林郭前旗	93以下	8.81	9.04	9.50	9.73	9.92	10.05

和碱性土多数增加了 0.3—0.7 个 pH 单位。

混合指示剂比色法的土水比一般在饱和含水量附近。而《土壤常规分析方法》建议的玻璃电极电位法的土水比却为1:5。根据上面的试验结果，不能不认为土水比太大是造成表 1 中电位法与比色法测定 pH 值相差的重要原因。

三、标准颜色配制方法对测定 pH 值的影响

我国一般土壤分析书上的标准颜色和色卡，多数是用标准缓冲溶液配制的，而且色阶多是以一个 pH 单位为间距的。混合指示剂加入土壤后，由于土壤吸收和其它原因，颜色与在标准缓冲溶液中有很大的不同。因此，如用标准缓冲溶液配制的颜色作为比色标准，就会产生一定的误差。如已知 pH4.5 的红壤，用 II 号指示剂测定时，由于甲基红的红色分子被吸收，比色结果是 pH5.0。用 I 号混合指示剂测定 pH5.5 的红壤，也由于溴甲酚绿的蓝色被吸收，比色结果是 pH4.8(袁可能等，1956)。所以，标准颜色配制方法的不完善，也是造成比色法与电位法测定土壤 pH 值相差的重要原因。

四、新混合指示剂和标准颜色的配制

根据以上分析，进行了新混合指示剂和标准颜色及色卡配制的试验。

(一) 新混合指示剂的配制　在所配制的近 30 种混合指示剂中，选出一种新混合指示剂，其组成和配法如下：

1. 指示剂母液的配制

(1) 甲基红 (Methyl red) 的0.1%水溶液：准确称取 0.1克，置于玛瑙研钵中，加新配并校准的 0.1*N* NaOH 3.70 毫升，研磨至加去离子水即完全溶解，最后使总容积为 100 毫升，装瓶备用。

(2) 溴百里酚蓝 (Bromothymol blue) 的 0.1%水溶液：准确称取 0.1 克，置于玛瑙研钵中，加新配并校准的 0.1*N* NaOH 1.60 毫升，研磨至加去离子水即完全溶解，最后使总容积为 100 毫升，装瓶备用。

(3) 甲酚红 (Cresol red) 的 0.1%水溶液：准确称取 0.1 克，置于玛瑙研钵中，加新配并校准的 0.1*N* NaOH 2.65 毫升，研磨至加去离子水即完全溶解，最后使总容积为 100 毫升，装瓶备用。

以上母液的有效期约为 1—2 年。

2. 新混合指示剂的配方：将甲基红、溴百里酚蓝、甲酚红的母液，以 1:2:3 的容积比例混合即成。据试验，新混合指示剂中的甲基红虽被红壤尤其是有机质所强烈吸收，但在浓度较大的情况下，仍能较准确地(与电位法测定值对比)测出这些土壤的 pH 值。例如，开始配制的混合指示剂中所含各种指示剂的重量百分浓度，甲基红为 0.01%，溴百里酚蓝为0.02%，甲酚红为0.03%。以此试剂加入 pH 标准土样时，可得到颜色变化较明显的标准颜色系列。但用它测定有机质含量高(5%左右)的山东泰安老竹林下表土的 pH 值(电位法测定为 3.90)，结果是 pH5.0，相差甚大。当指示剂浓度增至甲基红为 0.015%，溴百里酚蓝为 0.03%，甲酚红为 0.045%后，比色结果是 pH4.0，但红色很快减退。最后把浓度增加至甲基红为 0.0167%，溴百里酚蓝为 0.0333%，甲酚红为 0.05%后，比色结果是 pH 4.0，而且颜色较稳定。以此浓度的试剂测定有机质含量高至 5—9% 的庐山和宜兴草甸土的腐殖质层土壤的 pH 值，皆与电位法的测定值接近。这或许可以说明，甲基红虽被某些红壤和土壤有机质吸收，但在吸收一定量后，只要甲基红还有一定的浓度，它的红色仍会表现出来，而不致太影响比色的结果。

新混合指示剂的特点是适应土壤的范围较广，颜色变化较明显。克服了目前我国常用的混合指示剂分为酸至中性和碱性两种，携带使用不方便的缺点。

(二) 标准颜色及色卡的配制　考虑到混合指示剂加入土壤后的颜色与在标准缓

冲溶液中不同，故先从电位法测定的近 80 个土样中，以饱和含水量时的 pH 值为标准，选出从 pH4—9 范围内的 11 种土壤作为标准土壤。按通常速测方法，使新混合指示剂与标准土壤充分作用，并以作用后的指示剂的颜色作为标准颜色。这样，就可减少由于土水比例的不同以及土壤吸收等而引起的误差，从而提高测定的精度。土壤 pH 值的标准颜色如下：

土壤 pH 值	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
颜色*	土红	桔橙	桔黄	黄	浅绿黄	黄绿	暗绿	青绿	灰	蓝紫	紫

标准色卡**是用照相油色仿照标准颜色绘在照相纸上而成的(图版 I)。它比上面描述的颜色更接近实际。在避免日光照射条件下，可维持 1—2 年而不变色。

五、新混合指示剂比色法与玻璃电极电位法测定结果的比较

选择标准土壤以外的土壤为试验样品，用新混合指示剂比色法测定 pH 值，并与用玻璃电极电位法测定的 pH 值相比较，以检验它的适应性和准确度。对我国主要土类的 80 余种土壤的测定结果，比色法都与玻璃电极电位法的结果接近，最大的偏差小于0.3个 pH 单位。

表 3　新混合指示剂比色法与电位法测定结果的比较

土　壤	地　点	新混合指示剂比色法的平均pH值*	玻璃电极电位法(土壤饱和含水量的 pH 值)
黑　土	哈尔滨	6.50±0.09	6.41
白浆土	黑龙江　虎林	6.51±0.09	6.60
苏打盐土	吉林　郭前旗	9.0±0	9.04
棕　壤	沈　阳	5.58±0.15	5.49
栗钙土	内蒙呼和浩特	8.02±0.06	7.80
褐　土	陕西　临　潼	8.31±0.19	8.36
塿　土	陕西　长　安	6.87±0.15	6.74
黄潮土	山东　泰　安	4.09±0.16	3.90
石灰土	江苏　徐　州	7.04±0.08	6.98
盐　土	江苏　射　阳	8.15±0.18	7.98
灰潮土	江苏　盱　眙	7.50±0.04	7.54
灰潮土	江苏　江　都	7.47±0.02	7.33
灰潮土	江苏　江　都	8.18±0.22	8.27
黄刚土	南　京	5.75±0.10	5.55
黄刚土	南　京	6.47±0.17	6.37
灰潮土	南　京	5.97±0.09	5.93
草甸土A_1	江西　庐　山	4.73±0.23	4.75
黄棕壤	安徽　黄　山	5.14±0.16	5.19
红　壤	武　昌	5.22±0.24	5.34
红　壤	长　沙	4.55±0.15	4.49
黄　壤	广东　鼎湖山	4.26±0.20	4.20
砖红壤	广东　徐　闻	4.98±0.13	4.98

* 十人次的平均值。

* 由于颜色很复杂，且各人辨色能力不同，很难准确描述命名。此为目测和仿照习用的名称，可能不恰当。只有相互比较的意义。

** 蒙张世经、王碧霞、胡长龙等同志帮助绘制，特此致谢。

为了避免个人比色时的主观性，由专业和非专业，有测定经验和初测的各类人员*对22种土壤进行了测定，结果如表3所示。

由表可见，各种土壤的平均 pH 值与电位法测定值都是很接近的，最大的偏差小于0.3个 pH 单位。

Seth 等(1957)用一种变色范围为 pH 6.0—10.0 的混合指示剂，按单指示剂比色法测定土壤水浸液(1:2.5)的 pH 值，与电位法测定值比较，才得到平均偏差小于0.3个 pH 单位的精度。我们的结果表明，新混合指示剂比色法在精度方面与它相同，但是，适应的土壤范围比它更广泛，操作更简便，药品更经济。

使用新混合指示剂测定土壤 pH 时需要注意：

(1) 新配成的混合指示剂呈灰绿色，如果变色即失效。所以，最好是随配随用。

(2) 指示剂用量要适当，以与土壤充分作用后，有少许(约二滴)液体流出为度。因为某些土壤如果多用或少用1—2滴指示剂，就可能产生0.5个 pH 单位的误差。但是，测定有机质含量高的腐殖质层土壤时，必须多加2—3滴，才能避免由于甲基红被强烈吸收而造成的误差。同时，由于本指示剂不易浸湿有机质多的土壤，故需在加指示剂时用玻棒帮助搅湿。

(3) 要与土壤充分作用，并比较薄层液体的颜色。除砂质土外，其他土壤需要反复与指示剂作用(约半至一分钟)。待流出液体的颜色稳定时再比色。比色时应以无土或少土的薄层液体的颜色为准。

结 论

一、试验结果表明，我国常用的混合指示剂比色法与电位法测定土壤 pH 值的相差原因，主要是由于玻璃电极测定时的土水比例过大和标准颜色的配制方法不当。为使玻璃电极电位法测定的土壤 pH 值接近田间土壤的实际情况，以测定土壤饱和含水量时的 pH 值为宜。混合指示剂的标准颜色和比色卡的配制，也宜以饱和含水量时的土壤 pH 值为标准。

二、试验结果也证明，在饱和含水量时玻璃电极电位法测定的 pH 值，与混合指示剂比色法的测定值是接近的。因此，以前者为标准，选出从 pH 4.0—9.0 范围内的11种土壤作为配制标准颜色的标准土壤。

配制了一种由甲基红、溴百里酚蓝、甲酚红的0.1%水溶液作为母液，按1:2:3的容积比混合而成的新混合指示剂。用它与标准土壤作用后的颜色作为标准颜色，并用照相油色绘成比色卡。这样，可以减少由于土水比例不同、土壤吸收指示剂、乙醇影响指示剂的变色范围、标准颜色配制方法不当等而引起的误差。

三、使用新混合指示剂比色法测定全国主要土类的80余种土壤的 pH 值，都与这些土壤的饱和含水量时的电位法测定值接近，最大的变化约为0.3个 pH 单位。不同工作者测定全国主要土类的22种土壤的 pH 值，其平均偏差也都小于0.3个 pH 单位。试验

* 蒙王碧霞、张满、厉婉华、周本琳，陈景春、蔡天琪、王玉秀、胡长龙等同志及一位知青帮助测定，特此致谢。

结果说明，新混合指示剂及其测定土壤 pH 值的方法，可以在生产、教学和一般性的科学研究中使用，并在使用中进一步检验它的适应性和精度。

参　考　文　献

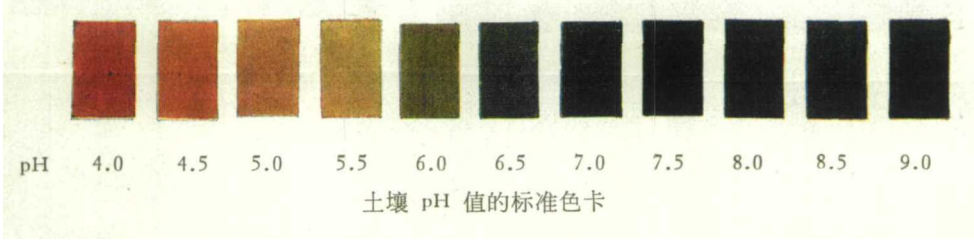
中国土壤学会土壤农化分析专业委员会编，1974：土壤常规分析方法。80—86，科学出版社。
中国科学院南京土壤研究所，1978：土壤理化分析。142—157，上海科学技术出版社。
中国农业科学院江苏分院编，1960：土壤肥料分析法。3—6，上海科学技术出版社。
李庆逵、鲁如坤、陈家坊编，1958：土壤分析法。116—127，科学出版社。
杰克逊 M. L.，1958（蒋柏藩等译，1964）：土壤化学分析。42—55，科学出版社。
袁可能，朱祖祥，1956：关于目前我国常用的几种土壤反应混合指示剂在使用上的探讨。土壤学报，第 4 卷 1 期，59—74 页。
Mubarak, A. and Olsen, R. A., 1976: An improved technique for measuring soil pH. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 40:880—882.
Seth, S. P., Subbian, B. V. & Tamhane, R. V., 1957: A rapid soil test kit procedue for the determination of pH value of soils. J. of Indian Soc. of Soil Sci., 5:123—129.

THE USE OF A NEW MIXED INDICATOR FOR DETERMINATION OF pH VALUE OF SOILS

Zhang Xian-yi
(*Nanjing Technical Institute of Forest Products*)

Summary

A colorimetric method of new mixed indicator with a wide range and clear changes of colour for soil pH values has been studied. This method was compared with electrometric method using more than eighty soil samples from different parts of China. The results obtained from the two mothods were well agreed and their maximum variation was about 0.3 pH unit. Twenty-two soil samples of various main soil types were examined for pH by different workers, the average deviation was also less than 0.3 pH unit.



土壤 pH 值的标准色卡