

防晒化妆品 SPF 测试中不确定度的评定

张巧香, 郑春弟

(中国计量科学研究院, 北京 100013)

摘要: 随着人们对防晒化妆品的重视, 对 SPF 测试过程中的不确定度的分析评价也提出了新要求。根据防晒化妆品 SPF 的测试过程, 详细评价分析了其各项影响因素, 统计计算了各种影响因素带来的不确定度。结果表明: 随着防晒指数的增加, 其测量的不确定度也在增加。

关键词: 防晒化妆品; 防晒指数; 测量的不确定度

中图分类号: TQ658.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7264(2008)07-0027-04

当人们对防晒越来越重视后, 防晒的各种产品都需要明确其实际的防晒功能来指导人们正确的使用, 比如防晒面料, 通过累计多年的测试经验发现, 一般而言, 防晒面料的质地越密实, 防晒功能越好; 防晒面料的颜色越深, 防晒功能越好; 当防晒面料上涂有功能性材料时, 其防晒功能也会相对加强。而防晒化妆品防晒指数 SPF 值则需要仪器来明确的计量测量。通过仪器法测试防晒指数 SPF 值过程中各种因素对测量结果的影响, 评定分析 SPF 测量结果的不确定度。

防晒化妆品 SPF 的测试过程分为两部分, 首先利用未涂防晒化妆品的测量载体, 直接覆盖另一片石英玻片, 对仪器进行零基线校准; 其次是被测防晒化妆品样品的制备。制备过程如下: 选取两块石英玻片清洗干净, 然后将 Transpore 1527-3 医用胶带黏贴在其中一块石英玻片上, 黏贴时不应用力拉伸胶带, 防止胶带孔径变化。将上述测量载体准备好后, 就可以把被测防晒化妆品按一定剂量均匀涂抹在胶带表面上, 涂抹好的防晒化妆品的玻片需要放置 15 min ~ 20 min, 这主要是使防晒化妆品在测量载体表面充分结膜。在样品结膜后, 将另一块石英玻片覆盖在 Transpore 1527-3 医用胶带上, 随机选取 5 点进行测量, 取平均值计算, 就可以得到防晒化妆品 SPF 值。

分析上述的测量过程, 可以得出防晒化妆品 SPF 测试的不确定度, 影响测量结果的不确定因素有:

1 仪器对测量结果的不确定度贡献(μ_1)

由于仪器的波长和透射比等都存在着一定的不准确性, 就必然导致仪器的测量结果存在着一定的偏差。

1.1 测量结果的重复性的影响 (μ_{11})

由于 UV-1000F 采用了频闪式紫外光源, 具有独

特的优点。然而采用这项技术会对测量结果产生何种影响是需要考察的一个重点。在不改变测量条件的情况下, 对于一个制备好的样品的某一点进行 5 次重复测量得到以下 SPF 结果(见表 1)。

表 1 UV-1000F 紫外分析仪透射比测量重复性

Tab.1 Reproducibility by UV-1000F ultraviolet transmittance analyzer

1	2	3	4	5	平均值	标准差
9.48	9.4	9.4	9.73	9.8	9.56	0.19

由此得到仪器测量重复性 $\mu_{11} = 0.20$ 。

1.2 仪器扫描基线的平直度对 SPF 测量结果的影响 (μ_{12})

仪器扫描基线的平直度是仪器探测器上对应各个光谱的探测器面元的暗噪声和响应度均匀性的综合体现, 其大小直接影响紫外光谱透射比的测量结果。

表 2 中反映的是 250 nm ~ 450 nm 整个波段范围内, 透射比基线波动的最大值 $\mu_{\max} = 0.0015/2 = 0.00075$, 其置信度为 $k = 2$, 折算为 SPF 测量结果的影响, 当 SPF < 35 时基线的平直度对 SPF 测量结果的影响 $\mu_{12} < 0.6$ 。

表 2 UV-1000F 紫外分析仪透射比测量基线平直度

Tab.2 Results of baseline flatness by UV-1000F ultraviolet transmittance analyzer

时间/	2000 年 8 月	2001 年 3 月	2001 年 12 月
透射比平直度 /%	0.08	0.13	0.074

1.3 仪器杂散辐射的影响 (μ_{13})

在 SPF 的计算过程中, $E(\lambda)$ 权重系数的峰值为 306 nm, 为方便起见, 取仪器在 315 nm 处的杂散辐射量为参考, 估计其对测量结果提供的不确定度分量。利用截止滤光片法测量仪器 306 nm 处杂散辐射

为 0.003。以 SPF 值为 10 的样品为例, 由于 0.003 杂散辐射的影响其 SPF 测量值将为 9.7, 对于 SPF 值为 30 的样品, 由于 0.003 杂散辐射的影响, 其 SPF 测量值为 27.5。究其原因主要是由于 UV-1000F 紫外分析仪采用 CCD 阵列型探测器接收光谱信号, 从其工作原理上就不可避免引入相邻光谱之间存在杂散辐射的影响, 同时与传统单探测器测量的方法相比, 采用阵列探测器时, 其光谱总体的杂散辐射水平也相对偏高。根据上述分析做出 SPF 测量结果修正曲线见图 1。

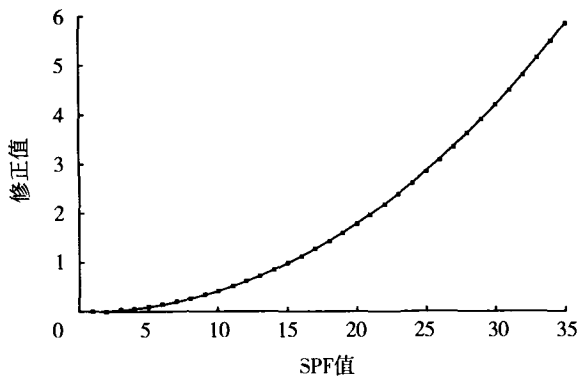


图 1 SPF 测量结果修正曲线

Fig.1 Correction curve of SPF measurement results

$$\text{修正曲线方程为: } Y = \frac{0.44X^2}{10.85 - 0.44X}$$

其中 Y 是消除杂散光的影响的修正系数; X 是仪器测量 SPF 结果。

在进行了消除杂散光修正以后, 由于消除杂散光修正系数的不确定度仍然存在对 SPF 测量结果的影响, 其数值 μ_{13} 约为 0.20。

1.4 仪器波长准确性的影响 (μ_{14})

以截止滤光片波长 - 透射比曲线中最陡峭的情况作为仪器波长准确性的影响分析的极端状态。此时当波长变化 1nm 时, 透射比变化 0.02。假设有一种防晒霜, 其光谱透射比曲线中最陡峭的情况出现在 306 nm 附近, 那么此时仪器波长准确性对 SPF 的测量结果的影响最为严重。由于上述假设均为最坏的情况, 因此出现此种情况的置信度为 $k=3$ 。用经波长校准的氧化钛滤光器检测 UV-1000F 得到以下结果(见表 3)。

表 3 UV-1000F 紫外分析仪波长校准结果

Tab.3 Results of wavelength calibration by UV-1000F ultraviolet transmittance analyzer

标准波长 λ/nm	实际测量值 λ/nm	偏差 $\Delta\lambda/\text{nm}$
287.6	288.0	0.4
334.0	334.0	0.0
361.0	361.0	0.0
418.7	418.0	0.7

由此可见, 在 305 nm 附近, UV-1000F 的波长偏差应小于 1 nm。从而估算出折合到 SPF 结果中 SPF<35 时的影响: $\mu_{14} = 0.98 / 3 = 0.33$ 。

1.5 透射比准确性的影响 (μ_{15})

由透射比准确性引入的不确定度分量折算为 SPF 的不确定度分量, $\mu_{15}=0.50$ 。

1.6 仪器测量结果合成标准不确定度

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \sqrt{\mu_{11}^2 + \mu_{12}^2 + \mu_{13}^2 + \mu_{14}^2 + \mu_{15}^2} \\ &= \sqrt{(0.20)^2 + (0.60)^2 + (0.20)^2 + (0.33)^2 + (0.50)^2} \\ &= 0.894 \end{aligned}$$

2 样品制备过程的影响 (μ_2)

由于用仪器法测量防晒化妆品的 SPF 值所得到的最终测试结果是所测 5 个不同测量点结果的平均值, 所以样品的制备过程, 也就是样品的涂抹的均匀性, 必然对测试结果产生巨大的影响。

在涂抹样品不熟练的情况下, 同一样品的几次测量结果之间最大相差达 50% 以上。熟练程度加强, 涂抹方法统一后, 对同一样品的几次测量结果之间的差异可以控制在 10% ~ 15% (在国际上的相关文章中, 在进行仪器法测量防晒化妆品的 SPF 值时, 测量结果间最大偏差不能超过 15%)。但是在测量试验中发现, 虽然人员的熟练程度都已达到要求, 对于同一防晒化妆品的测量结果和不确定度也都很稳定, 但是对于不同的防晒化妆品测试结果的不确定度仍然存在着很大差异。而且防晒化妆品的防晒性能越好 (SPF 值越大), 5 个测量点的测量数据间的差异也就越大, 因此测量不确定度就越高。表 4、表 5、表 6 和表 7 分别是针对不同 SPF 值样品的 5 个测量点的测量数据:

表 4 SPF<15 时 5 个测量点的测量数据

Tab.4 Results of comparative measurements of five samples (SPF < 15)

测量点	1 样品	2 样品	3 样品	4 样品	5 样品
1	4.60	6.00	9.20	9.90	13.6
2	4.00	6.20	9.20	11.3	11.9
3	5.70	5.80	8.30	10.7	13.9
4	4.90	6.50	8.40	11.5	14.5
5	4.70	6.50	9.30	12.1	13.5
平均值	4.80	6.20	8.90	11.1	13.9
标准不确定度	0.61	0.31	0.49	0.84	0.39

表 5 15<SPF<25 时 5 个测量点的测量数据

Tab.5 Results of comparative measurement of five samples (15 < SPF < 25)

测量点	6 样品	7 样品	8 样品	9 样品	10 样品
1	20.4	19.5	20.9	19.7	21.6
2	20.8	17.3	18.4	19.6	21.3
3	18.5	18.2	20.2	19.0	24.7
4	18.7	20.8	17.1	23.3	22.3
5	17.2	20.3	19.5	20.5	22.1
平均值	19.1	19.2	19.2	20.4	22.4
标准不确定度	1.48	1.45	1.50	1.70	1.35

表 6 25<SPF<35 时 5 个测量点的测量数据

Tab.6 Results of comparative measurement of five samples (25 < SPF < 35)

测量点	11 样品	12 样品	13 样品
1	33.0	25.3	41.0
2	36.4	26.9	30.1
3	32.7	44.0	28.8
4	34.6	33.5	31.1
5	23.8	42.7	42.5
平均值	32.1	34.5	34.7
标准不确定度	4.87	8.67	6.51

表 7 SPF>35 时 5 个测量点的测量数据

Tab.7 Results of comparative measurement of five samples (SPF > 35)

测量点	14 样品
1	60.7
2	40.1
3	40.8
4	95.7
5	105.9
平均值	68.6
标准不确定度	30.71

当测量人员涂抹样品的均匀性已经相对稳定, 但 SPF 值越大, 单位厚度防晒霜对紫外线的遮挡作用越强, 在同等的均匀性条件下, 透过样品的紫外线通量将会成几何级数的减少。由此产生的必然结果就是使各个测量点之间的测量数据差异变大, 从而导致测量不确定度的加大。

在计算由样品涂抹均匀性的影响导致的测量结果的不确定度时, 应考虑到样品的 SPF 的大小。按照 SPF 值的大小将其分为 3 个不确定度等级, 每一级的测量不确定度以每一级表中的不确定度平均值代替。

当 SPF<15 时:

$$\mu_{21} = \frac{0.61+0.31+0.49+0.84+0.39}{5} = 0.53$$

当 15<SPF<25 时:

$$\mu_{22} = \frac{1.48+1.45+1.50+1.70+1.35}{5} = 1.49$$

当 25<SPF<35 时:

$$\mu_{23} = \frac{4.87+8.67+6.51}{3} = 6.68$$

当 SPF>35 时, 由于样品本身的紫外透射比已经很低, 其信号强度已经接近仪器本身的噪声, 在涂抹较厚的地方信号很可能已经被噪声淹没, 所以此时的测量结果将不能真实反映出样品本身的 SPF 数值。所以当样品的 SPF 值 (测量平均值) > 35 时, 就不再给出样品的确切 SPF 值, 只表示为 SPF > 35。

3 化妆品取样点的影响 (μ_3)

同一配方的化妆品在确保原材料的完全一样的条件下, 在每次的配制过程中, 由于每种原材料称重计量的不同, 化妆品配制过程中的差异, 造成最终测试样品 SPF 值随取样点的不同而波动。由此引入由样品取样点不同所产生的测量不确定度定义为 μ_3 。

表 8 为在同一批次样品中, 选取多个不同取样点所测得的结果。

表 8 某防晒化妆品不同取样点的测试计算结果

Tab.8 SPF of different sample points

取样点	SPF 值	偏差
1	4.74	-0.72
2	4.04	-0.02
3	3.84	0.18
4	3.6	0.42
5	4.17	-0.15
6	3.46	0.56
7	4.25	-0.23
8	4.07	-0.05
9	4.33	-0.31
10	4.67	-0.65
11	3.56	0.46
12	3.32	0.70
13	3.47	0.55
14	4.87	-0.85
15	4.69	-0.67
16	3.88	0.14
17	3.91	0.11
18	4.07	-0.05
19	3.85	0.17
20	3.61	0.41
平均值	4.02	-

根据此结果计算得出低 SPF 标准样品由不同取点的影响所导致的测量结果的标准不确定度为： $\mu_3 = 0.46$ 。

4 防晒化妆品稳定性的影响 (μ_4)

防晒化妆品由于其本身特殊性(不断乳化和破乳的动态过程的平衡),长时间的搁置后会造成测试样品 SPF 值的波动。由此引入由样品随测试时间而产生的测量不确定度定义为 μ_4 。表 9 是对某一防晒化妆品 SPF 值的长时间的跟踪测量情况。

表 9 某一防晒化妆品随时间变化的测试结果

Tab.9 Results of SPF value with time

试验时间	SPF 值						平均值	偏差
20050401	14.9	15.2	13.7	14.7	14.7	13.8	14.5	-0.02
20050422	15.5	15.5	13.3	13.8	13.8	14.0	14.3	0.00
20050519	15.3	14.7	14.7	13.5	14.8	13.8	14.6	-0.03
20050623	14.1	14.7	12.8	14.0	13.1	14.0	13.8	0.05

根据此结果计算得出由测量人员不同导致的测量

根据此结果计算得出高 SPF 标准样品由稳定性影响所导致的测量结果的标准不确定度为： $\mu_4 = 0.36$ 。

5 测量人员不同的影响 (μ_5)

在测试过程中虽然测试方法相对固定,人员熟练程度大体相同,但是在最终的测量结果上总是存在一定的差异。同时为排除人员操作失误因素,一般测试过程采用多人员多次测量样品,然后取平均值作为样品的最终测量结果。表 10 是两位不同测试人员分别对同一种防晒样品进行 5 次测量的结果。

表 10 测量人员测试某防晒化妆品的测试结果

Tab.10 SPF value by different operators

测量人员	SPF 测量结果				
	第 1 次测量	第 2 次测量	第 3 次测量	第 4 次测量	第 5 次测量
组员 1	21.1	22.4	20.6	19.7	21.1
组员 2	20.4	21.8	21.5	20.3	22.2

结果的不确定度为： $\mu_5 = 0.84$ (见表 11)。

表 11 测量结果不确定度

Tab.11 Uncertainties of different sources

符号	来源	类型	不确定度	概率分布	包含因子	标准不确定度	自由度
μ_1	仪器	B	1.79	正态分布	2.00	0.89	∞
μ_2	样品制备过程	A	0.53 (SPF<15) 1.49 (15≤SPF < 25) 6.68 (25≤SPF < 35)	T 分布	2.78	0.19 (SPF < 15) 0.54 (15≤SPF < 25) 2.40 (25≤SPF < 35)	4
μ_3	化妆品取样点	A	0.96	T 分布	2.09	0.46	19
μ_4	化妆品稳定性	A	1.14	T 分布	3.18	0.36	3
μ_5	测量人员	A	0.84	T 分布	2.78	0.30	4

表 12 SPF 不确定度的结果

Tab.12 Uncertainties of different SPF

合成相对标准不确定度 μ_c	自由度 γ_{ef}	概率分布	包含因子	合成扩展不确定度 U
1.10 (SPF < 15)	∞		2.00	2.20
1.20 (15≤SPF < 25)	60	T 分布	2.04	2.40
2.60 (25≤SPF < 35)	5		2.57	6.70

综上所述,防晒化妆品的防晒指数 SPF 值的测试工作,随着不同 SPF 值,其测量的准确程度的也相应的不同,利用仪器法来监控和合理化应用防晒化妆品,对不同的消费者可提供有效的指导意义。

6 不确定度一览表

SPF 不确定度的结果见表 12。

测量值的合成相对标准不确定度由方程 $\mu_c =$

$\sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2 + \mu_5^2}$ 求出,其有效自由度由方程求出

$\gamma_{ef} = \frac{\mu_c^4}{\sum \mu_i^4}$ 。则测试结果的扩展不确定度由下表给出

(置信概率取 $p=95\%$)。

Uncertainty of SPF testing

ZHANG Qiao-xiang, ZHENG Chun-di

(National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

Abstract: It is observed that new requests were raised for analysis of the uncertainty of sunscreen products SPF measurement. In this article, all the influencing factors have been analyzed and the uncertainty based on instrument and on the procedure of measuring sunscreen products' SPF has been evaluated. A conclusion has generated that the uncertainty of SPF measurement increases when SPF raise.

Key words: sunscreen products; SPF; uncertainty