N 번 측정한 평균값은

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{N}} \qquad \text{(al-23)}$$

식 al-20의 z와 같이, t는 원하는 신뢰수준뿐만 아니라 s의 계산에 이용한 자유도수에도 의존한다. 표 al-5에는 몇 가지 자유도에 대한 t값이 실려져 있다. 보다 광범위한 표는 여러 수학 핸드북에 나와 있다. t값은 자유도의 수가 무한대일 때 z와 같게 된다는 것을 알아두어라.

N번 반복 측정한 평균값 $\bar{x}$에 대한 신뢰간격은 식 al-21와 비슷한 다음 식에 의하여 t를 이용하여 구할 수 있다. 즉,

$$\mu\text{의 CI} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \qquad \text{(al-24)}$$

신뢰간격에 관한 통계적인 t의 사용은 예제 al-6에서 설명하였다.

예제 a1-6

어떤 화학자가 혈액 시료 중의 알코올 함량을 측정하여 다음과 같은 데이터를 얻었다. 에탄올 % = 0.084, 0.089, 0.079. (a) 이 방법의 정밀도에 대한 정보가 오직 3개 일때, (b) 수백개의 시료에 대한 예전의 실험에 근거하여 $s = 0.005\%$ 에탄올의 표준편차와 σ의 정확한 값이 알려져 있을 때 평균값에 대한 95% 신뢰한계를 계산하라.

풀이

(a)

$$\sum x_i = 0.084 + 0.089 + 0.079 = 0.252$$

$$\sum x_i^2 = 0.007056 + 0.007921 + 0.006241 = 0.021218$$

$$s = \sqrt{\frac{0.021218 - (0.252)^2/3}{3-1}} = 0.0050\%\ C_2H_5OH$$

여기서 $\bar{x} = 0.252/4 = 0.084$. 표 al-5에 표시된 것처럼 95%의 신뢰구간과 자유도 2에서 $t = 4.30$임을 알 수 있다. 따라서,

$$95\%\ \text{CI} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 0.084 \pm \frac{4.30 \times 0.0050}{\sqrt{3}} = 0.084 \pm 0.012\%\ C_2H_5OH$$

(b) $s = 0.0050\%$는 σ의 정확한 값을 이용할 수 있으므로

$$95\%\ \text{CI} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 0.094 \pm \frac{1.96 \times 0.0050}{\sqrt{3}} = 0.084 \pm 0.006\%\ C_2H_5OH$$

σ의 정확한 지식은 좋은 추정 값을 이용할 경우에 신뢰구간이 감소함을 알 수 있다.

표 a1-5 여러 가지 확률 준위에 대한 t값

자유도	80	90	95	99	99.9
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.61
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.87
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.41
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.34	1.75	2.13	2.95	4.07
12	1.32	1.73	2.09	2.84	3.85
13	1.30	1.68	2.02	2.70	3.55
14	1.30	1.67	2.00	2.62	3.46
∞	1.28	1.64	1.96	2.58	3.29

alB-3 측정 불확정도의 전파

전형적인 기기분석 방법에는 여러 가지 실험 측정과정이 관련되어 있는데 이들 각 측정에는 불가측 불확정도가 들어오고 그리고, 이들 각각은 이 최종 결과의 알짜 불가측오차에 영향을 준다.

원리

이러한 불가측 불확정도가 분석결과에 어떻게 영향을 주는가에 대해 알아보기 위해, 결과값 x가 독립적이며 마구잡이 방식으로 요동하는 실험변수 $p, q, r, \cdots$ 에 의존한다고 가정하자. 즉 x는 $p, q, r, \cdots$의 함수이므로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$x = f(p, q, r, \cdots) \qquad \text{(al-25)}$$

x의 i번째 측정값의 불확정도 dx_i(즉 평균에 대한 편차)는 이에 해당하는 불확정도 $dp_i, dq_i, dr_i, \cdots$의 크기와 부호

에 의존할 것이다. 즉,

$$dx_i = f(dp_i, dq_i, dr_i, \cdots)$$

$p, q, r, \cdots$의 불확정도의 함수인 dx의 전체 불확정도는 x(식 a1-23)를 변수 $p, q, r, \cdots$각각에 대해 부분미분하면 얻을 수 있다. 즉,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)_v dq + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_v dr + \cdots \quad \text{(a1-26)}$$

여기서 아래첨자 v는 다른 변수들 p, q, r이 상수임을 의미한다.

x의 표준편차와 p, q, r의 표준편차 사이의 관계를 바꾸면, $i = 1$ 부터 $i = N$ 사이로 한정하여 합하고 식 a1-26을 제곱해야만 하며 여기서 N은 총 측정 횟수이다. 제곱한 식 a1-26은 식의 오른편에서처럼 제곱 항과 곱셈 항 두 개의 항으로 표시된다. 제곱 항은 다음의 형태로 표시된다.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 (dp)^2, \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 (dq)^2, \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 (dr)^2, \cdots$$

제곱 항은 항상 양의 값을 가지며 서로 상쇄되지 않는다. 그러나 곱셈 항은 부호가 양과 음 모든 값을 가지며, 다음의 형태로 표시된다.

$$\left(\frac{\partial x}{dp}\right)\left(\frac{\partial x}{dq}\right) dp\, dq, \left(\frac{\partial x}{dp}\right)\left(\frac{\partial x}{dr}\right) dp\, dr, \cdots$$

dp, dq 및 dr이 독립적이고 마구잡이 불확정도라고 한다면 곱셈 항의 어떤 것은 음일 것이고 다른 것은 양일 것이다. 따라서 특히 N이 클 때 이러한 항을 모두 합하면 0이 될 것이다.[10]

곱셈 항은 상쇄되는 경향을 가지고 있기 때문에 $i = 1$부터 $i = N$까지에서의 식 a1-26의 합은 전적으로 제곱항만으로 되어 있다고 가정할 수 있다. 따라서 이 합은 다음과 같은 형태를 갖게 된다.

$$\sum (dx_i)^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 \sum (dp_i)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 \sum (dq_i)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 \sum (dr_i)^2 + \cdots \quad \text{(a1-27)}$$

전체를 N-1으로 나누면 다음과 같다.

$$\frac{\sum (dx_i)^2}{N-1} = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 \frac{\sum (dp_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 \frac{\sum (dq_i)^2}{N-1} + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 \frac{\sum (dr_i)^2}{N-1} + \cdots \quad \text{(a1-28)}$$

식 a1-8로부터 다음 관계를 알 수 있다.

$$\frac{\sum (dx_i)^2}{N-1} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1} = s_x^2$$

여기서 s_x^2는 x의 가변도이다. 마찬가지로,

$$\frac{\sum (dp_i)^2}{N-1} = s_p^2$$

등등. 따라서 식 a1-28은 가변도의 항으로 쓸 수 있다.

$$s_x^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)^2 s_p^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial q}\right)^2 s_q^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)^2 s_r^2 + \cdots \quad \text{(a1-29)}$$

만약 N이 크면 식 a1-29에서 표본 변수는 모집단변수로 바꿀 수 있다. 다음 예제는 식 a1-29이 여러 실험 데이터로부터 계산되는 값의 가변도를 계산하는데 어떻게 사용되는가를 보여주고 있다.

예제 a1-7

크로마토그래피관의 단수 N은 식 26-21을 이용하여 계산할 수 있다.

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2$$

여기서 t_R은 머무름 시간이고, W는 t_R와 같은 단위를 가지며 크로마토그래피의 피크 밑면의 넓이 이다. 이 항들의 중요성은 그림 26-7에서 설명하고 있다.

헥사클로로벤젠은 머무름 시간 13.36분에서 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 봉우리를 나타냈다. 이것의 밑면에서의 봉우리 나비는 2.18분이었다. 두 가지의 시간측정 값의 표준편차 s는 각각 0.061과 0.0043분이었다. (a) 관의 단수를 계산하고 (b) 계산된 결과의 표준편차를 구하라.

풀이

(a) $N = 16\left(\dfrac{13.36}{2.18}\right)^2 = 601$ 단

[10] See P. R. Bevington and D. K. Robinson, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, 2nd ed., pp. 41-50, New York: McGrawHill, 1992.

(b) 식 al-29로부터

$$s_N^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial t_R}\right)_W^2 s_{t_R}^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial W}\right)_{t_R}^2 s_W^2$$

N에 대한 식으로부터,

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t_R}\right)_W^2 = \frac{32t_R}{W^2} \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial W}\right)_{t_R}^2 = \frac{-32t_R^2}{W^3}$$

그리고 이 관계식을 앞 식에 대입하면

$$s_N^2 = \left(\frac{32t_R}{W^2}\right)s_{t_R}^2 + \left(\frac{-32t_R^2}{W^3}\right)^2 s_W^2$$

$$= \left(\frac{32 \times 13.36\ \text{min}}{(2.18\ \text{min})^2}\right)^2 (0.061\ \text{min})^2$$

$$+ \left(\frac{-32(13.36\ \text{min})^2}{(2.18\ \text{min})^3}\right)^2 (0.043\ \text{min})^2 = 592.1$$

$$= \sqrt{592.1} = 24.3 \text{ 또는 } 24 \text{ 단}$$

따라서 $N = 601 \pm 24$ 단

계산된 결과의 표준편차

식 al-29는 산술적 계산 결과를 어떻게 반올림할 것인지 결정하는데 도움을 준다. 예를 들어, 결과값 x가 다음과 같은 관계식에 의해 계산되는 경우를 생각하자.

$$x = p + q - r$$

여기서 p, q 그리고 r은 각각 s_p, s_q, s_r의 표준편차를 갖는 실험 측정값이다. 식 al-29에서 편미분

$$\left(\frac{\partial x}{dp}\right)_{q,r} = \left(\frac{\partial x}{dq}\right)_{p,r} = 1 \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_{p,q} = -1$$

그러므로 x의 변수는 다음과 같이 주어지며

$$s_x^2 = s_p^2 + s_q^2 + s_r^2$$

그리고 x의 표준편차는

$$s_x = \sqrt{s_p^2 + s_q^2 + s_r^2}$$

로 주어진다.

따라서 덧셈 또는 뺄셈에서의 절대 표준편차는 더하기 또는 빼셈에 참여한 수들의 절대 표준편차의 제곱의 합의 제곱근과 같다.

이와 같은 방법으로 다른 형태의 산술적 연산의 경우 표 al-6의 3번째 열에서 보여주는 관계식들을 얻게 된다. 몇몇 계산에서 $(s_x/x)^2$와 $(s_p/p)^2$ 같은 상대가변도가 절대 표준편차보다 오히려 더 자주 이용된다.

반올림값

측정결과에 있어서 반올림에 의해 실험측정과 불확실한 값이 나타나게 되고 따라서 소수점을 표시한다. 정의에 의해 소수점은 정확히 알고 있는 값과 첫 번째 불확실한 값 사이에 표시한다. 만약 측정결과 표준편차가 있다면 그 숫자는 불확실하다고 말할 수 있다. 예를 들어 5번 측정한 결과의 평균이 2.634로 결정되었고 평균의 표준편차가 0.02라면, 소숫점 둘째자리는 불확실한 수이다. 따라서 결과는 2.63 ± 0.02로 표시한다. 표준편차는 오차를 잘 포함하기 때문에 표준편차에서 한자리 유효숫자보다 더 많이 유지될 수 있도록 가끔 조절해야 한다. 표준편차 자체가 오차를 지니고 있으므로 표준편차 내에서 한개 이상의 유효숫자를 지니는 것은 정당화될 수는 없다. 연구논문 등에서 물리상수의 불확정도를 나타내는 등의 특별한 목적을 위하여 두

표 al-6 수학계산의 오차 전파.

계산 형태	예[a]	y의 표준편차	
덧셈 또는 뺄셈	$x = p+q-r$	$s_x = s_p^2 + s_q^2 + s_r^2$	(1)
곱셈 또는 나눗셈	$x = p \times q/r$	$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{s_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{s_q}{q}\right)^2 + \left(\frac{s_r}{r}\right)^2}$	(2)
지수	$x = p^y$	$\frac{s_x}{x} = y\left(\frac{s_p}{p}\right)$	(3)
대수	$x = \log_{10} p$	$s_x = 0.434\frac{s_p}{p}$	(4)
역대수	$x = \text{antiolog}_{10}\, p$	$\frac{s_x}{x} = y2.303\, s_p$	(5)

[a] p, q, r은 s_p, s_q, s_r의 표준편차에 대한 실험적 변수.

자리의 유효숫자를 지니는 것은 유용할 수 있으며 표준편차에서 둘째자리를 포함하는 것은 잘못된 것이 아니다.[11]

그러나 소수점 첫째자리에서 어느 정도 불확정도를 지니는 것을 깨닫는 것은 중요하다. 알려진 표준편차를 지니고 있는 실험값으로부터 결과들을 계산할 때 식 1-29 와 표 1-6 으로부터 계산되어진 표준편차를 알 수 있다. 예제 1-8 과 1-9에 어떻게 반올림하여 유효숫자를 구하는지에 대한 것이 나와 있다.

예제 a1-8

다음 결과에 대한 표준편차와 결과가 어떻게 결정 되었는지 계산하라.

$$x = \frac{[14.3(\pm0.2) - 11.6(\pm0.2)] \times 0.050(\pm0.001)}{[820(\pm10) + 1030(\pm5)] \times 42.3(\pm0.4)} = 1.725129 \times 10^{-6}$$

풀이

첫째 분모의 합과 분자의 차의 표준편차를 찾아야만 한다. 분자에 차의 표준편차를 s_d라고 하면

$$s_d = \sqrt{(\pm0.2)^2 + (\pm0.2)^2} = \pm0.2828$$

이 된다. 분모의 합의 표준편차 s_s는

$$s_s = \sqrt{(\pm10)^2 + (\pm5)^2} = \pm11.180$$

그러면 방정식은

$$\frac{2.7(\pm0.2828) \times 0.050(\pm0.001)}{1850(\pm11.180) \times 42.3(\pm0.4)} = 1.725129 \times 10^{-6}$$

로 쓸 수 있다.

이 방정식은 나눗셈과 곱셈만 포함하기 때문에 표 a1-6 의 식(2)를 사용하면

$$\frac{s_x}{x} = \sqrt{\left(\frac{\pm0.2828}{2.7}\right)^2 + \left(\frac{\pm0.001}{0.050}\right)^2 + \left(\frac{\pm11.180}{1850}\right)^2 + \left(\frac{\pm0.4}{42.3}\right)^2} = \pm0.10722$$

s_x를 계산하기위하여 위에 계산된 표준편차에 $x = 1.725129 \times 10^{-6}$를 곱하여 얻는다.

$$s_x = \pm0.10722 \times 1.725129 \times 10^{-6} = 0.18497 \times 10^{-6}$$

따라서 답은 $1.7(\pm0.2)\times10^{-6}$이다. 이 예제에서처럼 계산이 완벽할 때 까지 반올림을 미루어야한다. 반올림오류가 허용되기 위해서는 모든 계산을 할 때 중요한 수 다음에 적어도 하나의 수를 두고 계산하여야 한다.

예제 a1-9

다음 계산 결과들에 대한 절대 표준편차를 구하라. 각각의 값에 대한 절대 표준편차는 괄호 안에 주어져 있다.

(a) $x = \log[2.00(\pm0.02) \times 10^{-4}] = -3.69897$
(b) $x = \text{antilog}\,[1.200(\pm0.003)] = 15.8493$
(c) $x = [4.73(\pm0.03) \times 10^{-4}]^3 = 1.0583 \times 10^{-10}$

풀이

(a) 표 a1-6의 식(4)에 따르면

$$s_x = \pm0.434 \times \frac{0.002 \times 10^{-4}}{2.00 \times 10^{-4}} = \pm0.00434$$

따라서

$$\log[2.00(\pm0.02) \times 10^{-4}] = -3.699 \pm 0.004.$$

(b) 표 a1-6의 식(5)을 사용하면

$$\frac{s_x}{x} = 2.303 \times (\pm0.003) = \pm0.006909$$

$$s_x = \pm0.006909 \times 15.8493 = \pm0.1095$$

를 얻는다. 따라서

$$\text{antilog}[1.200(\pm0.003)] = 15.8 \pm 0.1.$$

(c) 표 a1-6의 식(3)으로부터

$$\frac{s_x}{x} = 3\left(\frac{\pm0.03 \times 10^{-4}}{4.73 \times 10^{-4}}\right) = \pm0.01903$$

$$s_x = \pm0.01903 \times 1.0583 \times 10^{-10} = \pm2.014 \times 10^{-12}$$

를 얻는다. 따라서

$$[4.73(\pm0.03) \times 10^{-4}]^3 = 1.06(\pm0.02) \times 10^{-10}.$$

앞의 예는 반올림은 물리량의 표준편차가 알려지면 수학적 오차의 전파를 이용하여 비교적 정확하다는 것을 보여주고 있다. 그러나 늘 계산들은 유효숫자의 규정에 의한

[11] For more details on this topic, go to http://www.chem.uky.edu/courses/che226/download/CI_for_sigma.html.