

论文分类号 TP212

单 位 代 码 10183

研 究 生 学 号 2006512021

吉 林 大 学
硕 士 学 位 论 文

基于 MSP430 单片机的 pH 计的研制

The Design Of pH Meter Based On
MSP 430

作者姓名：董华

专 业：电路与系统

导师姓名：李宝华


及 职 称：教授

学位类别：工学硕士

论文起止年月：2006 年 12 月 至 2008 年 4 月

吉林大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的硕士学位论文，是本人在指导教师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名： 

日期：08年 5 月 10 日

作者姓名	董华		论文分类号	TP212	
			研究生学号	2006512021	
学位类别	工学硕士		授予学位单位	吉 林 大 学	
专业名称	电路与系统		培养单位 (院、所、中心)	电子科学与 工程学院	
研究方向	非电信号与 电路系统		学习时间	2006 年 9 月 至 2008 年 7 月	
论文中文题目	基于 MSP 430 单片机的 pH 计的研制				
论文英文题目	The Design of pH Meter Based on MSP 430				
关键词(3-8 个)	pH 计, MSP430, 电位测量法, 温度补偿, 两点校正				
导师情况	姓 名	李宝华	职称	教 授	
	学历学位	硕士	工作单位	吉林大学	
论文提交 日期	2008 年 5 月 日		答辩日期	2008 年 5 月 日	
是否基金资助项目	否	基金类别及编号			
如已经出版, 请填写以下内容					
出版地(城市名、 省名)			出版者(机构)名称		
出版日期			出版者地址(包 括邮编)		

提 要

目前,国内外已研制出许多不同类型和不同档次的 pH 计。但国外高精度的产品价格大都非常昂贵,而国内产品虽然具有价格优势,但大多数还停留在低档产品阶段,测量的幅度范围、精度有限,因此,如何设计测量精度更高的 pH 计,如何降低生产的成本,从而得到更广泛的推广和使用是一个需要解决的问题。本论文即着眼于功能更强大、成本更低廉、体积更小、功耗更低的智能仪器,设计了一个基于 MSP430 单片机的便携式 pH 检测仪。设计并实现了 pH 传感器电极输出温度信号及 pH 信号的放大处理前级电路,两组信号经 A/D 转换后送入单片机,进行数据处理得到当前被测溶液的准确 pH 值,并通过液晶显示出来;对于温度变化、探头老化引起的误差,采用两点校正法,分别对能斯特方程的斜率项及截距项进行软件校正。为增强检测仪的产品性,论文在低功耗模式、低电检测等方面也做了相应的阐述。

关键词: pH 计; MSP430; 电位测量法; 温度补偿; 两点校正

目录

提 要	1
第一章 绪论	1
1.1 酸碱度测量	1
1.2 智能仪器的功能特点及应用	1
1.3 智能 pH 计的发展现状和趋势	5
1.4 论文章节的安排	5
1.5 小结	6
第二章 硬件设计	7
2.1 微处理芯片的选择	7
2.2 pH 电极传感器的选择	10
2.3 整体设计	11
2.4 pH 值传感器接口电路设计	12
2.5 温度传感器接口电路设计	13
2.5.1 温度信号处理电路	14
2.5.2 放大电路的误差分析	15
2.6 人机接口电路设计	16
2.6.1 按键接口电路设计	16
2.6.2 液晶显示电路设计	18
2.7 低电检测报警电路设计	19
2.8 硬件抗干扰措施	20
2.9 JTAG 技术	21
2.10 小结	23
第三章 软件设计	24
3.1 IAR C430 应用	24
3.2 功能分析和任务划分	26
3.3 A/D 转换	28
3.4 按键工作方式设计	31
3.5 FLASH 存储的读写	32
3.6 校正	35
3.7 时钟发生机制和时间资源	36
3.8 CPU 运行抗干扰措施	37
3.9 小结	39
第四章 智能 PH 计的测量原理	40

4.1 电位法测量原理.....	40
4.2 温度补偿.....	41
4.3 两点自动校准.....	42
4.3.1 两点校准基本原理:	42
4.3.2 两点校准方法的改进.....	44
4.4 误差分析.....	44
4.4.1 标准溶液对 pH 测量的影响.....	45
4.4.2 传感器电极对 pH 测量的影响.....	45
4.4.3 测量温度对玻璃电极的影响.....	46
4.4.4 被测溶液对传感器电极的影响.....	47
4.4.5 操作方法对 pH 测量的影响.....	48
4.5 小结.....	48
第五章 试验数据及结果.....	49
5.1 温度测量部分试验数据.....	49
5.2 pH 值测量部分试验数据.....	50
5.2.1 pH 值测量部分稳定性试验.....	51
5.2.2 pH 值测量精度试验.....	54
总结.....	55
参考文献.....	57
摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
致 谢.....	VI

第一章 绪论

1.1 酸碱度测量

溶液的 pH 值是溶液酸性大小的标度,其定义为氢离子活度的负对数,用以公式表示^{[1][2]}:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

溶液在 25℃ 时,若 pH=7 则溶液呈中性, pH 值小于 7 则溶液呈酸性, pH 值大于 7 则溶液呈碱性。一般水溶液的 pH 值变化范围为 0—14,最大变化范围是-1—15。pH 值是溶液的酸度标度,它对溶液的物理化学性质、化学反应速度、生成物的成分、性质及微生物的生长和新陈代谢等都有很大的影响。测量溶液 pH 值的 pH 计是一种电化学式分析仪器,在化学、石油、发电、造纸、食品、医疗、制药等行业皆有应用。在 pH 值测量过程中,影响其测量准确性的因素很多,其中电极的老化、被测溶液的温度变化以及电路的稳定性等都对测量带来一定的误差,本文采用 430 系列单片机设计开发便携式 pH 计,充分发挥该芯片的高集成低功耗以及灵活的编程能力,显著的提高数据采集和抗干扰性。对在测量过程中的温度影响,应用温度传感器结合软件的设计完成温度补偿。

1.2 智能仪器的功能特点及应用

智能仪器是一种新型的电子仪器,它是一种以微处理器为主体的测量仪器,是计算机技术、仪表技术、传感器技术相结合的产物。由于微处理器的应用,使得测量仪器具有数据存储、数据处理、逻辑判断以及自动测试等功能。与传统的指针式仪器、数字式仪器相比,带微处理器的测量仪器具有一定的智能性,因此被称为智能仪器,其出现极大地扩充了传统仪

器的应用范围。

智能仪器的功能特点主要有以下几个方面^[45]：

1、操作自动化：仪器的整个测量过程如键盘扫描、量程选择、开关启动闭合、数据的采集以及传输与处理等都由单片机或微控制器来控制操作，实现测量过程的全部自动化。

2、软件控制：智能仪器运用软件编程可以代替大量的硬件逻辑电路。如硬件设计中的分压、延时电路以及带记忆功能的电路用软件都可以非常容易的实现。智能仪器根据功能编写软件程序，按照设计的流程执行指令，进行各种逻辑判断，驱动某一执行元件完成动作。和硬件工作方式相比，软件的引入带来了极大的方便和灵活性。当仪器的功能需要改变时，不需要改变硬件结构，只要改变软件程序即可。但是由于软件在速度上相对于硬件来说较慢，因此在一些要求速度很高的实时控制场合就受到了限制。

3、运算和数据处理功能：对测量数据进行运算和数据处理功能是智能仪器最突出的特点。在智能仪器中可以采用软件对测量结果进行复杂的运算，而且精度较高。而硬件电路的精度受外界环境的影响随机干扰很大，复杂运算几乎无法进行。不仅如此，软件还可以实现各种算法，如各种误差的计算和补偿、非线性校正、工程值的转换以及抗干扰等。

4、自校正、自诊断等多种控制功能：智能仪器有自动校正零点，切换量程以及对系统自身进行测试，发现故障报警等功能。智能仪表能自动检测出故障的部位甚至故障的原因，这种自测试可以在仪器启动时运行，同时也可在仪器工作中运行，极大的方便了仪器的维护。

5、具有友好的人机对话能力：智能仪器采用键盘代替传统仪器中的切换开关，操作人员只需通过键盘输入命令，就能实现某种测量功能。与此同时，智能仪器还通过显示屏将仪器的运行情况，工作状态以及对测量数据的处理结果及时告诉操作人员，使仪器的操作更加方便直观。

以微处理器为核心的智能仪器的基本组成结构如图 1.1 所示：

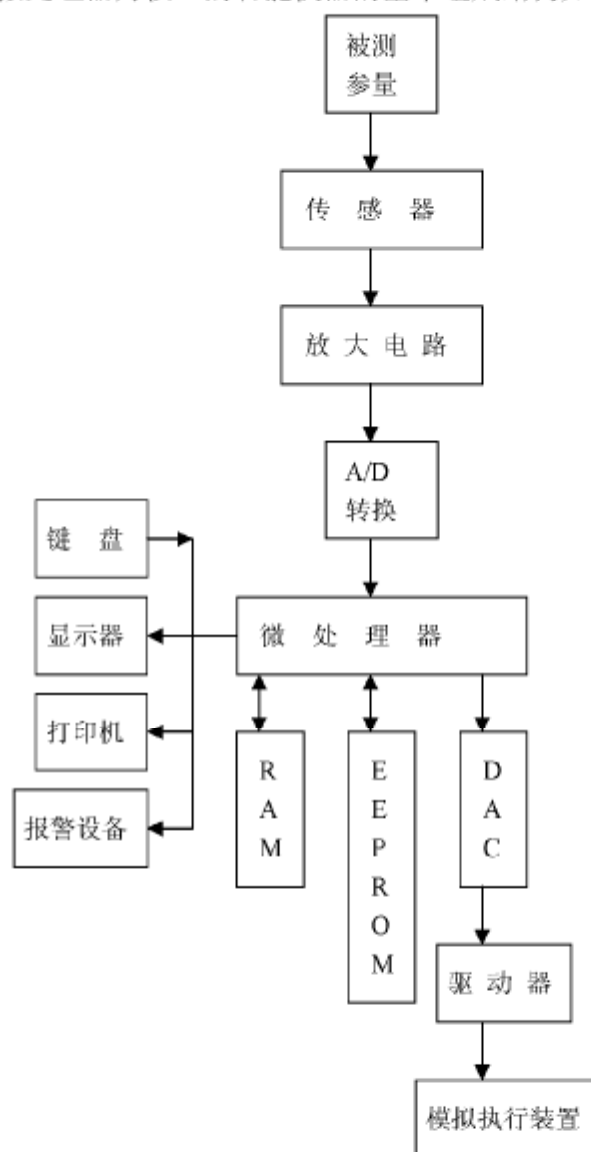


图 1.1 智能仪器基本组成结构框图

微处理器是智能仪器的主体，对于小型仪器来说，微处理器内部的存储器已经足够；功能比较复杂的仪器由于需要进行复杂的数据处理，完成复杂的控制功能，测量的数据也较多，这时就需要外扩片外的存储器

(RAM,ROM)。被测参量经过测量电路变成能够检测的模拟电压信号,经过 A/D 转换成数字量进入微处理器;微处理器经过键盘输入的各种命令控制程序的流程,如驱动显示器显示测量数据、通过通讯接口和 PC 机或者其它仪器通讯、由控制接口输出能够完成各种控制功能的电压等。智能仪器的整个工作过程均在软件程序的控制下自动完成的,存储在 ROM 中的软件程序可以由很多个模块组成,每个模块实现一种特定的功能。

智能仪器设计任务主要包括微处理器芯片的选择、硬件设计和软件设计。

在智能仪器中,微处理器是核心,因此在智能仪器的设计中首先应该必须考虑微处理器的选择,然后确定与之相其配的外围芯片。在选择微处理器时,需要考虑的因素主要有字长(数据总线的宽度)、指令功能、CPU 主频、中断能力、功耗、成本以及市场上对此种微处理器的供应情况等。

硬件设计可以分为测量电路设计和微处理器输入输出接口电路设计。设计时首先根据传感器的工作原理,选择合适的传感器测量电路,然后由仪器所需实现的功能和精度要求,设计放大、滤波、模拟量转换等功能模块。微处理器接口电路是微处理器和外部设备交换信息的通道,设计的关键在于参数值的计算,选择满足要求的模块芯片、印刷电路板制作等。

软件设计过程大致可分为一下几个阶段:任务描述、程序设计、编码、查错、调试等。在软件程序的设计中结构化设计和模块化编程是当前广泛采用的设计方法。软件设计时通常把整个程序分为若干个不同的模块,每个模块实现特定的任务,各个模块之间相对独立。智能仪器的软件按功能可以分为两个部分,即用于管理仪器正常工作的监控程序模块和用于所要求的功能模块。在各个功能模块内部,程序流程按照顺序、条件、循环等基本结构类型来规划,使其满足结构化设计的要求。

1.3 智能 pH 计的发展现状和趋势

目前有多种测量溶液的 pH 值的传感器,如光化学 pH 传感器、离子敏 pH 传感器、玻璃电极传感器、铈电极传感器、酶 pH 传感器等,与其他传感器相比,玻璃电极传感器具有测量范围宽、重复性好、稳定性高、精度高等特点,因此以玻璃电极作传感器的电位测量法获得了广泛的应用,但玻璃电极的高内阻和溶液温度等因素影响这种测量方法的准确性,现在的酸度测量仪采用铂热电阻温度传感器和桥路测量电路检测溶液的温度,软件校准测温电路的偏差和非线性。

目前,国内外已研制出许多不同类型和不同档次的 pH 计。但国外高精度的产品价格大都非常昂贵,很多国内中小型企业难以承受,而国内产品虽然具有价格优势,但大多数还停留在低档产品阶段,测量的幅度范围、精度有限,因此,如何设计测量精度更高的 pH 计,如何降低生产的成本,从而得到更广泛的推广和使用是一个需要解决的问题。功能更强大、成本更低廉、体积更小、功耗更低的智能仪器是 pH 计发展的趋势^{[5][8][27]}。

1.4 论文章节的安排

本论文共分为五章。第一章是绪论,介绍了 pH 值测量的概念和方法, pH 计的国内外发展现状,分析了智能仪器的特点,组成及其应用,在此基础上阐述了本课题的研究意义;第二章是硬件设计,介绍了 pH 计硬件电路的整体设计、信号处理电路、供电电路设计、降低功耗的方法、人机接口电路设计等;第三章是软件设计,介绍了智能 pH 计软件的整体规划,各功能模块的设计,系统时钟机制的管理等;第四章阐述了 pH 值测量的原理及校正和温度补偿的理论依据及方法;第五章记录了试验过程和试验结果;最后结论对本论文的工作做了总结。

1.5 小结

本章首先介绍了 pH 值测量的概念、意义, 分析了仪器仪表的发展趋势—智能仪器的特点 and 设计方法, 介绍了 pH 计的国内外现状和发展方向, 在此基础上阐明了课题的研究内容, 最后说明了论文的章节安排。

第二章 硬件设计

智能 pH 计的硬件设计包括微处理器芯片的选择及其电路设计、前级信号处理电路及电源管理电路等内容。

2.1 微处理芯片的选择

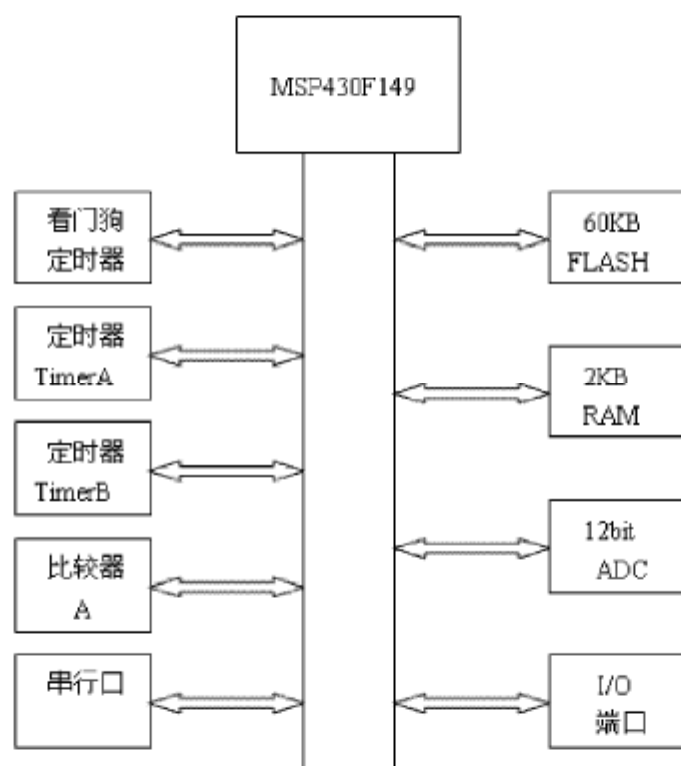


图 2.1 MSP430F149 芯片结构

微处理器芯片是智能 pH 计的核心，它的选择决定了 pH 计的智能化程度的强弱以及结构的繁简。选择微处理器芯片的主要原则主要有：运算字长、寻址范围、执行速度、功耗等。智能 pH 计需要精度较高的 A/D 转换、温度补偿的复杂运算，同时作为便携式产品需要在工作过程中尽可能

的降低功耗，传统单片机由于性能上的局限难以胜任，MSP430 系列单片机是美国德州仪器公司近几年开发的新一代十六位单片机，该单片机在设计上打破常规，采用了全新的概念，其突出的优点是低电源电压、超低功耗、有多个系列和型号，它们分别在一些基本功能模块按不同的应用目标组合而成。典型应用是智能家庭仪表、医疗设备和保安系统等方面，由于其较高的性能价格比，应用已日趋广泛。本论文选用微处理器型号为 MSP430F149，其芯片结构如图 2.1。

MSP430F149 的主要特点如下^{[12][38][39]}：

1、超低功耗

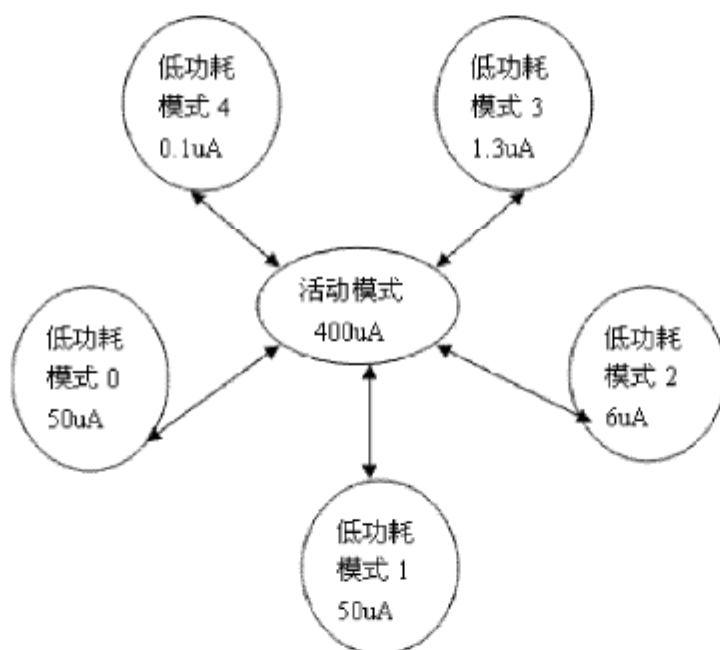


图 2.2 MSP430F149 工作模式消耗电流图

MSP430F149 电源电压采用 1.8V—3.6V 低电压，RAM 数据保持方式下耗电仅 0.1uA，活动模式耗电 250uA/MIPS（MIPS：每秒百万条指令数），IO 输入端口的漏电流最大仅 50nA。由于系统运行时使用的功能模块不同，

即采用不同的工作模式，芯片的功耗有明显的差异。在系统中共有一种活动模式 (AM) 和 5 种低功耗模式 (LPM0—LPM4)。其各模式状态下消耗电流如图 2.2 所示。在各种低功耗模式与活动模式之间可快速由指令进行切换，根据实际要求可以使单片机工作在不同的状态模式下，从而可以使系统的电流消耗更小、电池的寿命更长。

2、高性能模拟技术及丰富的片上外围模块。片上内置模数转换器 ADC12，可以选择采样时序、转换时钟和工作模式，不依赖 CPU 独立工作，由软件启动，转换完成后结果存储在相应的寄存器中，在计算时读取即可；芯片集成 60K FLASH ROM 和 2K RAM 存储器，用于存储程序指令和数据；除此之外，还有模拟比较器、定时器 A、定时器 B、硬件乘法器等功能模块。可以有效的降低成本，节省空间，减少布线干扰，使得仪器体积小，重量轻，精度高成为可能。

3、强大的处理能力。MSP430 系列单片机是 16 位单片机，MSP430F149 采用了目前流行的，颇受学术界好评的精简指令集(RISC)结构,一个时钟周期可以执行一条指令(传统的 MCS51 单片机要 12 个时钟周期才可以执行一条指令)。

4、系统工作稳定。上电复位后，首先启动 CPU，以保证程序从正确的位置开始执行，保证晶体振荡器有足够的起振及稳定时间。然后软件可设置适当的寄存器的控制位来确定最后的系统时钟频率。如果晶体振荡器在用做 CPU 时钟 MCLK 时发生故障，DCO 会自动启动，以保证系统正常工作,其运行环境温度为-40—+85℃，运行稳定、可靠性高、适用于各种民用和工业环境。

5、方便高效的开发环境。MSP430F149 片内有 JTAG 调试接口，还有可电擦写的 FLASH 存储器，因此采用先通过 JTAG 接口下载程序到 FLASH 内，通过 JTAG 接口控制程序起行、读取片内 CPU 状态，以及存

存储器内容等信息供设计者调试，整个开发（编译、调试）都可以在同一个软件集成环境中进行。这种方式只需要一台 PC 机和一个 JTAG 调试器，不需要专用仿真器和编程器。

2.2 pH 电极传感器的选择

pH 值测量电极由指示电极和参考电极组成。目前指示电极主要有玻璃电极和金属电极两大类。其中玻璃电极广泛用于实验室测量和工业测量，而金属电极仅用于工业测量。参考电极的种类较多，在实际应用中常把它们分为液体盐析参比电极与固体参比电极两大类^{[2][3][4]}。

1、玻璃电极

玻璃电极属于膜电极的一种，在很宽的 pH 值范围内对 H^+ 具有特殊的选择性。玻璃电极的下端是由具有氢功能的钠玻璃或锂玻璃熔融吹制而成的敏感薄膜，可呈球形、圆柱体形和毛细管形等多种形状。膜厚一般在 0.1mm 左右，电阻值在兆欧数量级。设“基准点” pHs 为 0，并且令 E 等于 E_x ， E_0 等于 E_a ，pH 等于 pHx，则玻璃电极的电位变化与被测溶液中的 pH 值成如下线性关系^[1]：

$$E = E_0 + \frac{2.303RT}{F} * pH \quad (2.1)$$

式中：E 一指定浓度下的电极电势

E_0 — “0” 基准点电极电势

2、金属电极

由于大多数金属的化学性质都很活泼，它们不但与 H^+ 发生作用，同时也可能与其它离子发生作用，所以实际上能用于工业测量的金属电极并不多。目前，用来测量 pH 值的商品金属电极有铈电极和钽电极两种。

玻璃电极和金属电极在 pH 值测量中都具有良好的复现性，均能在宽范围内可以接受的准确度测量出被测溶液的 pH 值。但这两种电极存在以下主要区别：

(1) 金属电极的测量原理建立在氧化—还原的电化学基础上，金属电极的金属表面直接参与氧化—还原反应。玻璃电极的玻璃膜表面不参与氧化—还原反应，玻璃膜本身化学性能稳定、洁净、无毒，是一种“绿色环保”电极。

(2) 玻璃电极的内阻大，高达数十兆欧甚至数百兆欧，信号微弱，抗干扰能力差，对仪表及环境要求高。金属电极的内阻很小，仅取决于参比电极的内阻(约为 $10\sim 30\text{k}\Omega$)，信号较强，抗干扰能力好，对仪表及环境要求不高。

(3) 玻璃电极的测量范围很宽，包括 pH 值 0—14 的全部范围。而金属电极的测量 pH 值范围一般在 4—12 以内，超出这个范围电极很容易受到腐蚀。

(4) 金属电极可以采用硬摩擦等方式清除电极表面的积垢保证在线测量的连续性，而玻璃电极则因其易碎不能使用此方法。金属电极能在测量条件恶劣的介质中进行连续测量，擅长在有坚硬积垢的工艺流程中以及污水处理等场合工作。

综上各优缺点比较，本智能 pH 计采用玻璃电极传感器，其工作温度跨度较大，能够适用于一般的民用或工业环境。

2.3 整体设计

智能 pH 计的电路可分为模拟电路和数字电路两部分。模拟电路整体框图如图 2.3，pH 电极传感器输出两个信号：测量温度的热敏电阻阻值信号和与溶液 pH 值相对应的电压信号，将此两路信号经过处理放大，直接

由 MSP430F149 上的 A/D 转换成数字量，微处理器芯片进行数据处理，得到的测量结果由液晶显示输出。数字部分的核心是 MSP430F149，键盘和显示器是人机对话的接口。

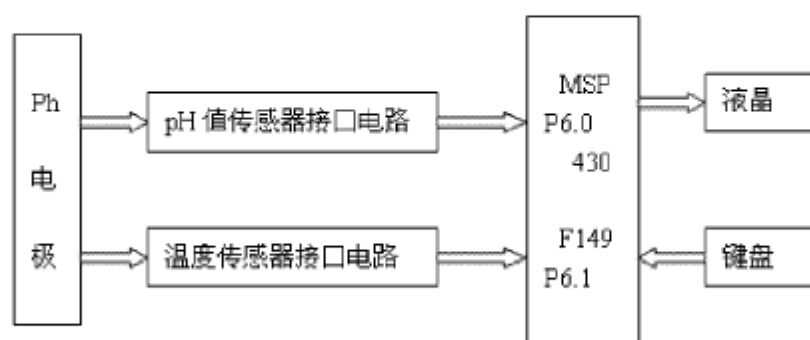


图 2.3 整体框图

2.4 pH 值传感器接口电路设计

从复合 pH 电极的信号电极和参比电极两端输出的信号为电压，在一定的温度下只要知道了电压值，即可求出溶液的 pH 值，pH 值的测量实际上就是电压信号的测量，信号的采集电路是本智能 pH 计的重点，也是其它工作的基础。由于复合 pH 电极内阻很高，故测量电路的关键是实现高阻抗的输入^{[9][10]}。

要实现高阻抗输入，首先要求运放要具有很高的输入阻抗，一般玻璃电极的内阻最高可达 $10^{12}\Omega$ ，即运放的输入阻抗高于传感器内阻时，才能得到正确的电压信号，本论文选用 TLC4502 高性能高阻运放（常温 25°C 下输入阻抗为 $10^{12}\Omega$ ），且为单电源供电，则大大降低了电源部分的要求，也为便携式产品提供了可能。

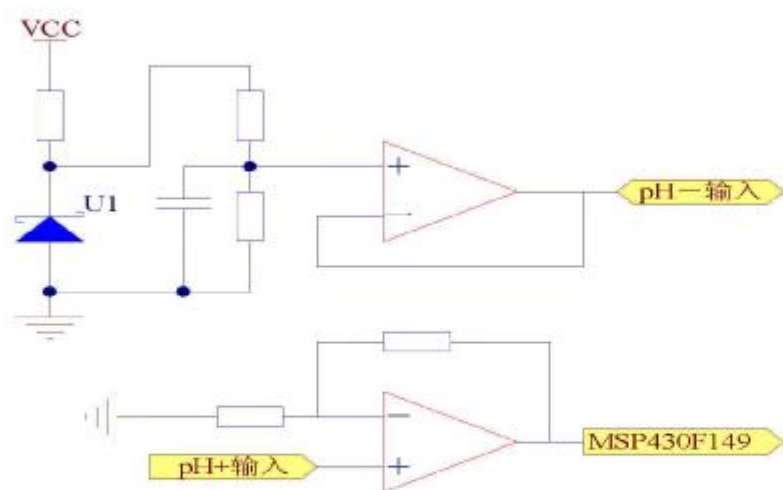


图 2.4 pH 信号前级处理电路原理图

pH 传感器电极输出的信号为信号电极和参比电极的相对电压，本论文选用的传感器参比电极为中性溶液，即当被测溶液 pH 值为 7 时，其输出电压理论为 0，而其余情况则根据溶液酸碱性不同，输出电压正负变化。根据运算放大器的工作原理，有负电压的输入与单电源供电矛盾。但因输出信号是相对于参比电极的电压差值，那么给参比电极（pH-输入）赋予一个合适的电压值，则可以保证信号电极（pH+输入）电压恒为正值，运放单电源供电即可满足要求。电极输出电压并不符合 MSP430F149 A/D 转换输入要求，经过运放基本的放大功可使其达到模数转换所需电压范围，即可送入单片机进行数据处理。

2.5 温度传感器接口电路设计

温度是影响传感器输出电压和 pH 值之间关系的重要因素，同一溶液在不同温度下会呈不同的 pH 值（如公式 2.1 所示，被测溶液 pH 值为温度的函数），故温度补偿过程为 pH 计必要且极其关键的步骤，则其中参数温度值的精度也会直接影响 pH 计的测量精度。

2.5.1 温度信号处理电路

本论文选用的 pH 传感器电极中含有测量温度的热敏电阻，其阻值随温度变化而变化，而电阻值并不是想要得到的信号，温度信号处理电路的重点则在于将变化的电阻值转换为相应变化的电压值，经过处理使其变化于 MSP430F149 A/D 转换所需的电压值，送入微处理器。

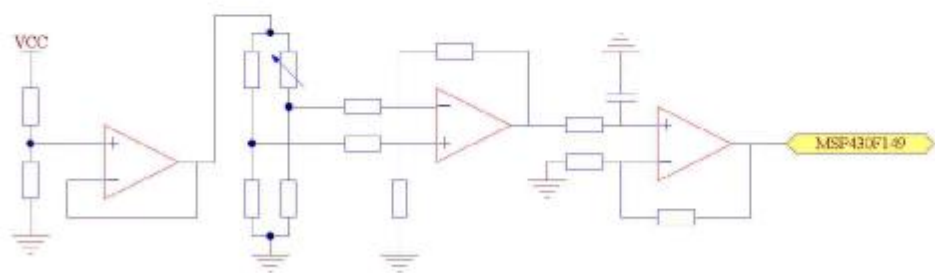


图2.5 热敏电阻信号前级处理电路原理图

阻值变化到电压变化的转换采用电桥电路来完成，图2.5^{[9][10]}中可变电阻即为传感器中的热敏电阻，电桥中其余三个电阻选用相同的阻值，其值为pH计工作温度极限值时热敏电阻的阻值，以保证后步差动放大时运算放大器正反向输入的电压差恒为正值，则在此极限温度下，电桥处于平衡状态，差动放大输入电压差为零。温度变化，热敏电阻阻值随之发生变化，电桥的平衡即被破坏，电桥两端的压差经过两级运放的放大送入微处理器中，根据这个压差和热敏电阻阻值和温度之间的关系，就可以导出此时的温度。

电桥的平衡性不仅与阻值的选取有关，还和电桥供电电压有关，如使用过大电压，其平衡性将会降低，经过文献查阅，电桥供电电压在1V左右时其平衡性较好，这并非电源可直接提供的电压值，故经过电阻分压得到所需电压值，并经过电压跟随器处理，给平衡电桥供电。

电桥后面两级运放起到共同放大的作用，因本文需要放大倍数较高

(约为9倍),如采用一级放大,则对运放本身的精度要求很高,即使精度达到要求,较大倍数的放大也会引入误差,两级放大虽然电路较一级繁琐,但对运放精度降低了要求,也可以保证电路恒定的放大倍数。其中差分放大要求对应电阻阻值尽可能相等,可以达到有效的抑制运放共模抑制比的效果。

2.5.2 放大电路的误差分析

综合性能、价格等因素,温度信号处理电路中运算放大器选用LM358,其技术参数为:输入失调电压 $V_{ios}=2\text{mV}$;输入失调电压的温度系数 $V_{io}=7\mu\text{V}/^\circ\text{C}$;失调电流 $I_b=2\text{nA}$;电源电压抑制比 $\text{PSRR}=100\text{dB}$;电源电压偏差 $\Delta\text{Supply Volts}=500\text{mV}$ 。

假设温度变化在 $0\text{-}80^\circ\text{C}$,所以由温度变化引起的输入失调电压的误差大小为:

$$V_{ios} = (80-0) \times V_{io} = 560 \text{ u V} \quad (2.2)$$

由于失调电流很小 ($I_b=2\text{nA}$),所以这里忽略由其引起的误差。故单位增益放大器由失调电压和失调电流引起的总误差即与 2.2 式中温变导致的输入失调电压误差相等。

一级放大放大了 2.56 倍,由 2.2 得放大器的输出误差为:

$$V_1 = V_{ios} \times 2.56 = 560 \text{ u V} \times 2.56 = 1.434\text{mV} \quad (2.3)$$

电源电压抑制比引起的误差为:

$$V_{Perr} = (\Delta\text{SupplyVolts}) \times (10^{-\text{PSRR}/20}) \times 2.56 = 0.0128\text{mV} \quad (2.4)$$

式 (2.3)、(2.4) 之和即为一级放大误差:

$$V_{\text{一級}} = V_1 + V_{\text{perr}} = 1.4468 \text{ mV} \quad (2.5)$$

二级放大的放大倍数是 3.83 倍，其放大器输出误差为：

$$V_2 = V_{\text{ios}} \times 3.83 = 560 \text{ uV} \times 3.83 = 2.1448 \text{ mV} \quad (2.6)$$

电源电压抑制比引起的误差为：

$$V_{\text{perr}} = (\Delta \text{SupplyVolts}) \times (10^{-\text{PSRR}/20}) \times 3.83 = 0.01915 \text{ mV} \quad (2.7)$$

式 (2.3)、(2.4) 之和即为二级放大误差：

$$V_{\text{二級}} = V_2 + V_{\text{perr}} = 2.1640 \text{ mV} \quad (2.8)$$

整个放大过程的总误差为：

$$V = V_{\text{一級}} \times 3.83 + V_{\text{二級}} = 7.7052 \text{ mV} \quad (2.9)$$

相对于 MSP430F149 A/D 转换需要的电压范围 0—2.5V，此理论误差值不会影响仪器的精度，可忽略不计。

虽然上述误差计算过程均为理论计算，但因其是芯片技术参数和实际工作情况相结合得到的结果，故仍可作为证明芯片选择合理性的依据。

2.6 人机接口电路设计

人机接口电路主要包括按键电路设计和液晶显示电路设计^{[11][39]}。

2.6.1 按键接口电路设计

键盘是标准的输入设备，用户通过按键向微处理器输入命令，控制整个仪器的工作方式。从功能上，本智能 pH 计需要两个按键：开关机按键、传感器电极校正按键。其接口电路较简单，图 2.6 中电阻 R1 为上拉电阻。

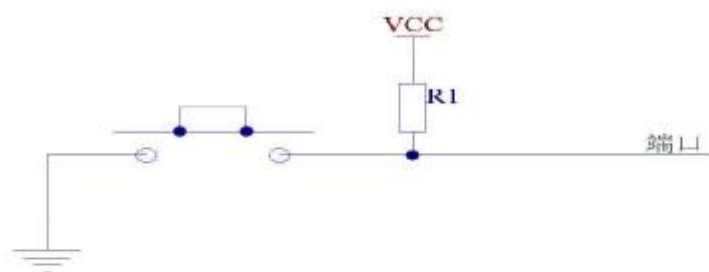


图 2.6 按键接口电路原理图

理论上当按键按下时，可以相应的产生低电平，但实际并非如此，按键一般都采用触点式按键开关，当按键被按下或释放时，按键触点的弹性会产生抖动现象。即当按键按下时，触点不会迅速可靠地接通，当按键释放时，触点也不会立即断开，而是要经过一段时间的抖动才能稳定下来，按键材料不同，抖动时间也各不相同。按键抖动可能导致微处理器将一次按键操作识别为多次操作，一般采用硬件电路或软件程序来消除，本文中选用软件方式来消除抖动。

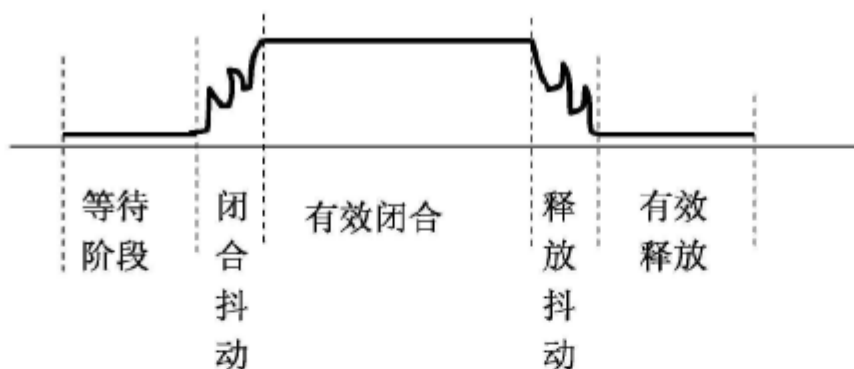


图 2.7 按键完整工作过程

- 1、等待阶段:此时按键尚未按下，处于空闲阶段；
- 2、闭合抖动阶段:此时键刚刚按下，但信号处于抖动状态，系统在检测时应消抖延时；

3、有效闭合阶段:此时抖动已经结束，一个有效按键动作已经产生，系统应该在此时执行按键功能，或将按键编码记录下来，待键弹起时再执行其功能；

4、释放抖动阶段:许多时候编程人员并不在此时进行消抖延时，但最好也执行一次，以防止误操作；

5、有效释放阶段:若设计要求在按键抬起时才执行功能，则应当在此时进行按键功能的处理。

由于系统只有两个按键，其接口电路就比较简单，故采用独立按键式键盘，采用中断的方法，当有按键按下时进入中断执行相应的程序，所使用中断即为 MSP430F149 端口中断。

2.6.2 液晶显示电路设计

选用 HD44100H 段式 LCD 液晶显示，分别将单片机 P5.3、P5.4 口与液晶显示模块的数据、时钟端口相连。



图 2.8 液晶显示接口电路

此款液晶显示模块工作温度为 $-20-75^{\circ}\text{C}$ ，使用温度范围较宽，适合系统的要求。该模块工作电流在 3.3V 工作时只有 10uA，满足低功耗的要求。且使用方便，只占用单片机两个 I/O 管脚，简化了系统设计。但 MSP430F149 本身不带显示驱动程序，不能进行浮点数的设置，需用单独

程序来控制液晶显示，并达到显示浮点数的目的。试验中可通过观察显示结果来检测所编写程序正确与否。如生成产品，可选用界面更加人性化的液晶显示器。

2.7 低电检测报警电路设计

MSP430F149 含有比较器 A，可以实现精确的比较测量，故在完成 pH 计基本测量功能的基础上，可以利用此特性使功能更加完善。智能 pH 计采用钮扣式电池供电，随着仪器的使用，电源电压将不断下降，随之而来的带载能力不足会导致电路工组状态不正常，造成测量结果与真实值不符，所以仪器应该有电源电压不足检测报警功能。

低电检测报警电路通常的方法是运用电压比较电路，当电源电压低于门限电压时比较电路输出高/低电平，微处理器通过 I/O 端口捕获相关信息确定电源电压的状态。在智能 pH 计中，通过 MSP430F149 的比较器采样电源电压就可以确定当前电源是否满足正常工作的需要。经过不断实验和分析，将电源电压门限取为 6.5V，本文选用比较器内部参考源 0.5VCC（VCC 为 3.3V），可见门限电压已经超出了比较器采样的电压范围，于是采用两个较大的电阻对电源分压，使分压后的电压在其采样范围内。完成上述任务需要做的仅为设定比较器 A 的控制寄存器，软件编程十分方便，硬件上只需两个电阻，几乎无成本，节省空间。

系统开机后，首先对电源电压进行检测，如果电源电压小于门限电压，液晶显示屏上作相应显示，提醒用户电池已供电不足，需要更换电池。在测量状态下每隔 20s 采样一次电源电压状态，以确定其是否在正常范围内。

2.8 硬件抗干扰措施

在实际操作过程中，欲准确、稳定的取出传感器电极信号，合理的电路设计固然起着决定性的作用，但一些非电路影响也不可小视，如印刷电路板的布线、仪器的电机插座绝缘性等，本论文在实验过程中也充分考虑到了这些因素，尽可能减小误差。

在智能 pH 计设计中主要采用了以下措施来提高仪器的抗干扰能力：

1、为克服玻璃电极极高内阻带来的影响，传感器电极的输出 pH 信号引线直接与运算放大器输入端相连，而不经印刷电路板。

2、本 pH 计实验中根据实际需要，尽量缩短 pH 信号的传输距离，将 pH 前级处理电路部分直接置于电极内，因电极内空间有限（此部分所作电路板为 $12\text{mm} \times 12\text{mm}$ ），则其它对传输距离无要求的部分只能置于另一块电路板上，其连接处尽可能地选择了绝缘性良好地插座。

3、电源转换芯片中电解电容、电感等元件尽可能靠近芯片。在输出电源处并联一个 $100\mu\text{F}$ 的电解电容和 $0.1\mu\text{F}$ 的陶瓷电容，有效的印制输出电源上的纹波和高频噪声。

4、使用双端输入，共模抑制比高的运算放大器减小信号通路的共模干扰。

5、布线时，电源线和地线要尽量粗一些，除减小压降外，还可以抑制电源线和地线阻抗引起的振荡。

6、由于测量范围的要求，实际电路中传输的信号为低频信号，采用一点接地，电路中各个功能电路的“地”直接用接地导线和零电位基准点连接。

7、MSP430F149 闲置的引脚不应该悬空，要接地或者是接 DVCC，或按照技术手册的要求连接。其它元器件的闲置引脚在不改变逻辑状态的

情况下接电源或者接地。

8、注意晶振布线，高频晶振会产生很大的噪声，晶振要尽量靠近单片机的相关引脚，保证连接线尽量短。

9、布线时尽量减少回路环的面积，以降低感应噪声。

10、元器件直接焊于电路板上，不使用芯片插座。

2.9 JTAG 技术

MSP430F149 是 FLASH 型器件，内建多达 60KB 容量的 FLASH 存储器。并具有 JTAG 调试接口，嵌入了仿真器，设计者可以通过 JTAG 调试器将编辑好的程序从 PC 机上直接下载到 FLASH 内，然后再通过 PC 机上的软件由 JTAG 接口读取单片机片内信息，实时监测单片机上运行的程序，甚至可以设置断点加以调试，实施所谓的在线仿真。可见 JTAG 调试器虽不是智能 PH 计的硬件组成部分，但是软件工作的基础，故在本章硬件部分最后对其加以说明。

JTAG (Joint Test Action Group—联合测试行动小组) 技术是一种所谓的边界扫描技术标准，即国际标准测试协议 IEEE1149.1。这是为了在线测试的需要而发展起来的针对芯片及线路板测试的接口技术。它利用串行移位输入和输出的方式对芯片的输入端加载特定的代码序列，并获得输出端给出的响应序列。全部 JTAG 接口只有很少的几根引脚线，一般只用四条测试总线，称为测试存取口 (TAP)，分别是：

TDI——测试数据输入总线，用来接收测试数据和测试指令；

TDO——测试数据输出总线，用来测试数据的输出；

TMS——测试模式选择总线，在 TCK 的上升沿有效控制测试逻辑；

TCK——测试时钟输入总线，在上升沿按串行方式对测试指令，数据及控制信号进行移位。

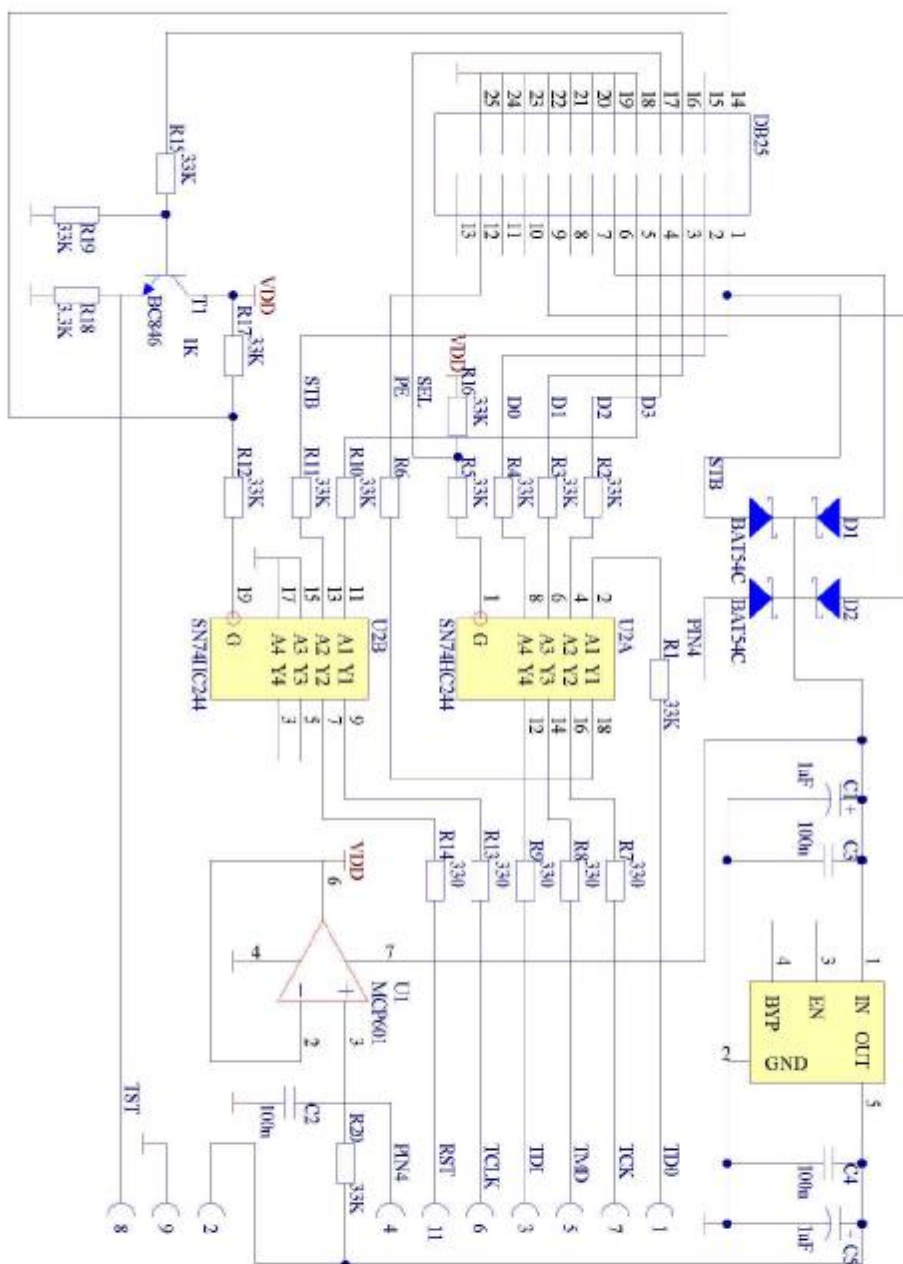


图 2.9 JTAG 接口电路原理图

从原理图 2.9 可以看到，JTAG 调试器的硬件只用了一个 74HC244 芯片，它通过 DB25 接口和计算机并口相连。调试时，只要将 MSP430 芯片

的 JTAG 的几个接口和制作的 JTAG 调试器连接起来，即可以将程序代码从 PC 机里下载到 FLASH 芯片，实现在线调试。

2.10 小结

本章主要介绍了智能 pH 计的硬件电路设计，包括器件的选型、电路分析、整体结构组成和功能设计，以及前级信号处理电路设计，着重阐述了 pH 值传感器接口电路设计、温度信号处理电路以及 pH 计的人机接口设计，简述了硬件电路实验过程中抗干扰的方法，最后介绍了下一步软件工作的硬件基础 JTAG 接口的原理。

第三章 软件设计

软件的质量对 pH 计的功能、性能指标等有很大的影响。合理的软件设计甚至可以弥补硬件电路的不足,硬件在实现某项功能时通常需要选用性能更加可靠、精密的仪器,更为完善的电路设计,这就不可避免会增加成本,因此硬件功能软件化也是智能 pH 计设计过程中重要的一环。

3.1 IAR C430 应用

MSP430 程序设计除可使用汇编语言外,还可以使用 C 语言。用 C 语言进行程序设计是 MSP430 系列单片机开发与应用的必然趋势,特别是开发复杂而时间相对紧张的项目。因为 C 语言的可移植性和硬件控制能力好,表达和运算能力强,许多以前只能汇编语言处理的问题已可以改用 C 语言来处理,从而能够充分发挥 MSP430 的功能,提高软件开发效率、执行效率、增加程序的可读性、可靠性和可移植性。本论文的软件工作均由 C 语言编写。

MSP430 系列单片机所使用的一套应用 C 语言集成开发环境和调试器是由 IAR 公司提供的,WORKBENCH 和 C-SPY 编译可直接下载程序至片内 FLASH 内存,脱机运行。整个用户界面友好,调试过程中可以在上层软件中看到各寄存器的内容并在线修改,支持单步运行,在线观察定义各个变量实时值。采用把所有相关文件放入一个项目的组织方式,编译运行时软件会自动将文件按内在联系自动结合在一起。这些都将大大缩短开发周期、降低开发难度。

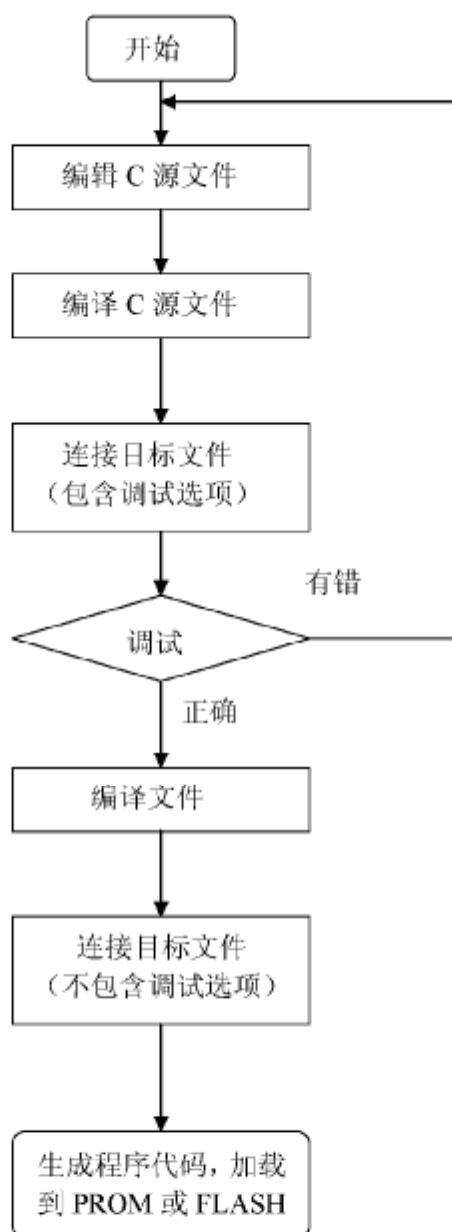


图 3.1 IAR C430 开发周期

WORKBENCH 设计成适用于常用的软件开发项目管理模式，用户在开发过程中会有各种不同的需求，例如：

- 1) 用户可能需要开发适用于不同目标系统硬件的应用程序版本，也

可能需要将正在调试的子程序包含到已经开发好的早期版本中，但并不需要包含最终代码。

2) 适用于不同目标系统硬件的用户应用程序版本常常具有共同的源文件，用户希望维护这些源文件中的一个，便能对应用程序的每一个版本自动进行修改。

WORKBENCH 的项目管理模式可以满足这些需求，允许设计者以树状体系结构组织项目，可以一目了然地显示文件之间地隶属关系。

IAR C—SPY 调试器完全内嵌于 IAR Embedded Workbench 集成环境，它是一个功能很强的高级语言交互式调试器，有 3 种调试方式：

Flash Emulation Tool：硬件仿真调试；

Simulator：软件模拟调试；

ROM—Monitor：调试主机与目标系统经 RS232 接口联机，调试程序暂存于 RAM 中。

选择模拟方式，目标系统的运行是在调试主机上以软件模拟实现的，用户可以在目标硬件系统产生之前验证程序的设计思想和逻辑结构；选择仿真方式则是通过 JTAG 下载线与目标硬件系统连接，在目标硬件系统的真实环境中调试，除了验证程序，还可以检验目标系统的硬件设计。

3.2 功能分析和任务划分

智能 pH 计软件的主要功能是：由 MSP430F149 内置 A/D 对输入的信号采样，对采样后的数据作相关的处理分析、显示出被测溶液的准确 pH 值及温度值。在实际软件工作中，要对这一总功能进行任务划分。若任务划分太细则增加了程序的复杂性、可读性较差、任务切换频繁、实时性差；若任务划分太粗，一些可以并行执行的操作只能按任务中的顺序执行，程序灵活性差。本论文基于 pH 计要实现的功能，将软件分为测量程序、中

断程序、存储器读写程序和数据处理程序等几个部分。

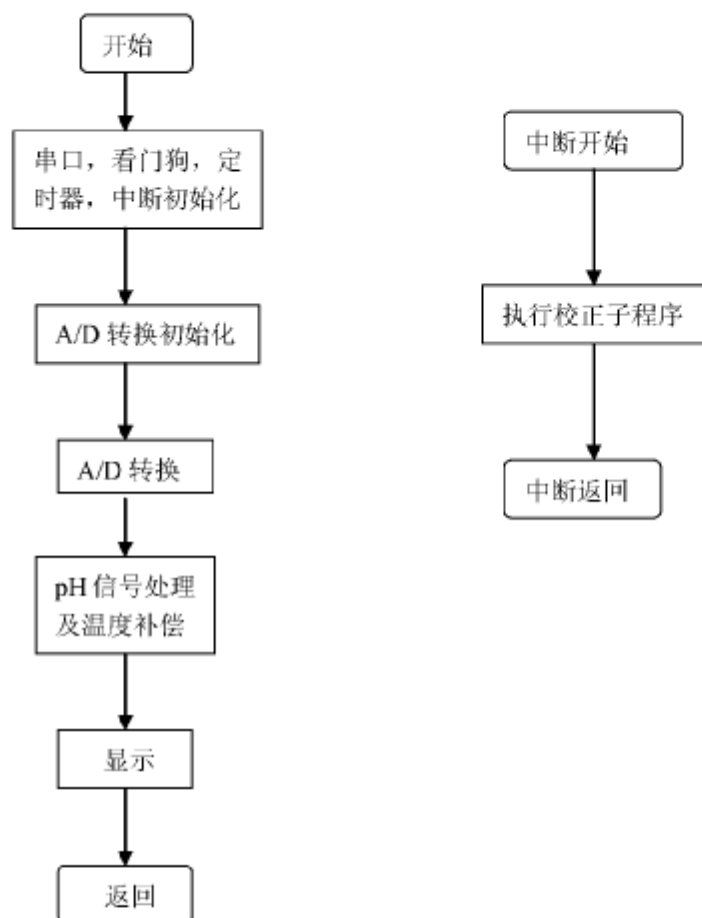


图 3.2 软件整体流程图

测量程序完成测量以及与测量相关的任务，如 A/D 转换、比较器的比较工作，校正时根据被测标准溶液的电压输出判断其既定 pH 值，这些功能可以由若干个子程序模块来实现，可供中断服务程序调用。

数据处理程序包括根据所得电压信号还原出相应的 pH 值，温度补偿过程并在进入校正程序时计算在前两步过程中所需参数。

中断处理程序的功能是处理各种服务请求，在需要的时候调用测量控

制程序或数据处理程序。在本论文工作中，中断处理程序为校正子程序。

存储器读写程序用于存储传感器电极经过校正后的一些基本参数，这些参数在进行 pH 值计算时被调用来进行温度补偿。

3.3 A/D 转换

模数转换的精度直接决定仪器的精度。ADC12 是 12 位精度的 A/D 转换模块，是 MSP430F149 内部自带的 A/D 转换模块。它具有以下 5 大功能模块，都可以独立配置，即：

- 带有采样/保持功能的 ADC 内核；
- 可控制的转换存储；
- 可控制的参考电平发生器；
- 可控制和选择的时钟源；
- 可控制的采样及转换时序电路。

ADC12 工作时可以用内部参考电平，或者外部参考电平，也可以是两者的结合。其内部有两种参考电平，可以选择 1.5V 或 2.5V。本实验中 A/D 转换过程选择 2.5V 内部参考电平。

ADC12 具有通用的采样/保持电路，给用户提供了对采样时序的各种选择。采样时序可以通过控制位用软件直接控制，也可以用内部或外部的信号来控制。通常，内部时序信号来自于 MSP430 单片机的定时器，此外，采样时序也可以编程为 ADC12 转换时钟周期的倍数。

ADC12 有 4 种工作模式：

- 单通道单次转换
- 单通道多次转换
- 序列通道单次转换
- 序列通道多次转换

不论使用何种转换模式，都要处理以下问题：

- 设置具体模式
- 输入模拟信号
- 选择启动信号
- 关注转化结束信号
- 存放转换数据以及采用查询或者中断方式读取数据

对于序列通道转换，采样顺序完全由用户来定义，并且每个通道可以独立配置转换所需的参考电平。

ADC12 共有 12 个转换通道，设置了 16 个转换存储器用于暂存转换结果，合理设置之后，ADC12 硬件会自动将转换结果存放到相应的 ADC12MEM 寄存器中。每个转换存储器 ADC12MEMx 都会有自己对应的控制寄存器 ADC12MCTLx。控制寄存器控制各个转换存储器必须选择基本的转换条件，让用户为准备存储的转换结果选择采样通道和转换所需的参考电平。

ADC12 其中 12 是其模数转换的位数，决定转换的分辨率，分辨率表示输出数字量变化一个相邻数码所需输入模拟电压的变化量，它定义为转换器的满刻度电压与 2^n 的比值，其中 n 即为 ADC 的位数。故 ADC 模块位数越多，数据采集精度就越高。对于 12 位的 ADC 模块，其分辨率则为满刻度的 $1/2^n$ 即满刻度的 $1/4095$ 。

ADC 内核完成将模拟信号转换成 12 位数据并存入转换存储寄存器中，输入模拟电压的最终转换结果满足公式：

$$N_{ADC} = 4095 \times (V_{in} - V_{R-}) / (V_{R+} - V_{R-})$$

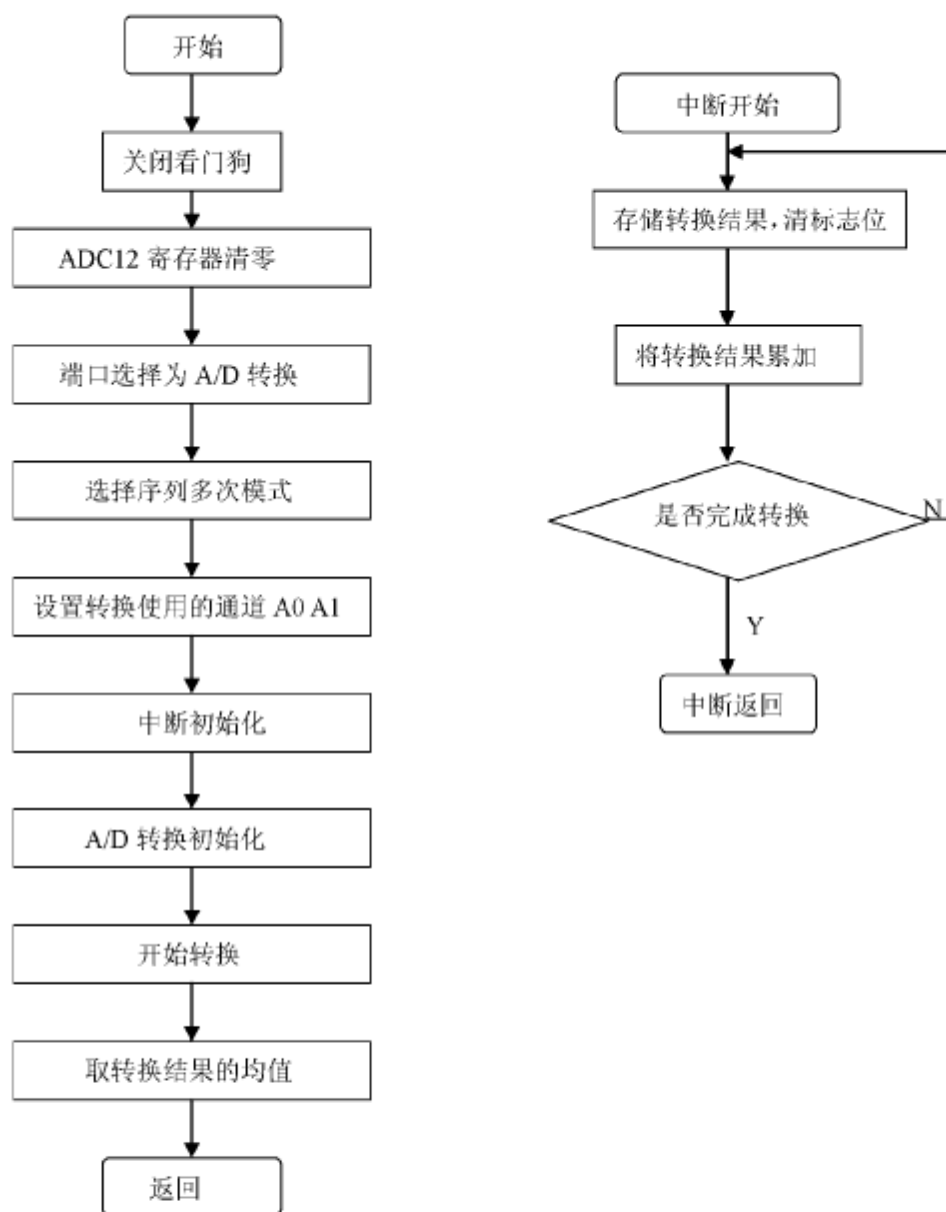


图 3.3 A/D 转换主程序及其中断子程序

本论文要求有 pH 值信号和温度信号两路模拟信号进行 A/D 转换，为了减少误差，可采用多次取值然后取平均值的方法，故采用序列通道多次

转换模式。

在应用 ADC 转换模块时 MSP430 系列的微处理器都可以使用中断函数，只要用一条命令就可以进入到 A/D 转换中断，在低功耗模式下进行转换，转换完成后叫醒 CPU 就可以回到主程序继续执行其他命令，简单、方便。

转换过程软件流程图如图 3.3 所示，由于直接进入微处理器的是传感器电极输出的模拟电信号，而模拟信号在转换成数字信号以后才可以被单片机接受和处理，MSP430F149 内部集成的 12 位精度的 A/D 转换模块内置参考电平发生器和采样保持电路，具有较强的抗干扰能力，能够满足控制器对八路外部信号进行采样，流程图中的 A0 和 A1 为用于 pH 信号和温度信号转换的两个通道，将最后的均值用于数据处理，分别为 MSP430F149 端口 P1.0 和 P1.1。

3.4 按键工作方式设计

按键的工作方式决定着相应了程序如何获得按键的键值以确定程序的流程。在单片机系统中，按键工作方式有两种，即查询扫描方式和中断方式。

查询扫描方式是指程序一旦进入按键扫描方式，就反复不停或利用单片机内部定时器产生的中断每隔一定时间对按键进行扫描，如有键按下则转去执行相应的子程序，如没有键按下则继续扫描按键状态。

中断方式是指 CPU 不主动对按键扫描，当有键按下时，按键闭合，键盘板产生一个信号，通过可屏蔽中断告知 CPU，若此时 CPU 允许中断则进入中断处理了程序。

在智能 pH 计设计中，由于仪器的控制板上除开关机按键外，只有一个按键用于进入校正子程序，如选用查询扫描方式，无异会造成 CPU 的

浪费，故本实验中按键工作方式采用中断方式，可有效提高软件的执行效率。

程序相对来说比较简单，一个按键对应着端口的一位，将需要使用的端口设置为读入状态，在确定键被按下前，要经过一段时间的延时，起到去抖和防止误按的作用。如经软件判断确有键按下，则进入校正子程序，否则直接进入检测状态。

3.5 FLASH 存储的读写

FLASH 技术结合了 OTP 存储器的成本优势和 EEPROM 的可再编程性能，可以使用尽可能小的开销来发挥 EEPROM 的最大灵活性。MSP430F149 的嵌入式 FLASH 存储器同 EEPROM 一样是电可擦除并且可编程存储器，主要特点如下：

- 编程可以使用位、字节和字操作。
- 可以通过 JTAG、BSL 和 ISP 进行编程。
- 1.8V-3.6V 工作电压，2.7V-3.6V 编程电压。
- 擦除/编程次数可达 100000 次。
- 数据保持时间从 10 年到 100 年不等。
- 60KB 空间编程时间 <5 秒。
- 保密熔丝烧断后不可恢复，不能再对 JTAG 进行任何访问。
- FLASH 编程/擦除时间由内部硬件控制，无需软件干预。

FLASH 存储器具有如下优点：调电后数据不丢失、数据存储速度快、电可擦除、容量大、在线可编程、足够多的擦写次数、价格低廉、高可靠性。FLASH 基本可以取代 EEPROM，只是擦除操作不能一个字节一个字节擦除，只能一段一段进行。

MSP430F149 的 FLASH 存储器模块是由 128 段主存储器与 2 段信息

存储器组成。信息存储器为每段 128 字节，地址为 1000H—10FFH，分别为信息存储器 A 和 B。主存储器每段为 512 字节，其地址范围为 1100H—FFFFH。

对 FLASH 模块有 3 种操作：读、写及擦除。读很简单，可使用各种寻址方式，借助指令就可轻松完成。擦除与写入需要按其固有的操作过程，通过控制 FLASH 模块的 3 个控制字中的相应位来完成，只有控制位的惟一组合才能实现相应的功能。

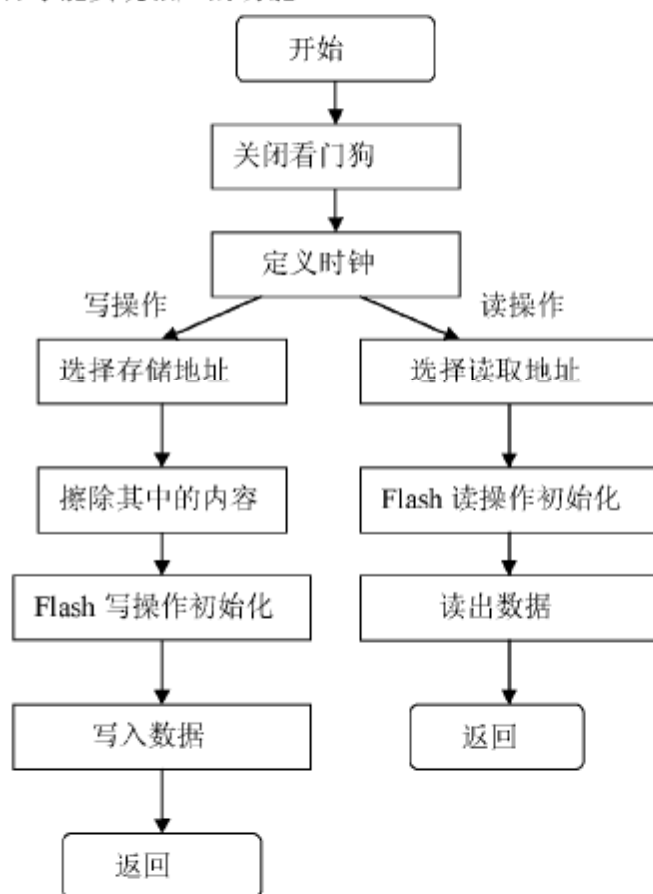


图 3.4 Flash 读写程序流程图

图 3.4 是 MSP430F149 的 Flash 模块的读写程序，在编写程序时可以将读和写分别用一个函数来完成，当需要使用时直接调用函数即可，如果写入的数据是在一段时间里不被擦除的，可以在写入后锁定，当然改写时要先解锁。本实验中主要使用它来存储电极传感器经过校正后的一些数据，这些数据在进行 pH 值计算和温度补偿时要被调用出来，保证输出的数值在此温度下，电极此时老化情况下正确。

3.6 校正

本智能 pH 计测量精度的基础是传感器电极的测量精度，即其输出的 pH 信号和温度信号分别可以反应出实际情况什么数量级的变化，继而根据其化学原理（即电极输出电压值与溶液 pH 值存在线性关系）还原出当前环境的 pH 值和温度。但当 pH 电极使用一段时间后，由于使用的次数和使用过程中的一些不规则操作不可避免地会出现老化，并且这种老化是不可恢复的。热敏电阻的使用寿命较长，故这种老化对其反映温度变化的阻值输出影响不大，但老化的电极对于测量 pH 值影响很大，其电压和 pH 值之间的对应关系和老化前是不同的。所以，在使用了一定的次数或用于检测了对探头影响较大的溶液后就要对其进行校正，并将校正后的结果存储到 FLASH 中，在以后的使用过程中利用这组参数来计算溶液的酸碱度。

本实验采用两点校正法实现传感器电极校正，仪器在使用前通过已知 pH 值的两种标准溶液进行标定。pH 标准溶液是能对抗少量酸或碱或稀释而使 pH 值不易发生变化的溶液，可以用于 pH 计标定，因其具有以下特点：

- 1、标准溶液的 pH 值是已知的，并达到规定的准确度。
- 2、标准溶液的 pH 值具有良好的复现性和稳定性，具有较大的缓冲容量，较小的稀释值和较小的温度系数。

根据电极在两种酸碱度不同的标准溶液中测得的电压值和其已知 pH 值计算出在某一温度下两者关系的斜率 S,计算公式如下:

$$S = (E_2 - E_1) / (pH_1 - pH_2) \quad (3.1)$$

注: 式中 E_1 , E_2 分别为电极在两种标准溶液中输出的电压值, pH_1 , pH_2 为此两种溶液的 pH 值。

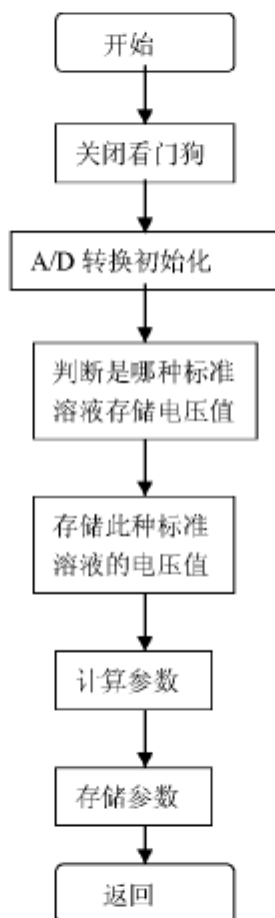


图 3.5 校正子程序流程图

将上述参数存储到 MSP430F149 内部的 Flash 可擦除数据存储器中, 在每次测量时调用此参数进行计算即可。

3.7 时钟发生机制和时间资源

本论文选用的微处理器 MSP430F149 的基础时钟模块可以有两个或者三个时钟源，即低频时钟源 LFXTICK、高频时钟源 XT2CLK 和内置 RC 振荡器时钟源 DCOCLK。基础时钟模块可以产生三种时钟信号 ACLK 辅助时钟，MCLK 主时钟和 SMCLK 子时钟。其中 ACLK 可由 LFXTICK 信号经过 1、2、4 或 8 分频得到，MCLK 和 SMCLK 都可由软件选自 LFXTICK，XT2CLK 或者是 DCOCLK，经过 1、2、4 或 8 分频得到。MCLK 是 CPU 的主频，SMCLK 用于各种外围设备，ACLK 也可以由软件选择作为某些外围设备的时钟信号。三种时钟信号的分频因子，时钟源都可以由软件根据要求选择。

本设计中微处理器外接了两个晶振：一个频率为 32.768KHZ 的低频晶振，产生 LFXTICK；一个频率为 8MHZ 的高频晶振，产生 XT2CLK 和 SMCLK。当系统需要作测量，运算的时候选择主频 MCLK 由 XT2CLK 产生，以满足快速运算的要求，其它动作选择 MCLK 由 DCOCLK 产生。由于 DCOCLK 随温度，电压而变化，而且芯片之间也会有差异，所以在需要精确定时的时候就不能够满足要求。通过此种设计充分利用了芯片资源，在完成整个系统的功能的前提下最大限度的降低功耗和成本。

3.8 CPU 运行抗干扰措施

微处理器芯片在处理信号时，可能收到干扰信号的影响而不能够按正常状态执行程序，所造成的混乱就是我们通常所说的“跑飞”。如何使程序重新回到正常的状态，可以采取以下几种软件抗干扰的措施来解决。

- 1、用“看门狗”（WATCHDOG）技术实现自复位。

“看门狗”（WATCHDOG）的主要特征是：

1) “看门狗”定时器在自己的时钟信号驱动下独立工作，基本上不需要 CPU 干预，CPU 只是在一个固定的时间间隔内查看“看门狗”定时器的状态，确定系统是否仍然工作在正常情况下。

2) 当 CPU 进入死循环后，“看门狗”定时器超过了设定的定时时间，能够及时发现错误并使整个系统复位。

MSP430F149 内置一个“看门狗”定时器 (WATCHDOG)，可以选择 8 种不同的定时时间，在设定“看门狗”的定时时间之后，在程序中每隔一定的时间间隔往相应的控制寄存器写一个控制字使“看门狗”复位以防止超过设定的定时时间。如果程序“跑飞”使“看门狗”定时器超过定时时间不能够复位，就会相应“看门狗”定时器中断，产生系统复位，程序从上电时的程序开始地址处执行。

2、睡眠状态抗干扰

在整个软件程序的流程中，CPU 在很多情况下是在执行等待指令程序，此时若 CPU 仍然保持清醒，除了使功耗增大之外还容易受干扰。因此如果让 CPU 在此情况下进入睡眠状态，必要时再由中断唤醒，处理结束后又进入睡眠状态。采用这种安排，大多数情况下 CPU 处于睡眠状态，从而使 CPU 受到随机干扰的危险大大降低。MSP430F149 具有五级 LPM 睡眠状态，芯片处于 LPM 睡眠状态时，只有相关时钟源工作的定时系统和使能的中断系统处于工作状态，CPU 的活动状态降至最低要求，从而大大降低系统对干扰的敏感程度。

3、“软件陷阱”抗干扰

“软件陷阱”实际是一条引导指令，如果程序“跑飞”到该引导指令处，该引导指令将捕获的程序强行引导一个指令的地址，在该地址处有一段专门处理错误的程序对错误进行处理。根据程序可能出现错误的位置，本实验在程序的某些位置安排了“软件陷阱”，具体如下：

1) 未使用的中断向量区。MSP430F149 单片机的中断向量区为 0FFE0H—0FFFEH，系统并没有使用所有的中断向量，若程序“跑飞”到没有使用到的中断向量地址时，就会发生不可预知的错误，于是在剩余的未使用的中断向量区设置“软件陷阱”，以便能够捕获到程序的错误。

2) 正常程序执行不到的程序区。程序是由一系列指令组成的，为了不影响程序的正常流程，不能够在指令中间任意安排“软件陷阱”。但在指令中常常有一些断点，正常程序执行到这些断点的地方就不在往下执行，在这些程序正常情况下执行不到的地方设置“软件陷阱”就可以有效地捕捉到“跑飞”的程序。

3.9 小结

本章主要介绍了系统的软件设计。首先分析了系统的功能，阐述了任务划分并给出了软件的整体流程图，而后分块分析了各个功能模块的任务和其实现过程，着重介绍了 A/D 转换和 FLASH 的读写操作两部分的程序以及使用 MSP430F149 微处理器的优势，最后从程序的设计和指令的使用角度说明了软件抗干扰的方法。

第四章 智能 pH 计的测量原理

智能 pH 计的主要设计任务：放大处理传感器电极输出的信号，送入微处理器，根据输出电压和 pH 值的关系还原出准确的 pH 值，那么 pH 电极内部进行的氢离子浓度到输出电压信号的转换就是数据处理的理论基础，也是温度补偿过程和校正过程的重要依据。

4.1 电位法测量原理

溶液的 pH 值取决于溶液中氢离子的浓度，是通过测量电极系统与被测溶液构成的测量电池的电动势，而得到被测溶液氢离子活度的。从传感器电极系统中获得的电压信号与氢离子的活度有一一对应关系的理论依据是能斯特方程，它是指电极反应中物质从一相转移到另一相时，需要消耗的功。其表达式为^{[1][4]}：

$$E=E_0+RT\ln a_{H^+}/nF \quad (4.1)$$

其中, $E=E_0 + E_D + E_{内参} - E_{外参} - E_{外接}$

E_D (离子扩散电位)、 $E_{内参}$ 、 $E_{外参}$ 、 $E_{外接}$ 都为温度的函数,因此综合项中的 E_0 也为温度的函数,因此想要获得溶液 H^+ 的浓度值,必须在温度一定时, E_0 才能为一常数, 这时 E 才有 a_{H^+} 决定。

因溶液 pH 值即为 $\ln a_{H^+}$,故 (4.1) 式可写为:

$$E=E_0 - S \times pH \quad (4.2)$$

其中 $S=RT/nF=54.20+0.1984 \cdot t$ 为理论斜率项。

气体的常数 $R=8.314$ 焦〔耳〕/摩·克分子;

法拉第常数 $F=96500$ 库/摩;

n 为离子化合价,对于氢离子 $n=1$;

$T=273.15+t$;

上式中 t 为检测的被测溶液的摄氏温度, E_0 为等电势点的电位, E 即为传感器电极在被测溶液作用下的输出电位。

4.2 温度补偿

式 (4.2) 所示电位测量法原理公式中, 斜率 S 、截距 E_0 均为温度的函数, 即传感器电极输出电压亦为温度的函数, 于是由此计算出的 pH 值也是和温度密不可分的, 即我们通常所说的某溶液的 pH 值只是此溶液在某一特定温度下的酸碱度, 如温度变化, 此 pH 值将失去意义。故温度补偿是各种 pH 计必不可少的过程, 也是 pH 仪器检定过程中及其重要的环节。目前市面上的 pH 计在温度补偿部分主要采用一下两种方法^{[8][24]}:

1、手动温度补偿: 要求在硬件部分有专门的温度补偿电路, 通常通过手动调节有稳定电压的线性可调电位器来进行温度补偿, 在标准溶液中调节此电位器以使其显示正确 pH 值 (已知), 再在此状态下进行正常测量, 此种方法对标准溶液温度要求较高, 即补偿时所用标准溶液应与被测溶液温度一致, 否则补偿过程失去意义。

2、自动温度补偿: 硬件不需要专门电路, 通过软件完成此过程。即根据原理公式, 将参数带入计算好的斜率, 截距表达式写入数据处理程序, 在测量 pH 值时先将传感器测出的温度值带入表达式计算出此温度状态下的参数值, 用此参数来计算 pH 值。此种方法过于侧重理论性, 得到的参数值为纯理论值, 实际会随传感器电极的制作工艺, 老化等因素产生误差。

本智能 pH 计目标为便携式产品, 考虑到体积和标准溶液温度的限制

选用自动温度补偿方法，此方法的缺点可以通过后面介绍的校正过程予以克服。

4.3 两点自动校准

自动校准技术的应用已经成为目前 pH 计设计的主流，此方法一改往日的旋钮式调节结构，仅用少数的功能键进行选择就能够完成整个校准测量工作，大大方便了用户。

4.3.1 两点校准基本原理：

由于玻璃电极的制作工艺等原因，式（4.2）中参数 E_0 、 S 的实际值与它们的理论值会有差异，并且随着电极的老化而改变，因此必须用 pH 值已知的标准溶液对上述参数进行标定。常用的标准溶液为苯二甲酸氢钾（ $\text{pH}=4.01$ ），混合磷酸盐（ $\text{pH}=6.86$ ）和硼砂（ $\text{pH}=9.18$ ），根据被测溶液 pH 值的变化范围，选择其中两种标准溶液校正电极。当被测溶液呈酸性时，选择 $\text{pH}=4.01$ 和 $\text{pH}=6.86$ 的标准溶液进行校正；当被测溶液呈碱性时，选择 $\text{pH}=6.86$ 和 $\text{pH}=9.18$ 的标准溶液进行校正；当被测溶液 pH 值使用范围较大时或不确定其酸碱度时，亦可选择 $\text{pH}=4.01$ 和 $\text{pH}=9.18$ 的标准溶液进行校正，已知溶液的酸碱属性时，采用小跨度校正，结果更为准确^[26]。具体校正方法如下：

设两种标准溶液的 pH 值分别为 pH_1 、 pH_2 ，传感器电极输出电动势分别为 E_1 、 E_2 ，在相同温度下标定，由上述电动势得到溶液输出电动势 E 与 pH 关系如下：

$$E_1 = E_0 - S_{\text{实}} \times \text{pH}_1 \quad (4.3)$$

$$E_2 = E_0 - S_{\text{实}} \times \text{pH}_2 \quad (4.4)$$

于是式 (4.4)、(4.3) 相减有:

$$S_{\text{实}} = (E_2 - E_1) / (pH_1 - pH_2) \quad (4.5)$$

$$E_0 = \{ E_2 - pH_1 - pH_x - E_1 - (pH_2 - pH_x) \} / (pH_1 - pH_2) \quad (4.6)$$

其中 $S_{\text{实}}$ 为斜率 S 在传感器电极此时温度及老化状态下的实际值, pH_x 为常数, 是玻璃电极内缓冲溶液的 pH 值。

由 (4.1) 能斯特方程可得斜率 S 在此温度下的理论值:

$$S_{\text{理}} = RT/nF - 54.20 + 0.1984 * t \quad (4.7)$$

可计算得到 $S_{\text{实}}$ 和 $S_{\text{理}}$ 之间的误差 $S_{\text{差}}$:

$$S_{\text{差}} = S_{\text{实}} - S_{\text{理}} \quad (4.8)$$

将参数 $S_{\text{差}}$ 和 E_0 保存在 MSP430F149 内置的 FLASH 存储器中, 作为其它 pH 测量的依据。在进行溶液测量数据处理时, 从 FLASH 存储器中读出这两个参数, 根据溶液温度可以计算出 $S_{\text{理}}$, 则可由式 (4.8) 计算当前情况下实际斜率 $S_{\text{实}}$, pH 值计算时即按照 $S_{\text{实}}$ 计算, 可见此补偿过程不仅参考了温度变化对酸碱度的影响, 同时也兼顾了电极老化的情况

设传感器电极在此溶液中输出电动势为 E , 则可由以下关系式恢复出此溶液的 pH 值:

$$pH = (E_0 - E) / S_{\text{实}} \quad (4.9)$$

由校准原理说明可以分析出校准过程不仅弥补了自动温度补偿方法中理论和实际不一致的缺点, 也能起到消除由于传感器电极老化而带来的 pH 值和其输出电动势对应关系变化引起的误差, 有效地保证了智能 pH 计的精度。且整个校正过程设计到的表达式简单, 计算量小, 节省了单片

机的程序存储空间，同时也保证了单片机的数据处理速度。

4.3.2 两点校准方法的改进

本智能 pH 计采用的两点校准方式比较经济实用，但受 pH 标度及传感器酸碱效应的影响，要求测量值必须在被选择的两个 pH 交正点之间。为了适应被测样品的 pH 值在大范围变化时的准确测量需求，近来又出现了“三点校正技术”，“五点校正技术”。所谓“三点校正技术”即采用三种校正溶液 pH_1 ， pH_2 ， pH_3 进行仪器标定。设 $\text{pH}_1 < \text{pH}_2 < \text{pH}_3$ ，实际上，微处理器将三个校正点按相邻的数值分成两组，仍然将 pH_1 ， pH_2 看作两点校正进行处理， pH_2 ， pH_3 看作另外两点校正进行处理。新加坡 EUTECH 公司 1000 型及法国 radiometer analytical 公司 45 型 pH 计采用的“五点校正技术”也是同样的测量原理，将五个校正点分成四组，每组分别进行两点校正。

可见以上列举这些改进技术其基石仍为两点校准，只是增加校准点，可以提高仪器的准确度和精度，但同时会增大单片机的工作量，使其速度降低，并且用户需要准备多种标准溶液以供校准，使用不方便。鉴于本智能 pH 计要求的精度，论文中采用两点校准方法。

4.4 误差分析

在 pH 测量中，其准确度受多种因素影响，如标准溶液的误差，电位计的误差，电机问题以及操作不当都直接影响测量结果，要提高 pH 测量的精确度，必须对 pH 测量中的误差来源和减小误差的方法有比较清楚的了解。

4.4.1 标准溶液对 pH 测量的影响

标准溶液的 pH 值是酸碱度量的标准。任何 pH 计在测量试液前必须先以标准溶液进行校准，其可靠性直接影响测量结果的准确度。根据误差传递的关系，当用于校准 pH 计的标准溶液的误差比测量允许的误差小三倍时，则其误差对于 pH 计的测量结果的影响可以忽略不计，否则，它就同仪器的精度一样应当加以考虑，在实际测量中，对于精度为 $\pm 0.05\text{pH}$ 以内的一般测量，标准溶液在正常情况下不会有多大问题，对于精度在 $\pm 0.02\text{pH}$ 以上的精密测量，标准溶液需要严格配制，采用经验定合格的标准缓冲物质，并按规定的方法严格制备和保护溶液，并将其对测量的误差的影响估计在内。使用中，要时常对标准溶液的可靠性进行检查。

4.4.2 传感器电极对 pH 测量的影响

输入阻抗是传感器电极的重要指标之一，由于玻璃电极内阻极高，而 pH 测量又要求不能受电极高内阻的影响，因此要求 pH 计的输入阻抗要比电极内阻高得多，并且在实际测量中，不能造成输入电阻降低，但这几乎是不可可能的，主要造成其阻抗变化的原因如下：

1、电池使用一段时间后，其离子浓度会发生变化，即 pH 值发生变化；其阻抗也会发生变化，通常是使测量电位变小，内阻抗变大。

2、实际测量的仅是传感器电极表面的离子浓度，而电极表面常会粘附上被测介质中的粘结物，它既影响表面离子浓度，又改变电极阻抗，使阻抗发生变化。

3、虽然信号处理电路设计充分考虑了玻璃电极的高输入阻抗，但输入端绝缘性能的好坏与输入端各部分的电极插口、测量开关、电极引线的绝缘电阻有关，有的材料虽然电阻很高，但它对水有浸润性，当环境温度

较高时，表面就会有一层水汽而使绝缘性降低，绝缘材料、密封材料的老化问题同样很难克服。

以上所述情况所产生测量误差，实际实验中只能尽量减小，不可消除。

4.4.3 测量温度对玻璃电极的影响

玻璃电极之所以具有氢电极的功能，主要是其玻璃球泡是由碱金属的硅酸盐熔制而成的特殊的玻璃薄膜。这种薄膜玻璃需经充分浸泡后，才能形成活化的水化层产生电极电位，具备氢电极功能。只有充分浸润或浸泡程度好的电极，测量结果才准确。

(1) 温度对玻璃电极电化转换系数有影响，根据能斯特方程，其变化为 $0.1983\text{mV}/^{\circ}\text{C}$ 。在不同温度下测同一溶液的 pH 值数据是不相同的，因此 pH 计均有温度补偿过程。

(2) 温度与玻璃电极的“碱误”有关，温度越高“碱误”越大，由此电动势信号恢复出的 pH 值误差也随之增大，一般 pH 计的上限工作温度不高，并不是由于环境温度超出了温度传感器的测量范围，而是基于此因素的考虑。

(3) 温度对玻璃电极的内阻及不对称电位的变化有很大的影响，温度升高，电极内阻及不对称电位迅速变小，传感器电极输出信号就能够很快稳定并较准确，反之误差会很大。这就是低温天气进行 pH 测量，电极反应迟钝，输出电动势漂移，需较长时间才能稳定的原因。

(4) 测温过程中温度变化或标准溶液与被测溶液温度不一致也将产生误差或传感器电极输出电动势信号不稳定，因此在 pH 测量中应尽量使标准溶液与被测溶液温度接近并保持恒定（由于温度不同而引发的 pH 值测量不准确误差，因温度补偿过程的局限性，不能做到完全补偿）。故防止温度的急剧变化是保证测量结果准确度的必要条件之一。

4.4.4 被测溶液对传感器电极的影响

被测溶液的化学物质，物理状态在 pH 测量中对传感器电极的影响不可忽视，有时甚至威胁电极的使用寿命，故必须高度重视。

(1) 在测量高碱溶液时，如被测溶液 pH 值大于 10，则其碱金属离子(如 Na^+)浓度很大比率可与玻璃电极薄膜上的 H^+ 发生离子交换，而使溶液中 H^+ 浓度增加，此时电极输出的电动势小于能斯特方程理论值，此现象称为“碱误”；在测量高酸溶液时，如被测溶液 pH 值小于 1，由于玻璃敏感膜的溶解，电极输出的电动势大于能斯特方程理论值，此现象称为“酸误”。误差值大小与酸碱的浓度及电极浸入时间有关，浓度愈高，浸入时间愈长，误差就愈大。因此凡在高酸，高碱溶液中测试，最好先将电极在类似 pH 溶液中浸泡以下再进行测量，可提高响应速度，且要减少浸入时间以提高测量准确度。

(2) 受玻璃电极制作材料的限制，一些有腐蚀作用的溶液不能用其作为测量仪器，如氢氟酸、氟化物、浓乙醇、重铬酸钾浓硫酸溶液等，因为这些溶液不仅会腐蚀破坏玻璃敏感膜，而且还会使薄膜玻璃脱水而失效，严重损坏电极。使用中，还应注意玻璃电极的使用寿命一般为两年，超过两年则其测量误差可能大到不能使用。

(3) 测量粘度较大的有机溶液如蛋白质、染料时，因这些粘性物质会在玻璃电极薄膜上产生沉积，影响 H^+ 交换而降低测量灵敏度，也会堵住传感器电极盐桥口，使内参比溶液泄漏速度变慢，增大了电极内阻及液接界电极电势而出现反应迟缓、电极输出电动势信号不稳的现象。因此电极在使用后必须根据污染物性质进行复新。

4.4.5 操作方法对 pH 测量的影响

使用者操作不当也会给 pH 测量带来误差。如：使用者不是每次使用前用标准溶液来进行校准；使用后不用清水清洗传感器电极；被测溶液与标准溶液的温度悬殊过大；两点校准法中使用的标准溶液 pH 值范围跨度过大等，这些情况都会给测量结果带来误差。在实际测量中应注意以上所述问题，使测量正常，误差降到最小。

4.5 小结

本章主要叙述了应用能斯特方程根据传感器电极的输出电动势信号计算溶液 pH 值的原理、温度补偿过程的理论依据和方法，以及自动校准过程的实现方法，最后讨论了智能 pH 计的误差来源及克服措施。

第五章 试验数据及结果

5.1 温度测量部分试验数据

本论文选用 pH 探头温度测量部分为热敏电阻，温度变化阻值亦随之发生线性变化，采用平衡电桥电路将阻值的变化转化为电压的变化，再经过放大处理使其满足单片机 A/D 转换所需要的电压范围。对于温度测量精度的试验方法如下：首先测得温度与阻值的对应关系，使仪器开始工作，记录下不同温度下对应的 A/D 转换数据值，具体数据如下所示：

表 5.1 热敏电阻温度、阻值对应表

温度 (°C)	阻值 (kΩ)	A/D	温度 (°C)	阻值 (kΩ)	A/D
5	110.83	0278	42	73.40	1720
12	102.97	0541	53	61.14	2326
21	94.06	0868	61	53.10	2768
34	81.32	1359	72	43.29	3358

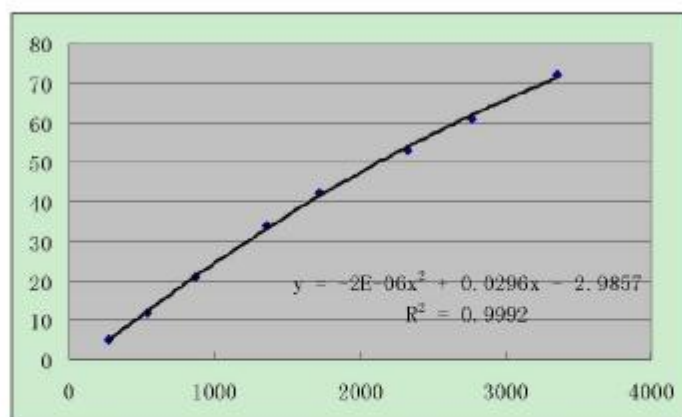


图 5.1 模数转换值与温度关系线性拟和图

图 5.1 为对模数转换值与温度关系用 Excel 进行线性拟和，并给出了温度标定公式，将此公式存入 Flash，温度测量时用其进行标定即可。

温度测量部分量程为 $0^{\circ}\text{C}-80^{\circ}\text{C}$ ，根据数据标定公式计算出温度值，与测温仪器测得温度（试验中温度测量采用上海三信仪表厂生产 pH100，其温度精度： $-5-50^{\circ}\text{C}/\pm 1^{\circ}\text{C}$ ， $50-90^{\circ}\text{C}/\pm 3^{\circ}\text{C}$ ）做参照，得到的标定值与偏差见表 5.2。

表 5.2 温度标定偏差表

温度值	标定值	偏差	温度值	标定值	偏差
5	5.089	-0.089	42	42.010	-0.010
12	12.443	-0.443	53	54.043	-1.043
21	21.200	-0.200	61	62.623	-1.623
34	33.547	0.453	72	73.859	-1.859

由上表可以看出，温度测量还存在一定的误差，误差来源主要在于标定公式，限于已有测温仪器的精确度，进一步改进可采用精确度和分辨率更高的测温仪器进行试验，得到更准确的标定公式，可提高本智能仪器的温度测量精度。

试验过程中发现，热敏电阻及放大电路的稳定性很好，持续十分钟 A/D 转换的数值并没有发生变化，故无需如下部分 pH 值测量试验采用多次转换取平均值的方法，节省了单片机资源。

5.2 pH 值测量部分试验数据

PH 值信号的采集和处理是本论文的核心内容和难点所在，这部分实验内容主要包括稳定性和测量精度。

5.2.1 pH 值测量部分稳定性试验

本实验是对 pH 值前级放大电路的重复性测试。设定本 pH 计对室温（实验过程中可视为恒温）环境下某一特定 pH 值溶液持续测量 50 分钟，中间每隔五分钟对其进入单片机处理的电压信号测试一次，实验结果及数据分析过程如下。

表 5.3 酸性溶液（浓 H_2SO_4 配制）中电极电压随时间变化表

时间/min	电压值/V	时间/min	电压值/V
0	2.15	25	2.37
5	2.19	30	2.23
10	2.35	35	2.34
15	2.36	40	2.40
20	2.40	45	2.43

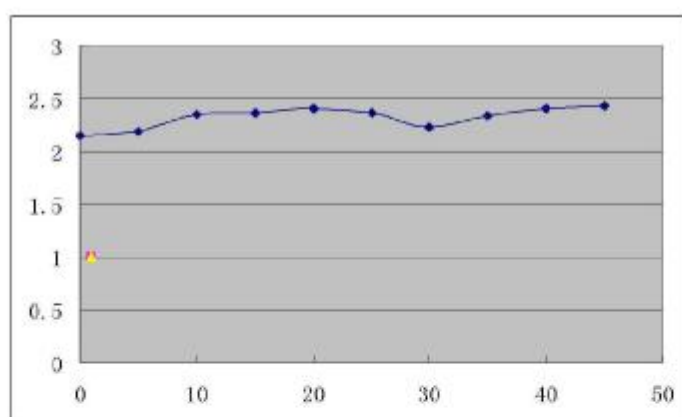


图 5.2 表 5.3 数据稳定性曲线

表 5.3 中数据方差为：

$$D(X) = 0.008416$$

表 5.4 近中性溶液（矿泉水）中电极电压随时间变化表

时间/min	电压值/V	时间/min	电压值/V
0	1.21	25	1.31
5	1.24	30	1.45
10	1.26	35	1.26
15	1.33	40	1.30
20	1.39	45	1.42

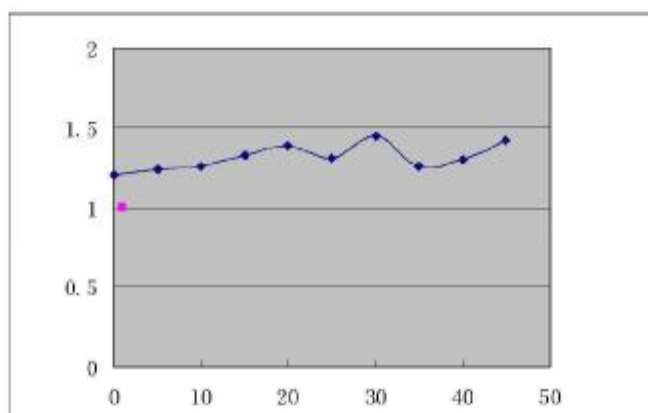


图 5.3 表 5.4 数据稳定性曲线

表 5.4 中数据方差为:

$$D(X) = 0.005801$$

表 5.5 碱性溶液（浓 NaOH 配置）中电极电压随时间变化表

时间/min	电压值/V	时间/min	电压值/V
0	0.79	25	0.77

5	0.77	30	0.77
10	0.77	35	0.80
15	0.76	40	0.76
20	0.78	45	0.77

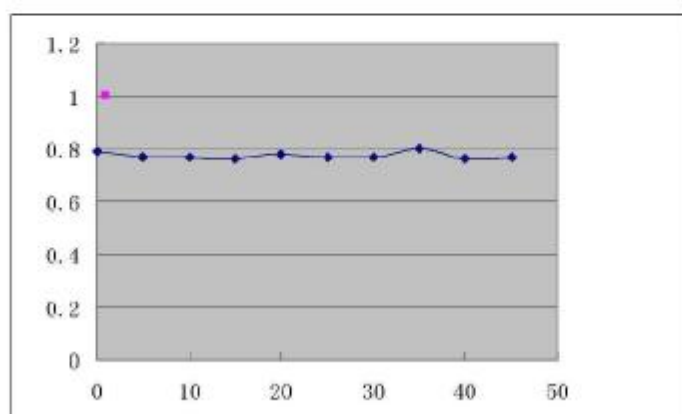


图 5.4 表 5.5 数据稳定性曲线

表 5.5 中数据方差为：

$$D(X) = 0.000144$$

实验之所以选取电压信号而不是仪器最终输出的 pH 值信号作为稳定性测试的目标信号，原因在于最终 pH 值是经过标定及温度补偿后的结果，不可避免引入这些过程的误差，而只经过放大部分的电压信号更能证明此部分的稳定性。又因为只是稳定性测量，故无需知道此时被测溶液的具体 pH 值，但被测量溶液应有酸碱度的跨度，具体到本实验则是分别选取了酸性，中性及碱性溶液进行测试。

由实验数据可以看出，实验结果在一定范围内出现了波动，误差产生的原因很多，如溶液的均匀程度，长时间放置溶液导致的 pH 值变化等非系统因素都会对试验结果产生影响，数据分析时通过计算其方差和绘制稳

定性曲线的方法仍可得出系统硬件系统稳定性和重复性较好的结论。

5.2.2 pH 值测量精度试验

本 pH 计采用两点校正的方法进行标定，试验过程如下：首先，在室温条件下，测量被测溶液前，先使用 pH 值分别为 4.01 和 9.18 的标准溶液对其进行标定，记录下标准溶液分别对应的 A/D 转换数据值：2623，1734，x 轴为 A/D 转换数值，y 轴为对应 pH 值，得到标定公式如下所示：

$$y = -0.005816x + 19.2654$$

将此参数存储，测量被测溶液时，根据其 A/D 转换结果带入上述公式进行标定，得到的标定值与偏差如下表所示：

表 5.6 pH 值标定偏差表

PH 值	标定值	偏差	PH 值	标定值	偏差
0.55	0.72	-0.17	7.80	7.26	0.54
0.64	0.85	-0.21	9.20	8.99	0.21
2.73	2.84	-0.11	11.19	11.43	-0.24
4.52	4.37	0.15	11.65	11.70	-0.05
6.39	6.51	-0.12	12.37	12.30	0.07

实验中 pH 值由上海三信仪表厂生产的 pH100 测定得到，pH100 主要技术技术参数为：测量范围：0~14.00pH，测量精度： $\pm 0.02\text{pH} \pm 1$ 个字，经过多次试验验证，在测量范围内，最大误差小于 0.60pH，因此两点校正可以用作本仪器的校正方法，满足设计要求。由于试验条件有限，本试验没有做到对试验条件要求很高的使被测溶液 pH 值差值均等以及温度补偿精度的试验。

总结

通过对当前市场上 pH 检测仪发展现状的调查分析,发现很多仪器价格昂贵,或者功能有限,限制了仪器的广泛使用,因此研究和开发智能 pH 计有着重要的现实意义。以单片机为主体的 pH 检测计已称为现代仪器发展的主要方向,本论文研制开发了基于 MSP430F149 单片机的智能 pH 计,主要特点如下:

1、电路设计上简化元器件,并大量采用贴片器件,使得仪器的体积很小,做到了便携式的要求。

2、使用 MSP430F149 进行数据处理,实现温度补偿,自动校准等过程,提高了测量的精度,减小了误差;并且节省了硬件电路,降低了成本,减小了体积。

3、在硬件电路设计和软件程序设计中充分考虑了低功耗的要求,采用了多种降低功耗的措施,使得整个仪器的功耗大大降低。

4、仪器在功能上有电压不足自动报警、低电关机等辅助功能,这些人性化设计使仪器功能更加完善、性能更加优越。

5、在硬件电路和软件程序设计上都采用了抗干扰的措施,保证了测量的精度,提高了仪器的可靠性。

本论文主要工作可总结如下:提出了一种实现 pH 值测量的方案并完成了硬件电路和软件程序的设计,然后通过对其进行实验标定,证明该智能 pH 计各种性能指标以及设计方案的可能性。

该智能 pH 计的系统设计电路具有一定的通用性,只需在传感器电极输出信号的处理电路部分稍加改造,并根据代测物质的不同,向芯片中写入不同的系统软件,便可以很便捷地改造为其它化学组分的智能分析仪器。因此,基于 MSP430F149 的智能仪表,开发周期可以大大缩短,并可

以增加系统的维护性和扩充性，借助于高级语言又可以开发出某些单片机难以实现的功能，如数据网络传输、PID、趋势分析等，提高了仪器的性价比。

参考文献

- [1] 姚守拙. 化学与生物传感器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.5.
- [2] 布赖恩 R. 埃金斯著, 罗瑞贤等译. 化学传感器与生物传感器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.4.
- [3] 方惠群, 虞振新等. 电化学分析[M]. 北京: 原子能出版社, 1984.
- [4] 周润生. pH 测量中的电极问题[J]. 测量与控制学报, 2000.51: 46-47.
- [5] 董金伟等. pH 计研制与开发[J]. 现代科学仪器, 2006.04: 48-49.
- [6] 闫中灿, 李志民, 宋代清. 嵌入式单片机系统在微型 pH 计中的应用[J]. 东北电力学院学报, 2003.23(1):55-57.
- [7] 杨素英, 尹景鹏, 崇仲全. pH 智能测量技术的研究及实现[J]. 仪器与仪表学报, 2003.23(10):7-9.
- [8] 杨华庭. 具有自动温度补偿的 pH 测量装置[J]. 仪器仪表学报, 1997.18(4):426-427.
- [9] 张洪润, 傅瑾新. 传感器应用电路 200 例[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2006.
- [10] 康华光, 陈大钦. 电子技术基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.6.
- [11] 胡学海, 郝文化. 单片机原理及应用系统设计[M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.8.
- [12] 沈建华. MSP430 系列 16 位超低功耗单片机原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [13] 秦龙. MSP430 单片机 C 语言应用程序设计实例精讲[M]. 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [14] 谭浩强. C 程序设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [15] Feng, Chang-Dong; Xu, Joshua. ph independent free chlorine sensor[J].

- Technical Paper of ISA, 2005. v459: 15—22.
- [16] Baldini,Francesco; Giannetti, Ambra. Optical sensor for interstitial ph measurements[J]. Journal of Biomedical Optics. 2007. v12: p024024
- [17] Pandey,S; Kal,S. Simple model for an Electrolyte-Oxide-Semicon-Ductor ph-sensor[R]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2000,. v3975(1: 719-722.
- [18] Srinivasan,Rengaswamy; Phillips,Terry E; Embedded micro-sensor for monitoring ph in concrete structures[R]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2000. v3988: 40-44.
- [19] Yehya H. Ghallab. A Novel pH Sensor Current Mode Read-Out Circuit Using Operational Floating Current Conveyor[R]. Proceedings of the 2004 International Conference. 2004: 262—265.
- [20] Haigang Yang, Hongguang Sun. A pH-ISFET Based Micro Sensor System on Chip Using Standard CMOS Technology[R]. Proceedings of the Fifth International Workshop. 2005: 180—183.
- [21] 孙墨杰,宋晓晨. ADuC812 单片机系统在便携式 ph 计中的应用[J]. 现代仪器, 2004.04: 45—47.
- [22] 李忠宽. ph 测量中的误差来源与消除[J]. 发酵科技通讯, 2000.29 (04) : 31—33
- [23] 王桂英. ph 计不稳定原因的剖析[J]. 福州大学学报 (自然科学版), 1996,24(1): 128—130.
- [24] 张春霞,魏继日. ph 计的温度补偿[J]. 医疗卫生装备, 2000.03: 40.
- [25] 王世元. ph 值计量中的线性标定[J]. 计量技术, 1995.11: 30—31.
- [26] 任蕙茹,王洁. 二线制 ph 计的研制[J]. 仪器仪表学报, 2000.21

- (04): 419—421.
- [27] 卢国华,杨万生,李蘅珊. 基于 ADuC812 的新型智能酸度计的研制[J]. 化工自动化及仪表, 2002, 29(05): 64—68.
- [28] 龚元明,王俊杰,萧德云. 基于嵌入式 PC 的智能工业酸度计的设计[J]. 自动化仪表, 2001, 22(08): 25—28.
- [29] 李文彬. 简易 PH 检测计[J]. 工业水处理, 2004, 24(11): 61—62.
- [30] 丁海铭. 实验室智能校准型酸度计的检测[J]. 计量技术, 2002. 05: 38—40.
- [31] 陈烨雷,任沙浦. 在线 ph 计与系统的研究[J]. 工业水处理, 2003. 23(08): 51—53.
- [32] 殷新华,林晓冬,韩云保. 智能化 ph 计[J]. 南京经济区广播电视大学学报, 1998. 01: 58—63.
- [33] 傅兴天, 张学范. 便携式 ph 计, 电导仪, 分光光度计检定 PC 机软件设计[J]. 化学分析计量, 2005. 14(05): 49—51.
- [34] 孙墨杰,陈长安,靳世久,宋伟. 在线恒温 ph 计的研究[J]. 东北电力学院学报, 2001. 21(02): 24—27.
- [35] 甘平,胡国虎,叶晓红. 用电荷耦合电路提高 ph 计测量准确度[J]. 传感器技术, 2001. 20(09): 49—52.
- [36] 陈鸣恩,周杏鹏,刘秀宁. 基于 ATmega16 的 ph 参数在线测控仪技术[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2005. 11(增刊): 75—78.
- [37] 马忠梅,籍顺心. 单片机的 C 语言应用程序设计[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2006.
- [38] 胡大可. MSP430 系列 FLASH 型超低功耗 16 位单片机[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2001.
- [39] 魏小龙. MSP430 系列单片机接口技术及系统设计实例[M]. 北京: 北

京航空航天大学出版社, 2002.

- [40] 沈洁. 基于 DSP 和 MCU 的便携式振动测试分析仪的研究[C]. 东北大学硕士学位论文. 2005.
- [41] 张建国. 基于 MSP430 的水情测报终端的研究[C]. 太原理工大学硕士学位论文. 2005.
- [42] 艾玲. 基于 MSP430 单片机的数字式压力表的设计与实现[C]. 东北大学硕士学位论文. 2004.
- [43] 罗海清. 基于 MSP430 的原油含水率测量[C]. 大连理工大学硕士学位论文. 2003.
- [44] 侯爱茹. 便携式数据采集系统的低功耗设计与数据压缩算法[C]. 东北大学硕士学位论文. 2005.
- [45] 鲍雅萍, 候君. 智能仪器设计方法的探讨[J]. 河南科学, 2000.3. 18(1): 69—72.
- [46] 郑芬, 桂武鸣. 基于 MSP430 的智能仪表的设计[J]. 邵阳学院学报 (自然科学版), 2006.3. 3(1): 46—47.

摘要

随着人们对环境保护的重视,各种水质的分析也是人们日渐关注的一部分,因此提高了对相应检测设备—pH 检测仪的要求,过去由于受电子技术和制作工艺的限制,pH 检测仪很难做小,不易随身携带,现代电子技术的发展和制作工艺的提高,使许多仪器向便携式发展提供了可能。

本论文课题即是基于微处理器的便携式智能仪器,提出了一种实现 pH 值测量的方案并完成了硬件电路和软件程序的设计。

硬件设计可以分为测量电路设计和微处理器输入输出接口电路设计。根据电位测量法以及能斯特方程,溶液的 pH 值是电压和温度的函数,所以在进行测量时溶液此时的温度也是一个很重要的因素。依据电化学传感器的特性,选择合适的传感器测量电路,然后由仪器所需实现的功能和精度要求,设计放大,滤波,模拟量转换等功能模块。pH 电化学传感器内含有热敏电阻,通过阻值的变化反应温度的变化,要得到这个温度值就要把电阻的变化转化为电压的变化,送入到微处理器处理,进而用于显示当前温度和进行温度补偿;从复合 pH 电极的信号电极和参比电极两端输出信号为电压值,在一定温度下,只要得到精确的电压值,即可知溶液的 pH 值,由于复合 PH 电极内阻很高,故测量电路的关键是实现高阻抗输入,本论文中使用了高阻运放,前级采用同向放大器,可获得 T 欧姆级的高输入阻抗,后级采用差动放大器可获得较高的共模抑制比,增强电路的抗干扰能力。数据处理使用 MSP430F149 单片机作为平台,它有低功耗的优点和丰富的外围模块,这可以让供电电池使用周期加长,也使电路相对简单。

软件的主要功能是:由 MSP430F149 内置 A/D 对输入信号进行采样,对采样后的数据作相关的分析处理,显示出被测溶液的准确 pH 值及温度

值。电极随着使用次数的增加会老化，故本文使用了两点校正法对其进行校正。基于 pH 计要实现的功能，将软件分为测量程序，中断程序，存储器读写程序和数据处理程序等几个部分。这些功能分别由若干个子程序模块来实现，每个模块实现特定的任务，各个模块之间相对独立，使其具有一定的通用性。

本论文结构安排如下：

第一部分：介绍了溶液酸碱度测量的任务和方法，分析了当前智能仪器的发展趋势，详述了智能仪器的一般设计步骤，并阐述了 ph 计的发展现状。

第二部分：设计了智能 ph 计的总体结构，着重研究了 ph 电极的信号前级处理电路等硬件电路设计及各功能模块的软件设计思想和实现。

第三部分：详细阐述了 ph 电极工作的化学依据和温度补偿及校正部分的工作原理。

最后，完成了性能稳定的智能 ph 计的研制工作，并通过标定试验证明 ph 计性能在现有实验条件下符合性能指标要求。

ABSTRACT

Along with the people's recognition to the environmental protection the analysis of water quality is also one part that the people pay attention to gradually. So there are more requests to the checking equipment—pH meter. Because of being confined by the electronics technique and manufacture craft, the pH examination instrument is hard to be small, to be taken easily. The development of modern electronic technology and improvement of manufacture craft provide the possibility for many instrument to small scaled.

This paper design is a machine that is the portable intelligent examination instrument based on signal chip micro-computer(SCM). Proposed a plan of realizing the survey of pH value and completed the hardware circuit and the software routine design.

The hardware design may be divided into the metering circuit design and the microprocessor input output interface circuit design. According to the Electric potential survey law and the Nernst equation the pH value of the aqua is the function of the electric voltage and temperature, so when measuring the aqua temperature is also a very important factor. Based on the characteristic of the electrochemistry sensor, choose the appropriate sensor metering circuit, then according to the function that to be completed and the requirement of accuracy, design the functional modules of enlarge, filter, simulation quantity transformation and so on. There is a thermistor resistance in the pH electrochemistry sensor, the resistance number change reacts the temperature change, we make the resistance change transform to the voltage change to obtain this temperature value, and send it to the SCM for processing, then use

it in displaying the current temperature and carrying on the temperature compensation; The output signal of the signal electrode and the reference electrode in the compound pH electrode is a voltage difference. Under certain temperature, so long as obtain the precise voltage value, then know the pH value of the solution. As the compound pH electrode interface resistance is very high, the key of metering circuit is realizing the high impedance input. In the paper we used the high-resistance magnifier, first level through using the cocurrent magnifier might obtain the high input impedance of T ohm level, the latter level uses the differentiator amplifier to be possible to obtain the high syntype rejection ratio, simultaneity intensifies the antijamming ability of the circuit. The data processing uses the MSP430F149 momolithic integrated circuit to be the platform, it has the low power loss merit and the rich periphery module, this may lengthen the use cycle of power supply battery and also make the electric circuit to be relatively simple.

The major function of the software is to carry on the sampling input signal by MSP430F149 built-in A/D, analyse the sampling data, and display the accurate pH value and the temperature value of the measured solution. The electrode will aging with the increase of use number, therefore this paper used two-point proofreading method to carry on the adjustment for it. Based on the function to be realized by the pH-meter, the software work can be divided into measurement, interrupt, the memory read-write procedure, data processing and so on parts. These funcions realize separately by certain sub-program module, each module realizes the specific duty independently.

First, it introduces the task and way of ph test, analyzes the develop direction of the intelligent instrument. The way of designing the intelligent

instrument is also discussed. And this paper analyzes the developing situation of ph meter.

Secondly, it offers the design method of ph meter as a whole. The signal processing circuits and the software implementing of functions are also studied.

Third, it expounds the theory of the chemic probe, temperature compensation and proofread process.

Finally, according to above studies, we have developed an intelligent ph meter which has been tested and proved to perform well. We also found some disadvantages and gave corresponding solutions.

Key words: pH meter; MSP430; Electric Potential Measure;

Temperature Compensation; Proofread

致 谢

时光荏苒，转眼间我的硕士研究生生活将随着论文答辩的结束划上句点。首先向我的导师李宝华教授表达最衷心的感谢和最真诚的敬意，您严谨细致，一丝不苟的作风一直是我工作、学习中的榜样；循循善诱的教导和不拘一格的思路给予我无尽的启迪。

感谢在一起愉快的度过研究生生活的实验室各位同门，特别感谢卫威、孙玉凤同学，谢谢你们在本课题完成过程中所作的工作以及给予我的帮助。

感谢我的父母，在我迷茫和徘徊的时候给我指明前进的方向，无条件包容和理解我的任性、固执，你们永远是我避风的港湾。

感谢我的朋友：胡光澜、刘雪婷、徐淼、王丽娜，何其幸运，人生最美好的时光可以与你们同行，你们留给我的温暖记忆，我会永远珍藏！

感谢所有关心和帮助过我的朋友们，在我人生又一段奋斗旅程开始时，我想说：虽然我天生没有具备勇往直前的优秀品格，但是，你们给了我我可以继续走下去的信心。

真心的祝愿大家平安、健康、快乐！