一、分子只有两种元素，每种元素只有两种同位素

记元素为 e，$\mathrm{e_i}$为第 i 种元素，$\mathrm{e_i^j}$为第 i 种元素的比最大量同位素相对原子量大 i 的同位素，则有以下矩阵：

$$\mathrm{e_i} = \begin{bmatrix} \mathrm{e_i^0} \\ \mathrm{e_i^1} \end{bmatrix}, i = 1,2$$

记分子 M 的分子式为 F，

$$\mathrm{F} = \begin{bmatrix} \mathrm{f_1} \\ \mathrm{f_2} \end{bmatrix}$$

其中$\mathrm{f_1}, \mathrm{f_2}$为元素$\mathrm{e_i}$的系数

记元素$\mathrm{e_i}$的天然同位素为$\mathrm{EMDV_{e_i}} = \begin{bmatrix} m_0 \\ m_1 \\ \dots \\ m_{f_i} \end{bmatrix}$,其中，$\mathrm{m_t} = \mathrm{C_{f_i}^t}(e_i^1)^t\left(e_i^0\right)^{f_i - t}$

则两种元素的天然同位素可进行以下组合：

$$\mathrm{Comb_{e_1+e_2}} = EMDV_{e1} * EMDV_{e2}^T$$

其中$EMDV_{e2}^T$表示 $EMDV_{e2}$的转置矩阵

则可以得到，

$$\mathrm{Comb_{e_1+e_2}}(i,j) = EMDV_{e1}(i) * EMDV_{e_2}(j) = C_{f_1}^i(e_1^1)^i(e_1^0)^{f_1-i} * C_{f_2}^j(e_2^1)^j(e_2^0)^{f_2-j}$$

将分子量相同的进行组合，即可得到矩阵$\mathrm{EMDV_{e_1+e_2}} = \begin{bmatrix} m_0{}' \\ m_1{}' \\ \dots \\ m'_{f_1+f_2} \end{bmatrix}$

其中第 t 个元素$\mathrm{EMDV_{e_1+e_2}}(\mathrm{t}) = \sum_{\mathrm{i=0}}^{\mathrm{t}}\left(Comb_{e_1+e_2}(i, t-i)\right)$

因为此时只有两个元素，因此$\mathrm{EMDV} = \mathrm{EMDV_{e_1+e_2}}$

二、分子有两种以上元素，每种元素只有两种同位素

当该分子有两种以上元素时，其分子式应该为

$$\mathrm{F}=\begin{bmatrix}\mathrm{f}_1\\ \mathrm{f}_2\\ \mathrm{f}_3\\ \dots\\ f_n\end{bmatrix},n\geq 3$$

而元素$\mathrm{e_i}=\begin{bmatrix}\mathrm{e_i^0}\\ \mathrm{e_i^1}\end{bmatrix},i=1,2,\dots,n$

则元素$\mathrm{e_i}$的天然同位素为$\mathrm{EMDV_{e_i}}=\begin{bmatrix}m_0\\ m_1\\ \dots\\ m_{f_i}\end{bmatrix}$,其中，$\mathrm{m_t}=\mathrm{C_{f_i}^t}(e_i^1)^t\left(e_i^0\right)^{f_i-t}$

定义函数$\mathrm{COMB(X,Y)}=\mathrm{P_{X+Y}}=\begin{bmatrix}\mathrm{p_1}\\ \mathrm{p_2}\\ \mathrm{p_3}\\ \dots\end{bmatrix}$，其中

$\mathrm{P_{X+Y}}(t)=\sum_{i=0}^{t}(X*Y^T)_{i,t-i}$，X、Y 为两个只有一列的矩阵，

则由（一）可以$\mathrm{EMDV_{e_1+e_2}}=COMB(EMDV_{e1},EMDV_{e2})$

又因为$\mathrm{EMDV_{e_1+e_2+e_3}}=COMB\left(\mathrm{EMDV_{e_1+e_2}},EMDV_{e_3}\right)$

因此可补充定义函数

$$\mathrm{COMB}（\mathrm{X_1},X_2,X_3,\dots,X_n）=COMB(X_1,COMB(X_2,X_3,\dots,X_n)$$

所以，当有多种元素时，其天然同位素分布为

$$\mathrm{EMDV}=COMB\left(EMDV_{e_1},EMDV_{e_2},\dots,EMDV_{e_n}\right)$$

经过验证，当元素种类为 2 时也符合上述公式，因此（一）的结论也被概括在上述公式中，即上述方程适用于有两种及两种以上元素时的分子的天然同位素比例计算

三、分子有多种元素，每种元素有三种同位素

当每种元素有三种同位素时，元素$\mathrm{e_i}=\begin{bmatrix}\mathrm{e_i^0}\\ \mathrm{e_i^1}\\ \mathrm{e_i^2}\end{bmatrix}$，其中 $\mathrm{i}=1,2,\ldots,\mathrm{n}$

元素$\mathrm{e_t}$有各种同位素分配方式，当$\mathrm{e_t^2}$ 有 i 个，而$\mathrm{e_t^1}$ 有 j 个时，这种组合发生的概率为

$$\mathrm{S_{i,j}}=C_{f_t}^{i}(e_t^2)^iC_{f_t-i}^{j}(e_t^1)^j(e_t^0)^{f_t-i-j},(i>0,j>0,and\ i+j\le f_t,and\ i,j\in Z)$$

则有

$$\mathrm{EMDV_{e_t}}(p)=\sum S_{i,j},where\ 2i+j==p$$

特殊的，当 i==0 时，上述方程便退化为每种元素只有两种同位素的情况，当每种元素只有两种同位素时，其 i 显然等于 0，因此，上述方程适用于该种元素有两或三种同位素时的计算。

而由于三种同位素的元素得到的 EMDV 和两种同位素得到的 EMDV 形式相同，都是一列的矩阵，因此，（二）得到的结果适用于多种元素，每种元素有两或三种同位素的情况，即

$$\mathrm{EMDV}=COMB\left(EMDV_{e_1},EMDV_{e_2},\ldots,EMDV_{e_n}\right),\mathrm{n}\in\mathrm{Z}^*,n\ge 2$$

四、扣除天然同位素

记 MDV(mass distribution vector)为该分子各个相对分子量的比例，即

$$\mathrm{MDV} = \begin{bmatrix} \mathrm{m_0} \\ \mathrm{m_1} \\ \mathrm{m_2} \\ \ldots \\ \mathrm{m_n} \end{bmatrix}$$

已知MDV 可以分成两部分，即天然同位素带来的部分和人工标记带来的部分，即

$$\mathrm{MDV_{total}} = MDV_{nature} + MDV_{label}$$

而由于同位素比例是元素的固有性质，因此一般情况下，有矫正矩阵 A，使

$$\mathrm{MDV_{nature}} = A * MDV_{total}$$

所以有

$$\mathrm{MDV_{total}} = A * MDV_{total} + E * MDV_{label}\text{，E 为单位矩阵}$$

代换后

$$\mathrm{MDV_{total}} = (A + E) * MDV_{label}$$

即

$$MDV_{label} = (A + E)^{-1} * \mathrm{MDV_{total}}$$

而矫正矩阵 A 和天然同位素分布矩阵 EMDV 关系密切

$$\mathrm{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\mathrm{EMDV}(1) & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -\mathrm{EMDV}(2) & -\mathrm{EMDV}(1) & 1 & 0 & 0 \\ -\mathrm{EMDV}(3) & -\mathrm{EMDV}(2) & -\mathrm{EMDV}(1) & 1 & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{bmatrix},$$

其中 EMDV 是矫正过的 EMDV，即

$$\mathrm{EMDV} = \mathrm{EMDV_{corr}} = \frac{EMDV_{nature}}{EMDV_{nature}(0)}, EMDV_{nature}\text{即上文计算得到的}EMDV$$

以上矫正矩阵可以用来粗略计算$\mathrm{MDV_{label}}$的量，但是忽略了人工标记带来的影响（虽然该影响较小），在精度要求不高时可以用来降低计算复杂度，但是当算力充足时，应用以下矫正矩阵$\mathrm{A'}$ 来代替

$$\mathrm{A'} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\mathrm{EMDV_0}(1) & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\mathrm{EMDV_0}\ (2) & -\mathrm{EMDV_1}\ (1) & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\mathrm{EMDV_0}(3) & -\mathrm{EMDV_1}(2) & -\mathrm{EMDV_2}(1) & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ -\mathrm{EMDV_0}(\mathrm{n}) & -\mathrm{EMDV_1}(\mathrm{n}-1) & -\mathrm{EMDV_2}(\mathrm{n}-2) & \ldots & \ldots & -EMDV_n(0) & \ldots & \ldots & 0 \end{bmatrix},$$

其中，

$$\mathrm{EMDV_n}(0) = 1$$

而$\mathrm{EMDV_n}$表示扣除了 n 个人工标记同位素后，根据新的分子式矩阵 F 计算出的天然同位素比例