

# DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN DEL VOLUMEN DE PATRONES VOLUMÉTRICOS, DETERMINADO A PARTIR DEL MÉTODO DE PESADO DE DOBLE SUBSTITUCIÓN

Roberto Arias R., José Manuel Maldonado R.  
Centro Nacional de Metrología  
División de Flujo y Volumen  
km 4,5 Carretera a Los Cués; El Marqués, Qro.  
rarias@cenam.mx, mmaldona@cenam.mx

**Resumen:** Se expone el procedimiento de estimación de la incertidumbre de medición del volumen de agua que entrega un recipiente volumétrico. El volumen de agua es obtenido usando como referencia la densidad del agua pura, midiendo la masa de agua y aplicando correcciones por empuje del aire. La incertidumbre se calcula aplicando la metodología de la Guía para la Estimación de la Incertidumbre en las Mediciones (GUM), y se exponen también los resultados de estimación de incertidumbre del volumen del recipiente aplicando el método de simulación por Monte Carlo (MCS)

## INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones sobre medición de volumen de recipientes volumétricos son muy variadas; desde medición de volumen de hidrocarburos en procesos de transferencia de custodia hasta aplicaciones relacionadas con espectrofotometría de gases. En cuanto al alcance de medición, existen necesidades de medición desde algunos microlitros hasta la determinación de volumen de recipientes de hasta millones de litros.

Para proporcionar trazabilidad a los sistemas de medición de volumen existentes en México, el Centro Nacional de Metrología, a través de la División de Flujo y Volumen ha establecido 2 laboratorios para la calibración de recipientes volumétricos, cubriendo un alcance de medición desde  $10^{-5}$  L hasta 3 000 L.

En esencia, la calibración de un patrón volumétrico consiste en la determinación del volumen que contiene, si su diseño es para contener; o bien del volumen de líquido que el patrón es capaz de entregar después de un cierto tiempo de escurrimiento. Cualquiera que sea el diseño del patrón, siempre será indispensable referir el resultado de volumen a una temperatura de referencia, para lo cual es indispensable conocer el coeficiente de expansión térmica del material de fabricación del patrón.

En CENAM, los patrones de referencia con capacidad menor que 50 L son calibrados normalmente por métodos gravimétricos; mientras que los patrones de volumen mayor que 50 L son calibrados por métodos de transferencia, usando los patrones volumétricos de referencia.

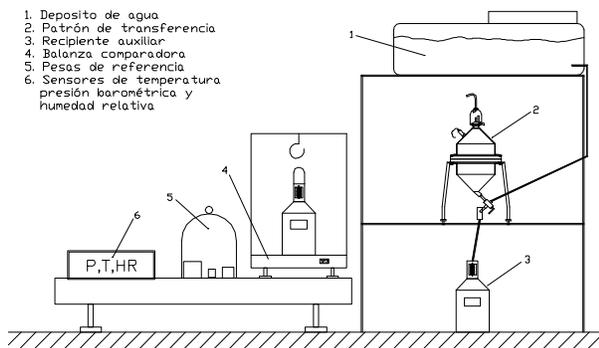
La determinación del volumen por métodos gravimétricos requiere de la medición de la masa de agua que el recipiente contiene o entrega, además de la determinación tanto de la densidad del agua pura a la temperatura de trabajo, como de la densidad del aire a las condiciones atmosféricas que prevalecieron durante la calibración. Así, las mediciones de volumen por método gravimétrico implican finalmente trazabilidad a los patrones nacionales de masa, densidad, temperatura, presión y humedad.

La estimación de la incertidumbre del volumen que contiene o entrega un patrón volumétrico requiere entonces de la consideración de fuentes de incertidumbre como: las pesas de referencia, las cualidades metrológicas del instrumento para pesar, la repetibilidad de las mediciones, las variaciones de temperatura ambiente, presión barométrica, de humedad relativa, la resolución del dispositivo indicador del instrumento bajo calibración, las propiedades físicas del material de fabricación, entre otros.

## DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN

En esta sección se describe el procedimiento para la determinación del volumen que entrega un patrón volumétrico, a una temperatura de referencia de 20 °C, mediante el uso de la técnica de doble sustitución para la determinación de la masa de agua que es entregada por el patrón volumétrico.

Una de las técnicas que puede aplicarse para la calibración de un patrón volumétrico diseñado para entregar requiere del uso de un recipiente auxiliar para almacenar el agua que se drena desde el instrumento bajo calibración; por lo que el volumen entregado por el patrón volumétrico se determina a partir de la diferencia entre la masa del recipiente auxiliar vacío y la masa del recipiente auxiliar lleno con agua (ver figura 1).



**Fig. 1** Diagrama esquemático de la instalación para la calibración del patrón volumétrico.

Una determinación del volumen mediante la técnica de pesado de doble sustitución (conocido también como método de Borda) requiere de la aplicación de una secuencia como la que a continuación se describe,

1. Cargar la pesa de referencia  $m_i$ , nominalmente equivalente a la masa del recipiente vacío y registrar la lectura como  $L_{i1}$
2. Quitar la pesa de referencia y colocar sobre la balanza el recipiente auxiliar vacío, y registrar esta lectura como  $L_{i2}$
3. Agregar la pesa de sensibilidad  $m_s$ , a la balanza y registrar la lectura como  $L_{i3}$
4. Quitar el recipiente auxiliar y volver a cargar la pesa de referencia  $m_i$ , junto con la pesa de sensibilidad  $m_s$ , y registrar la lectura como  $L_{i4}$ .

5. Llenar el patrón volumétrico con agua pura (bi-distilada o desionizada).
6. Registrar los valores de temperatura ambiente, presión barométrica, humedad relativa y temperatura del agua;  $t_a$ ,  $p_a$ ,  $HR$  y  $t_{ag}$ .
7. Vaciar el patrón volumétrico hacia el recipiente auxiliar, permitiendo un tiempo de escurrimiento (normalmente 30 s).
8. Cargar la pesa de referencia  $m_f$ , nominalmente equivalente a la masa del recipiente auxiliar lleno con agua, registrar esta lectura como  $L_{f1}$
9. Retirar la pesa de referencia  $m_f$ , y colocar el recipiente auxiliar lleno con agua, registrar la lectura de la balanza como  $L_{f2}$
10. Agregar la pesa de sensibilidad  $m_s$ , y registrar la lectura de la balanza como  $L_{f3}$
11. Quitar el recipiente auxiliar y colocar nuevamente la pesa de referencia  $m_f$ , registrar la indicación de la balanza como  $L_{f4}$

La aplicación del método de doble sustitución reduce el efecto de la deriva a corto plazo característico de los instrumentos para pesar, y por otro lado permite determinar la sensibilidad de la balanza en el momento de la calibración [1].

El volumen a la temperatura de referencia se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$V_{20^{\circ}C} = \frac{\left( \sum_{i=1}^n m_i - \sum_{i=1}^n m_i \right) \cdot \left( 1 - \frac{r_a}{r_m} \right) + A_f - A_i}{r_{ag} - r_a} \cdot [1 - b \cdot (t_{ag} - 20)] \quad (1)$$

donde  $A_f$  representa las diferencias de masa entre las pesas de referencia y el recipiente auxiliar lleno para el ciclo de pesado final, y se calcula de la siguiente forma [2],

$$A_f = \frac{L_{f2} + L_{f3} - L_{f1} - L_{f4}}{2} \cdot \frac{m_s \left( 1 - \frac{r_a}{r_{ms}} \right)}{L_{f3} - L_{f2}} \quad (2)$$

De igual forma,  $A_i$  representa las diferencias de masa entre las pesas de referencia y el recipiente

auxiliar vacío para el ciclo de pesado inicial, y se calcula de la siguiente forma,

$$A_i = \frac{L_{i2} + L_{i3} - L_{i1} - L_{i4}}{2} \cdot \frac{m_s \left( 1 - \frac{r_a}{r_{ms}} \right)}{L_{i3} - L_{i2}} \quad (3)$$

En la ecuación 1,  $r_m$  representa la densidad de las pesas de referencia empleadas durante los ciclos de pesado, y  $b$  el coeficiente de expansión térmica del material de fabricación del recipiente; mientras que en las ecuaciones 2 y 3,  $r_{ms}$  representa la densidad de la pesa de sensibilidad.

Nótese que la pesa de sensibilidad empleada para los ciclos de pesado inicial y final es la misma; sin embargo, esta situación no siempre es posible y los valores para la pesa de sensibilidad deben escogerse tomando en cuenta las diferencias  $L_{i1} - L_{i2}$  y  $L_{i1} - L_{i2}$ , respectivamente.

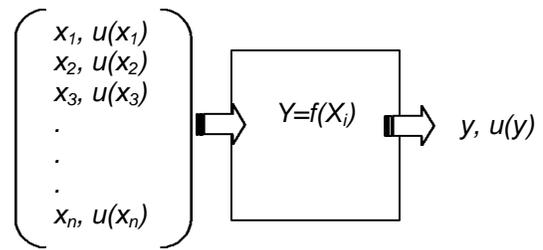
La densidad del aire es calculada a partir de la propuesta de Davis [3], en la que la densidad del aire húmedo puede calcularse a partir de las mediciones de temperatura ambiente, presión barométrica y humedad relativa. Para propósitos de este trabajo, los valores de la Constante Universal de los Gases  $R_u$ , de la masa molecular del aire  $M_a$  y del factor de compresibilidad  $Z$  se consideran como constantes; es decir, se desprecia su contribución a la incertidumbre en la densidad del aire.

La densidad del agua se calcula a partir de la ecuación propuesta por Bettin [4]. En dicha ecuación se establece la relación entre la densidad del agua como una función de la temperatura, a una presión de referencia de 101 325 Pa.

## RESTRICCIONES

La determinación de la incertidumbre del volumen a la temperatura de referencia  $V_{20^\circ\text{C}}$ , se presenta tomando como restricciones los siguientes aspectos,

- \* Se desprecia la correlación entre los valores de las masas de referencia. La suma de dichas correlaciones es insignificante en comparación con la suma de las incertidumbres de las restantes magnitudes de entrada.



**Fig. 2** Metodología propuesta por la GUM para la obtención de la incertidumbre estándar del mensurando.

- \* No se incluye en el presupuesto de incertidumbre la contribución debida a la excentricidad en la balanza. La balanza ha sido provista con un dispositivo que recibe siempre en el mismo sitio la masa del recipiente auxiliar y de las masas de referencia.
- \* Se considera que el agua obtenida de los Laboratorios del Area de Materiales de Referencia del CENAM es tipo I, según la ASTM. Esta afirmación se ampara en las mediciones de resistividad eléctrica que se realizan durante el proceso de producción del agua.

## APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE LA GUM

Tomando como referencia la relación funcional entre el mensurando  $Y = f(X)$ , y las magnitudes de entrada,  $X = \{X_1, X_2, \dots, X_n\}^T$ , la Guía Para Estimación de la Incertidumbre en las Mediciones (GUM) [5] recomienda la obtención de la mejor estimación del mensurando a partir de los mejores valores para cada  $X_i$ , mientras que su desviación estándar puede obtenerse a partir de la aplicación de la Ley de Propagación de Incertidumbres, siempre y cuando se conozca la incertidumbre estándar de cada una de las magnitudes de entrada.

En la figura 2 se representa en forma simple el concepto propuesto por la GUM para la obtención de la mejor estimación del mensurando y de su desviación estándar.

Para propósitos de comparación entre las GUM y la Simulación por Monte Carlo (MCS) en la cuantificación de la incertidumbre expandida de  $V_{20^\circ\text{C}}$ , se presentan los siguientes datos correspondientes a la calibración de un patrón volumétrico de aproximadamente 20 L, calibrado en el modo "para entregar" mediante la técnica gravimétrica.

$x_i$	Valor	Distribución	Inc. estándar
$m_{i1}$	5 000,008 6 g	normal	0,001 5 g
$m_{i2}$	500,000 73 g	✓	0,000 125 g
$m_{i3}$	50,000 043 g	✓	0,000 015 g
$m_{i4}$	9,999 983 g	✓	0,000 010 g
$m_{f1}$	20 000,052 g	✓	0,01 g
$m_{f2}$	5 000,008 6 g	✓	0,001 5 g
$m_{f3}$	100,000 135 g	✓	0,000 03 g
$m_{f4}$	50,000 043 g	✓	0,000 015
$m_{f5}$	20,000 028 g	✓	0,000 012 g
$m_{f6}$	2,000 002 g	✓	0,000 006 g
$m_s$	4,999 986 g	✓	0,000 008 g
$r_{ms}$	7,936 4 g/cm <sup>3</sup>	uniforme	0,092 g/cm <sup>3</sup>
$r_{mi}$	7,947 7 g/cm <sup>3</sup>	✓	0,092 g/cm <sup>3</sup>
$r_{mf}$	7,981 6 g/cm <sup>3</sup>	✓	0,092 g/cm <sup>3</sup>
$t_a$	19,2 °C	normal <sup>i</sup>	0,13 °C
$P$	810,42 hPa	normal <sup>ii</sup>	0,63 hPa
$HR$	53,1 %	normal <sup>iii</sup>	2,75 %
$t_{ag}$	18,95	normal <sup>iv</sup>	0,063 °C
$L_{i1}$	5 560,52 g	normal <sup>v</sup>	0,047 g
$L_{i2}$	5 559,93 g	✓	0,079 g
$L_{i3}$	5 564,93 g	✓	0,090 g
$L_{i4}$	5 565,51 g	✓	0,044 g
$L_{f1}$	25 171,72 g	✓	0,086 g
$L_{f2}$	25 172,46 g	✓	0,025 g
$L_{f3}$	25 177,52 g	✓	0,041 g
$L_{f4}$	25 176,87 g	✓	0,202 g
$b$	0,000 047 7 °C <sup>-1</sup>	uniforme	1,73×10 <sup>-06</sup> °C <sup>-1</sup>
$C_{res}$	0,000	uniforme	0,06 cm
$r_a$	0,000 961 g/cm <sup>3</sup>		
$r_{agua}$	0,998 413 g/cm <sup>3</sup>	normal	0,000 005 g/cm <sup>3</sup>
$V_{20°C}$	19 662,02 cm <sup>3</sup>	Normal	0,25 cm <sup>3</sup>

**Tabla 1** Magnitudes de entrada para la evaluación del volumen de agua a 20 °C que entrega el patrón volumétrico.

i, ii, iii, iv con contribuciones por la calibración del sensor y por las variaciones durante las mediciones.

$x_i$	Coefficiente de sensibilidad	Contribución	GL
$m_{i1}$	0,000 000 cm <sup>3</sup> /g	0,000 00 cm <sup>3</sup>	50
$m_{i2}$	-1,002 482 cm <sup>3</sup> /g	-0,000 12 cm <sup>3</sup>	✓
$m_{i3}$	0,000 000 cm <sup>3</sup> /g	0,000 00 cm <sup>3</sup>	✓
$m_{i4}$	-1,002 482 cm <sup>3</sup> /g	0,000 01 cm <sup>3</sup>	✓
$m_{f1}$	1,002 482 cm <sup>3</sup> /g	0,010 02 cm <sup>3</sup>	✓
$m_{f2}$	0,000 000 cm <sup>3</sup> /g	0,000 00 cm <sup>3</sup>	✓
$m_{f3}$	1,002 482 cm <sup>3</sup> /g	0,000 02 cm <sup>3</sup>	✓
$m_{f4}$	0,000 000 cm <sup>3</sup> /g	0,000 00 cm <sup>3</sup>	✓
$m_{f5}$	1,002 482 cm <sup>3</sup> /g	0,000 01 cm <sup>3</sup>	✓
$m_{f6}$	1,002 482 cm <sup>3</sup> /g	0,000 00 cm <sup>3</sup>	✓
$m_s$	0,254 9 cm <sup>3</sup> /g	0,000 00 cm <sup>3</sup>	✓
$r_{ms}$	0,000 02 cm <sup>3</sup> /g/cm <sup>3</sup>	0,000 00 cm <sup>3</sup>	¥
$r_{mi}$	0,084 78 cm <sup>3</sup> /g/cm <sup>3</sup>	- 0,007 78 cm <sup>3</sup>	✓

$X_i$	Coefficiente de sensibilidad	Contribución	GL
$r_{mf}$	0,383 8 cm <sup>3</sup> /g/cm <sup>3</sup>	0,035 37 cm <sup>3</sup>	✓
$T_a$	-0,062 5 cm <sup>3</sup> /°C	0,008 27 cm <sup>3</sup>	¥
$P$	0,020 5 cm <sup>3</sup> /hPa	0,012 95 cm <sup>3</sup>	¥
$HR$	-0,001 7 cm <sup>3</sup> /%	0,004 47 cm <sup>3</sup>	¥
$t_{ag}$	2,912 cm <sup>3</sup> /°C	0,183 21 cm <sup>3</sup>	28
$L_{i1}$	0,501 cm <sup>3</sup> /g	0,023 60 cm <sup>3</sup>	3
$L_{i2}$	-0,384 cm <sup>3</sup> /g	-0,030 46 cm <sup>3</sup>	✓
$L_{i3}$	-0,618 cm <sup>3</sup> /g	-0,055 94 cm <sup>3</sup>	✓
$L_{i4}$	0,501 cm <sup>3</sup> /g	0,022 00 cm <sup>3</sup>	✓
$L_{f1}$	-0,495 cm <sup>3</sup> /g	-0,042 66 cm <sup>3</sup>	✓
$L_{f2}$	0,631 cm <sup>3</sup> /g	0,015 82 cm <sup>3</sup>	✓
$L_{f3}$	0,359 cm <sup>3</sup> /g	0,014 65 cm <sup>3</sup>	✓
$L_{f4}$	-0,495 cm <sup>3</sup> /g	-0,100 20 cm <sup>3</sup>	✓
$b$	20 644,1 cm <sup>3</sup> /°C <sup>-1</sup>	0,035 75 cm <sup>3</sup>	¥
$C_{res}$	0,780 cm <sup>3</sup> /cm	0,045 03 cm <sup>3</sup>	¥
$V_{20°C}$	19 662,018 cm <sup>3</sup>	normal	0,25 cm <sup>3</sup>
<b>Grados efectivos</b>			<b>105</b>
<b>Factor t</b>			<b>2,02</b>
<b>Incertidumbre expandida</b>			<b>0,505 cm<sup>3</sup></b>

**Tabla 2** Contribuciones a la incertidumbre del volumen a 20 °C, de acuerdo con la GUM

Las masas  $m_{i1}$  y  $m_{i2}$  corresponden a la misma pesa, ya que fue empleada durante los ciclos de pesada final e inicial; de la misma forma,  $m_{i3}$  y  $m_{i4}$  se refieren a la misma pesa.

Aún cuando se sabe que existe correlación entre las pesas de referencia y entre las lecturas de masa obtenidas de la balanza comparadora, para propósitos del presente trabajo se han despreciado dichas contribuciones. En la determinación de los grados efectivos de libertad se ha considerado que las magnitudes de entrada son independientes entre sí, con el propósito de usar la ecuación de Welch-Satterthwaite.

## OBTENCIÓN DE LA INCERTIDUMBRE POR SIMULACIÓN –método de Monte Carlo, MCS-

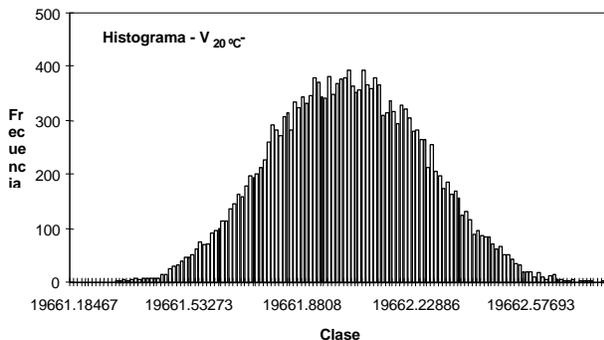
La aplicación de los métodos de simulación para determinar la incertidumbre de medición no debe verse como una técnica que compita con la metodología propuesta en la GUM. De hecho, es de notarse que la GUM (ver cláusula G.1.5) permite la aplicación de otras técnicas, diferentes a la establecida en dicho documento, cuando por ejemplo la función que define al mensurando es no lineal y una expansión en series de Taylor de primer orden no proporcione una aproximación aceptable; por lo que el método de Simulación por Monte

Carlo no contradice las recomendaciones de la GUM [6] y puede calificarse como “compatible”. De hecho, una comparación entre los resultados que se obtienen aplicando la metodología GUM y MCS puede ser realizada para validar los resultados obtenidos mediante la aplicación de la GUM.

Cualquiera que sea el método para obtener la incertidumbre expandida del mensurando, es un requisito indispensable obtener información acerca de las funciones de densidad de probabilidad (fdp) de cada una de las variables de entrada. Esto es, aún el método MCS requiere partir de ese conocimiento básico.

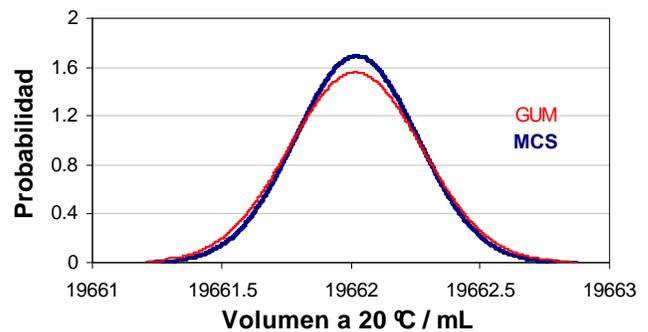
Una vez que las *fdp* de cada variable de entrada,  $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)^T$ , son establecidas, entonces mediante alguna herramienta de generación de números aleatorios, que considere cada tipo de distribución, es posible proponer una gran cantidad de valores para cada una de las variables de entrada. Con cada grupo de valores “simulados” entonces es posible obtener también una gran cantidad de valores para el mensurando [7].

Una vez simulados los “*m*” posibles valores del mensurando, entonces es posible cuantificarlo estadísticamente; esto es, es posible obtener su función de densidad de probabilidad, su desviación estándar, los límites del intervalo de cobertura para un nivel de confianza *p*, entre otras informaciones. La efectividad del MCS para determinar el intervalo de cobertura depende del uso de un número adecuado de réplicas *m*. En general, a mayor número de réplicas, mayor será la confianza en los límites del intervalo de cobertura. En la fig. 2 se muestra el gráfico de distribución de frecuencias obtenido para el mensurando (volumen a 20 °C).



**Fig. 3** Gráfico de distribución de frecuencias para  $V_{20}^{\circ C}$  obtenido a partir de 20 000 réplicas, según el método de Simulación por Monte Carlo.

En la tabla 3 se muestra una comparación de los resultados obtenidos aplicando el procedimiento de la GUM y MCS. Puede verse que la diferencia en la estimación del mensurando entre ambos métodos es despreciable, mientras que existen ligeras diferencias en la construcción de los intervalos de cobertura.



**Fig. 4** Funciones de densidad de probabilidad para el  $V_{20}^{\circ C}$  según GUM (en azul y resaltado) y MCS (en rojo).

Método	Y [cm <sup>3</sup> ]	u(y) [cm <sup>3</sup> ]	Intervalo de cobertura 95%
GUM	19 662,018	0,25	[19 661,513; 19 662,523]
MCS	19 662,022	0,24	[19 661,542; 19 662,502]

**Tabla 3** Comparación de resultados GUM vs MCS (*m* = 20 000 réplicas)

En la figura 4 se muestran curvas correspondientes a las funciones de densidad de probabilidad obtenidas a partir de los resultados obtenidos por cada uno de los dos métodos. Dichas ecuaciones se han obtenido mediante la aplicación de la siguiente función,

$$f(x) = \frac{1}{s\sqrt{2p}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left[\frac{x-m}{s}\right]^2\right] \quad (4)$$

donde los valores de *m* y *s* representan las estimaciones del mensurando y de su desviación estándar respectivamente; y son aquellos que se obtuvieron a través de las estimaciones por la metodología de la GUM y por el método de simulación por Monte Carlo.

La figura 4 tiene valor cualitativo solamente ya que la función de densidad de probabilidad para los datos obtenidos de la aplicación de la GUM corresponden a una función de distribución *t-student*, en virtud del número finito de grados efectivos de libertad para  $V_{20\text{ °C}}$  (ver tabla 2).

## DISCUSIÓN

El intervalo de cobertura obtenido a partir de la GUM resulta ligeramente más amplio que el obtenido por MCS, para el mismo nivel de confianza. Este hecho puede deberse a que algunas contribuciones a la incertidumbre de  $V_{20\text{ °C}}$  tienen pocos grados de libertad, en razón de la cantidad limitada de mediciones realizadas.

En este ejercicio de estimación de incertidumbres se han despreciado las contribuciones debido a la correlación entre las variables de entrada; sin embargo, es posible mediante la manipulación de “*distribuciones conjuntas*”, considerar su aportación a la incertidumbre estándar del mensurando.

## CONCLUSIONES

Se ha expuesto la estimación de incertidumbres para el volumen que entrega un patrón volumétrico a una temperatura de referencia de 20 °C, y que ha sido calibrado en el modo “*para entregar*”. Los límites de cobertura obtenidos mediante la GUM y MCS, a un nivel de confianza determinado, son muy cercanos entre sí. Aún cuando se requiere realizar alguna validación estadística de la equivalencia de dichos límites.

Mediante la comparación de las dos metodologías de estimación de incertidumbres (GUM y MCS) es posible validar cualitativa y cuantitativamente los cálculos de incertidumbre realizados para cualquier aplicación.

La distribución de probabilidad del mensurando, así como sus principales parámetros estadísticos puede obtenerse fácilmente mediante la aplicación del MCS.

Los cálculos aquí presentados deberán “*refinarse*” al considerar las contribuciones por la potencial correlación entre variables de entrada.

## REFERENCIAS

- [1] Becerra, S. Luis O.; Nava M. Jorge; *Calibración de pesas por medio del método ABBA*; Publicación Técnica CNM-INC-PT-002; CENAM, 2001.
- [2] Houser, J. F., *Procedures for the Calibration of Volumetric Test Measures*, National Bureau of Standards (U.S.), NBSIR 73-287, 1973, 22 p
- [3] Davis R. S., *Equation for the Determination of the Density of Moist Air*, (1981/1981), *Metrología*, 1991, 29, 67-70
- [4] Bettin, H., and Spieweck, F., *Die Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur nach Einfuehrung der Internationalen Temperaturskala von 1990*, PTB-Mitteilungen, 100, 1990, 195-196.
- [5] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC AND OIML, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISBN 92-67-10188-9, Second Edition, 1995.
- [6] Cox M. G., Harris P. M., *GUM Supplements*, Obtenido de la librería virtual de NPL.
- [7] Binder K. *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics, Topics*; *Curr. Phys.*, Vol 36, 2<sup>nd</sup> ed. (Springer, Berlin, Heidelberg 1987)