

**《塑料 差示扫描量热（DSC）法
第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和
氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》**

编制说明

（征求意见稿）

标准编制工作组二〇二五年十二月

《塑料 差示扫描量热（DSC）法第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》编制说明（征求意见稿）

1、工作简况

1.1 工作任务来源

根据国标委发〔2025〕7号《国家标准化管理委员会关于下达2025年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》，《塑料 差示扫描量热法（DSC）第6部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》国家标准制订项目编号为20250416-T-606，修改采用ISO 11357-6:2025，项目计划时间为2025年2月—2026年6月。本标准由中国石油和化学工业联合会提出，由全国塑料标准化技术委员会（SAC/TC15）归口管理，由全国塑料标准化技术委员会通用方法和产品分会（SAC/TC15/SC4）执行，本标准第一起草单位为：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院。

1.2 标准制定（修订）背景和意义

随着石化工业的发展，热塑性塑料已广泛应用对国民经济的发展起着非常大的作用。塑料材料在贮存、加工和日常使用中受光、热和氧气等的作用，极易引起高分子材料的老化反应，使材料的物理机械性能变坏，缩短使用寿命。因此在塑料的新产品开发和性能测试中正确评价抗氧剂添加的效果具有重要的意义。而氧化诱导时间和氧化诱导温度可作为高聚物热氧化稳定性的一种度量，近年来广泛被采用。随着测试技术和测试仪器的发展，采用差示扫描量热法(DSC)测定材料氧化诱导时间和氧化诱导温度已成为评价塑料热稳定性的重要方法。

采用差示扫描量热（DSC）法可以方便快捷地测量塑料原料的氧化诱导时间和温度。将塑料试样与惰性参比物置于差热分析仪中，在氧气或空气气氛中，在规定的温度下恒温或以恒定的速率升温时，测定试样中的抗氧化稳定体系抑制其氧化所需的时间或温度。氧化诱导时间或温度是评价被测材料热稳定性的一种重要手段。

GB/T 19466 作为一系列标准，其中 GB/T19466.6《塑料 差示扫描量热法（DSC）第6部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》作为系列标准的第六部分，于2009年，对ISO 11357-6:2008进行了修改采用，形成GB/T 19466.6—2009正式

发布,标准对采用差示扫描法测定聚合物的氧化诱导时间和氧化诱导温度试验方法进行了规定。该国标应用至今,始终没有根据 ISO 标准的更新进行修订。目前 ISO 11357-6 已更新为 ISO 11357-6:2025 版,对规范性引用文件更新,并对校准技术进行扩展。因此,本标准有必要根据最新 ISO 标准进行更新。原标准早在 2009 年发布时,在附录 A 中给出了 ISO 制定工作组对四种材料的精密度数据,文本中精密度实验部分对三种聚乙烯和三种聚丙烯样品的氧化诱导时间在国内 8 家实验室开展了对比试验,但氧化诱导温度的实验室间数据没有获取,因此精密度尚不可知,无法更准确的提供实验室内重复性和实验室间再现性的相应参考。因此,本标准有必要对对精密度数据进行补充,以满足生产和科研中测定的实际需求,并提供一定的参考依据,使标准的应用更加适应国内相应的行业领域的发展。

1.3 编制工作组及分工

参与本文件起草的单位有：中石化（北京）化工研究院有限公司、美国 TA 仪器公司、耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司、梅特勒-托利多（上海）有限公司、中蓝晨光成都检测技术有限公司、北京燕山石化高科技技术有限责任公司、山东京博聚烯烃新材料有限公司、浙江新和成特种材料有限公司、四川省产品质量监督检验检测院、上海中化科技有限公司、中石化（北京）化工研究院有限公司燕山分公司、中国石油天然气股份有限公司大庆炼化公司、中化石油化工有限公司、新疆吐鲁番自然环境试验研究中心、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院（兰州）、日丰企业（天津）有限公司等单位。本工作组单位根据实际情况，派遣了相关代表参加具体标准后续的制修订工作，具体安排见表 1。金书含、张立军、刘张硕、曾凡鑫、郭艳霜、陈文轩负责完善后续的相关工作方案，陈湘、吕书军负责样品提供，张雪娜、荆莹、李美汐、陈小峰、程丽云、张天锋负责具体方案实施，季壮、樊洁、王亮负责后续的协调，荣丽丽、赵铁凯、李聪、高杜娟负责征求意见的处理、送审和报批资料的编制和上报。

表 1 参加标准修订的单位及仪器情况表

试 验 室		仪 器 情 况		试验人员
代号	所 在 单 位	型 号	生 产 厂	
A	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院（大庆）	DSC250	美国 TA 公司	金书含、张立军

B	中石化（北京）化工研究院有限公司	DSC25	美国 TA 公司	刘张硕
C	耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司	DSC300Caliris	德国耐驰公司	曾凡鑫
D	美国 TA 仪器公司（北京）实验室	DSC250	美国 TA 公司	郭艳霜
E	山东京博聚烯烃新材料有限公司	DSC3	瑞士梅特勒公司	张雪娜
F	北京燕山石化高科技有限责任公司	EXSTAR 6000	日本精工	荆莹
G	浙江新和成特种材料有限公司	DSC214	德国耐驰公司	陈小峰
H	四川省产品质量监督检验检疫检测院	DSC400Si rius	德国耐驰公司	李聪
I	上海中化科技有限公司	DSC214	德国耐驰公司	程丽云
J	中石化（北京）化工研究院有限公司燕山分公司	DSC3	瑞士梅特勒公司	李美汐
K	中化石油化工有限公司	DSC3	瑞士梅特勒公司	高杜鹃
L	新疆吐鲁番自然环境试验研究中心	DSC214	德国耐驰公司	王力、张天锋
M	中蓝晨光成都检测技术有限公司	DSC250	美国 TA 公司	季壮
N	大庆炼化公司	Q20	美国 TA 公司	陈湘
O	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院	DSC214	德国耐驰公司	樊洁

(兰州)

P	日丰企业(天津)有限公司	DSC3500 Sirius	德国驰公司	王亮
Q	梅特勒-托利多(上海)有限公司	DSC3	瑞士梅特勒公司	陈文轩、李雄
R	大庆石化公司塑料厂	DSC 822e	瑞士梅特勒公司	吕书军

1.4 标准编制工作过程

1.4.1 第一次工作组会议

全国塑料标准化技术委员会通用方法和产品分会(SAC/TC15/SC4)于2025年5月28日顺利召开《塑料 差示扫描量热法(DSC)第6部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定》国家标准第一次工作组会议。本次会议参与单位共46家,参会人数63人。由牵头单位对该项标准文本主要内容进行汇报,与会专家进行了讨论,商定了工作进度,形成如下会议成果:

一、会上成立了标准工作小组

本次会议经过讨论成立了《塑料 差示扫描量热法(DSC)第6部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定》工作小组。工作组成员名单见附件2。包括中蓝晨光成都检测技术有限公司、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中石化(北京)化工研究院有限公司、美国TA仪器公司(北京)实验室、山东京博聚烯烃新材料有限公司、北京燕山石化高科技技术有限责任公司、浙江新和成特种材料有限公司、梅特勒-托利多(上海)有限公司等。

二、会上针对标准草案及验证试验方案提出以下建议:

1. 验证实验分别考察试样形状对氧化诱导时间的影响、恒温时间对氧化诱导时间的影响和升温速率对氧化诱导温度的影响。

2. 验证试验材料和精密度试验材料分别从聚丙烯和聚乙烯材料中选择两种,两种材料的氧化诱导时间测试结果应注意拉开差距。

三、标准工作进度安排

1. 2025 年 5 月，成立标准工作组，确定试验方案，形成工作组草案。
2. 2025 年 6 月，收集塑料试样，逐一开展实验室测试。
3. 2025 年 6 月-2025 年 8 月，寄送样品至各参与单位，进行标准验证试验。测试数据收集整理，结果分析。
4. 2025 年 9 月-2025 年 11 月，开展不同实验室间的精密度验证工作。
5. 2025 年 12 月-2026 年 1 月，根据试验结果，编制完成标准征求意见稿、编制说明。进行征求意见稿意见征求。
6. 2026 年 2 月-2026 年 3 月，对所收到的相关意见进行归纳和总结，进行送审资料编制。
7. 2026 年 3 月，召开标准送审稿的审查会，塑标委各位专家和领导对标准送审材料进行审查。
8. 2026 年 4 月，标准起草单位按照专家审查意见，完成标准报批材料。

1.4.2 第二次工作会议

全国塑料标准化技术委员会通用方法和产品分会(SAC/TC15/SC4)于 2025 年 9 月 2 日，在线上召开了《塑料 差示扫描量热 (DSC) 法第 6 部分：氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定》国家标准工作组会议。本次会议由《塑料 差示扫描量热 (DSC) 法第 6 部分：氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度 (动态 OIT) 的测定》起草人金书含主持，参与单位共 14 家，参会人数 15 人。本次会议就精密度实验作业指导书中的校准程序与参会人员进行了讨论，形成以下建议：

一、精密度试验中的氧化诱导时间（等温 OIT）校准程序不进行热滞后校准，采用两点校准步骤，用钢和锡标样对仪器进行校准，采用下列熔融步骤：

钢：以 10 K/min 从室温升至 145℃；再以 1 K/min 从 145℃升至 165℃。

锡：以 10 K/min 从室温升至 220℃；再以 1 K/min 从 220℃升至 240℃。

二、精密度试验中的氧化诱导温度（动态 OIT）

采用钢和锡作为标样，每次试验条件改变时都要进行校准。根据精密度的升温速率，在进行升温速率 10 K/min 实验前，采用下列熔融步骤：

钢：以 10 K/min 从 80 °C 升至 190 °C。

锡：以 10 K/min 从 130 °C 升至 280 °C。

在进行升温速率 20 K/min 实验前，采用下列熔融步骤：

钢：以 20 K/min 从 80 °C 升至 190 °C。

锡：以 20 K/min 从 130 °C 升至 280 °C。

1.4.3 第三次工作会议

根据国家标准制修订工作安排，全国塑料标准化技术委员会定于 2025 年 10 月 16 日组织召开《塑料 差示扫描量热（DSC）法第 6 部分：氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》工作组会议，本次会议为网络视频形式，与会代表一起对内容进行讨论，商定了工作进度，形成如下会议成果：

一、《塑料 差示扫描量热（DSC）法第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》编制说明：

1.ISO 11357-6:2025(EN)全文统一为 ISO 11357-6:2025；

2.在“十一、其他应予以说明的事项”中添加：修订的版本由 ISO 11357-6:2018 变更为 ISO 11357-6:2025 及其原因；

3.在“十一、其他应予以说明的事项”中添加：《塑料 差示扫描量热法（DSC）第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》更改为《塑料 差示扫描量热（DSC）法第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》。

二、《塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》草案

1.按照 GB/T 1.1-2020 进行起草；

2.按照塑料 差示扫描量热（DSC）法 第 1 部分 通则及系列标准，对文本内容中的术语及定义等描述保持一致；

3.草案第 10 章结果表示中，“将第二条基线与放热曲线的交点定义为氧化起始点”修改为“将第二条基线与放热曲线的交点定义为偏移法测的交点”。

1.4.4 预审会

1.4.5 征求意见

1.4.6 审查意见

1.4.7 报批

2、国家标准编制原则和主要内容及其确定依据

2.1 标准编制原则

以我国塑料氧化诱导时间和氧化诱导温度测试方法的技术现状和需求为基础，积极采用国际先进标准和技术，将 ISO 11357-6: 2025 转化为我国国家标准。在编写方面符合 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 1.2-2020《标准化工作导则 第2部分：以 ISO/IEC 标准化文件为基础的标准化文件起草规则》、GB/T 20000《标准化工作指南》和 GB/T 20001《标准编写规则》及其他相关标准的要求，并与我国有关的法律、法规和相关标准保持协调一致。标准制定工作组对塑料氧化诱导时间和氧化诱导温度测试方法相关标准进行了调研分析，确定了该标准的可行性，召开起草单位工作会议，讨论工作方案、完成文本。

2.2 主要内容的确定

本标准名称为《塑料 差示扫描量热（DSC）法第6部分：氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》，英文译名“Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC) —Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT) ”。

本文件规定了一种用差示扫描量热（DSC）法测定塑料氧化诱导时间(等温OIT)和氧化诱导温度（动态OIT）的方法。本文件为特定的气氛、试验温度和升温速率下，测定塑料耐氧化分解的相对度量。本文件适用于处于完全稳定或复合形式的聚烯烃树脂（原材料或成品）。本文件也适用于其它塑料。其主要技术内容包括仪器设备、试样、状态调节、试验条件、试验步骤等。

本文件修改采用 ISO 11357-6:2025《差示扫描量热（DSC）法第6部分：氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》。删除了 ISO 前言，增加了国家标准的前言，并按 GB/T 1.1-2020、GB/T 1.2-2020 要求进行表述。

本文件与ISO 11357-6:2025的技术差异及其原因，用规范性引用的GB/T 37199.2替换了ISO 21302-2:2019，以方便试验人员使用本文件，目前国标现行标准为GB/T 37199.2-2018，与ISO 21302-2:2015两文件之间的一致性程度为修改；用规范性引用的GB/T 1845.2-2021替换了ISO 17855-2:2024，以方便试验人员使用本文件。目前国标现行标准为GB/T 1845.2-2021，与ISO 17855-2:2024两文件之间的一致性程度为修改；用规范性引用的GB/T 2035-2024替换了ISO 472:2013，以方便试验人员使用本文件，目前国标现行标准为GB/T 2035-2024，与ISO 472:2013两文件之间的一致性程度为非等效；用规范性引用的GB/T 2546.2-2022替换了ISO 19069-2:2016，以方便试验人员使用本文件，目前国标现行标准为

GB/T 2546.2-2022，与ISO 19069-2:2016两文件之间的一致性程度为修改；用规范性引用的GB/T 19466.1-XXXX替换了ISO 11357- 1:2023，以方便试验人员使用本文件，目前国标现行标准为GB/T 19466.1-XXXX，与ISO 11357-1:2023两文件之间的一致性程度为修改；将“将第二条基线与放热曲线的交点定义为氧化起始点”更改为“将第二条基线与放热曲线的交点定义为偏移法测的交点”；更改了氧化诱导温度和时间的精密度，使标准规定更加明确（见11.2）。

2.2.1 技术内容修订及其确定依据

本文件修订 GB/T 19466.6-2009，修订前后的调整见表 2。

表 2 GB19466.6 修订前后版本对比

序号	章节	标准编号		
		GB19466.6-2009 (ISO 11357-6:2008)	GB19466.6-XXXX (ISO11357-6:2018)	GB19466.6-XXXX (ISO11357-6:2025)
1	2 规范性引用文件	-	GB/T 37199.2-2018(ISO 8986-2:1995) 替换 GB/T 1845.2-2021 (GB/T 1845.2-2006)替换 GB/T 2035-2024 (GB/T 2035-2008) 替换 GB/T 2546.2-2022 (GB/T 2546.2-2003)替换 GB/T19466.1-XXXX (GB/T 19466.1-2004) 替换	GB/T 9352 塑料 热塑性塑料材料试样的压塑 (ISO 293:2004, IDT) 删除 GB/T 17037.3 塑料 热塑性塑料材料注塑试样的制备 第 3 部分：小方试片 (ISO 294-3:2002, IDT) 删除 GB/T 1845.2-2021 (GB/T 1845.2-2006) 替换 GB/T 2035-2024 (GB/T 2035-2008) 替换 GB/T 2546.2-2022 (GB/T 2546.2-2003) 替换 GB/T19466.1-XXXX (GB/T 19466.1-2004) 替换

2	新 3.2	-	增加了注 2: 氧化诱导温度也称为氧化起始温度 (OOT)	增加了注 2: 氧化诱导温度也称为氧化起始温度 (OOT)
3	新 4.1 旧 4.1	-	-	删除“在解释数据时需注意”; 增加了“氧化诱导时间或温度结果与应用条件下的氧化稳定性之间可能会出现偏差”。
4	新 5.4	-	增加了“用重量分析法配合流量调节阀”; 增加了“注: 正规的工厂提供的气体流量校准也是可以接受的”。	增加了“用重量分析法配合流量调节阀”; 增加了“注: 正规的工厂提供的气体流量校准也是可以接受的”。
5	旧 5.5 旧 5.7	-	删除“超级纯 (特别干燥)”。	删除“超级纯 (特别干燥)”。
6	旧 5.8	-	-	删除“等于”
7	旧 6.2	-	删除“从片材上切取的试样圆片, 应足够小, 以便平铺在坩埚内。不应叠加试样来增加质量”。	删除“从片材上切取的试样圆片, 应足够小, 以便平铺在坩埚内。不应叠加试样来增加质量”。
8	新 8.1	-	-	增加了“8.1.1 概述”; 增加了“建议使用密闭坩埚保护校准材料免受污染, 并与用作参比的常用密闭空坩埚保持质量平衡一致”; 增加“校准程序应参考 8.1.2 或 8.1.3”; 增加“DSC 仪器在按照 8.1.2 或 8.1.3 中的规定进

				<p>行温度校准之前，最好先进行描述加热池动态行为的热滞后校准。热滞后校准应记录校准材料在不同加热速率下的熔融曲线，并根据标准 ISO 11357-1，针对熔融峰起始点的速率相关性偏移对温度进行校正；</p> <p>增加“注：热滞后有时也称为 τ 滞后（或时间常数滞后）”；</p> <p>增加“8.1.2 中规定的校准程序耗时更短，而 8.1.3 中规定的程序还将校正 τ 滞后可能存在的误差。”（见 8.1.1）；</p> <p>增加“8.1.3 等温逐步温度校准应使用逐步升温程序测量钢和锡的熔融转变：对于钢，从 154℃开始，温度步进为 0.1℃，间隔 1min；对于锡，从 230℃开始，温度步进为 0.1℃，间隔 1min。加热程序应持续至校准材料完全熔融。熔融温度取热流率首次出现显著偏离时的温度。等温测量温度下的温度校正，应根据钢和锡熔融起始点的实测等温温度偏差与温度的函数关系图确定”。</p>
9	新 8.2	-	-	<p>增加“校准可以使用开口坩埚或密闭坩埚。为了保护校准材料免受污染，并与经常使用的作为参比的密闭空坩埚保持质量平衡一致，建议使用密闭坩埚”。</p>
			增加了“如果使用手动操作的仪器”表述；	增加了“如果使用手动操作的仪器”表述。

10	新 9.6.1	-	增加“(t ₁)见图1”表述; 增加“图1所示温度表示为”表述。	增加“(t ₁)见图1”表述; 增加“图1所示温度表示为”表述; 增加了“包括在到达第10条规定的界限值后自动停止测量”的表述。
11	新 9.6.2	-	-	增加“直到到达放热曲线最陡斜率点,以便正确确定最陡斜率切线与外推基线之间的交点(见图2)。包括在到达第10条规定的界限值后自动停止测量”的表述。
12	新 11.2	-	-	更改氧化诱导时间精密度; 增加氧化诱导温度的精密度
13	附录 A	-	更改了附录A的标准号	更改了附录A的标准号
14	参考文献	-	-	增加参考文献内容 (1) GB/T 9352-2008, 塑料 热塑性塑料材料试样的压塑. (2) GB/T 17037.3-2003, 塑料 热塑性塑料材料注塑试样的制备-第3部分:小方试片.

2.2.2 结果表示

ISO 11357-6:2008 的结果表示与 ISO 11357-6:2025 基本一致,增加了热滞后校准后的等温逐步温度校准和终止试验时间的判断方法,对试验结果基本无影响。

2.2.3 精密度

GB/T 19466.6-2009 中给出了三种聚乙烯和三种聚丙烯样品的片状试样的精密度试验结

果，在 12 个试验室进行了氧化诱导时间精密度试验，由于时间有限未进行氧化诱导温度的精密度试验。GB/T 19466.6-2009 已发布 16 年，本次修订将补充氧化诱导温度的精密度试验。

3、试验（或验证）的分析，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

3.1 试验验证的分析及试验报告

组织了 4 家实验室采用 HDPE（高密度聚乙烯）、LLDPE（线性低密度聚乙烯）、PPH（均聚聚丙烯）和 PPB（嵌段共聚聚丙烯）4 种样品，开展了本标准方法的验证试验，验证了试样形状和恒温时间对氧化诱导时间的影响，升温速率对氧化诱导温度的影响。样品具体信息见表 3。

表 3 验证试验用样品基本信息

样品名称	牌号	生产企业	样品来源
PPH	1022	大庆炼化公司	大庆化工研究中心
PPB	261D	大庆炼化公司	大庆化工研究中心
HDPE	5000S	大庆石化公司	大庆化工研究中心
LLDPE	1820	大庆石化公司	大庆化工研究中心

试样的形状、恒温时间及升温速率都可能会影响试验的结果。因此，选择 HDPE、LLDPE、PPB 和 PPH 进行不同形状、恒温时间对氧化诱导时间和升温速率对氧化诱导温度的影响的验证试验。验证实验的参加单位有中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院（大庆）、中石化（北京）化工研究院有限公司、耐驰科学仪器（上海）有限公司和梅特勒-托利多（上海）有限公司。对于试验时采用的粒料切片试样均取自多个不同的颗粒，以确保试样具有代表性。每一样品均在测试条件下，同一日期内重复测定 4 次。

3.1.1 试样形状对氧化诱导时间的影响

分别用 HDPE、LLDPE、PPB 和 PPH 进行不同形状试样的氧化诱导时间测试，对 600 μm 厚的圆片状试样以及从多个颗粒上切取的薄片进行氧化诱导时间测试，数据见表 4、表 5、表 6 和表 7。

表 4 不同形状 HDPE 试样的氧化诱导时间试验数据

样品编号	试样形状	平均值 (min)	相对标准偏差
1#	一个 600 μm 厚的圆片	70.29	0.0790
	多个切自颗粒的薄片	69.22	0.1300

表 5 不同形状 LLDPE 试样的氧化诱导时间试验数据

样品编号	试样形状	平均值 (min)	相对标准偏差
2#	一个 600 μm 厚的圆片	42.11	0.0935
	多个切自颗粒的薄片	44.48	0.0530

表 6 不同形状 PP-H 试样的氧化诱导时间试验数据

样品编号	试样形状	平均值 (min)	相对标准偏差
3#	一个 600 μm 厚的圆片	29.95	0.1077
	多个切自颗粒的薄片	31.72	0.1039

表 7 不同形状 PP-B 试样的氧化诱导时间试验数据

样品编号	试样形状	平均值 (min)	相对标准偏差
4#	一个 600 μm 厚的圆片	56.78	0.0514
	多个切自颗粒的薄片	60.01	0.0861

从表 4 至表 7 可以看出，试样形状对材料的氧化诱导时间没有显著影响。

3.1.2 恒温时间对氧化诱导时间的影响

分别用 HDPE、LLDPE、PPB 和 PPH（600 μ m 厚度）进行不同恒温时间（3min 和 5min）的氧化诱导时间测试，数据见表 8 至和表 11。

表 8 不同恒温时间 HDPE 试样的氧化诱导时间试验数据

样品编号	试样形状	平均值（min）	相对标准偏差
1#	3min	70.32	0.0790
	5min	68.04	0.0759

表 9 不同恒温时间 LLDPE 试样的氧化诱导时间试验数据

样品编号	试样形状	平均值（min）	相对标准偏差
2#	3min	42.11	0.0935
	5min	43.49	0.0485

表 10 不同恒温时间 PPH 试样的氧化诱导时间试验数据

样品编号	试样形状	平均值（min）	相对标准偏差
3#	3min	29.95	0.1077
	5min	29.96	0.1139

表 11 不同恒温时间 PPB 试样的氧化诱导时间试验数据

样品编号	试样形状	平均值（min）	相对标准偏差
4#	3min	56.73	0.0531

	5min	58.52	0.0898
--	------	-------	--------

从表 8 至表 11 可以看出，恒温时间对材料的氧化诱导时间没有显著影响

3.1.3 升温速率对氧化诱导温度的影响

分别用 HDPE、LLDPE、PPB 和 PPH(600 μ m 厚度)进行不同升温速率(10K/min 和 20K/min)的氧化诱导温度测试，数据见表 12 至表 15。

表 12 不同升温速率 HDPE 试样的氧化诱导温度试验数据

样品编号	升温速率 (K/min)	平均值(°C)	相对标准偏差
1#	10	242.77	0.0060
	20	250.19	0.0060

表 13 不同升温速率 LLDPE 试样的氧化诱导温度试验数据

样品编号	升温速率 (K/min)	平均值(°C)	相对标准偏差
2#	10	240.18	0.0029
	20	248.05	0.0102

表 14 不同升温速率 PPB 试样的氧化诱导温度试验数据

样品编号	升温速率 (K/min)	平均值(°C)	相对标准偏差
3#	10	256.07	0.0079
	20	263.06	0.01400

表 15 不同升温速率 PPH 试样的氧化诱导温度试验数据

样品编号	升温速率 (K/min)	平均值(℃)	相对标准偏差
4#	10	246.64	0.0121
	20	254.14	0.0093

从表 12 和表 15 可以看出，不同升温速率对氧化诱导温度是有影响的。

3.2 精密度试验工作

项目组依据 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》标准，对方法的精密度进行确定。项目组邀请16个实验室，对4个水平试样进行测定，样品涵盖HDPE、LLDPE、PPH和PPB 4种样品，每个试样重复测定4次。本次精密度试验共收到13家实验室的精密度试验数据，M实验室数据不全，N、O和P实验室精密度试验数据因为仪器维修等原因没有返回。因此精密度数据按12家实验室进行统计。参加本标准精密度试验的实验室及仪器见表16。

根据上述氧化诱导时间和氧化诱导温度的精密度计算数据，将各试样氧化诱导时间和氧化诱导温度的平均值用 m 表示，将氧化诱导时间（等温OIT）和氧化诱导温度（动态OIT）4个水平的 m ，重复性方差 s_r 和再现性方差 s_R 汇总，见表16。

表 16 氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT） m 、 s_r 和 s_R 的汇总

（试样形状：650±100μm 、恒温 3min）

参数	水平	样品名称	m	s_r^2	s_r	s_R^2	s_R
氧化诱导时间（等温 OIT）	1	HDPE	66.751364	7.394877	2.719352	68.530197	8.278297
	2	LLDPE	40.153182	0.871635	0.933614	17.650911	4.201299
	3	PPH	28.431250	0.628689	0.792899	7.986624	2.826062
	4	PPB	54.590208	3.151466	1.775237	33.004220	5.744930
氧化诱导温	1	HDPE	241.824583	0.614628	0.783982	8.471271	2.910545

度（动态 OIT） (10K/min)	2	LLDPE	239.157955	0.596451	0.772302	2.489364	1.577772
	3	PPH	246.049583	1.502538	1.225780	11.050322	3.324200
	4	PPB	256.310250	0.355356	0.596117	10.085940	3.175837
氧化诱导温 度（动态 OIT） (20K/min)	1	HDPE	249.066136	0.413222	0.642823	11.793504	3.434167
	2	LLDPE	248.274773	0.573480	0.757284	2.686541	1.639067
	3	PPH	253.947500	0.827117	0.909460	13.036861	3.610659
	4	PPB	262.101875	2.668480	1.633548	27.783893	5.271043

根据表 16 的结果，进一步考察方差依赖于 m 的情形，确定它们之间的函数关系。对于表 12 中的数据进行检查，均没有显示出它们与 m 有任何依赖关系，因而均可用它们的平均值。

进一步，根据 r 和 R 依赖于 S_r 和 S_R 之间的关系是 $r=2.8S_r$ ， $R=2.8SR$ ，得到本试验 4 水平样品的氧化诱导时间和氧化诱导温度的重复性 r 和再现性 R 计算结果见表 17。

表 17 氧化诱导时间和氧化诱导温度 4 个水平重复性、再现性

（试样形状：650±100μm、恒温 3min）

水平	样品名称	精密度	等温 OIT 氧化诱导时间/(min)	动态 OIT 氧化诱导温度/(℃)	
			等温 OIT	动态 OIT (10K/min)	动态 OIT (20K/min)
1	HDPE	平均值	66.8	242	249
		r	7.6	2.2	1.8
		R	23.2	8.1	9.6
2	LLDPE	平均值	40.2	239	248
		r	2.6	2.2	2.1
		R	11.8	4.4	4.6

3	PPH	平均值	28.4	246	254
		r	2.2	3.4	2.5
		R	7.9	9.3	10.1
4	PPB	平均值	54.6	256	262
		r	5.0	1.7	4.6
		R	16.1	8.9	14.8

3.3 技术经济论证和预期的经济效果

本标准作为塑料行业试验方法标准，统一规范了塑料氧化诱导时间和氧化诱导温度测试步骤，提高实验效率，保证测试结果的准确性、稳定性，为相关企业、客户等提供了科学有效的性能测试方法的同时，对塑料抗氧化材料在相关领域的应用具有一定的指导和规范作用，促进塑料行业健康规范的发展，同时带来一定的经济效益。

4、与国际、国外同类标准水平对比情况

经过国内外相关标准及文献检索，目前关于差示扫描量热法（DSC）测定氧化诱导时间和氧化诱导温度的标准方法为GB/T 19466.6-2009 《塑料 差示扫描量热法（DSC）第6部分：氧化诱导时间和氧化诱导温度的测定》，修改采用ISO 11357-6:2008，其他国内外相关标准见表18。

表 18 国内外有关测定塑料氧化诱导时间和氧化诱导温度试验方法的标准情况表

序号	标 准 名 称	备注
1	ISO 11357-1:2023 塑料 差示扫描量热法（DSC）第 1 部分：通则	
2	ISO 11357-6:2025 塑料—差示扫描量热（DSC）法第 6 部分：氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定	
3	ISO 11357-6:2018 塑料—差示扫描量热法（DSC）第 6 部分：氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定	
4	ASTM D3895-19 差示扫描量热法（DSC）测定聚烯烃材料氧化诱导时	

	间标准试验方法	
5	ASTM D8117-21 差示扫描量热法（DSC）测定聚烯烃土工合成材料氧化诱导时间标准试验方法	
6	ASTM E1858-23 差示扫描量热法（DSC）测定碳氢化合物氧化诱导时间标准试验方法	
7	ASTM D5885-20 高压差示扫描量热法测定聚烯烃土工合成材料氧化诱导时间的标准试验方法	
8	GB/T 19466.6-2009 塑料 差示扫描量热法（DSC）第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定	
9	SH/T 1540-2019 塑料 聚乙烯管材和管件用混配料抗氧化性能的测定 氧化诱导时间法	
10	SN/T 4372-2015 聚烯烃氧化诱导时间的测定 差示扫描量热法	

相关标准对比情况见表 19。

表 19 ISO 11357-6: 2025 与 ASTM D3895-19 和 ASTM D8117-21 的主要异同点

内 容	ISO 11357-6:2025	ISO 11357-6:2018	ASTM D3895-19	ASTM D8117-21
仪 器 要 求	<p>1、最高温度至少达到 500 °C；</p> <p>2、能保持试验温度恒定在± 0.3 °C内至少 60 min，对于高精度测试，建议恒温稳定性为± 0.1 °C；</p> <p>3、氮气/氧气流速：50 mL/min，偏差：± 5 ml 范围内；</p> <p>4、测量氧化诱导时间时，气体转换滞后时间不能超过 1 min。对于 50 mL/min</p>	<p>1、最高温度至少达到 500 °C；</p> <p>2、能保持试验温度恒定在± 0.3 °C内至少 60 min，对于高精度测试，建议恒温稳定性为± 0.1 °C；</p> <p>3、氮气/氧气流速：50 mL/min，偏差：± 5 ml 范围内；</p> <p>4、测量氧化诱导时间时，气体转换滞后时间不能超过 1</p>	<p>1、最低能够测量 10 mv 满量程热流。能自动记录 Y 轴上显示的热流或温差信号，X 轴上显示的时间。时间轴必须精确到$\pm 1\%$，可读 0.1 min；</p> <p>2、分析天平，灵敏度 0.1 mg；</p> <p>3、氮气和氧气切换时间小于 1 min，在流速为 50 mL/min 时，最大切换体积小于 50 mL。</p>	<p>1、最低能够测量 10 mv 满量程热流。能自动记录 Y 轴上显示的热流或温差信号，X 轴上显示的时间。时间轴必须精确到$\pm 1\%$，可读 0.1 min；</p> <p>2、氮气和氧气切换时间小于 1min，在流速为 50 mL/min 时，最大切换体积小于 50 mL；</p> <p>3、分析天平，灵敏度 0.1 mg；</p>

	的流速,相应的死体积小小于 50 mL。	min 。 对 于 50 mL/min 的流速,相应的死体积不应超过 50 mL。	4、钻孔切割机,直径 6.4 mm 5、无油污的铝或氧化铜盘 (直径 6.0~7.0 mm, 高度 1.5 mm)。	4、钻孔切割机,直径 6.4 mm; 5、无油污的铝或氧化铜盘 (直径 6.0~7.0 mm, 高度 1.5 mm)
试样量	试样厚度为 (650±100) μm, 若要进行横穿样品厚度方向的 OIT 分布测试,可能需要壁厚远小于 600 μm 的试样,通常对于直径为 5.5 mm、从片材上切取的试样圆片,其质量应在 12~17 mg 之间。	试样厚度为 (650±100) μm, 若要进行横穿样品厚度方向的 OIT 分布测试,可能需要壁厚远小于 600 μm 的试样,通常对于直径为 5.5 mm、从片材上切取的试样圆片,其质量应在 12~17 mg 之间。	测试前样品先成型压片,厚度为 (250±15 μm), 再使用直径 6.4mm 的钻孔切割器取样品约 5~10mg。	1、样品选择至少 0.1 gr; 2、老化样品测试前样品先成型压片均质化,厚度为 (0.25 ±0.015 mm); 3、对于未老化样品,可以直接取样 5~10 mg。
气体及流量	氮气、氧气、空气, 流量 50 mL/min±5ml	氮气、氧气、空气, 流量 50 mL/min±5ml	氮气、氧气, 流量 50 ±5 mL/min	氮气、氧气, 流量 50±5 mL/min
实验步骤	氧化诱导时间 (等温 OIT) 1、升温前通氮气 5 min; 2、在氮气流中以 20 K/min 从室温升温至试验温度, 恒温 3 min; 3、切换至流速相同的氧气或空气, 恒温测量直到出现放热曲线最陡斜率点, 氧化诱导温度 (动态 OIT) 氧化诱导温度 (动态 OIT)	氧化诱导时间 (等温 OIT) 1、升温前通氮气 5 min; 2、在氮气流中以 20 K/min 从室温升温至试验温度, 恒温 3 min; 3、切换至流速相同的氧气或空气, 恒温至热显著变化点出现之后至少 2 min。 氧化诱导温度 (动态 OIT)	氧化诱导时间 (等温 OIT) 1、升温前通氮气 5 min; 2、在 50±5 mL/min 氮气流下以 20 K/min 从室温升温至 200 °C, 恒温 5 min; 3、同流速切换至氧气; 4、恒温至热曲线上记录到氧化放热达到最大值时终止试验。	氧化诱导时间 (等温 OIT) 1、升温前通氮气 5 min; 2、在 50±5 mL/min 氮气流下以 20 K/min 从室温升温至 200 °C, 恒温 5 min; 3、同流速切换至氧气; 4、恒温至热曲线上记录到氧化放热达到最大值时终止试验。

	<p>1、升温前通氧气 5 min;</p> <p>2、在氧气或空气气流中以 10 K/min 和 20 K/min 的升温速率从室温升温至放热曲线最陡斜率点。</p>	<p>1、升温前通氧气 5 min;</p> <p>2、在氧气或空气气流中以 10 K/min 和 20 K/min 的升温速率从室温升温至放热显著变化点出现后至少 30°C。</p>		
<p>机器校准</p>	<p>DSC 仪器在按照 8.1.2 或 8.1.3 中的规定进行温度校准之前,最好先进行描述加热池动态行为的热滞后校准。热滞后校准应记录校准材料在不同加热速率下的熔融曲线,并根据标准 ISO 11357-1,针对熔融峰起始点的速率相关性偏移对温度进行校正。</p> <p>8.1.2 动态温度校准</p> <p>若校准程序中未提供升温速率的校正,则采用下列熔融步骤:</p> <p>钢: 以 10 K/min 从室温升至 145 °C; 再以 1 K/min 从 145 °C 升至 165 °C。</p> <p>锡: 以 10 K/min 从室温升至 220 °C; 再以 1 K/min 从 220 °C 升至 240 °C。</p> <p>8.1.3 等温逐步温度校准</p>	<p>8.1 氧化诱导时间 (等温 OIT)</p> <p>需采用改进的两点校准步骤。对聚烯烃可用钢和锡作为标准物质,因为两者的熔点涵盖了规定的分析温度范围 (180 °C~230 °C)。若分析其它塑料,可能需要改变标准物质。按照 ISO 11357-1。在氮气环境中使用密封的坩埚进行校准。</p> <p>若校准程序中未提供升温速率的校正,则采用下列熔融步骤:</p> <p>钢: 以 10K/min 从室温升至 145 °C; 以 1 K/min 从 145 °C 升至 165 °C</p> <p>锡: 以 10K/min 从室温升至 220 °C; 以 1K/min 从 220 °C 升至 240 °C</p> <p>8.2 氧化诱导温度 (动态 OIT)</p> <p>应 按 照 ISO</p>	<p>两点校正步骤</p> <p>使用钢和锡作为校准剂因为两者的熔点涵盖了规定的分析温度范围(180°C~220°C),每月至少校准一次仪器,如果超过一个月,则在使用前校准。</p> <p>将 5±0.5 mg 钢/锡放入铝坩埚中,加盖密封。用空密封坩埚作参比,以 50 ml/min 的速率(绝对压力 140 kpa)通入氮气。</p> <p>钢: 10 K/min 从室温升至 145 °C后,再以 1 K/min 从 145 °C 升至 165 °C。</p> <p>锡: 以 10 K/min 从室温升至 220 °C; 再以 1 K/min 从 220 °C 升至 240 °C。</p> <p>调整温度校准软件 (或电位计), 将钢和锡的熔点分别设置为 156.63 和 231.97 °C。</p>	<p>两点校正步骤</p> <p>使用钢和锡作为校准剂因为两者的熔点涵盖了规定的分析温度范围 (180 °C~220 °C), 每月至少校准一次仪器, 如果超过一个月, 则在使用前校准。</p> <p>将 5±0.5 mg 钢/锡放入铝坩埚中, 加盖密封。用空密封坩埚作参比, 以 50 ml/min 的速率 (绝对压力 140 kpa) 通入氮气。</p> <p>钢: 10 K/min 从室温升至 145 °C后, 再以 1 K/min 从 145 °C 升至 165 °C。</p> <p>锡: 以 10 K/min 从室温升至 220 °C; 再以 1 K/min 从 220 °C 升至 240 °C。</p> <p>调整温度校准软件 (或电位计), 将钢和锡的熔点分别设置为 156.63 和 231.97 °C。</p>

	<p>应使用逐步升温程序测量钢和锡的熔融转变：对于钢，从 154 °C 开始，温度步进为 0.1 °C，间隔 1 min；对于锡，从 230 °C 开始，温度步进为 0.1 °C，间隔 1 min。加热程序应持续至校准材料完全熔融。熔融温度取热流率首次出现显著偏离时的温度。</p> <p>等温测量温度下的温度校正，应根据钢和锡熔融起始点的实测等温温度偏差与温度的函数关系图确定。</p>	11357-1 所述步骤用氮气或空气作为吹扫气对仪器进行校准。		
精密度实验	瑞士材料测试协会 EMPA 于 1998 和 2000 年对 4 种不同 PE 在 14 和 16 个实验室间进行了循环测试。	瑞士材料测试协会 EMPA 于 1998 和 2000 年对 4 种不同 PE 在 14 和 16 个实验室间进行了等温及动态 OIT 循环测试。	11 个实验室测试 4 种来自 3 个试验室的聚乙烯材料。每个样品的 OIT 在两天内测定 2 次。参与循环试验的试验室，包括热通量型仪器和功率补偿性仪器。	11 个实验室测试 4 种来自 3 个试验室的聚乙烯材料。每个样品的 OIT 在两天内测定 2 次。参与循环试验的试验室，包括热通量型仪器和功率补偿性仪器。

从表 17 可以看出，用 DSC 法测定氧化诱导温度和氧化诱导时间、ASTM D3895-19 和 ASTM D8117-21、ISO11357-6:2018 与 ISO11357-6:2025 经过比较，在氧化诱导时间测试的仪器要求、惰性气体的流量、试验步骤均一致，惰性气体（ISO 11357-6:2018 及 ISO 11357-6:2025 包含空气）和试样量略有差异，因此不存在技术上的差异。但 ASTM D3895-19 和 ASTM D8117-21 二项标准没有关于氧化诱导温度的测定。ISO11357-6:2025 在仪器校准增加了等温逐步温度校准，用以校正热滞后可能带来的误差。

5、以国际标准为基础的起草情况

本标准修改采用 ISO 11357-6:2025《塑料 差示扫描量热（DSC）法第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》。

本文件在研究 ISO 11357-6:2025 的基础上，结合我国实际情况，对标准草案进行了一些修改，使得标准内容结构更加合理，更符合我国实验室的实际情况。

6、与有关的现行法律、法规、政策及相关标准的协调性

本标准是试验方法的标准，与现行相关法律、法规、及相关标准无冲突。

7、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程未出现重大分歧意见。

8、标准涉及专利的有关说明

经查询，本标准研制过程中未识别到相关专利，但本标准的某些内容仍然可能涉及专利，本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

9、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议

建议本标准发布后开展宣贯、培训工作，帮助使用者全面准确理解标准内容。

建议标准实施日期：自标准发布之后 6 个月。

10、公平竞争审查条例

《国家标准化管理委员会关于国家标准起草中开展公平竞争审查的通知》(国标委发(2025)18 号)文件要求，对本标准是否限制或变相限制市场准入和退出、是否限制或变相限制商品要素自由流动、是否影响经营者生产经营成本、是否影响经营者生产经营行为是否适用《公平竞争审查条例》第十二条的规定进行审查，审查结论为本标准符合公平竞争审查的相关要求，不存在影响市场竞争的内容，不存在违反规定的情况。

11、其他应予以说明的事项

11.1 标准名称修改

为与 GB/T 19466 系列国家标准名称保持一致，本文件名称由《塑料 差示扫描量热法（DSC）第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》更改为《塑料 差示扫描量热法（DSC）法第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT）和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》，该变动属于编辑性变化，修改后标准的范围无变化。

11.2 标准采标版本修改

由于标准修订的项目下达时间为 2025 年 2 月，此时 ISO 11357-6 最新版本为 2018 版，2025 年 6 月 ISO 11357-6:2025 版发布，因此本次国标修订修改采用 ISO 11357-6:2025。

国标编制工作组

2025 年 12 月

附件 1:

《塑料 差示扫描量热 (DSC) 法 第 6 部分: 氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度 (动态 OIT) 的测定》

试验报告

(征求意见稿)

(仅供内部审查, 不能公开)

中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 标准编制工组

2025 年 12 月

《塑料 差示扫描量热（DSC）法第 6 部分：氧化诱导时间（等温 OIT） 和氧化诱导温度（动态 OIT）的测定》

1 方法概要

测量塑料材料在惰性气氛（氮气）中以恒定的速率升温。达到规定温度时，切换成相同流速的氧气或空气中的热分析曲线上，并由所得的曲线确定抗氧化稳定体系抑制其氧化所需的时间或温度。

2 试剂与材料

2.1 铜标准物质：熔点156.60 °C，美国TA公司。

2.2 锡标准物质：熔点231.93 °C，美国TA公司。

2.3 氮气：纯度为99.99 %，大庆北方气体技术开发有限公司。

2.4 氧气：纯度为99.99 %，大庆北方气体技术开发有限公司。

3 仪器与器皿

3.1 差示扫描量热仪：-90 °C~725 °C， ± 0.1 °C，美国TA公司，型号DSC250。

3.2 天平： ± 0.01 mg，托利多公司，型号XSE105。

3.3 坩埚：铝坩埚，带盖。

4 试验准备

4.1 试验样品

按照GB/T 19466.1的规定，试样制备应适合本试验用坩埚的形状（样品为粉末和颗粒），粉末样品直接称取，颗粒样品需从样品上切割成合适的尺寸，为使试样具有代表性，试验时要在不同颗粒样品上切割，并大小和薄厚均匀。试样坩埚需用盖子盖住并密封，其不应造成坩埚底部的任何变形，应确保试样与坩埚、坩埚与支座之间有良好的热接触。试样质量随直径变化而变化。根据材料密度的不同，通常对于直径为5.5mm、从片材上切取的试样圆片，其质量应在12~17mg之间。

开展试验用的样品采用高密度聚乙烯（HDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）、无规共聚聚丙烯（PPR）、嵌段共聚聚丙烯（PPH）四类产品，样品信息如表1所示。

表 1 试验样品信息表

样品编号	样品名称	牌号	样品状态	生产企业	样品来源
1	PPH	H1022	颗粒	大庆炼化公司	大庆炼化公司
2	PPB	261D	颗粒	大庆炼化公司	大庆炼化公司
3	HDPE	5000S	颗粒	大庆石化公司	大庆化工研究中心
4	LLDPE	1820	颗粒	大庆石化公司	大庆化工研究中心

4.2 试验条件和试样状态调节

按照GB/T 19466.1的规定，测量前应按材料相关标准规定或供需双方商定的方法对试样进行状态调节。除非另有规定，否则在测量前试样应干燥至恒重。应选择合适的干燥条件，防止试样发生物理或化学变化，如试样的老化或结晶性能的改变。

注：根据材料及其热历史，样品和试样的制备和状态调节方法可能对试验结果产生影响。

试验前，试样的状态调节可按照GB/T 2918-2018 《塑料 试样状态调节和试验的标准环境》的规定进行，状态调节条件为温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $50\% \pm 10\%$ ，时间24 小时。

4.3 校准

按照GB/T 19466.1的规定，对仪器测试所需要的参数点进行校准，校准时应使用与后续测量相同类型、相同材质的坩埚，并使用相同流速的同种吹扫气体。

4.3.1 校准物质

使用经过认证的基准物质，校准所需的真实温度（ T_{cal} ）应在基准物质证书上查看。使用美国TA公司提供的钢标准物质（熔点 156.60°C ）和锡标准物质（熔点 231.93°C ）。

4.3.2 温度校准

分别准确称取标准物质钢 5.24 mg和锡 11.34 mg，按照4.3.2.1和4.3.2.2分别对钢标准物质和锡标准物质进行熔点测定。

4.3.2.1氧化诱导时间（等温OIT）

采用两点校准步骤，用钢和锡标样对仪器进行校准，采用下列熔融步骤：

钢：以 10 K/min 从室温升至 145°C ；再以 1 K/min 从 145°C 升至 165°C 。

锡：以 10 K/min 从室温升至 220°C ；再以 1 K/min 从 220°C 升至 240°C 。

4.3.2.2氧化诱导温度（动态OIT）

采用钢和锡作为标样，每次试验条件改变时都要进行校准。根据精密度实验的升温速率，在进行升温速率10 K/min实验前，采用下列熔融步骤：

钢：以 10 K/min 从80 °C升至180 °C。

锡：以 10 K/min 从130 °C升至280 °C。

在进行升温速率20 K/min实验前，采用下列熔融步骤：

钢：以 20 K/min 从80 °C升至180°C。

锡：以 20 K/min 从130 °C升至280°C。

每次进行温度校准后，分别准确称量待测标准物质钢 5.24 mg和锡 11.34 mg，采用10 K/min的升降温速率对萘标准物质、钢标准物质和锡标准物质分别进行熔点的测定。测定结果如图1和图2所示。

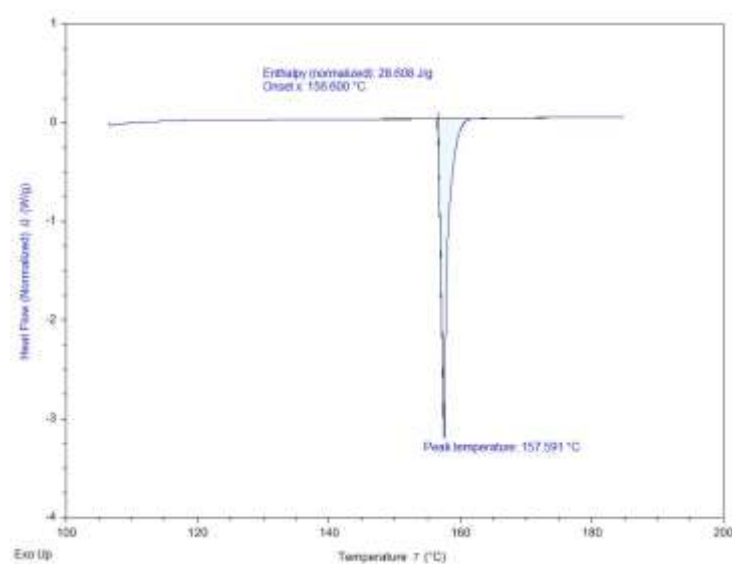


图1 钢标准物质熔点

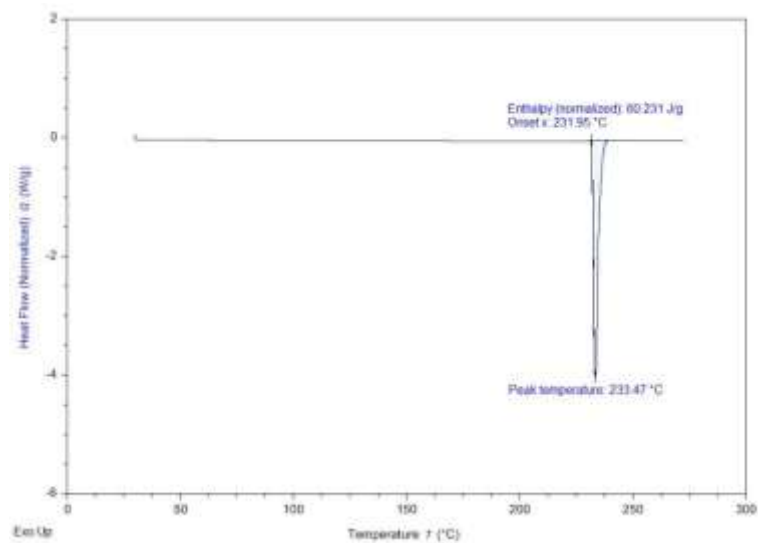


图2 锡标准物质熔点

表2 校准结果

标准物质名称	Tcal/°C	Tei,m/°C	Δ Tcorr/°C
铟	156.5985	156.60	-0.0015
锡	231.928	231.95	-0.022

5 操作步骤

5.1 仪器准备

按照GB/T 19466.1中的规定。

5.1.1 开启

在任何校准或测试前应至少提前1小时打开仪器，使其达到稳定状态。

5.1.2 保护气体

除非有特殊要求，在N₂气氛下进行测量。应使用与实际测量相同的吹扫气体进行校准。

5.1.3 试验条件

所使用的试验条件(例如加热速率、试样质量)取决于试样的热效应，并在GB/T 19466.6的相应部分进行描述。有关材料、产品标准、规格另行规定的情况，可以使用其他实验参数。

5.1.4 基线的测定

将相同质量的空坩埚放置在试样端和参比端。将仪器设定为实际测量运行时的条件。在要求的温度范围内仪器基线应接近一条直线。如观察到显著的基线波动，检查坩埚支座是否受到污染。

注:使用计算机控制的仪器，基线波动可以通过从实验曲线中减去仪器基线来修正。当不能得到合理的直线时，在确认其重复性后记录DSC曲线。

5.2 试样制备

5.2.1 通则

不应徒手触摸样品或坩埚，应使用镊子或手套夹持坩埚避免直接接触。

5.2.2 坩埚的选择

使用体积和材料符合预期测量要求的铝坩埚，允许坩埚与吹扫气体充分接触。坩埚应确保在加载过程中不产生变形，以确保试样和仪器之间有良好的热接触。使用两个相同的坩埚，一个用于装载试样，另一个(通常为参比)作为参比坩埚。称量试样坩埚。

5.2.3 装载试样

将试样装入试样坩埚。

5.2.4 试样质量的测量

称量装有试样的坩埚，减去5.2.3中确定的空坩埚的质量，计算根据材料密度的不同，通常对于直径为5.5 mm、从片材上切取的试样圆片，其质量应在12~17 mg之间。

5.2.5 将坩埚放入仪器中

试样和参比坩埚的加载最好是在室温或略高于室温进行（最高50 °C），以防止坩埚内的湿气凝结。除非坩埚是由自动换样器装载的，否则使用镊子或其他合适的工具将坩埚装入坩埚支座，并检查坩埚和坩埚支座之间是否有良好的热接触，禁止徒手操作。

5.3 测试

5.3.1 氧化诱导时间（等温 OIT）

5.3.1.1 在开始升温操作之前，预先用氮气吹扫5 min。

5.3.1.2 在氮气流中以20 K/min的速率开始升温并记录，将坩埚从室温加热到试验温度后，恒温3min；

5.3.1.3 切换至流速相同（50±5）ml/min的氧气，并将切换点作为试验零点；继续恒温操作，恒温测量直到出现放热曲线最陡斜率点，结束试验；

5.3.2 氧化诱导温度（动态 OIT）

5.3.2.1 在开始升温操作之前，预先用氮气吹扫5 min。

5.3.2.2 在氧气流中以10 K/min或20 K/min升温至放热曲线最陡斜率点。

对于新的试样应使用新坩埚，如在特殊情况下重复使用坩埚，应在试验报告中说明并解释原因。变形的坩埚不能再用于其他试验。

如果在测试过程中有试样溢出，应清理样品支座。按照仪器制造商的说明书进行清理，并用至少一种标准样品进行温度和热流的校准，验证校准有效。

6 验证试验内容

6.1 验证试验样品

开展验证试验用的样品采用高密度聚乙烯（HDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）嵌段共聚聚丙烯（PPB）、均聚聚丙烯（PPH）四类产品，样品信息如表1所示。

6.2 验证试验单位

本次参与验证试验工作的实验室有四家，参与单位和仪器情况如表 3 所示。

表 3 开展验证试验工作的单位及人员信息

实验室所在单位	仪 器 情 况		试验人员
	型 号	生 产 厂	
中国石油石油化工研究院（大庆中心）	DSC250	美国 TA 公司	张立军
中石化石油化工研究院（北京）	X3DSC	美国 TA 公司	刘张硕
耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司	DSC300Caliris	德国耐驰公司	曾凡鑫
梅特勒-托利多（上海）有限公司	DSC3	瑞士梅特勒公司	陈文轩、李雄

6.3 验证试验内容

由于试样的厚度、恒温时间对其氧化诱导时间以及升温速率对其氧化诱导温度测定结果可能有一定影响，因此开展不同厚度、恒温时间对其氧化诱导时间和不同升温速率对氧化诱导温度影响的验证试验。

6.3.1 验证试验测试结果

试样的形状、恒温时间及升温速率都可能会影响试验的结果。因此，选择HDPE、LLDPE、PPB和PPH进行不同形状、恒温时间对氧化诱导时间和升温速率对氧化诱导温度的影响的验证试验。对于试验时采用的粒料切片试样均取自多个不同的颗粒，以确保试样具有代表性。每一样品均在测试条件下，同一日期内重复测定4次，计算平均值和标准偏差，本实验室试验数据见表4-1-1和4-1-2、北化院试验数据见表4-2-1和4-2-2，耐驰公司试验数据见表4-3-1和4-3-2及梅特勒试验数据见表4-4-1和4-4-2。

表 4-1-1 本实验室氧化诱导时间（等温 OIT）测试结果

试样	试样形状	恒温时间	试样质量 (mg)		氧化诱导时间 (等温 OIT) (min)	平均值	标准偏差
HDPE	颗粒	3min	14.05	测试值	74.6542	74.87	0.6875
			16.97		75.8902		
			14.73		74.4217		
			12.49		74.5100		
	圆片	3min	15.97	测试值	76.4174	74.82	1.8151
			16.99		73.0349		
			16.85		73.4809		
			16.56		76.3538		
	圆片	5min	15.03	测试值	75.1520	73.75	0.9748
			16.12		73.1382		
			16.26		73.0513		
			15.24		73.6770		
	颗粒	3min	13.10	测试值	43.9413	43.33	0.8801
			12.73		42.1021		
			15.82		43.9937		
			15.70		43.2870		

	圆片	3min	15.85	测试值	48.0717	47.91	0.5257
			15.40		47.2451		
			15.87		48.5038		
			15.86		47.8186		
	圆片	5min	16.41	测试值	46.7189	46.46	1.1720
			15.23		45.2354		
			14.70		47.9655		
			15.52		45.9306		
PPB	颗粒	3min	16.90	测试值	61.9066	60.73	1.2350
			12.30		61.2299		
			12.83		59.0157		
			12.35		60.7848		
	圆片	3min	14.44	测试值	59.4601	58.50	1.5984
			14.20		58.5241		
			15.85		59.7742		
			15.57		56.2376		
	圆片	5min	15.34	测试值	60.7835	58.26	2.2778
			16.19		58.5450		
			15.98		55.2465		
			16.18		58.4461		
PPH	颗粒	3min	13.25	测试值	32.6728	33.58	0.6432
			12.19		33.7637		
			13.58		34.1846		
			12.09		33.7169		
	圆片	3min	13.49	测试值	32.5900	31.67	0.9785
			15.05		30.2970		
			14.24		31.7443		
			12.36		32.0383		
	圆片	5min	14.22	测试值	30.9510	31.57	0.4709
			14.44		31.6181		
			15.69		32.0977		
			15.32		31.6080		

表 4-1-2 本实验室氧化诱导温度（动态 OIT）测试结果

试样	升温速度 (K/min)	恒温 时间	试样质量 (mg)		氧化诱导温度 (动态 OIT) (℃)	平均值	标准偏差
HDPE	10	3min	13.87	测试 值	244.322	244.4953	0.3134
			16.37		244.164		
			15.18		244.865		
			15.23		244.630		
	20	3min	14.12	测试 值	252.678	252.2918	0.2782
			15.92		252.033		
			14.98		252.291		
			14.27		252.165		
LLDPE	10	3min	15.56	测试 值	241.015	241.0635	0.3298
			15.54		241.278		
			15.63		240.617		
			15.22		241.344		
	20	3min	16.90	测试 值	249.566	250.0575	0.3361
			16.70		250.293		
			16.40		250.253		
			16.40		250.118		
PPB	10	3min	17.00	测试 值	258.807	257.0048	1.4337
			14.70		255.302		
			16.79		257.040		
			16.37		256.870		
	20	3min	14.87	测试 值	262.980	261.6505	2.2625
			14.79		263.785		
			16.80		261.150		
			16.85		258.687		
PPH	10	3min	15.85	测试 值	248.943	248.7535	0.6115
			14.78		247.864		
			15.68		248.946		
			15.33		249.261		
	20	3min	16.74	测试 值	256.949	257.3700	0.3062
			16.07		257.339		
			15.30		257.575		
			16.20		257.617		

表 4-2-1 北化院氧化诱导时间（等温 OIT）测试结果

试样	试样形状	恒温时间		氧化诱导时间 (等温 OIT) (min)	平均值	标准偏差
HDPE	颗粒	3min	测试值	59.101	63.73	3.7335
				68.200		
				63.362		
				64.253		
	圆片	3min	测试值	63.551	63.11	3.5899
				67.007		
				63.582		
				58.308		
	圆片	5min	测试值	59.768	61.24	3.9059
				66.999		
				59.893		
				58.304		
LLDPE	颗粒	3min	测试值	44.362	44.18	2.3716
				40.785		
				45.475		
				46.087		
	圆片	3min	测试值	40.123	40.30	2.1896
				37.807		
				43.147		
				40.123		
	圆片	5min	测试值	42.045	43.43	1.2318
				44.143		
				44.742		
				42.794		
PPB	颗粒	3min	测试值	56.127	52.74	2.9791
				49.061		
				53.773		
				51.997		
	圆片	3min	测试值	50.962	52.55	1.2709
				53.413		
				53.723		
				52.099		

	圆片	5min	测试值	52.584	52.17	0.8040
				52.854		
				51.031		
				52.224		
PPH	颗粒	3min	测试值	28.475	26.94	1.4170
				27.802		
				25.574		
				25.911		
	圆片	3min	测试值	26.598	25.47	1.1478
				25.312		
				26.041		
				23.944		
	圆片	5min	测试值	26.018	24.88	1.2396
				23.121		
				25.290		
				25.110		

表 4-2-2 北化院氧化诱导温度（动态 OIT）测试结果

试样	升温速率 (K/min)	恒温时间		氧化诱导温度 (动态 OIT) (°C)	平均值	标准偏差
HDPE	颗粒	3min	测试值	243.39	241.02	2.3073
				241.59		
				237.86		
				241.23		
	圆片	3min	测试值	247.83	249.04	0.8980
				249.97		
				249.34		
				249.02		
LLDPE	颗粒	3min	测试值	248.14	248.56	0.4849
				249.15		
				248.77		
				248.19		
	圆片	3min	测试值	239.91	239.53	0.4250
				239.88		
				239.10		

				239.23		
--	--	--	--	--------	--	--

PPB	颗粒	3min	测试值	256.36	255.76	0.6988
				256.14		
				255.75		
				254.78		
	圆片	3min	测试值	264.50	265.63	0.8233
				265.57		
				266.40		
				266.03		
PPH	颗粒	3min	测试值	243.67	244.44	0.7599
				244.69		
				244.00		
				245.38		
	圆片	3min	测试值	254.68	253.71	0.7008
				253.31		
				253.10		
				253.73		

表 4-3-1 耐驰氧化诱导时间（等温 OIT）测试结果

试样	试样形状	恒温时间	试样质量（mg）		氧化诱导时间（等温 OIT）（min）	平均值	标准偏差
HDPE	颗粒	3min	15.66	测试值	78.54	78.67	0.6030
			13.28		78.75		
			15.12		77.97		
			13.23		79.43		
	圆片	3min	10.94	测试值	69.52	68.80	1.7325
			10.83		69.11		
			11.39		70.28		
			11.12		66.31		
	圆片	5min	11.35	测试值	67.39	68.63	0.8396
			10.94		69.22		
			10.94		69.05		
			10.89		68.86		

LLDPE	颗粒	3min	11.98	测试值	49.82	47.87	1.7026
			14.35		46.01		
			17.13		48.66		
			13.94		46.97		
	圆片	3min	12.34	测试值	42.30	41.04	1.3267
			13.02		41.14		
			13.27		39.19		
			12.65		41.55		
	圆片	5min	12.88	测试值	43.43	42.52	0.9786
			12.51		42.99		
			13.48		41.17		
			12.73		42.48		
PPB	颗粒	3min	14.79	测试值	63.30	63.72	1.1341
			14.64		64.24		
			11.40		64.97		
			13.30		62.36		
	圆片	3min	12.36	测试值	57.49	56.70	1.0127
			11.42		57.52		
			11.57		56.40		
			11.43		55.40		
	圆片	5min	11.48	测试值	60.41	58.55	1.2537
			11.42		57.74		
			11.51		58.18		
			11.79		57.87		
PPH	颗粒	3min	11.5	测试值	34.24	34.08	0.3597
			13.4		34.52		
			12.61		33.77		
			14.17		33.81		
	圆片	3min	11.9	测试值	29.83	29.78	0.5051
			12.08		29.65		
			11.98		30.42		
			11.86		29.20		
	圆片	5min	12.00	测试值	30.78	31.04	0.3795
			12.02		31.58		
			11.91		30.77		
			11.92		31.04		

表 4-3-2 耐驰氧化诱导温度（动态 OIT）测试结果

试样	升温速度 (K/min)	恒温 时间	试样质量 (mg)		氧化诱导温度 (动态 OIT) (°C)	平均值	标准偏差
HDPE	10	3min	10.63	测 试 值	242.9	242.32	0.8342
			10.53		242.8		
			10.76		242.5		
			11.26		241.1		
	20	3min	10.74	测 试 值	249.6	249.22	0.6850
			10.68		248.6		
			10.9		250		
			11.2		248.7		
LLDPE	10	3min	13.29	测 试 值	239.5	240.28	0.5737
			12.59		240.8		
			12.43		240.6		
			12.70		240.2		
	20	3min	12.44	测 试 值	248.5	248.78	0.3202
			13.01		248.5		
			12.67		249.1		
			13.66		249		
PPB	10	3min	11.64	测 试 值	254.0	253.28	0.6602
			11.45		253.4		
			11.41		253.3		
			12.22		252.4		
	20	3min	11.9	测 试 值	258.4	258.48	0.6702
			11.58		257.6		
			11.6		258.7		
			11.3		259.2		
PPH	10	3min	11.94	测 试 值	245.6	244.12	2.4838
			11.87		246.1		
			12.31		244.2		
			11.89		240.6		
	20	3min	11.82	测 试 值	252.0	251.68	0.5620
			12.21		251.2		
			12.22		251.2		
			12.22		252.3		

表 4-4-1 梅特勒氧化诱导时间（等温 OIT）测试结果

试样	试样形状	恒温时间	试样质量（mg）		氧化诱导时间（等温 OIT）（min）	平均值	标准偏差
HDPE	颗粒	3min	13.35	测试值	60.51	59.65	0.9063
			13.42		58.70		
			13.74		59.69		
			13.64		59.71		
	圆片	3min	10.82	测试值	74.03	74.47	0.4203
			10.83		74.86		
			10.84		74.33		
			10.83		74.65		
	圆片	5min	10.95	测试值	69.45	68.57	0.7255
			11.01		68.00		
			11.05		68.77		
			10.66		68.04		
LLDPE	颗粒	3min	12.72	测试值	43.83	42.53	1.2268
			12.97		42.49		
			13.10		41.38		
			13.05		42.40		
	圆片	3min	10.52	测试值	39.63	39.20	0.5168
			10.72		39.04		
			10.34		38.60		
			10.32		39.54		
	圆片	5min	10.59	测试值	41.37	41.60	0.3592
			10.85		41.58		
			10.80		42.07		
			10.56		41.37		
PPB	颗粒	3min	10.51	测试值	63.64	63.09	0.6428
			11.21		62.48		
			11.44		62.58		
			10.78		63.65		
	圆片	3min	11.56	测试值	59.45	59.22	0.3625
			11.32		59.38		
			11.11		58.79		
			11.29		59.26		

	圆片	5min	11.27	测试值	65.78	65.06	0.7156
			11.14		64.39		
			11.48		65.38		
			11.48		64.67		
PPH	颗粒	3min	10.78	测试值	31.86	32.31	0.2793
			10.75		32.41		
			11.09		32.05		
			11.87		32.90		
	圆片	3min	12.64	测试值	32.37	32.85	0.4302
			12.88		33.06		
			12.45		33.16		
			12.54		32.81		
	圆片	5min	12.96	测试值	32.31	32.32	0.5256
			12.86		32.02		
			13.06		33.04		
			13.16		31.89		

表 4-4-2 梅特勒氧化诱导温度（动态 OIT）测试结果

试样 LLDPE	升温速度 (K/min)	恒温 时间	试样质量	测试	氧化诱导温度	平均值	标准偏差
			(g)		(动态 OIT)		
					(°C)		
HDPE	10	3min	11.10	测试值	242.61	243.26	0.6331
			10.90		243.20		
			10.97		243.56		
			10.88		243.66		
	20	3min	10.91	测试值	250.38	250.25	0.4796
			11.05		250.63		
			10.94		249.43		
			10.63		250.57		
LLDPE	10	3min	10.52	测试值	238.56	239.40	0.6331
			10.11		239.82		
			10.22		239.57		
			10.20		239.63		

	20	3min	10.38	值	244.54		
			10.16		244.31		

PPB	10	3min	10.99	测试值	258.47	257.99	0.7311
			11.15		257.17		
			10.95		258.40		
			10.96		257.91		
	20	3min	11.37	测试值	256.16	263.62	4.9916
			10.93		265.54		
			11.07		266.63		
			10.85		266.14		
PPH	10	3min	12.30	测试值	250.01	249.67	0.2371
			12.45		249.54		
			12.06		249.72		
			12.14		249.41		
	20	3min	12.03	测试值	254.86	253.53	1.3788
			12.04		252.12		
			12.01		253.22		
			12.40		253.93		

6.3.2 试样形状对氧化诱导时间影响结论

分别用 HDPE、LLDPE、PPB 和 PPH 进行不同形状试样的氧化诱导时间测试,对 600 μm 厚的圆片状试样以及从多个颗粒上切取的薄片进行氧化诱导时间测试,对四家实验室的数据进行取平均值和标准偏差计算,如表 5 所示。

表 5 不同形状试样的氧化诱导时间试验数据

样品编号	试样形状	平均值 (min)	相对标准偏差 s
HDPE	一个 600 μm 厚的圆片	70.29	0.0790
	多个切自颗粒的薄片	69.22	0.1300
LLDPE	一个 600 μm 厚的圆片	42.11	0.0935
	多个切自颗粒的薄片	44.48	0.0530

	一个 600 μm 厚的圆片	42.11	0.0935
PPH	多个切自颗粒的薄片	44.48	0.0530
	一个 600 μm 厚的圆片	56.78	0.0514
PPB	多个切自颗粒的薄片	60.01	0.0861

从表 5 可以看出，四个试样在其他条件相同，仅形状不同的情况下，圆片和颗粒的氧化诱导时间试验结果十分相近，没有显著差别，并且标准偏差也没有显著差别。因此，在进行精密度实验时，试样形状选择一个 600 μm 厚的圆片。

6.3.3 恒温时间对氧化诱导时间影响结论

分别用 HDPE、LLDPE、PPB 和 PPH（600 μm 厚度）进行不同恒温时间（3 min 和 5 min）的氧化诱导时间测试，数据见表 6。

表 6 不同恒温时间的氧化诱导时间试验数据

样品 编号	恒温时间	平均值（min）	标准偏差 s
	3 min	70.32	0.0790
HDPE	5 min	68.04	0.0759
	3 min	42.11	0.0935
LLDPE	5 min	43.49	0.0485
	3 min	29.95	0.1077
PPH	5 min	29.96	0.1139
	3 min	56.73	0.0531
PPB	5 min	58.52	0.0898

从表 6 可以看出，四个试样在其他条件相同，仅恒温时间不同的情况下，恒温 3 min 和 5 min 的氧化诱导时间试验结果相差小于 2 min，没有显著差别，并且标准偏差也没有显著差别。因此，在进行精密度实验时，试样形状选择恒温 3 min。

6.3.4 升温速率对氧化诱导温度影响结论

分别用 HDPE、LLDPE、PPB 和 PPH（600 μm 厚度）进行不同升温速率（10 K/min 和 20 K/min）的氧化诱导温度测试，数据见表 7。

表 7 不同升温速率的氧化诱导温度试验数据

样品 编号	升温速率（K/min）	平均值（℃）	标准偏差 s
HDPE	10	242.77	0.0060
	20	250.19	0.0060
LLDPE	10	240.18	0.0029
	20	248.05	0.0102
PPH	10	256.07	0.0079
	20	263.06	0.0140
PPB	10	246.64	0.0121
	20	254.14	0.0093

从表 7 可以看出，四个试样在其他条件相同，仅升温速率不同的情况下，其氧化诱导温度试验结果相差约 7~8 min，可以看出不同的升降温速率对试验结果是有影响的。为了能够得到准确的氧化诱导温度，分别用 10 K/min 和 20 K/min 的升降温速率进行精密度实验。

7 重复性、再现性试验及精密度确定

7.1 参加试验的单位、仪器

本标准精密度是依据GB/T 6683-1997《石油产品试验方法精密度数据》统计多个实验室的测试结果给出的。本次邀请16个实验室参与精密度实验对4个样品进行分析测试，收到13家实验室的精密度试验数据其中，M实验室返回数据不全，P、N和O实验室精密度试验数据因为仪器维修等原因没有返回。因此精密度数据按12家实验室进行统计。参加本标准精密度试验的实验室及仪器见表8。

表8 参加本标准精密度试验的实验室、仪器及人员情况表

代号	试 验 室	仪 器 情 况		试验人员
	所 在 单 位	型 号	生 产 厂	
A	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 (大庆)	DSC250	美国 TA 公司	张立军、金书含
B	中石化(北京)化工研究院有限公司	DSC25	美国 TA 公司	刘张硕
C	耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司	DSC300 Caliris	德国耐驰公司	曾凡鑫
D	美国 TA 仪器公司(北京)实验室	DSC250	美国 TA 公司	郭艳霜
E	山东京博聚烯烃新材料有限公司	DSC3	瑞士梅特勒公司	张雪娜
F	北京燕山石化高科技有限责任公司	EXSTAR 6000	日本精工	荆莹
G	浙江新和成特种材料有限公司	DSC214	德国耐驰公司	陈小峰
H	四川省产品质量监督检验检疫院	DSC400 Sirius	德国耐驰公司	李聪
I	上海中化科技有限公司	DSC214	德国耐驰公司	程丽云
J	中石化(北京)化工研究院有限公司燕山分公司	DSC3	瑞士梅特勒公司	李美汐
K	中化石油化工有限公司	DSC3	瑞士梅特勒公司	高杜鹃
L	新疆吐鲁番自然环境试验研究中心	DSC214	德国耐驰公司	王力、张天锋
M	中蓝晨光成都检测技术有限公司	DSC250	美国 TA 公司	季壮
N	大庆炼化公司	Q20	美国 TA 公司	陈湘
O	中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 (兰州)	DSC214	德国耐驰公司	樊洁
P	日丰企业(天津)有限公司	DSC3500 Sirius	德国耐驰公司	王亮

7.2 试验方案

按照5.3对样品进行测试,测试条件如表9-1和表9-2所示,每个样品在试验条件下进行4次试验。

表 9-1 DSC 测定氧化诱导时间的试验步骤

试验号	气体流量 mL/min	试样厚度 μm	试 验 步 骤
DSCt-S-1	50	600±100	1、升温前通氮气 5 min; 2、在氮气流中以 20 K/min 升温将样品从室温加热到试验温度, 恒温 3 min; 3、切换至流速相同 (50±5) ml/min 的氧气, 并将切换点作为试验零点; 继续恒温操作, 恒温测量直到出现放热曲线最陡斜率点, 结束试验;

注: S 为试验样品名称。

表 9-2 DSC 测定氧化诱导温度的试验步骤

试验号	气体流量 mL/min	试样厚度 μm	试 验 步 骤
DSCT-S-1	50	600±100	1、升温前通氧气 5 min; 2、在氧气流中以 10 K/min 或 20 K/min 升温至放热曲线最陡斜率点。

注: S 为试验样品名称。

7.3 重复性、再现性试验及精密度结果

重复性: 在相同试验条件下 (同一操作者、同一仪器, 同一实验室), 在短时间间隔, 按同一方法对同一试样进行正确和正常操作所得独立结果之间的接近程度。其值等于或小于上述条件下所得的两个试验结果的绝对差 (置信水平 95 %)。

再现性: 在不同试验条件下 (不同操作者、不同仪器, 不同实验室), 按同一方法对同一试样进行正确和正常操作所得单独的试验结果之间的接近程度。其值等于或小于在不同实验室的操作者使用标准试验方法对同一试样所得的两个试验结果的绝对差 (置信水平 95 %)。

并按照 GB/T 6379.2-2004 进行了精密度计算, 精密度试验使用 HDPE、LLDPE、PPH 和 PPB, 4 种样品采集来自国内不同塑料相关行业, 信息见表 1 所示。根据试验方案, 对选定的 4 个不同样品, 分别在石油化工研究院 (大庆中心) (兰州中心)、中石化北京化工研究院燕山分院、美国 TA 公司实验室、耐驰科学仪器商贸 (上海) 有限公司、中石化石油化工研究院 (北京)、中石化燕山石化高科公司等 13 家实验室由不同操作者进行平行测定, 分别得到 12 组分析数据, 试样厚度: (650±100) μm 、氧化诱导时间恒温 3min, 氧化诱导温

度分别为加热速率分别为10 K/min和20 K/min的原始试验结果表见10-1、10-2、10-3和10-4所示，精密度计算结果见11-1-1、11-1-2、11-1-3、11-2-1、11-2-2、11-2-3、11-3-1、11-3-2、11-3-3、11-4-1、11-4-2和11-4-3。

表 10-1 HDPE 氧化诱导时间和氧化诱导温度试验原始结果

试 验 室	样品名称	HDPE				
	试样质量	氧化诱导时间	试样质量	氧化诱导温度	试样质量	氧化诱导温度
	mg					
		min	mg	(10 K/min) °C	mg	(20 K/min) °C
A	17.00	71.219	16.17	242.15	16.38	251.33
	14.25	67.075	16.87	243.27	17.00	251.14
	15.50	70.508	16.00	243.45	16.69	250.99
	15.85	70.790	16.75	243.38	16.50	251.24
B	7.78	76.93	6.93	242.85	7.06	249.64
	6.97	76.59	6.76	242.61	7.37	248.54
	6.51	72.14	6.45	243.11	6.79	250.19
	7.09	72.99	7.07	242.15	7.11	250.46
C	10.64	68.35	10.72	241.1	10.56	248.6
	10.64	68.36	10.78	239.7	10.55	247.9
	10.80	69.88	10.56	241.7	10.75	249.0
	10.93	69.44	10.71	240.3	10.56	248.5
D	15.92	61.83	15.50	239.52	16.10	244.49
	15.56	55.84	15.90	239.16	15.52	244.62
	15.15	64.64	16.00	238.60	15.52	243.63
	15.97	54.60	16.42	238.76	16.24	243.34
E	9.61	67.39	9.94	241.08	11.34	249.22
	9.02	65.02	8.43	241.51	10.12	247.01
	8.89	62.72	11.25	241.46	11.18	247.36
	10.11	58.69	9.99	241.88	11.02	249.37
F	9.26	67.30	8.31	244.55	8.09	253.32
	9.03	72.00	8.01	244.56	8.50	253.34
	8.86	67.60	7.40	244.94	8.31	253.08
	8.61	75.70	8.53	245.01	8.53	253.46
G	5.34	71.89	5.05	243.92	5.03	251.23
	5.30	71.42	5.30	244.53	5.09	252.11
	5.37	71.45	5.27	244.51	5.11	251.97
	5.43	68.58	5.32	244.27	5.02	252.00

H	7.30	64.94	7.3	240.4	7.30	249.5
	7.30	69.65	7.2	239.6	7.40	249.1
	7.40	70.36	7.4	242.3	7.60	250.7
	7.40	69.16	7.4	241.5	7.40	249.1
I	8.00	76.38	7.66	247.92	7.04	253.48
	7.64	80.38	7.15	245.15	6.41	253.19
	7.03	79.07	7.56	246.15	6.86	252.38
	6.35	76.29	7.16	246.65	6.87	252.87
J	6.39	59.79	6.30	241.87	6.58	247.07
	6.26	56.51	6.45	241.85	6.72	248.52
	6.11	61.32	6.38	241.24	6.49	247.22
	6.00	61.47	6.26	239.80	6.65	247.86
K	8.72	51.09	12.45	237.15	11.99	242.03
	7.84	50.75	12.45	234.01	11.86	242.73
	8.06	49.22	12.21	236.16	11.88	243.28
	8.55	49.75	12.06	235.00	12.03	242.80
L	-	-	7.18	242.0	7.03	250.10
	-	-	7.16	241.8	7.09	248.30
	-	-	7.08	241.3	7.19	247.00
	-	-	7.10	241.7	6.85	245.60

注：1、标准文本中要求氧化诱导时间和氧化诱导温度保留三位有效数字。但依据 GB/T 6379.2-2004 中 5.1.4 的要求，精密度试验中测试结果要比标准方法中规定的有效属数字至少多一位，为计算方便统一，因此精密度数据中氧化诱导时间和氧化诱导温度结果均修约到小数点后两位。

2、本注内容也适于表 10-2、10-3 及表 10-4。

表 10-2 LLDPE 氧化诱导时间和氧化诱导温度试验原始结果

试 验 室	样品名称	LLDPE				
	试样质量 mg	氧化诱导时间 min	试样质量 mg	氧化诱导温度 (10 K/min) °C	试样质量 mg	氧化诱导温度 (20 K/min) °C
A	15.40	41.39	16.81	240.88	16.55	248.48
	15.49	40.84	17.07	239.37	16.18	248.93
	15.62	41.79	16.77	240.33	17.14	249.30
	15.33	41.62	16.20	239.86	17.14	248.01

B	7.12	47.58	6.88	239.06	7.23	247.68
	6.67	46.18	6.76	238.34	7.16	247.66
	7.11	46.96	7.09	237.22	7.05	247.08
	7.09	45.85	7.12	237.24	6.93	246.60
	10.87	38.58	10.36	240.40	10.66	249.4
C	10.75	38.00	10.82	239.40	10.56	248.5
	10.18	39.70	10.91	240.10	10.29	249.3
	10.85	38.24	10.08	239.80	10.48	248.1
D	9.62	33.78	9.68	239.38	9.63	245.02
	9.56	31.69	9.61	238.42	13.69	243.74
	9.57	33.25	9.57	237.38	10.54	245.75
	9.53	33.91	9.56	236.14	10.83	245.69
	11.00	38.77	9.25	239.33	9.90	249.01
E	9.77	39.48	9.26	239.34	9.15	248.88
	11.11	41.31	9.69	239.93	9.05	248.22
	10.74	39.66	9.28	239.68	9.64	248.72
F	8.09	41.56	7.84	239.70	8.55	248.53
	8.82	41.48	7.70	240.22	8.03	249.51
	8.22	42.56	7.74	239.06	8.76	249.51
	9.49	42.23	8.46	239.84	8.40	249.61
G	5.37	41.39	5.39	241.28	5.32	247.95
	5.34	42.84	5.39	240.05	5.03	249.68
	5.29	43.09	5.21	240.89	5.01	249.21
	5.38	42.33	5.30	241.05	5.05	248.21
H	6.10	38.96	6.9	239.60	6.60	246.50
	6.20	41.27	6.3	238.80	6.90	247.10
	6.20	40.18	6.9	239.80	6.50	248.90
	6.20	41.17	6.5	241.20	6.90	246.30
I	6.83	46.43	7.54	245.36	6.82	252.12
	5.82	46.28	6.19	245.24	6.73	249.39
	6.23	44.79	6.38	245.42	7.08	249.96
	6.05	44.71	6.74	245.80	6.81	250.86
J	6.08	35.49	6.03	237.31	5.92	246.92
	6.17	34.68	6.01	239.13	5.90	247.04
	5.91	34.33	5.85	238.90	6.22	247.62
	6.05	36.97	5.86	239.38	6.21	247.10

K	8.27	36.84	10.56	234.98	10.59	241.21
	7.90	38.04	10.35	236.32	10.34	242.04
	8.64	35.19	10.68	236.32	10.51	242.34
	8.10	35.35	11.39	236.12	11.21	240.69
	7.42	35.50	7.08	240.20	7.13	249.60
L	7.24	33.30	7.13	239.60	6.83	248.70
	7.38	40.30	7.19	240.80	6.92	250.40
	7.28	35.60	7.22	240.80	6.87	249.30

表 10-3 PPH 氧化诱导时间和氧化诱导温度试验原始结果

试 验 室	样品名称		PPH			
	试样质量		氧化诱导时间		氧化诱导温度	
	mg	min	mg	(10 K/min) °C	mg	(20 K/min) °C
A	17.00	28.86	16.62	245.95	17.17	254.66
	16.67	29.56	16.31	247.07	17.16	253.24
	15.92	29.97	16.09	246.40	16.24	255.32
	15.63	29.42	15.37	247.15	16.81	255.51
	6.99	31.93	7.69	247.99	7.05	256.43
B	7.11	32.22	7.78	247.73	6.89	254.17
	7.07	32.20	7.39	247.92	6.94	255.70
	6.83	32.13	7.56	246.93	7.23	256.51
	10.70	26.17	11.01	241.00	10.76	249.0
C	10.53	25.03	11.53	243.00	11.44	249.0
	11.21	26.16	11.37	242.00	11.67	251.1
	10.60	26.48	10.98	243.3	10.84	248.4
D	16.36	27.43	15.47	247.12	16.92	251.53
	16.24	28.92	14.36	244.35	16.57	250.58
	14.32	29.51	15.57	243.46	16.06	249.32
	15.90	28.14	15.57	244.16	16.27	251.95
	11.51	27.28	10.60	247.10	9.86	255.87
E	11.01	26.91	10.05	243.56	10.76	253.12
	9.21	27.66	10.70	244.69	12.25	256.02
	10.16	25.54	10.44	244.87	12.61	249.17
F	7.85	32.00	9.38	248.77	9.27	258.72
	8.71	31.65	9.76	249.04	8.80	258.83
	8.64	31.74	9.08	249.44	9.08	258.39
	7.92	31.04	8.10	249.60	9.28	258.61

G	5.00	28.32	5.40	248.36	5.31	256.70
	5.39	29.32	5.17	248.76	5.17	256.73
	5.29	28.99	5.10	248.60	5.20	257.22
	5.04	28.78	5.43	248.58	5.10	256.89
H	7.30	30.05	7.70	247.80	7.70	254.9
	7.30	31.04	8.00	248.50	7.50	250.4
	7.50	32.30	7.70	248.20	7.70	257.5
	7.60	31.28	7.90	246.10	7.9	258.0
I	6.77	31.54	0.65	251.69	6.56	257.95
	6.44	31.33	0.62	252.13	6.21	257.91
	7.49	30.48	0.59	250.71	6.89	258.09
	6.69	31.60	0.58	250.83	7.60	259.54
J	6.96	26.90	6.72	245.59	7.05	254.74
	6.66	25.10	6.80	247.57	6.92	252.94
	7.17	26.80	6.89	245.99	6.91	254.57
	6.87	25.22	6.98	245.12	6.99	254.57
K	10.89	23.22	13.687	244.40	13.63	251.84
	9.98	25.19	13.881	244.00	13.14	251.86
	9.76	26.35	13.391	241.59	13.47	249.55
	9.87	25.45	13.724	242.46	13.37	252.23
L	7.14	25.30	7.12	241.80	7.19	249.40
	7.09	24.80	7.19	242.60	6.92	249.20
	7.11	22.90	7.21	239.70	7.16	250.20
	7.22	24.50	7.04	236.70	7.09	248.80

表 10-4 PPB 氧化诱导时间和氧化诱导温度试验原始结果

试 验 室	样品名称 试样质量 mg	PPB				
		氧化诱导时间 min	试样质量 mg	氧化诱导温度(10 K/min) °C	试样质量 mg	氧化诱导温度 (20 K/min) °C
A	16.58	50.76	14.88	256.35	14.89	264.45
	17.13	49.59	15.06	255.56	15.65	264.47
	17.01	55.37	15.74	256.11	15.35	264.32
	16.39	52.50	13.71	256.89	15.62	266.74
B	7.48	63.01	6.99	255.47	6.98	264.42
	7.99	62.49	7.05	256.80	7.05	261.79
	7.76	55.26	7.12	257.90	6.59	265.16
	6.57	59.48	6.87	257.45	6.78	261.95
	12.21	59.002	12.27	253.7	12.47	260.3

C	12.34	58.245	12.44	253.0	12.21	260.3
	12.14	59.752	12.20	252.9	12.64	259.6
	12.55	58.079	12.47	253.1	12.34	259.8
D	9.84	47.55	15.87	255.12	14.95	251.63
	10.07	45.77	15.95	254.14	15.96	249.94
	9.51	45.82	15.98	253.98	15.10	251.82
	9.80	47.98	15.42	254.66	16.51	257.62
E	9.76	53.66	11.60	253.39	9.77	257.76
	9.71	51.50	10.43	252.86	9.51	259.28
	10.99	54.14	11.35	252.93	11.24	260.89
	8.52	51.38	10.12	253.86	10.20	257.52
F	9.41	59.49	7.98	260.41	8.97	269.56
	9.49	60.50	7.59	259.60	8.39	270.29
	9.26	61.21	8.79	259.01	8.75	269.84
	8.88	60.40	9.51	259.61	8.55	266.74
G	5.07	54.36	5.19	258.07	5.01	262.44
	5.06	54.42	5.41	258.32	5.21	267.54
	5.40	55.54	5.16	258.35	5.36	267.66
	5.13	54.04	5.17	258.02	5.30	267.65
H	7.10	56.22	7.00	254.70	7.00	261.20
	7.00	60.98	7.00	257.50	7.40	262.80
	7.00	60.74	7.10	248.50	6.80	262.90
	6.70	60.48	6.70	255.00	7.00	264.00
I	6.50	61.91	6.785	262.27	6.79	269.42
	7.62	60.46	6.340	262.26	6.27	269.39
	6.86	61.14	6.568	263.15	6.69	269.47
	6.40	61.43	6.446	263.39	7.11	269.45
J	7.73	45.93	6.97	253.17	6.74	258.34
	7.63	46.53	7.03	253.97	6.65	257.87
	7.65	48.39	7.35	254.60	6.90	258.72
	7.19	48.03	7.87	253.45	6.99	258.90
K	11.34	52.63	10.54	255.33	10.50	260.66
	11.25	55.75	10.47	254.03	10.43	259.84
	11.46	56.19	10.50	254.17	10.55	262.08
	11.590	55.13	10.46	255.06	10.68	261.26
L	7.01	49.70	7.14	242.90	7.11	255.0
	7.16	44.60	7.06	244.70	7.11	258.6
	7.24	46.40	7.26	246.40	7.06	259.7
	7.09	46.40	7.11	248.80	7.15	256.2

表11-1-1 HDPE氧化诱导时间试验原始结果

试验室	HDPE 等温 <i>OIT</i>					
	<i>y</i> ₁	<i>y</i> ₂	<i>y</i> ₃	<i>y</i> ₄	\overline{y}	标准差 <i>s</i>
A	71.21	67.07	70.51	70.79	69.89	1.90517716
B	76.93	76.59	72.14	72.99	74.66	2.45065127
C	68.35	68.36	69.88	69.44	69.01	0.77456977
D	61.83	55.84	64.64	54.60	59.23	4.79433954
E	67.39	65.02	62.72	58.69	63.46	3.70490216
F	67.30	72.00	67.60	75.70	70.65	3.99374511
G	71.89	71.42	71.45	68.58	70.84	1.51860682
H	64.94	69.65	70.36	69.16	68.53	2.44187599
I	76.380	80.38	79.07	76.29	78.03	2.02930201
J	59.79	56.51	61.32	61.47	59.77	2.30365471
K	51.09	50.75	49.22	49.75	50.20	0.86746278
L	-	-	-	-	-	-
总平均值 \overline{y}			66.7514			
柯克伦检验	标准差平方和		81.34365000			
	<i>s</i> ² 的最大值		22.98569167			
	统计量值 <i>C</i>		0.28257512			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=11, 5%临界值为 0.348, 1%临界值为 0.418。					
	判断		无歧离值或离群值			
格拉布斯检验	总平均值的 <i>s</i>		7.56691598			
	统计量 <i>G_p</i>		1.49051957			
	统计量 <i>G_l</i>		2.18700243			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 5: n=4, p=11, 5%临界值为 2.355, 1%临界值为 2.564。					
	判断		无歧离值或离群值			
精密度计算	<i>T₁</i>		2937.060000			
	<i>T₂</i>		198572.121650			
	<i>T₃</i>		44.000000			

	T_4	176.000000
	T_5	244.030950
	s_r^2	7.394877
	s_l^2	61.135320
	s_R^2	68.530197
	m	66.751364
	s_r	2.719352
	s_R	8.278297
	r	7.614186616
	R	23.17923091

表 11-1-2 HDPE 氧化诱导温度（10 K/min）精密度计算结果

试验室	HDPE 动态 OIT (10 K/min)					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	242.15	243.27	243.45	243.38	243.06	0.61282814
B	242.85	242.61	243.11	242.15	242.68	0.40808496
C	241.10	239.70	241.70	240.30	240.70	0.87939373
D	239.52	239.16	238.6	238.76	239.01	0.41360206
E	241.08	241.51	241.46	241.88	241.48	0.32724863
F	244.55	244.56	244.94	245.01	244.77	0.24419937
G	243.92	244.53	244.51	244.27	244.31	0.28406279
H	240.40	239.60	242.30	241.50	240.95	1.19023807
I	247.92	245.15	246.15	246.65	246.47	1.15176314
J	241.87	241.85	241.24	239.8	241.19	0.97169954
K	237.15	234.01	236.16	235.00	235.58	1.36657723
L	242.00	241.80	241.30	241.70	241.70	0.29439203
总平均值 \bar{y}			241.8246			
柯克伦检验	标准差平方和		7.37553333			
	s^2 的最大值		1.86753333			

	统计量值 C	0.253206548
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: $n=4$, $p=12$, 5%临界值为 0.326, 1%临界值为 0.392。	
	判断	无歧离值或离群值
格拉布斯 检验	总平均值的 s	2.70975549
	统计量 G_p	1.71340797
	统计量 G_l	2.30448221
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 5: $n=4$, $p=12$, 5%临界值为 2.412, 1%临界值为 2.636。	
	判断	无歧离值或离群值
精密度计 算	T_1	11607.580000
	T_2	2807350.650200
	T_3	48.000000
	T_4	192.000000
	T_5	22.126600
	s_r^2	0.614628
	s_l^2	7.856643
	s_R^2	8.471271
	m	241.824583
	s_r	0.783982
	s_R	2.910545
	r	2.195149603
	R	8.149525253

表 11-1-3 HDPE 氧化诱导温度 (20 K/min) 精密度计算结果

试验室	HDPE 动态 OIT (20K/min)					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	251.33	251.14	250.99	251.24	251.18	0.14571662
B	249.64	248.54	250.19	250.46	249.71	0.84983822
C	248.6	247.9	249	248.5	248.50	0.45460606
D	244.49	244.62	243.63	243.34	244.02	0.63124216

E	249.22	247.01	247.36	249.37	248.24	1.22808794
F	253.32	253.34	253.08	253.46	253.30	0.15916449
G	251.23	252.11	251.97	252	251.83	0.40285440
H	249.5	249.1	250.7	249.1	249.60	0.75718778
I	253.48	253.19	252.38	252.87	252.98	0.47123950
J	247.07	248.52	247.22	247.86	247.67	0.66359501
K	242.03	242.73	243.28	242.8	242.71	0.51504045
L**						
总平均值 \bar{y}			249.0661			
柯克伦检验	标准差平方和		4.54544167			
	s^2 的最大值		1.50820000			
	统计量值 C		0.33180494			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4：n=4，p=11，5%临界值为 0.348，1%临界值为 0.418。					
	判断		L 出现离群值（已剔除），用 “**” 标记，无歧离值			
格拉布斯检验	总平均值的 s		3.23104092			
	统计量 G_p		1.31037141			
	统计量 G_l		1.96721011			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 5：n=4，p=11，5%临界值为 2.355，1%临界值为 2.564。					
	判断		无歧离值或离群值			
精密度计算	T_1		10958.910000			
	T_2		2729952.715975			
	T_3		44.000000			
	T_4		176.000000			
	T_5		13.636325			
	s_r^2		0.413222			
	s_l^2		11.380282			
	s_R^2		11.793504			
	m		249.066136			
	s_r		0.642823			

	SR	3.434167
	r	1.79990562
	R	9.61566819

表11-2-1 LLDPE氧化诱导时间试验原始结果

试验室	LLDPE 等温 <i>OIT</i>					
	<i>y</i> ₁	<i>y</i> ₂	<i>y</i> ₃	<i>y</i> ₄	\overline{y}	标准差 <i>s</i>
A	41.39	40.84	41.79	41.62	41.41	0.41384377
B	47.58	46.18	46.96	45.85	46.64	0.77924643
C	38.58	38.00	39.70	38.24	38.63	0.75197518
D	33.78	31.69	33.25	33.91	33.16	1.01912953
E	38.77	39.48	41.31	39.66	39.81	1.07438354
F	41.56	41.48	42.56	42.23	41.96	0.52385590
G	41.39	42.84	43.09	42.33	42.41	0.75145969
H	38.96	41.27	40.18	41.17	40.40	1.07574780
I	46.43	46.28	44.79	44.71	45.55	0.92924252
J	35.49	34.68	34.33	36.97	35.37	1.17360911
K	36.84	38.04	35.19	35.35	36.36	1.34681105
L**						
总平均值 \overline{y}			40.1532			
柯克伦检验	标准差平方和		9.58798333			
	<i>s</i> ² 的最大值		1.81390000			
	统计量值 <i>C</i>		0.189184726			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=11, 5%临界值为 0.348, 1%临界值为 0.418。					
	判断		L 出现离群值（已剔除），用 “**” 标记；无歧离值			
格拉布斯检验	总平均值的 <i>s</i>		3.93090148			
	统计量 <i>G_p</i>		1.65084732			
	统计量 <i>G_l</i>		1.77966348			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 5: n=4, p=11, 5%临界值为 2.355, 1%临界值为 2.564。					
	判断		无歧离值或离群值			

精密度计算	T_1	1766.740000
	T_2	71620.119850
	T_3	44.000000
	T_4	176.000000
	T_5	28.763950
	s_r^2	0.871635
	s_l^2	16.779276
	s_R^2	17.650911
	m	40.153182
	s_r	0.933614
	s_R	4.201299
	r	2.614118821
	R	11.76363652

表11-2-2 LLDPE氧化诱导温度（10 K/min）试验原始结果

试验室	LLDPE 动态 OIT (10 K/min)					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	240.88	239.37	240.33	239.86	240.11	0.64585860
B	239.06	238.34	237.22	237.24	237.97	0.89820191
C	240.4	239.4	240.1	239.8	239.93	0.42720019
D	239.38	238.42	237.38	236.14	237.83	1.39154590
E	239.33	239.34	239.93	239.68	239.57	0.28994252
F	239.7	240.22	239.06	239.84	239.71	0.48287334
G	241.28	240.05	240.89	241.05	240.82	0.53612032
H	239.6	238.8	239.8	241.2	239.85	0.99833194
I**						
J	237.31	239.13	238.9	239.38	238.68	0.93413061
K*	234.98	236.32	236.32	236.12	235.94	0.64360961
L	240.20	239.60	240.80	240.80	240.35	0.57445626

总平均值 \bar{y}		239.1580
柯克伦检验	标准差平方和	6.56095833
	s^2 的最大值	1.93640000
	统计量值 C	0.295139811
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: $n=4$, $p=11$, 5%临界值为 0.348, 1%临界值为 0.418。	
	判断	无歧离值或离群值
格拉布斯检验	总平均值的 s	1.36249304
	统计量 G_p	1.21802123
	统计量 G_l	2.36548330
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 5: $n=4$, $p=11$, 5%临界值为 2.355, 1%临界值为 2.564。	
	判断	I 为离群值, 用 “**” 标记, K 为歧离值, 用 “*” 标记。
精密度计算	T_1	10522.950000
	T_2	2516728.878825
	T_3	44.000000
	T_4	176.000000
	T_5	19.682875
	s_r^2	0.596451
	s_l^2	1.892913
	s_R^2	2.489364
	m	239.157955
	s_r	0.772302
	s_R	1.577772
	r	2.162446286
	R	4.417761251

表11-2-3 LLDPE氧化诱导温度（20 K/min）试验原始结果

试验室	HDPE 动态 OIT (20 K/min)					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	248.48	248.93	249.3	248.01	248.68	0.55850992
B	247.68	247.66	247.08	246.6	247.26	0.51778374
C	249.4	248.5	249.3	248.1	248.83	0.62915287
D	245.02	243.74	245.75	245.69	245.05	0.93391648
E	249.01	248.88	248.22	248.72	248.71	0.34596483
F	248.53	249.51	249.51	249.61	249.29	0.50885492
G	247.95	249.68	249.21	248.21	248.76	0.81802099
H	246.5	247.1	248.9	246.3	247.20	1.18321596
I	252.12	249.39	249.96	250.86	250.58	1.19030458
J	246.92	247.04	247.62	247.1	247.17	0.30919250
K**						
L	249.60	248.70	250.40	249.30	249.50	0.70710678
总平均值 \bar{y}			248.2748			
柯克伦检验	标准差平方和		6.30827500			
	s^2 的最大值		1.41682500			
	统计量值 C		0.22459785			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=11, 5%临界值为 0.348, 1%临界值为 0.418。					
	判断		无歧离值或离群值			
格拉布斯检验	总平均值的 s		1.43223659			
	统计量 G_p		1.61127518			
	统计量 G_l		2.25156426			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 5: n=4, p=11, 5%临界值为 2.355, 1%临界值为 2.564。					
	判断		K 为离群值, 用 “**” 表示, 无歧离值			
精密度计算	T_1		10924.090000			
	T_2		2712266.219275			
	T_3		44.000000			

	T_4	176.000000
	T_5	18.924825
	s_r^2	0.573480
	s_l^2	2.113062
	s_R^2	2.686541
	m	248.274773
	s_r	0.757284
	s_R	1.639067
	r	2.120396104
	R	4.589388323

表11-3-1 PPH氧化诱导时间试验原始结果

试验室	PPH 等温 OIT					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	28.86	29.56	29.97	29.42	29.45	0.45879371
B	31.93	32.22	32.2	32.13	32.12	0.13241349
C	26.17	25.03	26.15	26.48	25.96	0.63652049
D	27.43	28.92	29.51	28.14	28.50	0.90756083
E	27.28	26.91	27.66	25.54	26.85	0.92388221
F	32	31.65	31.74	31.04	31.61	0.40639677
G	28.32	29.32	28.99	28.78	28.85	0.41883768
H	30.05	31.04	32.3	31.28	31.17	0.92381005
I	31.54	31.33	30.48	31.6	31.24	0.51809748
J	26.9	25.1	26.8	25.22	26.01	0.97780366
K	23.22	25.19	26.35	25.45	25.05	1.31889790
L	25.30	24.80	22.90	24.50	24.38	1.03722386
总平均值 \bar{y}			28.4313			
柯克伦检验	标准差平方和		7.54426667			
	s^2 的最大值		1.73949167			

	统计量值 C	0.230571339
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: $n=4$, $p=12$, 5%临界值为 0.326, 1%临界值为 0.392。	
	判断	无歧离值或离群值
格拉布斯 检验	总平均值的 s	2.62466159
	统计量 G_p	1.40541928
	统计量 G_l	1.54543733
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: $n=4$, $p=12$, 5%临界值为 2.412, 1%临界值为 2.636。	
	判断	无歧离值或离群值
精密度计 算	T_1	1364.700000
	T_2	39130.791600
	T_3	48.000000
	T_4	192.000000
	T_5	22.632800
	s_r^2	0.628689
	s_l^2	7.357935
	s_R^2	7.986624
	m	28.431250
	s_r	0.792899
	s_R	2.826062
	r	2.220117314
	R	7.912972424

表11-3-2 PPH氧化诱导温度（10 K/min）试验原始结果

试验室	PPH 动态 OIT (10 K/min)					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	245.95	247.07	246.4	247.15	246.64	0.57116110
B	247.99	247.73	247.92	246.93	247.64	0.48753632
C	241.00	243.00	242.00	243.30	242.33	1.04363148
D	247.12	244.35	243.46	244.16	244.77	1.61111504
E	247.1	243.56	244.69	244.87	245.06	1.48149699

F	248.77	249.04	249.44	249.6	249.21	0.37748068
G	248.36	248.76	248.6	248.58	248.58	0.16441817
H	247.80	248.50	248.20	246.10	247.65	1.07238053
I	251.69	252.13	250.71	250.83	251.34	0.68400780
J	245.59	247.57	245.99	245.12	246.07	1.06290090
K	244.40	244.00	241.59	242.46	243.11	1.31517743
L*	241.80	242.60	239.70	236.70	240.20	2.63438797
总平均值 \bar{y}			246.0496			
柯克伦检验	标准差平方和		18.03045000			
	s^2 的最大值		6.94000000			
	统计量值 C		0.384904426			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=12, 5%临界值为 0.326, 1%临界值为 0.392。					
	判断		L 出现歧离值, 用 “*” 标记; 无离群值.			
格拉布斯检验	总平均值的 s		3.01603507			
	统计量 G_p		1.75409654			
	统计量 G_l		1.93949447			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=123, 5%临界值为 2.412,1%临界值为 2.636。					
	判断		无歧离值或离群值			
精密度计算	T_1		11810.380000			
	T_2		2906375.708450			
	T_3		48.000000			
	T_4		192.000000			
	T_5		54.091350			
	s_r^2		1.502538			
	s_l^2		9.547785			
	s_R^2		11.050322			
	m		246.049583			
	s_r		1.225780			
	s_R		3.324202			

	r	3.432185018
	R	9.307766997

表11-3-3 PPH氧化诱导温度（20 K/min）试验原始结果

试验室	PPH 动态 OIT (20 K/min)					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	254.66	253.24	255.32	255.51	254.68	1.02834414
B	256.43	254.17	255.7	256.51	255.70	1.08472347
C	249	249	251.1	248.4	249.38	1.18427193
D	250.58	249.32	251.95	251.53	250.85	1.16706184
E**						
F	258.72	258.83	258.39	258.61	258.64	0.18786076
G	256.7	256.73	257.22	256.89	256.89	0.23839743
H**						
I	257.95	257.91	258.09	259.54	258.37	0.78214982
J	254.74	252.94	254.57	254.57	254.21	0.84713242
K	251.84	251.86	249.55	252.23	251.37	1.22651267
L	249.4	249.2	250.2	248.8	249.40	0.58878406
总平均值 \bar{y}			253.9475			
柯克伦检验	标准差平方和		8.27116667			
	s^2 的最大值		1.50433333			
	统计量值 C		0.181876801			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=10, 5%临界值为 0.373, 1%临界值为 0.447。					
	判断		E、H 出现离群值（已剔除），用 “**” 标记；无歧离值			
格拉布斯检验	总平均值的 s		3.34288367			
	统计量 G_p		1.40298032			
	统计量 G_l		1.36783102			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 5: n=4, p=10, 5%临界值为 2.979,1%临界值为 3.316。					
	判断		无歧离值或离群值			
精密度计算	T_l		10157.900000			

	T_2	2580020.305100
	T_3	40.000000
	T_4	160.000000
	T_5	24.813500
	s_r^2	0.827117
	s_l^2	12.209744
	s_R^2	13.036861
	m	253.947500
	s_r	0.909460
	s_R	3.610659
	r	2.54648673
	R	10.10984625

表11-4-1 PPB氧化诱导时间试验原始结果

试验室	PPB 等温 OIT					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	50.76	49.59	55.37	52.5	52.06	2.51266790
B*	63.01	62.49	55.26	59.48	60.06	3.55826737
C	59	58.24	59.75	58.08	58.77	0.76817424
D	45.77	45.82	47.98	47.55	46.78	1.15102853
E	53.66	51.5	54.14	51.38	52.67	1.43457311
F	59.49	60.5	61.21	60.4	60.40	0.70573838
G	54.36	54.42	55.54	54.04	54.59	0.65493002
H	56.22	60.98	60.74	60.48	59.61	2.26588467
I	61.91	60.46	61.14	61.43	61.24	0.60643769
J	45.93	46.53	48.39	48.03	47.22	1.17830387
K	52.63	55.75	56.19	55.13	54.93	1.59058689
L	49.7	44.6	46.4	46.4	46.78	2.12661703
总平均值 \bar{y}			54.5902			

柯克伦检验	标准差平方和	37.81759167
	s^2 的最大值	12.66126667
	统计量值 C	0.334798333
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: $n=4$, $p=12$, 5%临界值为 0.326, 1%临界值为 0.392。	
	判断	B 为歧离值, 用 “*” 标记, 无离群值。
格拉布斯检验	总平均值的 s	5.29973923
	统计量 G_p	1.25379597
	统计量 G_l	1.47464017
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: $n=4$, $p=12$, 5%临界值为 2.412, 1%临界值为 2.636。	
	判断	无歧离值或离群值
精密度计算	T_l	2620.330000
	T_2	144392.547925
	T_3	48.000000
	T_4	192.000000
	T_5	113.452775
	s_r^2	3.151466
	s_l^2	29.852754
	s_R^2	33.004220
	m	54.590208
	s_r	1.775237
	s_R	5.744930
	r	4.970663258
	R	16.08580394

表11-4-2 PPB氧化诱导温度(10 K/min)试验原始结果

试验室	PPB 动态 OIT(10 K/min)					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	256.35	255.56	256.11	256.89	256.23	0.55174722
B	255.47	256.8	257.9	257.45	256.91	1.05787523
C	253.7	253	252.9	253.1	253.18	0.35939764
D	255.12	254.14	253.98	254.66	254.48	0.51881275
E	253.39	252.86	252.93	253.86	253.26	0.46396839
F	260.41	259.6	259.01	259.61	259.66	0.57476807
G	258.07	258.32	258.35	258.02	258.19	0.16911535
H**						
I	262.27	262.26	263.15	263.39	262.77	0.58846552
J	253.17	253.97	254.6	253.45	253.80	0.62935814
K	255.33	254.03	254.17	255.06	254.65	0.64427608
L**						
总平均值 \bar{y}			256.3103			
柯克伦检验	标准差平方和		3.55355833			
	s^2 的最大值		1.11910000			
	统计量值 C		0.314923774			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=10, 5%临界值为 0.373, 1%临界值为 0.447。					
	判断		H、L 出现离群值（已剔除），用 “**” 标记，无歧离值。			
格拉布斯检验	总平均值的 s		2.97279003			
	统计量 G_p		2.17211775			
	统计量 G_L		1.05464899			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=10, 5%临界值为 2.290, 1%临界值为 2.482。					
	判断		无歧离值或离群值			
精密度计算	T_1		10252.410000			
	T_2		2628151.269425			
	T_3		40.000000			
	T_4		160.000000			
	T_5		10.660675			
	s_r^2		0.355356			
	s_L^2		9.730584			
	s_R^2		10.085940			
	m		256.310250			
	s_r		0.596117			

	s_R	3.175837
	r	1.669128435
	R	8.892343191

表11-4-3 PPB氧化诱导温度(20 K/min)试验原始结果

试验室	PPB 动态 OIT(20 K/min)					
	y_1	y_2	y_3	y_4	\bar{y}	标准差 s
A	264.45	264.47	264.32	266.74	265.00	1.16523245
B	264.42	261.79	265.16	261.95	263.33	1.71396227
C	260.3	260.3	259.6	259.8	260.00	0.35590261
D*	251.63	249.94	251.82	257.62	252.75	3.35322109
E	257.76	259.28	260.89	257.52	258.86	1.56022167
F	269.56	270.29	269.84	270.35	270.01	0.37656341
G	262.44	267.54	267.66	267.65	266.32	2.58890421
H	261.2	262.8	262.9	264	262.73	1.15289491
I	269.42	269.39	269.47	269.45	269.43	0.03500000
J	258.34	257.87	258.72	258.9	258.46	0.45595139
K	260.66	259.84	262.08	261.26	260.96	0.94671361
L	255	258.6	259.7	256.2	257.38	2.15464614
总平均值 \bar{y}			262.1019			
柯克伦检验	标准差平方和		32.02175833			
	s^2 的最大值		11.24409167			
	统计量值 C		0.351139108			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=12, 5%临界值为 0.326, 1%临界值为 0.392。					
	判断		D 为歧离值, 用 “*” 表示, 无离群值			
格拉布斯检验	总平均值的 s		4.86148009			
	统计量 G_p		1.62669081			
	统计量 G_l		1.92315402			
	查 GB/T 6379.2-2004 中表 4: n=4, p=12, 5%临界值为 2.412, 1%临界值为 2.636。					
	判断		无歧离值或离群值			
精密度计算	T_1		12580.890000			
	T_2		3298609.289625			
	T_3		48.000000			
	T_4		192.000000			
	T_5		96.065275			
	s_r^2		2.668480			
	s_l^2		25.115413			

	s_R^2	27.783893
	m	262.101875
	s_r	1.633548
	s_R	5.271043
	r	4.573935079
	R	14.75892005

7.4 精密度结论

根据上述氧化诱导时间和氧化诱导温度的精密度计算数据,将各试样氧化诱导时间和氧化诱导温度的平均值用 m 表示,将氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT) 4 个水平的 m , 重复性方差 s_r 和再现性方差 s_R 汇总,见表 12。

表 12 氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT) m , s_r 和 s_R 的汇总

(试样形状: $650 \pm 100 \mu\text{m}$ 、恒温 3 min)

参数	水平	样品名称	m	s_r^2	s_r	s_R^2	s_R
氧化诱导时间(等温 OIT)	1	HDPE	66.751364	7.394877	2.719352	68.530197	8.278297
	2	LLDPE	40.153182	0.871635	0.933614	17.650911	4.201299
	3	PPH	28.431250	0.628689	0.792899	7.986624	2.826062
	4	PPB	54.590208	3.151466	1.775237	33.004220	5.744930
氧化诱导温度(动态 OIT) (10 K/min)	1	HDPE	241.824583	0.614628	0.783982	8.471271	2.910545
	2	LLDPE	239.157955	0.596451	0.772302	2.489364	1.577772
	3	PPH	246.049583	1.502538	1.225780	11.050322	3.324200
	4	PPB	256.310250	0.355356	0.596117	10.085940	3.175837
氧化诱导温度(动态 OIT) (20 K/min)	1	HDPE	249.066136	0.413222	0.642823	11.793504	3.434167
	2	LLDPE	248.274773	0.573480	0.757284	2.686541	1.639067
	3	PPH	253.947500	0.827117	0.909460	13.036861	3.610659
	4	PPB	262.101875	2.668480	1.633548	27.783893	5.271043

根据表 12 的结果,进一步考察方差依赖于 m 的情形,确定它们之间的函数关系。对于表 12 中的数据进行检查,均没有显示出它们与 m 有任何依赖关系,因而均可用它们的平均值。

进一步,根据 r 和 R 依赖于 s_r 和 s_R 之间的关系是 $r=2.8s_r$, $R=2.8s_R$, 得到本试验 4 水平样品的氧化诱导时间和氧化诱导温度的重复性 r 和再现性 R 计算结果见表 13。

表 13 氧化诱导时间和氧化诱导温度 4 个水平重复性、再现性

(试样形状: 650±100 μm、恒温 3 min)

水平	样品名称	精密度	等温 OIT 氧化诱导时间 / (min)	动态 OIT 氧化诱导温度 /(℃)	
			等温 OIT	动态 OIT (10 K/min)	动态 OIT (20 K/min)
1	HDPE	平均值	66.8	242	249
		<i>r</i>	7.6	2.2	1.8
		<i>R</i>	23.2	8.1	9.6
2	LLDPE	平均值	40.2	239	248
		<i>r</i>	2.6	2.2	2.1
		<i>R</i>	11.8	4.4	4.6
3	PPH	平均值	28.4	246	254
		<i>r</i>	2.2	3.4	2.5
		<i>R</i>	7.9	9.3	10.1
4	PPB	平均值	54.6	256	262
		<i>r</i>	5.0	1.7	4.6
		<i>R</i>	16.1	8.9	14.8

8 结论

(1) 本标准依据 ISO 11357-6:2025, 对 GB/T 19466.6-2009 进行修订, 重点增加氧化诱导温度的精密度。

(2) 通过对 4 个水平国内样品, 包括 HDPE、LLDPE、PPH 和 PPB, 在 12 个试验室间开展精密度试验, 获得重复性和再现性结果, 按照 GB/T 6379.2 进行精密度的计算, 结果编入本标准文本中, 以供使用者参考。

(3) 通过开展前期验证试验和精密度试验, 认为采用 DSC 法测定氧化诱导时间及氧化诱导温度能够更全面、准确的反映聚合物的耐氧化性能, 依据 ISO 11357-6:2025 修订此标准是可行的, 对聚合物的氧化诱导时间及氧化诱导温度测定具有重要的指导意义。

9 参考文献

- [1] ISO 11357-1:2023, Plastics—Differential scanning calorimetry(DSC)—Part 1: General principles .
- [2] ISO 11357-6:2025, Plastics—Differential scanning calorimetry(DSC)—Part 6:Part 6 : Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT) .
- [3] GB/T 6379.2-2004 测定方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法. 中国标准出版社，2004。
- [4] GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定. 中国标准出版社，2008。