

# 多色硅基量子点示踪剂的制备与性能评价

马欣,李海涛,罗红文\*,郝佳婷,贾芳俊

(西南石油大学石油与天然气工程学院,四川成都 610000)

**摘要:**针对水平井产出剖面监测需求和传统示踪剂技术的局限性,通过水热法研发了高性能多色硅基量子点示踪剂,采用 TEM、XPS、TGA 等表征手段对材料进行结构分析,并评价了不同油藏条件下多色硅基量子点示踪剂的性能。结果表明,多色硅基量子点示踪剂粒径范围在 6~8 nm 之间;TGA 表征结果说明多色硅基量子点示踪剂具有较好的热稳定性,适应在高温下应用;并且在矿化度 15 000 mg/L、温度 80°C、pH 值在弱酸至弱碱性范围内可以保持良好的荧光强度和分散稳定性。

**关键词:**硅基量子点;示踪剂;产出剖面监测;荧光强度;水平井

**中图分类号:**TH19

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)07-0236-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.037

## Preparation and performance evaluation of multi-color silicon-based quantum dot tracers

MA Xin, LI Hai-tao, LUO Hong-wen\*, HAO Jia-ting, JIA Fang-jun

(Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu 610000, China)

**Abstract:** High-performance multi-color silicon-based quantum dot tracers are developed via a hydrothermal method to meet the demand from production profile monitoring in horizontal wells, and overcome the limitations of traditional tracer technologies. The structure of the tracers materials is analyzed by using characterization techniques such as transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), etc. The performance of the prepared tracers is evaluated under different oil reservoir conditions. The findings indicate that the particle size of the prepared tracers ranges from 6 nm to 8 nm. TGA characterization results demonstrate that the tracers possess good thermal stability, making them suitable for applications under high-temperature conditions. They can maintain excellent fluorescence intensity and dispersion stability under a salinity of 15 000 mg/L, a temperature of 80°C, and a pH ranging from weak acidity to weak alkalinity.

**Key words:** silicon-based quantum dots; tracer; production profile monitoring; fluorescence intensity; horizontal well

随着油气井钻探技术的进步,国内外普遍采用水平井进行油气田开发<sup>[1]</sup>。然而,随着油气田开发的持续进行,水平井见水问题突出,导致单井产量下降。调剖、堵水、调整注水井部署等解决注水中各种问题的措施,最重要的便是依靠对储层进行准确的描述<sup>[2-3]</sup>。示踪剂作为井间示踪剂监测技术的关键载体,是唯一能进入储层并携带出流体和油藏信息的物质<sup>[4]</sup>。经过 60 多年的发展,对示踪剂进行了非常深入的应用。现在常用的示踪剂主要可以分为以下 4 类:化学类、放射性同位素类、稳定同位素类、微量物质类示踪剂。性能优良的示踪剂具有以下性能:背景浓度低、注入量少、稳定性好、在储层中的损耗少、干扰因素少、检测方法简便、灵敏度高、环保安

全、成本低<sup>[5-9]</sup>。

硅基量子点(Silicon Quantum Dots, SiQDs)作为一种新兴的纳米荧光材料,凭借其独特的物理化学性质,在众多领域展现出应用潜力<sup>[10]</sup>。尤其是在油气工业领域,传统的油藏监测技术面临着环境污染和成本高等挑战,而 SiQDs 因其环境友好、成本低廉、荧光性能可调等优势,作为一种新型油藏示踪剂,受到了越来越多的关注。相较于传统的放射性示踪剂和有机染料示踪剂, SiQDs 展现出在复杂油藏条件下进行长期、高效监测的潜在优势,被认为是提升油藏精细化管理水平和提高采收率的有效工具<sup>[11-12]</sup>。

当前,针对 SiQDs 在油藏示踪领域的应用研究

收稿日期:2025-03-07;修回日期:2025-05-25

基金项目:中国石油科技创新基金项目(2022DQ02-0305)

作者简介:马欣(1992-),男,博士生,研究方向为采收率提高,maxin-081@126.com;罗红文(1990-),男,博士,讲师,研究方向为智能完井,通讯联系人,rojielhw@163.com。

正处于快速发展阶段。在示踪剂应用方面,传统油藏示踪剂,如放射性同位素和化学示踪剂,虽然已被广泛应用,但也存在明显的局限性,例如放射性示踪剂的环境风险和操作限制,化学染料的光漂白和易吸附问题等。SiQDs 的出现,为克服这些局限性提供了新的可能。例如, Li 等<sup>[13]</sup>研究了水溶性 SiQDs 在模拟油藏条件下的示踪性能,结果表明 SiQDs 具有良好的耐盐性、耐高温性和抗剪切性能,能够在高温高盐油藏环境中稳定存在并有效示踪。Park 等<sup>[14]</sup>进一步探索了 SiQDs 在微流控芯片中的示踪行为,模拟了多孔介质中的流体流动,验证了 SiQDs 可以有效地追踪孔隙尺度下的流体运移轨迹,为精细油藏描述提供了新手段。尽管单色 SiQDs 在油藏示踪领域已初步展现应用前景,但构建能够发射多色荧光的 SiQDs 示踪剂,并实现对油藏多相流体进行有效区分和定量监测,仍然是一个亟待解决的难题<sup>[15-16]</sup>。

现有的研究主要集中在单色 SiQDs 的制备和基本性能评价<sup>[17-20]</sup>,针对多色 SiQDs 在油藏复杂条件下的示踪性能研究尚显不足,尤其是在油水两相或油气水多相流体中<sup>[21-25]</sup>。本文通过一步水热制备法、荧光能量共振转移理论成功合成了多色硅基量子点示踪剂,并利用透射电子显微技术(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)等表征技术对多色硅基量子点示踪剂的形貌结构、元素组成和表面特性进行分析<sup>[13,26-29]</sup>。系统评价了多色硅基量子点示踪剂在模拟油藏条件下的稳定性(温度、矿化度和 pH),进一步验证硅基量子点示踪剂在油藏监测中的应用潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

3-氨丙基三甲氧基硅烷,分析纯;柠檬酸钠,分析纯;亚硫酸钠,分析纯;硫脲,分析纯;尿素,分析纯;无水乙醇,分析纯;氯化钙,分析纯。以上试剂均购于上海阿拉丁试剂公司。

### 1.2 主要仪器

高温高压反应釜,海安实验设备有限公司;JC-LDGZ-12P 型真空冷冻干燥机,青岛聚创环保集团有限公司;UV-2600 型紫外-可见分光光度计,日本岛津;Master sizer 2000 型激光粒度分析仪,英国马尔文;F-7000 DC-0506 型荧光光谱仪,日本日立高新;BS224W 型电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪,美国

热电。

### 1.3 多色硅基量子点示踪剂的制备

#### 1.3.1 亲水型多色硅基量子点示踪剂的合成方法

亲水性硅基量子点示踪剂通过一步水热法制备(图1),以3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)为硅源,柠檬酸钠和尿素为还原剂,利用协同作用制备。具体制备过程为:在搅拌下将3-氨丙基三甲氧基硅烷溶于100 mL纯水中。然后,在溶液中加入2 g 尿素,继续搅拌15 min 后加入4 g 柠檬酸钠并搅拌10 min。随后,使用氨水调节溶液 pH(通常为8~10),再将所得产物转移至高温高压反应釜中,在200℃下反应300 min 后得到蓝色发光的W-SiQDs。自然冷却至室温后,将产物置于1 000 D 透析膜中,透析6 h 后得到纯化的W-SiQDs 溶液,最后利用冷冻旋转蒸发仪对纯化后的硅基量子点示踪剂溶液进行冷冻干燥处理12 h 得到固体W-SiQDs。

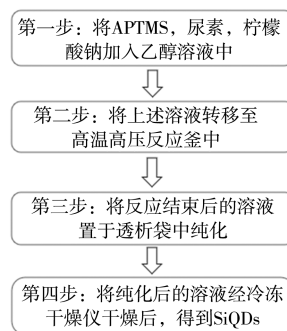


图1 硅基量子点示踪剂制备流程图

取3份30 mg 的W-SiQDs 颗粒分别加入到100 mL 纯水中,分别标记为A 溶液、B 溶液和C 溶液,并超声分散120 min。然后取7 mg(17.9 mmol) 异硫氰酸荧光素(FITC)、8.3 mg(17.3 mmol) 罗丹明B(RB)、9.7 mg(20.2 mmol) 罗丹明6G(R6G) 分别加入上述溶液中,将溶液体系在40℃避光、干燥条件下搅拌24 h,搅拌速度为600 r/min。待反应结束后,将3种产物分别置于1 000 D 透析膜中,透析6 h。最后利用冷冻旋转蒸发仪对纯化后的溶液进行冷冻干燥处理12 h 得到固体FITC-SiQDs、RB-SiQDs 和R6G-SiQDs,用于后续表征和下一步实验。

#### 1.3.2 亲油型多色硅基量子点示踪剂的合成方法

向50 mL 纯水溶液中添加15 mg 上述合成的硅基量子点示踪剂颗粒,超声分散60 min。然后加入0.4 mL 十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS) 并完全混合,在室温下将溶液搅拌3 h,将反应溶液放入1 000 D 透析膜中,透析6 h 后得到纯化的O-SiQDs 溶液。最后利用冷冻旋转蒸发仪对纯化后的O-SiQDs 溶

液进行冷冻干燥处理 12 h 得到固体 O-SiQDs, 用于后续表征和评价实验。

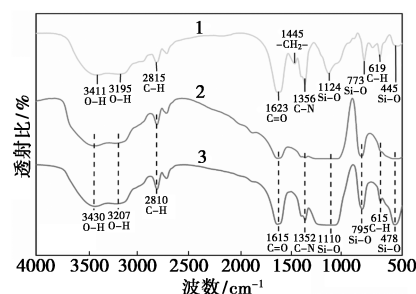
## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱及 XPS 表征

对多色硅基量子点示踪剂进行红外光谱分析, 结果如图 2(a) 所示。由图可知, 所合成的油溶性硅基量子点、水溶性硅基量子点颗粒在 3 411、3 195、3 207、3 430  $\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 和 O—H 的伸缩振动吸收峰, N—H 的伸缩振动吸收峰出现是因为在合成硅基量子点示踪剂时, 加入了尿素作为还原剂, 引入氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 到量子点的表面或结构中, 从而在红外光谱中观察到伸缩振动吸收峰; 而 O—H 的伸缩振动吸收峰可能是由于硅基量子点的水分未除尽。在 1 356  $\text{cm}^{-1}$  和 1 352  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—N 的伸缩振动峰, 是由柠檬酸的羧基和 APTMS 的氨基反应生成酰胺键。在 1 124  $\text{cm}^{-1}$  和 1 110  $\text{cm}^{-1}$  处, 是 APTMS 中 Si—O 的反对称伸缩振动吸收峰以及柠檬酸中 C—O 的伸缩振动吸收峰。在油溶硅基量子点红外光谱图的 773  $\text{cm}^{-1}$  和 445  $\text{cm}^{-1}$  处为 APTMS 中 Si—O 的对称伸缩振动吸收峰。在硅基量子点红外光谱图的 795  $\text{cm}^{-1}$  和 478  $\text{cm}^{-1}$  处为 APTMS 中 Si—O 的对称伸缩振动吸收峰。在 1 623  $\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 的伸缩振动峰, 表明硅基量子点表面存在羰基, 来源是柠檬酸钠作为合成硅基量子点的还原剂。油溶性硅基量子点红外光谱图在 1 445  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2$  键的伸缩振动吸收带, 表明硅烷偶联剂中的功能化基团与硅基量子点颗粒表面嫁接成功。综合上述红外光谱官能团分析, 可以证明成功合成了水溶性和油溶性硅基量子点示踪剂。

在多色硅基量子点示踪剂的 XPS 全谱图中 [图 2(b)], 观察到 4 个特征峰, 分别为 Si 2p (101.8 eV)、O 1s (530.12 eV)、N 1s (398.10 eV) 和 C 1s (285.02 eV), 表明了 C、N、O、Si 这 4 种元素的存在。高分辨图谱显示, C 1s 峰可以被反卷积成 4 个高斯峰, 分别对应于羰基碳 (C=O, 288.7 eV),  $\text{sp}^3$  碳 (C—O/C—N, 285.8 eV),  $\text{sp}^2$  碳 (C—C, 284.6 eV),  $\text{sp}^3$  碳 (Si—C, 283.2 eV)。N 1s 峰有 1 个特征峰, 代表 C—N 键 (398.7 eV), 因为 APTMS 中含有氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 和硅氧基团 ( $-\text{Si}-\text{OCH}_3$ ), 在制备硅基量子点示踪剂时, 氨基与其他分子之间发生反应, 出现 C—N 键。O 1s 峰有 3 个特征峰, 分别是 C—O (523.7 eV), Si—O (533.1 eV), C=O (530.6 eV), 其中 C—O 可能是与 APTMS 分子中连

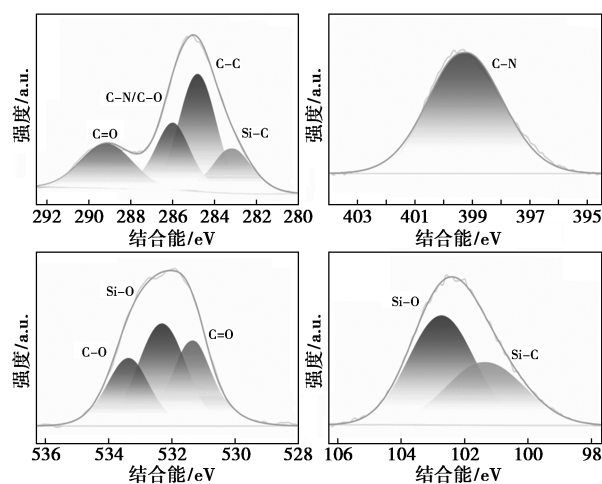
接到硅的有机部分中的氧原子相关; Si—O 与 APTMS 中的硅氧键 (Si—O) 相关, 通常会出现于硅氧化物表面或硅-氧-有机基团之间的交界面; C=O 在硅基量子点示踪剂体系中, 可能与还原剂 (如柠檬酸钠或尿素) 反应形成的有机酸盐或醛类物质有关。Si 2p 峰有 2 个特征峰, 分别是 Si—O (103.5 eV) 和 Si—C (101.5 eV) 键; 在 Si 2p 峰中 Si—O 键是一个较强的信号, 通常为 APTMS 发生水解反应, 产生氧化硅的信号; 而 Si—O 键的这种较强信号通常与 APTMS 分子中的有机部分 (如氨基或甲基) 连接到硅原子时形成的化学环境相关。综上所述, 进一步证明了硅基量子点示踪剂的成功制备。



1—油溶性硅基量子点示踪剂; 2—水溶性硅基量子点示踪剂;

3—硅基量子点示踪剂

(a) 红外光谱图



(b) 硅基量子点示踪剂的高分辨 XPS 谱

图 2 硅基量子点示踪剂红外光谱及 XPS 表征

### 2.2 荧光光谱和紫外-可见吸收光谱分析

图 3(a)-1 是 SiQDs 示踪剂的紫外吸收光谱图, 由图可知其最大吸收波长为 365 nm, 说明硅基量子点示踪剂在 365 nm 的紫外光范围内有显著吸收, 能够有效地吸收紫外光并转化为激发态电子, 具有较好的激发性能, 且带隙较大、尺寸较小; 图 3(a)-2 是 FITC-SiQDs 示踪剂的紫外吸收光谱图, 由图可知其最大吸收波长为 513 nm; 图 3(a)-3 是 R6G-

SiQDs 示踪剂的紫外吸收光谱图,由图可知其最大吸收波长为 564 nm;图 3(a)-4 是 RB-SiQDs 示踪剂的紫外吸收光谱图,由图可知其最大吸收波长为 590 nm。FITC 的典型吸收峰通常在 490 nm 左右,而在 FITC-SiQDs 示踪剂中,最大吸收波长为 513 nm。这表明 FITC 分子在与 SiQDs 结合后,其吸收特性发生了红移(从 490 nm 移到 513 nm)。这是由于 SiQDs 与 FITC 之间的荧光共振能量转移(FRET)效应,导致 FITC-SiQDs 分子的光学性质发生改变。同样, RB 和 R6G 的典型吸收峰通常在 520 nm 和 560 nm 左右,而 RB-SiQDs 和 R6G-SiQDs 示踪剂的最大吸收波长分别为 564 nm 和 590 nm,表明其吸收特性发生了红移,可能由于当能量从供体转移到受体时,受体的电子能级结构可能发生改变,导致吸收波长的变化。

硅基量子点示踪剂发光性质的一个重要原因是尺寸效应,而量子点的尺寸通常小于 10 nm(即小于其布洛赫波长),在这种尺度下,量子点中的电子和空穴(即激发态电子)被限制在非常小的空间内。这种空间限制导致了量子点的能带结构发生离散化,产生量子限域效应。图 3(b)是 3 种单染料硅基量子点示踪剂与 3 种荧光染料的荧光发射光谱,其中 FITC-SiQDs 的发射波长峰值为 543 nm, R6G-SiQDs 的发射波长峰值为 565 nm, RB-SiQDs 的发射波长峰值为 539 nm,3 种示踪剂的发射波长与其荧光染料是一致的,且 3 种示踪剂的荧光强度要高于荧光染料的荧光强度,说明合成的硅基量子点示踪剂具有原本荧光染料的荧光性质且荧光性能要强于原有的荧光染料。

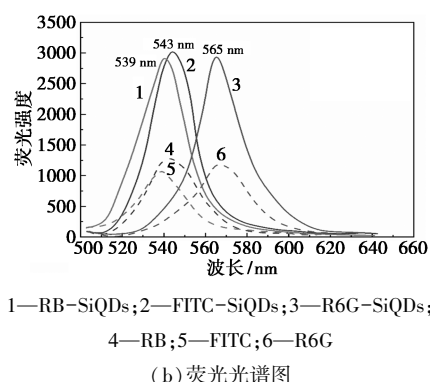
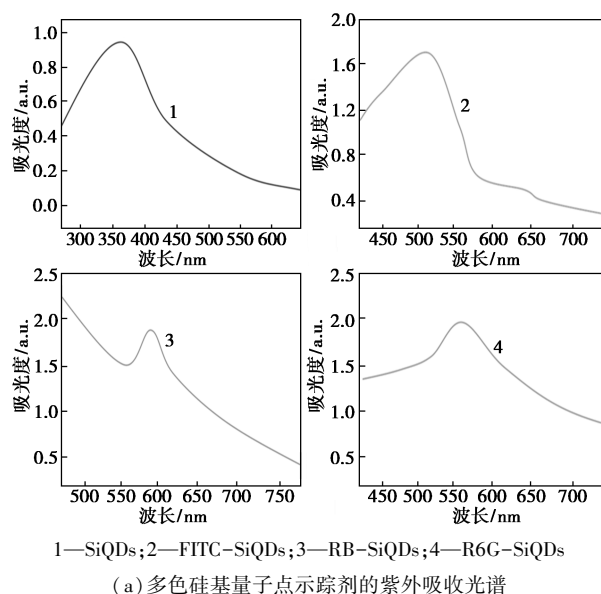


图 3 多色硅基量子点示踪剂紫外吸收光谱和  
荧光光谱图

### 2.3 形貌及粒径分布分析

利用透射电子显微镜(TEM)观察合成的硅基量子点示踪剂的外观形貌和尺寸大小,图 4(a)是硅基量子点示踪剂、FITC-SiQDs、R6G-SiQDs 和 RB-SiQDs 的 TEM 形貌图。图 4(b)是硅基量子点示踪剂的粒度分布图。

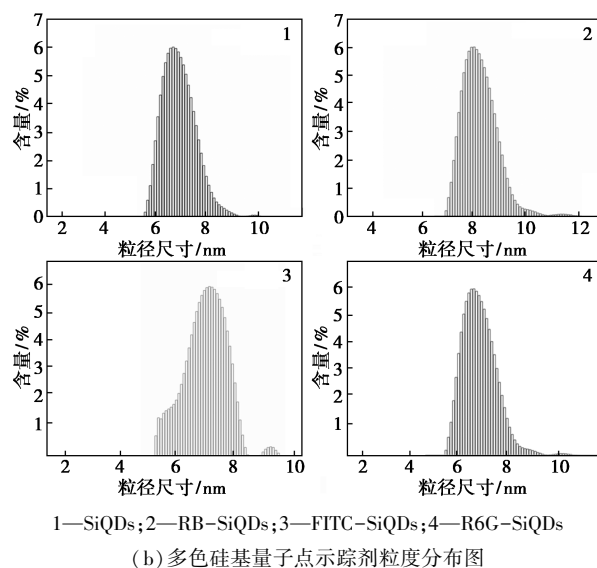
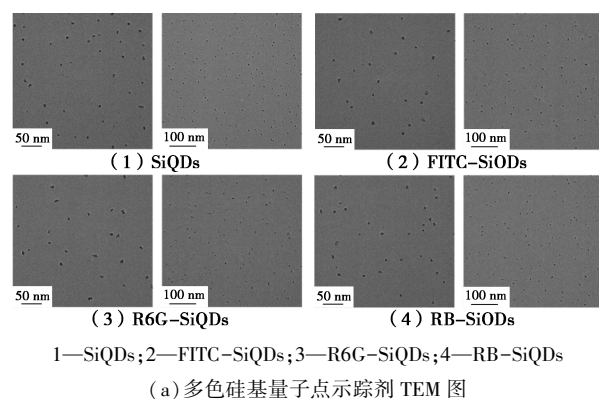


图 4 多色硅基量子点示踪剂的 TEM 形貌图  
和粒度分布图

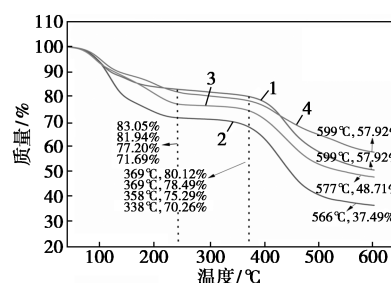
4 种硅基量子点的 TEM 图像都证实了其纳米颗粒的特性,粒径均在纳米尺度范围内(5~10 nm),表明成功合成了硅基量子点示踪剂。FITC、R6G 和 RB 的修饰主要发生在硅基量子点的表面,这些表面修饰方法并没有对硅基量子点的核心纳米结构和整体形貌造成显著改变。这表明修饰过程相对温和,主要集中在表面功能化,而保持了纳米颗粒的基本形态。虽然整体都呈现纳米颗粒分散状态,但不同类型的硅基量子点在分散性上可能存在细微差异。R6G-SiQDs 和 RB-SiQDs 似乎团聚现象略微明显。这可能与表面修饰引入的官能团种类和数量有关,不同的表面修饰可能会改变颗粒的表面电荷、疏水性等性质,进而影响其在溶剂中的分散稳定性。

由图 4(b)可以看出,不同粒径的示踪剂在溶剂中分散均匀,4 种尺寸的硅基量子点颗粒的  $D_{50}$ (累计粒度分布百分数达到 50%时所对应的粒径)分别是 6.95、8.13、7.43、6.74 nm,平均粒径为 7.31 nm,粒度分布均一,说明合成的多色硅基量子点示踪剂具有较好的分散稳定性。

#### 2.4 硅基量子点示踪剂的热性能分析

图 5 为多色硅基量子点示踪剂的热重曲线分析图。由图 5 可知,4 种量子点示踪剂主要有 2 个质量损失阶段,其中第 1 个质量损失阶段基本为从升温到 241℃,SiQDs 示踪剂在该阶段的质量损失为 16.95%,FITC-SiQDs 示踪剂的质量损失为 18.06%,R6G-SiQDs 示踪剂质量损失为 22.80%,RB-SiQDs 示踪剂的质量损失为 28.31%,这主要是样品中的尿素开始分解产生氨气和水分所产生的质量损失,继续升温,发现 4 种量子点示踪剂的质量损失都很小,其中 SiQDs 示踪剂的温度升高到 369℃时,质量损失仅为 2.93%,FITC-SiQDs 示踪剂升温到 369℃时,质量损失为 2.45%,R6G-SiQDs 示踪剂升温到 358℃时,质量损失为 1.91%,RB-SiQDs 示踪剂升温到 338℃时,质量损失为 1.43%,这部分可能是因为样品发生的相变过程,导致样品中晶体结构发生了改变,重组从而导致了质量的微量损失,继续升温到 600℃后,这 4 种量子点示踪剂均发生了剧烈的损失,这阶段的损失主要是因为物质中的柠檬酸钠和 APTMS 热解产生了二氧化碳和水,从而引起的质量大量损失。第 2 个质量损失阶段为 FITC-SiQDs 示踪剂 369℃升温至 599℃时,质量损失为 20.57%,SiQDs 示踪剂温度升高到 599℃时,质量损失仅为 22.22%,R6G-SiQDs 示踪剂升温到 577℃时,质量

损失为 26.58%,RB-SiQDs 示踪剂升温到 577℃时,质量损失为 32.77%,继续升温到 600℃后,质量几乎无明显变化,这个说明热解完成。这 4 种量子点示踪剂的热稳定性从 0℃升温到 100℃,热稳定性基本相同,继续升温到 174℃,它们的热稳定性排序为 FITC-SiQDs>SiQDs≈R6G-SiQDs>RB-SiQDs,430℃时,这 4 种量子点示踪剂的热稳定性排名为 SiQDs>FITC-SiQDs>R6G-SiQDs>RB-SiQDs,继续升温到 600℃,他们的热稳定排序为 FITC-SiQDs>SiQDs>R6G-SiQDs>RB-SiQDs。由此证明通过水热法成功制备出了硅基量子点示踪剂且热稳定性较好,适合在高温环境下应用。



1—SiQDs; 2—RB-SiQDs; 3—R6G-SiQDs; 4—FITC-SiQDs

图 5 硅基量子点示踪剂热重分析曲线

#### 2.5 温度对硅基量子点示踪剂性能的影响分析

图 6(a)为硅基量子点示踪剂在不同温度下的最大荧光强度随时间变化曲线。由图可以看出,当实验温度为 25℃和 40℃时,放置 72 h,硅基量子点示踪剂的荧光强度基本不变,荧光稳定性良好。说明在 25℃和 40℃的实验条件下,硅基量子点示踪剂具有良好的热稳定性,在此温度下其晶格结构和表面修饰不容易受到破坏。随着实验温度的升高,硅基量子点示踪剂的荧光强度随着静置时间逐渐降低后趋于稳定,并且温度越高,荧光强度下降幅度越快,趋向平稳的时间越短。当实验温度为 80℃时,硅基量子点示踪剂的最大荧光强度降低至 2 140 附近,此时荧光性能仍然保持较好。80℃的实验温度已接近硅基量子点示踪剂的工作温度范围的上限,非辐射跃迁(如热激发或电子-空穴复合)可能有所增加。虽然这会导致荧光强度的下降,但从硅基量子点示踪剂最大强度为 2 140 来看,说明硅基量子点示踪剂的非辐射跃迁并未显著增加至影响其发光效率的程度。较高的温度对荧光强度的影响有一定的抑制作用,但由于硅基量子点的表面修饰较好,热激发和非辐射跃迁的增加并未造成荧光强度的显著衰减。而当实验温度升高到 100℃时,示踪剂的最

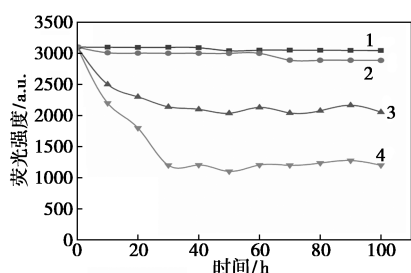
大荧光强度降低至 1 200 附近,此时荧光性能较差。温度过高会导致量子点内部的热激发效应更加显著。高温下,电子从激发态到基态的转移过程中,更容易通过非辐射跃迁(如热激发、电子与空穴复合)释放能量,而不是发射光子。因此,硅基量子点示踪剂的荧光强度显著下降,表明非辐射跃迁的影响逐渐加剧。

## 2.6 矿化度对硅基量子点示踪剂性能的影响分析

图 6(b) 显示了不同矿化度下硅基量子点示踪剂分散溶液荧光强度的变化。为避免分散溶液沉降浓度变化导致荧光强度变化,考虑盐度对荧光强度的单一影响,实验中每个样品需在测试前超声 20 min。由图可知,不同矿化度并未对硅基量子点示踪剂的荧光强度产生明显影响。这是由于硅基量子点示踪剂通常具有较强的表面电荷,使得量子点在分散溶液中具有一定的排斥力,从而防止颗粒之间的相互吸引或聚集。随着时间的推移,高矿化度溶液中的离子浓度会对硅基量子点表面的电荷屏蔽效应产生一定的影响,降低量子点表面电荷的有效性,并且电荷屏蔽效应的增加是缓慢的,不会在短时间内产生明显变化。因此,虽然矿化度不同的溶液会影响 Zeta 电位,但由于这些变化较为渐进,硅基量子点的分散状态相对稳定,导致荧光强度的变化不明显。

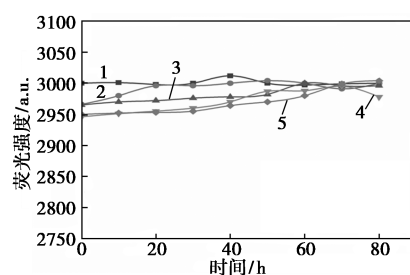
## 2.7 pH 对硅基量子点示踪剂性能的影响分析

图 6(c) 是不同 pH 值下的多色硅基量子点示踪剂荧光强度的变化,可以看出,4 种量子点示踪剂荧光强度随 pH 值的增大先增大后减小,4 种量子点示踪剂在酸性环境下荧光强度较低, FITC-SiQDs 和 SiQDs 在 pH 值 6~8 的中性和弱碱性环境下的荧光强度最高,在强碱性环境下减弱。RB-SiQDs 和 R6G-SiQDs 在 pH 值 7~9 的中性和中强碱性环境下能保持荧光强度稳定。在大多数油藏中,地层水的 pH 值多处于 5~8 之间,因此 4 种示踪剂在一般油藏下具有较好的荧光稳定性。



1—25℃; 2—40℃; 3—80℃; 4—100℃

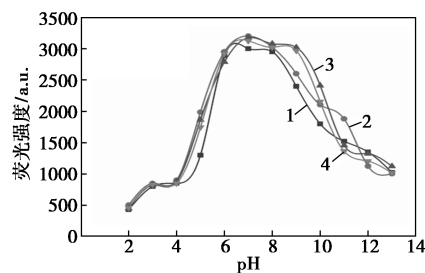
(a) 不同温度下硅基量子点示踪剂荧光强度变化示意图



1—去离子水; 2— $C_{CaCl_2} = 5\ 000\ \text{mg/L}$ ; 3— $C_{CaCl_2} = 10\ 000\ \text{mg/L}$ ;

4— $C_{CaCl_2} = 15\ 000\ \text{mg/L}$ ; 5— $C_{CaCl_2} = 20\ 000\ \text{mg/L}$

(b) 不同矿化度下硅基量子点示踪剂的荧光强度变化



1—SiQDs; 2—FITC-SiQDs; 3—RB-SiQDs; 4—R6G-SiQDs

(c) 不同 pH 值下硅基量子点示踪剂荧光强度变化

图 6 不同因素下硅基量子点示踪剂荧光强度变化

## 3 结论

(1) 采用改进的一步水热法,在去离子水溶剂中,以 3-氨基丙基三甲氧基硅烷为硅源、柠檬酸钠和尿素为还原剂、HDTMS 为硅烷偶联剂、FITC、R6G、RB 作为荧光染料制备了粒度在 6~8 nm 的多色硅基量子点示踪剂。

(2) 通过对多色硅基量子点示踪剂的表征实验发现,所合成的硅基量子点示踪剂具有结构稳定、荧光性能强等特点;3 种硅基量子点示踪剂的荧光强度要高于原荧光染料的荧光强度;根据热重分析可知,多色硅基量子点示踪剂具有较好的热稳定性,适应在高温下应用。

(3) 对多色硅基量子点示踪剂的耐温、耐盐和 pH 耐受性进行了实验评价,实验结果表明:环境温度和 pH 主要影响了硅基量子点示踪剂的荧光强度,而 pH 值和矿化度主要影响硅基量子点示踪剂的分散稳定性,合成的多色硅基量子点示踪剂在矿化度 15 000 mg/L、温度 80℃,弱酸至弱碱性 pH 范围内可以保持良好的荧光强度和分散稳定性。

## 参考文献

- [1] 邹才能,杨智,朱如凯,等.中国非常规油气勘探开发与理论技术进展[J].地质学报,2015,89(6):979-1007.
- [2] Palisch T, Tailji W, Bartel L, et al. Recent advancements in far-field

- proppant detection [C]. Woodlands: SPE, 2016.
- [3] Luo H, Li H, Tan Y, *et al.* A novel inversion approach for fracture parameters and inflow rates diagnosis in multistage fractured horizontal wells [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 184(6): 106–185.
- [4] 高兴军, 徐薇薇, 余义常, 等. 智能化学示踪剂技术及其在油藏监测中的应用 [J]. *地球科学进展*, 2018, 33(5): 532–543.
- [5] Jon E, Arash D. Modeling Simultaneous growth of multiple hydraulic fractures and their interaction with natural fractures [C]. Woodlands: Society of Petroleum Engineers Hydraulic Fracturing Technology Conference, 2009.
- [6] Romero Z, Kantzas A. Pore level displacement mechanisms during foam flooding [C]. Woodlands: Canadian International Petroleum Conference, 2003.
- [7] 赵永强, 王秀鹏, 史田, 等. 放射性同位素示踪剂技术研究油水井间高渗透层 [J]. *断块油气田*, 2002, 9(2): 77–80.
- [8] 杨林, 袁光喜, 李新华, 等. 化学示踪剂在河南稀油田的应用研究 [J]. *石油天然气学报*, 2005, 27(4): 470–471.
- [9] 王先荣. 微量物质井间示踪技术在油田监测中的应用 [J]. *小型油气藏*, 2005, 10(3): 33–35.
- [10] Denney D. Fundamental reservoir-engineering principles used to explain lenses of shoreline residual oil 20 years after the Exxon Valdez oil spill [J]. *Journal of Petroleum Technology*, 2011, 63(8): 79–81.
- [11] 姚传进, 雷光伦, 薛世峰, 等. 一种识别储层非均质性的双示踪剂方法 [J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2016, 40(1): 108–115.
- [12] Montes A, Nyhavn F, Ofteidal G, *et al.* Application of inflow well tracers for permanent reservoir monitoring in north amethyst subsea tieback ICD wells in Canada [C]. Dubai: Intelligent Energy International Conference, 2013.
- [13] Li L, Jiang H, Wu K, *et al.* An analysis of tracer flowback profiles to reduce uncertainty in fracture-network geometries [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 173(2): 246–257.
- [14] Park J, Luo G, Geoffrey M, *et al.* Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(4): 331–336.
- [15] Intartaglia R, Bagga K, Scotto M, *et al.* Luminescent silicon nanoparticles prepared by ultra short pulsed laser ablation in liquid for imaging applications [J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(5): 510–518.
- [16] Franco C, Candela C, Gallego J, *et al.* Easy and rapid synthesis of carbon quantum dots from mortiño (*Vaccinium meridionale swartz*) extract for use as green tracers in the oil and gas industry: Lab-to-field trial development in Colombia [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(25): 11359–11369.
- [17] Tian W, Wu X, Shen T. Improved method of moment to determine mobile-phase saturations using a single-well chemical-tracer test [J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2018, 22(2): 612–627.
- [18] Mah J. A study of the effect of fracture walls on tracer transport [J]. *SPE Journal*, 2018, 23(1): 157–171.
- [19] Liu J, Jiang L, Tao L, *et al.* Modeling tracer flowback behaviour for a fractured vertical well in a tight formation by coupling fluid flow and geomechanical dynamics [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 84(8): 356–387.
- [20] 孟令韬, 鲍文辉, 郭布民, 等. 示踪剂技术在压裂效果评价中的研究进展 [J]. *石油化工应用*, 2022, 41(3): 14–23.
- [21] 常青, 刘音, 卢伟, 等. 微量物质示踪剂对页岩油水平井压后排液诊断技术 [J]. *油气井测试*, 2021, 30(3): 32–38.
- [22] 陈前, 张锋, 张泉滢, 等. 基于热中子探测评价裂缝的示踪剂特性研究 [J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2020, 44(2): 52–57.
- [23] 谢建勇, 王旭, 石彦, 等. 示踪剂在致密油水平井中的应用 [J]. *新疆石油天然气*, 2015, 11(3): 63–64.
- [24] 邹信芳, 巩继海, 胡仲敏, 等. 松辽盆地北部中浅层压裂返排液示踪监测技术 [J]. *大庆石油地质与开发*, 2013, 32(4): 86–96.
- [25] 景成, 蒲春生, 何延龙, 等. 单一裂缝条带示踪剂产出模型及其参数敏感性分析 [J]. *测井技术*, 2016, 40(4): 408–412.
- [26] Li L, Pin V, Meng F, *et al.* Fracture network evaluation using tracer flowback: A case study [C]. SPE Symposium: Production Enhancement and Cost Optimisation, 2017.
- [27] Li L, Jiang H, Tao J, *et al.* Modeling tracer flowback in tight oil reservoirs with complex fracture networks [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 157(4): 1007–1020.
- [28] 李林凯, 姜汉桥, 李俊健, 等. 基于示踪剂返排的致密油压裂缝网评价方法 [J]. *特种油气藏*, 2017, 24(5): 102–106.
- [29] 王杰. 多段压裂水平井示踪剂返排解释方法研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2018. ■
- (上接第 235 页)
- [11] 王博. 钛纳米聚合物防腐功能涂层制备及防护机理研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [12] Braz Á G, Pulcinelli S H, Santilli C V. Glycerol-based polyurethane-silica organic-inorganic hybrid as an anticorrosive coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 169: 106939.
- [13] Sun J H, Sun W, Wang L D, *et al.* Boosting the acid penetration barrier of epoxy-silica organic-inorganic hybrid coating via adjusting its molecular structures: Experimental and molecular dynamics simulation study [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 688: 133634.
- [14] 掌继锋. 纳米钛改性聚合物的制备及其在防腐涂料中的应用 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [15] 张巨生, 高雪田, 刘志刚, 等. 聚合物-金属钛纳米鳞片的制备与表征 [J]. *材料科学与工艺*, 2008(4): 498–501.
- [16] Che C, Zhao X, Zuo Y, *et al.* Comparative corrosion behavior of three titanium alloy base materials and their welds in a simulated chimney environment [J]. *Heliyon*, 2024, 10(16): e36022.
- [17] 李伟. 聚合物/氢化钛制备纳米鳞片与复合涂膜防腐性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [18] Verma C, Dubey S, Barsoum I, *et al.* Hexagonal boron nitride as a cutting-edge 2D material for additive application in anticorrosive coatings: Recent progress, challenges and opportunities [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 106367.
- [19] 薛瑞婷, 宋现旺, 尹衍升, 等. 不锈钢表面有机-无机复合膜的制备及其抗海水腐蚀性能 [J]. *现代化工*, 2011, 31(6): 51–54.
- [20] 刘旺衢. Ni-Co-Fe-P 基多元合金化学镀工艺及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2023.
- [21] 周键, 关文学, 王三反, 等. Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub> 电极在酸性溶液中的电催化活性表面积 [J]. *化工进展*, 2019, 38(8): 3782–3787. ■