

基于拉曼光谱的3D打印材料快速无损分析方法研究

胡润楷¹, 朱 军^{1,2*}, 梅宏成³

(1. 中国人民公安大学 侦查学院, 北京 100038; 2. 公安部禁毒情报中心, 北京 100038; 3. 公安部鉴定中心, 北京 100038)

摘要: 为建立一种3D打印材料的便携式拉曼光谱快速识别方法。采集了100个3D打印材料样本的拉曼光谱, 并采用Savitzky-Golay (SG) 平滑、非对称最小二乘 (AsLS) 等方法构建120条候选预处理流程, 并与11种传统机器学习和深度学习分类器组合, 通过以独立样本为分组单位的嵌套分层分组交叉验证完成模型筛选和泛化性能评价。结果显示, 材质3分类的最佳方案为SG平滑-AsLS基线校正-Min-Max归一化结合光谱Transformer, 准确率为88.0%, 但丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 仅含4个独立样本, 类别级指标对单个误判高度敏感。乙二醇改性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PETG) 品牌分类作为二级分类的探索性验证, 最佳方案为SG平滑-一阶导数-标准正态变量 (SNV) 结合多层感知机 (MLP), 准确率为88.9%。在3种材质各1个代表样本的积分时间初步优化中, 9 s时平均谱形相关系数为0.995; 单个PETG样本的固定点重复测量平均余弦相似度为0.994。该方法可用于对已被现场初筛为疑似3D打印物证的样品开展后续化学组成筛查与来源比较, 为犯罪现场相关物证的快速分类提供技术支撑。

关键词: 3D打印材料; 便携式拉曼光谱; 层级分类; 嵌套交叉验证; 物证检验

中图分类号: O657.; 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-10

A Rapid and Nondestructive Analytical Method for 3D Printing Materials Based on Raman Spectroscopy

HU Run-kai¹, ZHU Jun^{1,2*}, MEI Hong-cheng³

(1. School of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China; 2. Narcotics Control Intelligence Center, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China; 3. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

Abstract: To establish a rapid identification method for 3D-printed materials using portable Raman spectroscopy, Raman spectra were collected from 100 samples of 3D-printed materials. A total of 120 candidate preprocessing workflows were constructed using methods such as Savitzky - Golay (SG) smoothing and asymmetric least squares (AsLS), and were combined with 11 traditional machine learning and deep learning classifiers. Model selection and generalization performance evaluation were conducted using nested stratified group cross-validation with independent samples as grouping units. The results showed that for the three-category material classification, the optimal scheme was SG smoothing - AsLS baseline correction - Min - Max normalization combined with a spectral Transformer, achieving an accuracy of 88.0%. However, acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) contained only 4 independent samples, making the class-level metrics highly sensitive to individual misclassifications. As an exploratory validation for the secondary classification task, the optimal scheme for glycol-modified polyethylene terephthalate (PETG) brand classification was SG smoothing - first derivative - standard normal variate (SNV) combined with a multilayer perceptron (MLP), achieving an accuracy of 88.9%. In a preliminary optimization of integration time using one representative sample from each of the three materials, the average spectral shape correlation coefficient at 9 s was 0.995; the average cosine similarity from fixed-point repeated measurements on a single PETG sample was 0.994. This method can be applied for subsequent chemical com-

收稿日期: 2026-07-20; 修回日期: 2026-08-18

* 通讯作者: 朱 军, 博士, 研究员, 研究方向: 理化检验, E-mail: zhujun001cn@126.com

网络首发日期: XXXX-XX-XX

position screening and source comparison of samples that have been preliminarily screened on-site as suspected 3D-printed evidence, providing technical support for the rapid classification of relevant physical evidence at crime scenes.

Key words: 3D printing materials; portable Raman spectroscopy; hierarchical classification; nested cross-validation; forensic evidence

3D打印技术因成型灵活、材料利用率高和可个性化定制等特点,已广泛应用于工业生产、教育科研和日常消费领域^[1-3]。随着相关材料及设备普及,打印丝材、打印件、支撑结构、失败打印件或碎片等也可能出现在案件现场、非法制造活动、产品溯源及知识产权纠纷中^[4-6]。需要强调的是,拉曼光谱并不能单独判断一个来源未知的物体“是否由3D打印形成”;这一前置判断通常仍需结合现场情境、几何形态、逐层成型纹理及其他物证信息。本研究的应用边界是:当物证已经被现场初步筛查为疑似3D打印材料或打印制品残片后,再利用便携式拉曼光谱对其聚合物材质进行快速无损筛查,并进一步探索同材质内部的来源比较能力。

对疑似3D打印物证而言,包装标签、颜色、透明度和表面形态可提供初步线索,但这些特征易受生产批次、颜料种类及加工条件影响,难以作为稳定的化学鉴别依据^[7]。实验室常用检测技术包括傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱、热分析以及热裂解气相色谱-质谱等^[8]。其中,部分技术存在样品前处理复杂、检测时间较长、仪器大型化或不适合现场部署等局限。便携式拉曼光谱具有快速、无损、样品用量少和可现场检测等优势,可利用分子振动信息区分不同聚合物基体,并有望利用颜料、填料、添加剂或加工差异形成的局部光谱特征开展来源比较^[9-11]。

然而,3D打印材料表面的层纹、粗糙度、荧光背景及测点差异会造成光谱波动^[12-13];同一材质不同品牌之间的光谱差异又相对微弱,单一预处理方法或分类模型难以同时适用于材质识别与细粒度来源比较^[14]。此外,同一样品的重复光谱若被随机划入训练集和验证集,或在交叉验证之前利用全部数据完成标准化、降维和参数选择,均可能导致信息泄漏和模型性能高估;嵌套交叉验证能够降低模型选择偏倚^[15]。

基于此,本研究采集多品牌聚乳酸(polylactic acid, PLA)、乙二醇改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(glycol-modified polyethylene terephthalate, PETG)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)材料的拉曼光谱,构建模块化预处理与多模型联合筛选框架,并以独立样品为分组单位实施嵌套分层分组交叉验证。层级分类中,第一级用于PLA、PETG和ABS材质识别;第二级仅以PETG品牌识别作为探索性示例,不将当前样本量不足的PLA和ABS品牌分类结果作正式性能报告。同时,通过积分时间、空间均匀性和固定点重复性试验对采集条件进行初步评价,以明确便携式拉曼光谱在疑似3D打印物证快速筛查中的适用范围与局限。

1 实验部分

1.1 实验样品

本研究共采集100个3D打印材料样本,包括PLA 60个、PETG 36个和ABS 4个,共覆盖8个品牌,材质和品牌总体构成见表1。由于ABS仅4个,且总体品牌分布中Sailner和Tianrui各仅1个样本,当前数据存在明显类别不均衡;相关分类指标尤其是小类别召回率和Macro-F1的稳定性将在结果与讨论中单独说明。代表性PETG打印样品的外观及测点示意图见图3。

1.2 仪器与实验条件

RT2000便携式拉曼光谱仪(同方威视技术股份有限公司),激发波长1064 nm,激光功率450 mW,正式样本采集积分时间9 s,波数范围80~2440 cm⁻¹。

1.3 实验方法

样本表面经无水乙醇清洁并在室温下自然干燥后进行拉曼测试。每个样本选择2个相互独立的测点,每个测点连续扫描15次并取平均,形成1条测点光谱;同一样本的2条重复光谱在后续交叉验证中始终作为同一sample_id处理。积分时间优化试验分别选取PLA、PETG和ABS各1个代表性样本,在1、3、5、7、9、12、15、20、30、40和60 s下采集光谱。短期重复性采用1个PETG代表样本,在固

定位置连续测量5次；空间均匀性试验在同一PETG样本表面预设5个位置进行测量。上述条件优化与重复性试验属于代表性样本的初步方法学验证，其结论不直接外推至所有品牌。

表1 100个3D打印材料样本的材质与品牌构成

Table 1 Material-type and brand composition of the 100 3D-printing samples

Category level	Category	n	Proportion/%
Material type	PLA	60	60.0
Material type	PETG	36	36.0
Material type	ABS	4	4.0
Brand	R3D	42	42.0
Brand	Lezhen	17	17.0
Brand	Bambu Lab	14	14.0
Brand	Crealitiy 3D	14	14.0
Brand	ByeHassle	7	7.0
Brand	Lanbo	4	4.0
Brand	Sailner	1	1.0
Brand	Tianrui	1	1.0

1.4 数据预处理

原始光谱首先检查波数范围、光谱长度、缺失值、信号饱和、异常尖峰和基线漂移，孤立尖峰采用局部中值法校正。参考光谱预处理的功能分类^[16]，本研究将候选方法重新表述为4类：①平滑/去噪，包括Savitzky-Golay (SG)平滑和小波去噪；②基线/趋势校正，包括非对称最小二乘 (asymmetric least squares, AsLS)、非对称重加权惩罚最小二乘 (asymmetrically reweighted penalized least squares, arPLS)、自适应迭代重加权惩罚最小二乘 (adaptive iteratively reweighted penalized least squares, airPLS)以及一阶导数；③散射校正，包括标准正态变量 (standard normal variate, SNV)和多元散射校正 (multiplicative scatter correction, MSC)；④尺度化/归一化，包括Min-Max归一化和向量归一化。SG通过滑动窗口内局部多项式最小二乘拟合实现光谱平滑或导数计算^[17]。AsLS、arPLS和airPLS均属于基于惩罚最小二乘的基线估计方法，通过平滑惩罚项约束基线，并利用不同的迭代权重更新策略减小拉曼特征峰对基线拟合的影响^[18-19]。其中，AsLS根据光谱点位于估计基线上、下方赋予非对称权重；airPLS根据当前基线与原始光谱之间的残差自适应更新权重；arPLS则基于负残差统计分布和广义Logistic函数进行重加权，以提高噪声条件下的基线估计稳定性。

本研究中SG平滑采用11点窗口和三阶多项式；一阶导数采用Savitzky-Golay方法计算，导数阶数为1，窗口长度为5点，多项式阶数为2；AsLS参数为 $\lambda=10^5$ 、 $p=0.01$ ，最大迭代10次；arPLS参数为 $\lambda=10^3$ ，采用二阶差分矩阵，最大迭代100次，收敛阈值为0.01；airPLS参数为 $\lambda=10^4$ ，采用二阶差分矩阵，最大迭代50次，收敛阈值为 10^{-3} 。上述预处理参数在候选流程筛选过程中固定，以限制小样本条件下的参数搜索自由度，并不代表其对所有分类任务均为全局最优。

2 模型构建与评价方法

如图1所示，本研究保留原程序生成的120条候选预处理流程，但按照预处理功能重新归类，不再将“一阶导数”表述为独立的“峰形增强”类别，也不再把Min-Max/向量归一化与SNV/MSC合并为同一类。120条预处理流程分别与11种分类器组合，形成1320个候选方案。11种分类器包括PCA-SVM、PCA-Logistic Regression、偏最小二乘判别分析 (partial least-squares discriminant analysis, PLS-DA)、Histogram Gradient Boosting、Extra Trees、MLP，以及Spectral Transformer、MSA-LP、SupCon-ResNet + LP、Proto-ResNet和ArcFace-ResNet。PLS-DA已包含在原始候选模型中，但未进入材质三分类排名前5的方案。PCA-SVM和PCA-Logistic Regression采用主成分分析 (principal component analysis, PCA)作为降维版本，目的在于降低高维共线性和计算负担，并不意味着SVM或Logistic Regression不能直接作用于原始光谱。PCA拟合及其他依赖训练数据分布的步骤均限定在训练折内。

模型筛选采用以sample_id为分组单位的嵌套分层分组交叉验证：外层4折用于评价完整模型选择流程的泛化性能，内层3折用于比较候选预处理-模型组合并优化模型超参数，整个过程重复10次；同一样本的重复光谱始终位于同一数据折中。第一阶段的120×11组合用于广泛筛选，而非对每个组合

无限制地同时优化所有预处理参数；这一设计降低了搜索空间，但也可能使最终性能偏保守，属于本研究的局限之一。

层级分类的第一级为PLA/PETG/ABS材质三分类。第二级品牌识别仅对PETG进行正式的探索性性能报告；ABS总样本数仅4个，难以支持稳定的品牌分层评估，PLA品牌识别亦未在当前样本结构下形成与PETG相当的可重复验证子集。因此，本研究将PETG品牌分类定位为“层级分类策略的概念验证”，而不是完整覆盖3类材质的品牌识别系统。

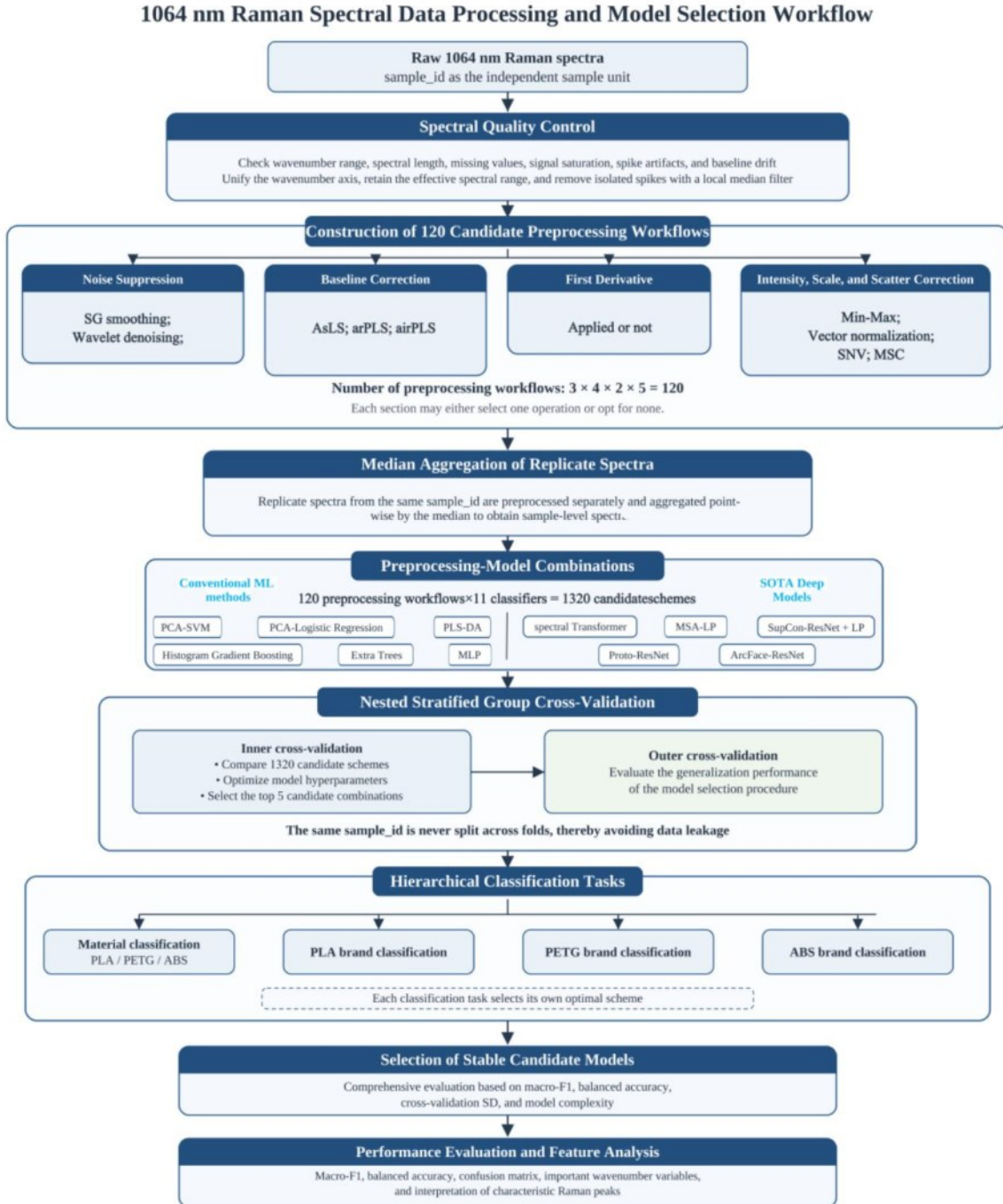


图 1 实验流程与模型筛选总体架构

Fig. 1 workflow for spectral preprocessing and model selection

3 结果与讨论

3.1 拉曼光谱测量时间优化

为评价积分时间对谱形和噪声的影响，分别选取PLA、PETG和ABS各1个代表性样本，在1~60 s

的11个积分时间条件下采集光谱。各光谱经AsLS基线校正、SG平滑和Min-Max归一化处理，并以30、40和60 s光谱的逐点中位数构建参考谱。由于每种材质仅使用1个代表样本，本试验的目的仅是确定便携式仪器的初步采集条件，而非验证跨品牌、跨批次的通用最优积分时间。

结果表明，较短积分时间下三类材料的主要特征峰已可识别，但局部噪声和基线波动仍较明显。随着积分时间增加，谱形总体趋于稳定，但改善并非持续单调，说明测量结果除受积分时间影响外，还与样品表面状态、测点位置及荧光背景变化有关。以长积分时间中位参考谱为基准，如图2(a)所示，9 s条件下PLA、PETG和ABS的相关系数分别为0.997、0.996和0.991，平均值为0.995。9 s条件下的平均稳健噪声比为0.0142，低于7 s和15 s，见图2(b)。综合采集效率、谱形保持和噪声水平，本研究将9 s作为后续正式样本采集的工作条件；该结论仍需通过更多品牌平行样本验证。

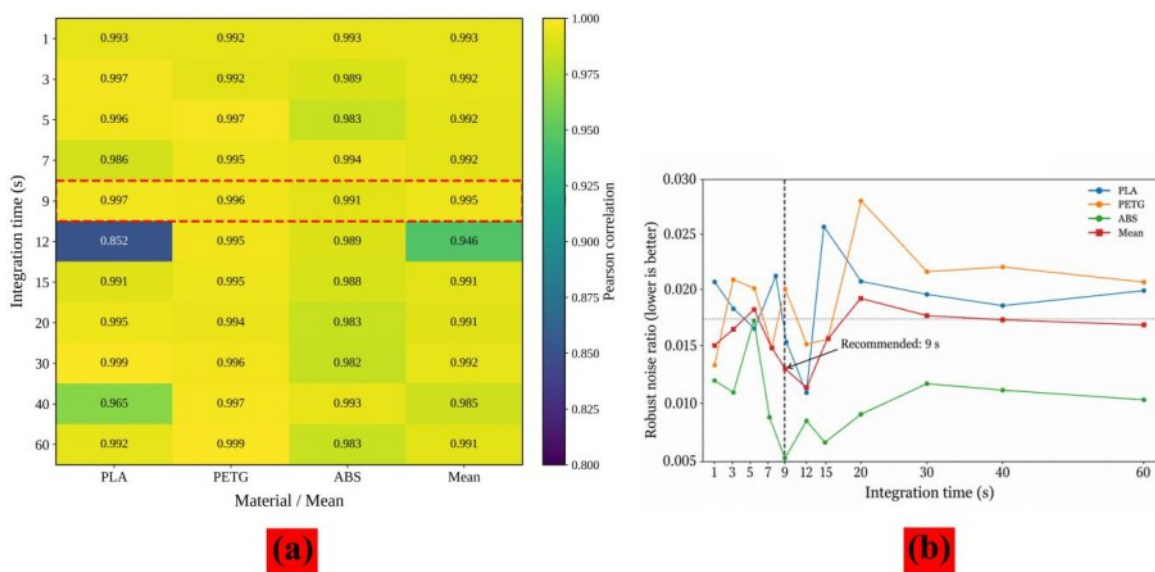


图2 不同积分时间下的谱形相关性(a)与稳健噪声比(b)

Fig. 2 Spectral-shape correlation (a) and robust noise ratio (b) at different integration times

3.2 拉曼光谱空间均匀性和重复性分析

为初步评价样品表面的空间均匀性，在1个代表性PETG样品表面选取5个预设位置进行拉曼测量。不同位置光谱经基线校正、平滑和归一化后，两两相关系数为0.929~0.992，平均值为0.973。该结果表明同一样品不同测点的整体谱形具有一定一致性，但由于试验仅涉及单一PETG样品，不能据此推断不同品牌或不同表面状态样品均具有相同的空间均匀性。

如图3所示，不同位置的基线水平和峰强度存在一定波动。主要峰强度的变异系数约为5.4%~16.0%，校正光谱积分面积的变异系数约为10.6%。这些差异可能与打印层纹、表面粗糙度、颜料局部分布及激光聚焦状态有关。

在相同仪器参数和固定测量位置下，对同一PETG样品连续采集5次拉曼光谱。处理后光谱的两两余弦相似度为0.989~0.999，平均值为0.994；Pearson相关系数平均为0.990。主要峰位变化不超过 6.43 cm^{-1} ，各特征峰强度RSD为4.5%~14.7%，积分面积RSD约为7.8%。该结果说明该代表样品在当前仪器条件下具有较好的短期谱形重复性。方法级重复性仍需增加多品牌、多样本平行验证。

3.3 材质三分类

在120条候选预处理流程与11种分类模型构成的1320个候选方案中，材质三分类排名前5的组合见表2。前5种方案均采用SG平滑、AsLS基线校正和Min-Max归一化，说明在当前数据集中，该预处理组合较能兼顾随机噪声、荧光背景以及样品间强度差异。

从模型构成看，排名靠前的方案全部为深度学习模型。其中，光谱Transformer的综合表现最优，

表明在 PLA、PETG 和 ABS 具有较明显整体光谱差异的条件下, 自注意力结构能够有效整合多个波数区域的信息。Masked Spectrum Autoencoder 和 Prototype ResNet 在均衡准确率方面表现较好, 但 Macro-F1 值相对有限, 提示部分模型可能具有较高的类别召回率, 同时在精确率方面仍存在不足。因此, 材质分类模型不能仅依据总体准确率或均衡准确率确定, 应同时考虑 Macro-F1 值以及类别级误分类方向。

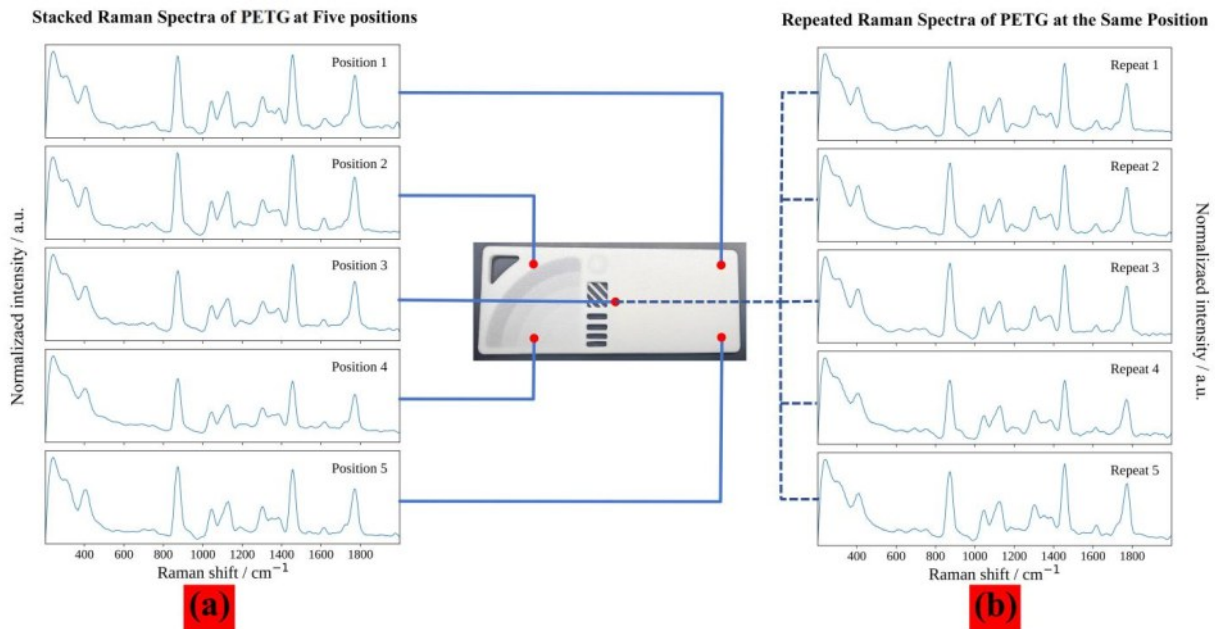


图 3 代表性 PETG 样品外观、5 点空间均匀性和 5 次固定点重复性

Fig. 3 Representative PETG specimen, five-point spatial uniformity, and five fixed-position repeated measurements

表 2 材质三分类排名前 5 的前处理—模型组合

Table 2 Top five preprocessing-model combinations for three-class material classification

Rank	Preprocessing	Model	Accuracy	Balanced Accuracy	Macro-F1	Weighted-F1
1	SG smoothing + AsLS baseline correction + Min-Max normalization	Spectral Transformer	0.880	0.806	0.787	0.860
2	SG smoothing + AsLS baseline correction + Min-Max normalization	Masked Spectrum Autoencoder + linear probe	0.795	0.851	0.679	0.833
3	SG smoothing + AsLS baseline correction + Min-Max normalization	Supervised contrastive ResNet + linear probe	0.790	0.778	0.663	0.819
4	SG smoothing + AsLS baseline correction + Min-Max normalization	Prototype ResNet	0.770	0.841	0.661	0.824
5	SG smoothing + AsLS baseline correction + Min-Max normalization	ArcFace ResNet	0.795	0.775	0.659	0.834

图 4 给出了“SG-AsLS-MM + Spectral Transformer”的归一化混淆矩阵, 并将真实类别和预测类别采用相同顺序排列, 使正确分类位于主对角线。PLA 的 60 个样本均被正确分类。PETG 样本中 25 个被正确识别, 8 个被误判为 PLA, 3 个被误判为 ABS, 召回率约为 0.694, 是三类材料中主要的误分类来源。ABS 样本中 3 个被正确识别、1 个被误判为 PLA, 召回率为 0.750。由于 ABS 仅包含 4 个独立样本, 单个误判即可使该类召回率变化 0.25, 因此对 ABS 识别性能的解释应保持谨慎。总体样本比例为 PLA 60%、PETG 36%、ABS 4%, Accuracy 容易受多数类主导, 故本文同时报告 Balanced Accuracy 和 Macro-F1。

从分子振动归属看, 三类材料的主要拉曼峰具有明确的结构来源 (表 3)。PLA 在约 873 cm^{-1} 处可归属于 C-COO 振动, 1042 和 1094 cm^{-1} 附近分别与 C-CH₃ 和 C-O-C 振动相关, 1450 cm^{-1} 附近为 CH₃ 变形, 约 1768 cm^{-1} 为酯基 C=O 伸缩^[20]。PETG 在约 633 cm^{-1} 表现为芳环面内弯曲, 853 cm^{-1} 附近与芳环呼吸/C-O 振动相关, 1282 cm^{-1} 附近为芳环 C-C 与 C-O 振动, $1613\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ 为芳香环 C=C 伸缩, $1724\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 为酯基 C=O 伸缩^[21]。ABS 的特征主要来自 3 种共聚组分: 约 $1003\sim 1006\text{ cm}^{-1}$ 为苯环呼吸,

$1602\sim 1603\text{ cm}^{-1}$ 为苯环C=C伸缩, 约 1667 cm^{-1} 可反映丁二烯C=C, $2238\sim 2239\text{ cm}^{-1}$ 为丙烯腈C≡N伸缩^[22]。因此, PETG与PLA均含酯基并在C-O/C=O相关区域具有强响应, 而PETG与ABS又都包含芳香环相关振动, 局部波数区间的谱形相似性可能造成混淆; 同时, 颜料、添加剂、荧光背景、表面粗糙度和测点差异会进一步改变峰强比。

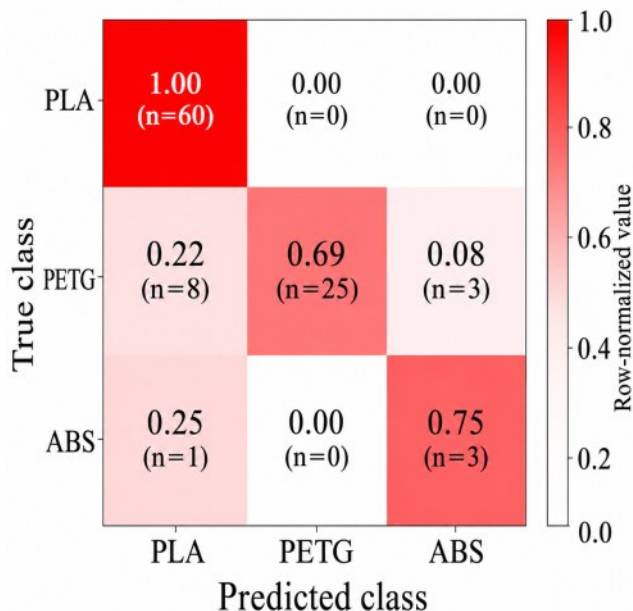


图4 材质三分类最佳模型归一化混淆矩阵

Fig. 4 Normalized confusion matrix of the optimal model for three-class material classification

图5展示的是100个样品拉曼光谱预处理后的叠加光谱。代表性高信噪比光谱在肉眼下具有明显差异, 说明不同材质之间具有区分的条件, 但不等价于独立样本交叉验证可达到100%准确率: 跨品牌、颜色、批次和测点的类内波动会使类别边界收窄。PLS-DA已纳入候选模型筛选, 但未进入材质分类前5方案。

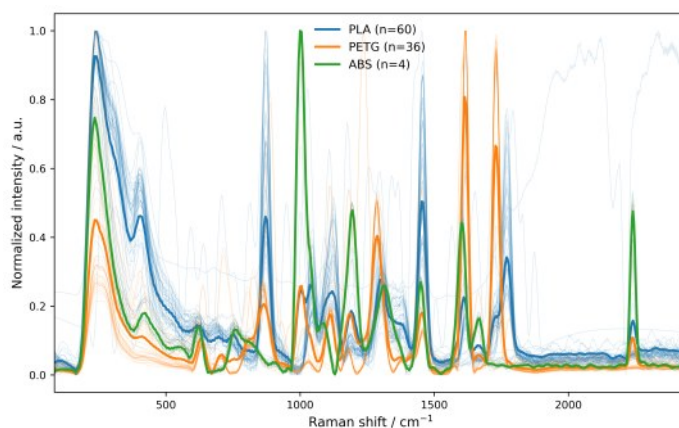


图5 PETG、PLA和ABS样本拉曼叠加光谱

Fig. 5 Overlaid Raman spectra of PETG, PLA, and ABS samples

3.4 PETG材质内部品牌分类

以PETG为例开展材质内部5品牌分类, 各候选方案独立完成筛选, 排名前5的结果见表4。该子集共36个独立样本, 品牌样本数为R3D 21个、Lezhen 3个、Lanbo 1个、Creality 3D 6个和Bambu 5个, 仍存在显著不均衡, 其中Lanbo仅1个独立样本。与材质三分类相比, 优势方案主要由MLP、PCA-SVM和Extra Trees构成, 提示同一材质内部的局部光谱差异并不必然需要更复杂的深度网络。

最佳方案采用SG平滑、一阶导数和SNV, 并与MLP结合。该处理方式能够在降低噪声的同时削弱缓慢变化背景, 突出局部峰形、峰肩和相对强度差异, 因而更适合提取颜料、填料、添加剂及加工工

艺造成的微弱品牌特征。PCA-SVM 与最佳方案的综合性能接近, 表明在样本量有限时, 降维后的传统分类模型仍具有较好的竞争力。

表 3 PLA、PETG 和 ABS 主要拉曼峰及暂定归属

Table 3 Major Raman bands and tentative assignments of PLA, PETG, and ABS

Material	Raman shift/cm ⁻¹	Tentative assignment
PLA	873	C-COO vibration
PLA	1042	C-CH ₃ stretching
PLA	1094	C-O-C symmetric stretching
PLA	1450	CH ₃ deformation
PLA	1768	C=O stretching
PETG	633	Aromatic-ring CCC in-plane bending
PETG	853	Ring breathing / C-O stretching
PETG	1282	Ring C-C / C-O stretching
PETG	1613~1615	Aromatic C=C stretching
PETG	1724~1730	C=O stretching
ABS	1003~1006	Aromatic-ring breathing
ABS	1602~1603	Aromatic C=C stretching
ABS	1667	Butadiene C=C stretching
ABS	2238~2239	Acrylonitrile C≡N stretching

表 4 PETG 品牌分类排名前 5 的前处理-模型组合

Table 4 Top five preprocessing-model combinations for PETG brand classification

Rank	Preprocessing	Model	Accuracy	BalancedAccuracy	Macro-F1	Weighted-F1
1	SG smoothing + first derivative + SNV	MLP	0.889	0.792	0.800	0.877
2	SG smoothing + first derivative + SNV	PCA-SVM	0.833	0.799	0.788	0.838
3	SG smoothing + arPLS + SNV	MLP	0.833	0.769	0.770	0.829
4	SG smoothing + arPLS + SNV	Extra Trees	0.833	0.739	0.748	0.814
5	Raw spectrum	Extra Trees	0.750	0.735	0.715	0.757

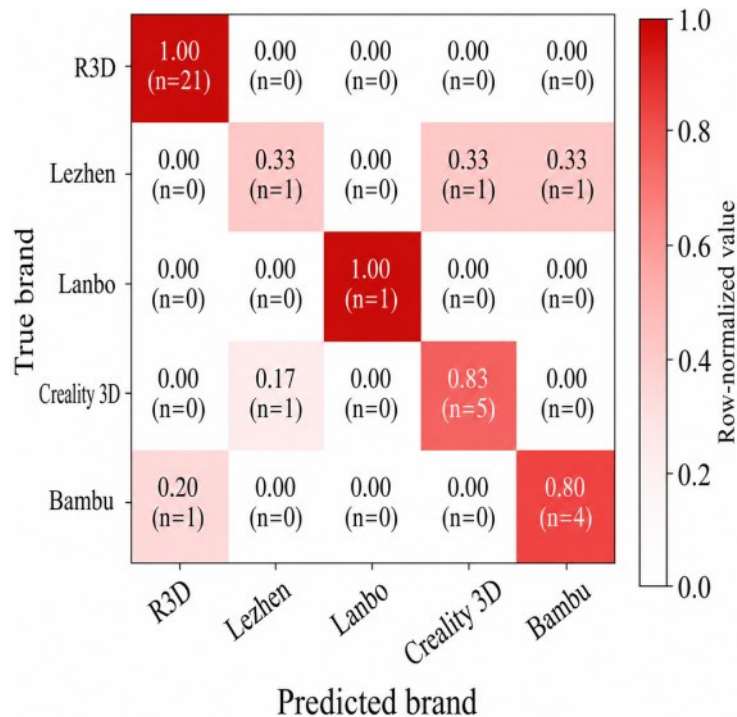


图 6 PETG 五品牌分类最佳模型归一化混淆矩阵

Fig. 6 Normalized confusion matrix of the optimal model for five-brand PETG classification

为进一步分析不同品牌类别的识别情况, 图 6 给出了“SG-FD-SNV + MLP”的归一化混淆矩阵, 并统一真实类别与预测类别的排序, 使正确分类位于主对角线。R3D 样本全部正确分类; Creality 3D 中 5/6 正确, Bambu 中 4/5 正确; Lezhen 仅有 3 个样本, 分别被预测为 Lezhen、Creality 3D 和 Bambu; Lanbo 仅有 1 个样本且被正确分类。单样本类别出现 1.00 的召回率不代表模型对该品牌已获得稳定泛

化能力，而更可能反映样本量过小导致的指标离散性。因此，PETG 品牌分类的 Accuracy 0.889 和 Macro-F1 0.800 应与类别样本量一并解释。

3.5 模型验证与评价

图 7 给出了固定优选方案在重复外层交叉验证中的 Macro-F1 分布，材质三分类采用 4 折外层交叉验证并重复 10 次，共获得 40 个外层测试结果，Macro-F1 为 0.480 ~ 0.938，平均为 0.725 ± 0.114 。不同测试折之间存在一定波动，主要与类别不均衡有关，其中 ABS 仅包含 4 个独立样本，单个样本的正确或错误分类即可明显影响宏平均指标。PETG 品牌分类中，兰博仅含 1 个独立样本，因此未纳入正式泛化性能评价。其余 4 个品牌共 35 个样本采用 3 折外层交叉验证并重复 10 次，共获得 30 个外层测试结果，Macro-F1 为 0.381 ~ 0.650，平均为 0.514 ± 0.131 。品牌分类的折间波动主要与各品牌样本量不均衡及小样本类别在不同测试折中的误判有关。上述结果表明，当前模型的外层验证性能仍受到少数类别样本量及测试集组成的影响。

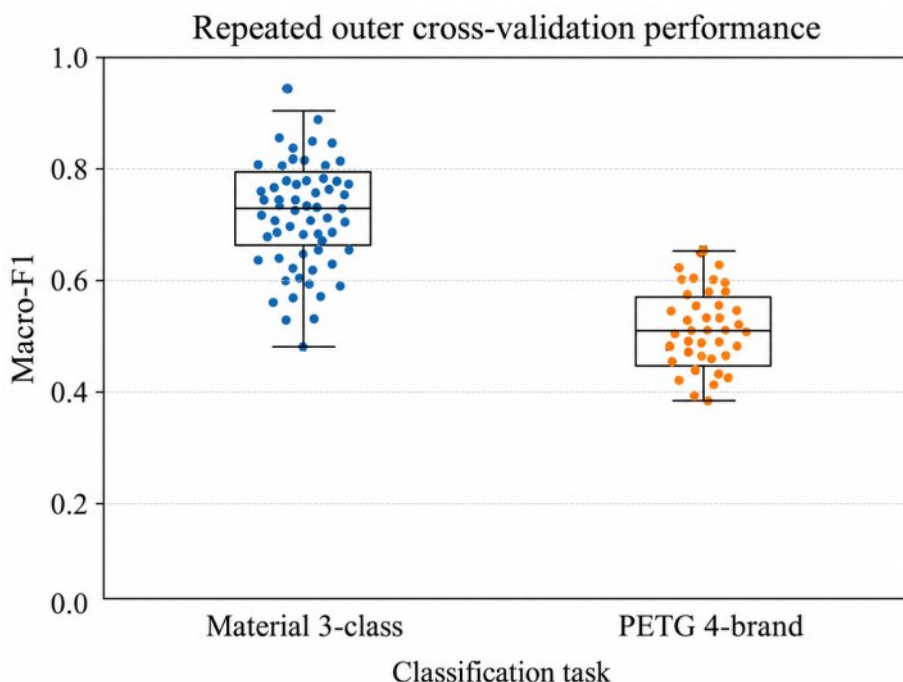


图 7 固定优选方案在重复外层交叉验证中的 Macro-F1 分布：左侧为材质三分类结果，右侧为 PETG 四品牌分类结果。散点表示各次外层测试的 Macro-F1，箱线图表示其整体分布

Fig. 7 The Macro-F1 distribution of the fixed optimal scheme in repeated outer cross-validation: the left panel shows the results for the three-category material classification, and the right panel shows the results for the four-brand PETG classification. Scatter points represent the Macro-F1 values from each outer test fold, and the boxplots represent the overall distribution

4 结 论

本研究建立了基于便携式拉曼光谱的 3D 打印材料层级识别流程。结果表明，材质与品牌分类所依赖的光谱信息略有不同：材质识别主要利用聚合物整体结构形成的跨波段差异，光谱 Transformer 表现较优；PETG 品牌识别更依赖局部峰形及相对强度变化，采用一阶导数-SNV 结合 MLP 取得较好的探索性结果。9 s 积分时间在采集效率、谱形保持和噪声控制之间具有较好平衡，空间均匀性及固定点重复性试验也验证了检测方法的稳定性。总体而言，该方法可为未知 3D 打印材料的快速筛查、材质判别及来源比较提供技术支持。后续仍需扩大品牌、批次和颜色样本规模，以进一步评价模型的适用范围和实际检验能力。

参考文献：

- [1] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen K T Q, Hui D. *Compos. Part B Eng.*, **2018**, 143: 172-196.
- [2] B. Bus. Horiz. Berman, **2012**, 55 (2): 155-162.
- [3] Meng J. *Sci. Technol. Prog. Policy* (孟炯. 科技进步与对策), **2016**, 33 (15): 22-29.

- [4] Black O, Cody R, Edwards D, Cizdziel J V. *Forensic Chem.*, **2017**, 5: 26–32.
- [5] Pavlovich S, Garrison K. *Forensic Sci. Int.*, **2023**, 349: 111740.
- [6] Falardeau M S, Mireault C, Daoust B, Muehlethaler C. *Forensic Sci. Int.*, **2024**, 357: 111999.
- [7] Liu H, Song S X, Sun M, Li S S, Yu X J, Dai J L. *Earth Sci. Front.* (刘贺, 宋树贤, 孙梅, 李双双, 于小晶, 戴九兰. 地学前缘), **2024**, 31 (2): 183–195.
- [8] Yuan Y, Wang M F, Qu Y F, Zhang Z J, Zhang J M. *Acta Polym. Sin.* (袁媛, 王梦梵, 曲云菲, 张泽军, 张建明. 高分子学报), **2021**, 52 (9): 1206–1220.
- [9] Carron K, Cox R. *Anal. Chem.*, **2010**, 82 (9): 3419–3425.
- [10] Kotula A P, Orski S V, Brignac K C, Lynch J M, Heilala B M J. *Mar. Pollut. Bull.*, **2022**, 181: 113894.
- [11] Moskowitz J, Carlos K, Ackerman L K, Reese K L, Begley T, Yakes B J. *ACS Food Sci. Technol.*, **2022**, 2 (5): 916–924.
- [12] Vulchi R T, Morgunov V, Junjuri R, Bocklitz T. *Molecules*, **2024**, 29 (19): 4748.
- [13] Tong N, Zhu C J, Song L X, Zhang C H, Zhang G Q, Zhang Y X. *Spectrosc. Spectr. Anal.* (同娜, 朱长军, 宋立勋, 张崇辉, 张国青, 张一心. 光谱学与光谱分析), **2016**, 36 (1): 114–118.
- [14] Rinnan Å, Van den Berg F W J, Engelsen S B. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2009**, 28 (10): 1201–1222.
- [15] Varma S, Simon R. *BMC Bioinformatics*, **2006**, 7: 91.
- [16] Gerretzen J, Szymańska E, Jansen J J, Bart J, Van Manen H J, Van den Heuvel E R, Buydens L M C. *Anal. Chem.*, **2015**, 87 (24): 12096–12103.
- [17] Eilers P H C, Boelens H F M. *Baseline Correction with Asymmetric Least Squares Smoothing*. Leiden: Leiden University Medical Center, **2005**.
- [18] Zhang Z M, Chen S, Liang Y Z. *Analyst*, **2010**, 135 (5): 1138–1146.
- [19] Baek S J, Park A, Ahn Y J, Choo J. *Analyst*, **2015**, 140 (1): 250–257.
- [20] Kang S, Hsu S L, Stidham H D, Smith P B, Leugers M A, Yang X. *Macromolecules*, **2001**, 34 (13): 4542–4548.
- [21] Nicita F, D'Amico C, Filardi V, Spadaro D, Aquilio E, Mancini M, Fiorillo L. *Eur. J. Dent.*, **2024**, 18 (1): 228–235.
- [22] Mocanu A C, Miculescu F, Constantinescu A E, Pandele M A, Voicu I, Cîmpean A, Miculescu M, Negrescu A M. *Materials*, **2023**, 16 (6): 2359.

(责任编辑:)