
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ**

**ГОСТ
EN 15950—
2016**

УДОБРЕНИЯ

Определение N-(1,2-дикарбоксиэтила)-D,L- аспаргиновой кислоты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

(EN 15950:2010, IDT)

Издание официальное

**Москва
Стандартинформ
2016**

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации, материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 5 стандарта

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 527 «Химия»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 29 марта 2016 г. № 86–П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономки Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Ўзстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 08 сентября 2016 г № 1097—ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 15950—2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 марта 2017 г.

5 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 15950:2010 «Удобрения. Определение N-(1,2-дикарбоксиэтила)-D,L-аспаргиновой кислоты (иминодиантарной кислоты, IDHA) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC)» («Fertilizers – Determination of N-(1,2-dicarboxyethyl)-D,L-aspartic acid (Iminodisuccinic acid, IDHA) using high-performance liquid chromatography (HPLC)», IDT).

Европейский стандарт разработан Европейским комитетом по стандартизации CEN/TC260 «Удобрения и известковые материалы».

Официальные экземпляры европейского регионального стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и европейских региональных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном

информационном фонде технических регламентов и стандартов.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных европейских региональных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1	Область применения.....
2	Нормативные ссылки
3	Термины и определения
4	Сущность метода.....
5	Влияющие ф акторы.....
6	Реактивы
7	Аппаратура
8	Отбор и подготовка проб
9	Проведение анализа
10	Обработка результатов
11	Прецизионность.....
12	Протокол испытаний.....
	Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных испытаний
	Приложение В (справочное) Стереизомеры IDHA, хроматограмма и график градуировки.....
	В.1 Стереизомеры IDHA.....
	В.2 Хроматограмма
	В.3 График градуировки
	Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандарт ов межгосударственным стандартам.....
	Библиография

УДОБРЕНИЯ**Определение N-(1,2-дикарбоксиэтила)-D,L-аспаргиновой кислоты
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии**

Fertilizers. Determination of N-(1,2-dicarboxyethyl)-D,L-aspartic acid using
high-performance liquid chromatography

Дата введения — 2017 — 03 — 01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения N-(1,2-дикарбоксиэтила)-D,L-аспаргиновой кислоты (иминодигидратной кислоты (IDHA)) в удобрениях.

Метод применим ко всем удобрениям, содержащим IDHA как хелатообразователь, в количестве больше 0,5 % (г/100 г).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

EN 1482-2:2007 Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation – Part 2: Sample preparation (Удобрения и известковые материалы. Отбор и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб)

Издание официальное

ГОСТ EN 15950–2016

EN 12944-1:1999 Fertilizers and liming materials and soil improvers – Vocabulary – Part 1: General terms (Удобрения, известковые материалы и улучшители почвы. Словарь. Часть 1. Общие термины)

EN 12944-2:1999 Fertilizers and liming materials and soil improvers – Vocabulary – Part 2: Terms relating to fertilizers (Удобрения, известковые материалы и улучшители почвы. Словарь. Часть 2. Термины, относящиеся к удобрениям)

EN ISO 3696:1995 Water for analytical laboratory use – Specification and test methods (ISO 3696:1987) (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по EN 12944-1:1999 и EN 12944-2:1999.

4 Сущность метода

Экстрагируют IDHA с водой и определяют с помощью ВЭЖХ с обратной фазой УФ-детектированием при 260 нм, после полного преобразования хелатообразователя в хелаты железа (III) добавлением избытка раствора нитрата железа (III) (подробную информацию см. в разделе 8 и далее). В ВЭЖХ-хроматограмме IDHA представлена двумя основными пиками: первым, представляющим R,S-изомер (50 %), и вторым, представляющим R,R- и S,S-изомеры (каждый по 25 %).

5 Влияющие факторы

Другие хелатообразователи, такие как DPTA, o,o-EDDHA или o,p-EDDHA не влияют на определение IDHA. На результат определения IDHA на некоторых видах

оборудования может влиять значение EDTA, особенно с определенными колонками ВЭЖХ (см. таблицу А.2).

6 Реактивы

Используют реактивы только известной степени чистоты.

6.1 Вода, дистиллированная или деминерализованная (степени чистоты 1 в соответствии с EN ISO 3696).

6.2 Гидросульфат тетра-*n*-бутиламмония ($C_{16}H_{37}NO_4S$) для ион-парной хроматографии.

Допускается использовать бромид или хлорид тетра-*n*-бутиламмония. В таких случаях необходимо устанавливать pH (см. 6.9).

6.3 Гидроксид тетра-*n*-бутиламмония, $\omega(C_{16}H_{37}NO) = 40\%$ в воде.

6.4 Девятиводный нитрат железа (III), ч. д. а.

6.5 Азотная кислота, $\omega(HNO_3) = 65\%$, ч. д. а.

6.6 Соляная кислота, $c(HCl) = 1$ моль/дм³ и $c(HCl) = 0,1$ моль/дм³.

6.7 Гидроксид натрия, $c(NaOH) = 1$ моль/дм³ и $c(NaOH) = 0,1$ моль/дм³.

6.8 Буферный раствор, pH = 8,0.

Добавляют раствор бора молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ в соляной кислоте или гидроксиде натрия до достижения pH = 8,0 в качестве борного/боратного буфера.

Примечание – Могут быть использованы готовые буферные растворы доступные на рынке. Буферный раствор не должен содержать фосфатов или хелатообразователей, таких как EDTA или другие.

6.9 Раствор элюента

В мерной колбе вместимостью 1 дм³ растворяют 2,5 г гидросульфата

тетра-п-бутиламмония (6.2) (равно 7,36 мкмоль), 1,7 см³ гидроксида тетра-п-бутиламмония (6.3) и 0,04 см³ азотной кислоты (6.5) в воде и доводят до метки, рН данного раствора примерно 2,5.

В случаях, когда вместо гидросульфата тетра-п-бутиламмония используют бромид или хлорид тетра-п-бутиламмония, взвешивают 2,37 г или 2,05 г бромида или хлорида соответственно и доводят азотной кислотой (6.5) приблизительно до рН 2,5.

6.10 Дериватизирующий реагент

В мерной колбе вместимостью 100 см³ растворяют 4,4 г гидросульфата тетра-п-бутиламмония (6.2) (равно 12,95 мкмоль) и 1,5 г девятиводного нитрата железа (III) (6.4) в воде и доводят до метки, рН данного раствора примерно 1,5.

В случаях, когда вместо гидросульфата тетра-п-бутиламмония используют бромид или хлорид тетра-п-бутиламмония, взвешивают 4,17 г или 3,60 г бромида или хлорида соответственно и доводят азотной кислотой (6.5) рН приблизительно до 1,5.

7 Аппаратура

Лабораторное оборудование и стеклянная посуда для приготовления растворов и разбавлений.

7.1 Аналитические весы, способные взвешивать с погрешностью не более 0,1 мг.

7.2 рН-метр с электродом.

7.3 Система HPLC с детектором на диодной матрице (ДМД) или УФ-детектором.

7.4 Мембранные фильтры, микромембранные фильтры, стойкие к воздействию водных растворов, с пористостью 0,45 мкм.

8 Отбор и подготовка проб

Отбор проб не является частью метода настоящего стандарта. Рекомендуемый отбор проб представлен в [2].

Подготовка проб должна быть проведена в соответствии с EN 1482-2.

Для измельчения образца с высоким содержанием хелатообразователей не рекомендуется использовать высокоскоростную лабораторную мельницу. Удобнее использовать ступку для измельчения образца до размера частиц менее чем 1 мм. Особое внимание необходимо уделять образцам NPK удобрениям в виду их высокой гигроскопичности.

9 Проведение анализа

9.1 Параметры системы

- Аналитическая/разделительная колонка:	капиллярная кварцевая колонка с C18 или C8 обратной фазой, 5 мкм, 250 × 4,6 мм ¹⁾
- Длина волны детектора	260 нм
- Элюент	в соответствии с 6.9
- Скорость потока	0,5 см ³ /мин
- Температура	Постоянная от 20 °C до 40 °C
- Время работы	20 мин
- Объем вводимой пробы	20 мм ³

¹⁾ LiChrosorb RP-18 или RP-S 5 мкм 250/4,6 мм или эквивалентный является примером подходящих, доступных к покупке продуктов. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не имеет никакого подтверждения от CEN данного продукта.

9.2 Построение графика градуировки

9.2.1 Основной раствор IDHA: ρ (IDHA) = 1000 мг/дм³.

Взвешивают $338,3 \text{ мг} \cdot 100/R$ (где R – это чистота тетранатриевой соли IDHA в процентах, в пересчете на 250,0 мг свободной кислоты) в стакан вместимостью 250 см³, добавляют примерно 150 см³ воды (6.1) и растворяют все в ультразвуковой ванне или перемешиванием на магнитной мешалке в течение 15 мин. При использовании ультразвуковой ванны, раствор необходимо охладить до комнатной температуры перед следующим шагом.

Измеряют pH раствора. При помощи соляной кислоты (6.6) или гидроксида натрия (6.7) и pH-метра (7.2) доводят pH до $8,0 \pm 0,1$. Затем добавляют 20 см³ буферного раствора (6.8). Переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят объем до метки и гомогенизируют. Данный раствор должен быть использован в день его приготовления.

9.2.2 Градуировочные растворы

Объем основного раствора (9.2.1) распределяют по шести лабораторным стаканам (вместимостью, например, 25 см³) в соответствии с таблицей 1, доводят объем до 10 см³ водой (6.1) и добавляют 3 см³ дериватизирующего реагента (6.10).

Гомогенизируют и фильтруют раствор при помощи микромембранных фильтров (7.4) в вials автодозатора.

Вводят растворы в хроматографическую систему. Строят график градуировки с помощью расчетного метода или подходящего метода вычисления на компьютере. Измеряют время удерживания и площади пиков двух изомеров IDHA для всех растворов. Рисуют график градуировки с суммой всех площадей пиков стандартных растворов по отношению к концентрации IDHA (мг/дм³) в соответствии с таблицей 1.

Т а б л и ц а 1 – Приготовление градуировочных растворов

Наименование параметра	Объем основного раствора, см ³	Объем воды, см ³	Содержание IDHA, мг/дм ³
Раствор 1	1,00	9,00	100
Раствор 2	2,00	8,00	200
Раствор 3	4,00	6,00	400
Раствор 4	6,00	4,00	600
Раствор 5	8,00	2,00	800
Раствор 6	10,00	0,00	1000

9.3 Приготовление анализируемого раствора

Взвешивают количество образца, измельченного до размера частиц менее 0,25 мм с точностью до 0,1 мг в соответствии с таблицей 2 и переносят в лабораторный стакан вместимостью 250 см³, добавляют примерно 150 см³ воды (6.1) и растворяют все в ультразвуковой ванне или с помощью перемешивания на магнитной мешалке в течение 15 мин. При использовании ультразвуковой ванны, раствор необходимо охладить до комнатной температуры перед следующим шагом.

Т а б л и ц а 2 – Приготовление анализируемого раствора

Сумма хелатированных микроэлементов в образце, % (например, Fe, Cu, Mn, Zn, Co)	Масса части образца, г
> 5	0,25
От 1 до 5 включ.	1,0
≤ 1	5,0

С помощью соляной кислоты (6.6) или гидроксида натрия (6.7) и рН-метра (7.2) доводят рН раствора до $8,0 \pm 0,1$. Затем добавляют 20 см³ буферного раствора (6.8). Переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят объем до метки водой (6.1) и гомогенизируют. Фильтруют приблизительно 7—10 см³ раствора с помощью микромембранных фильтров (7.4). Данный раствор должен быть использован в день его приготовления.

Переносят 5,00 см³ в стакан (вместимостью, например 25 см³) и добавляют 1,5 см³ дериватизирующего реагента (6.10) и делают однородным. Фильтруют раствор с помощью микромембранных фильтров (7.4) в вials автодозатора.

В случаях, когда не применяют автодозатор, вручную вводят 20 мм³ фильтрованного раствора.

9.4 Измерения

Проводят хроматографический анализ и идентифицируют изомеры IDHA по времени удерживания наблюдаемых пиков (см. рисунок В.2). Измеряют сумму площадей обоих пиков. Определяют концентрацию IDHA, используя график градуировки (см. рисунок В.3).

Для обеспечения достаточной воспроизводимости концентрация IDHA в анализируемых растворах должна соответствовать пределам градуировки.

10 Обработка результатов

10.1 Расчет содержания IDHA в г/100 г образца

Расчет может быть выполнен вручную или при с помощью компьютера, применением параметров градуировки относительно используемого количества.

В случаях расчета с помощью компьютера и с применением количеств основного раствора по таблице 1, концентрация IDHA в миллиграммах на кубический дециметр будет рассчитывается автоматически.

Рассчитывают массовую долю суммы R,S-, R,R- и S,S-изомеров IDHA (свободная кислота) R_{IDHA} , г/100 г, в соответствии с формулой (1)

$$R_{IDHA} = \frac{A}{40E}, \quad (1)$$

где A – концентрация IDHA, рассчитанная системой из калибровочного графика, мг/дм³;

E – масса образца для анализа, г.

10.2 Расчет содержания IDHA в мкмоль/100 г образца

Рассчитывают содержание IDHA w_{IDHA} , мкмоль/100 г, в соответствии с формулой (2)

$$w_{IDHA} = \frac{R_{IDHA}1000}{249,1}, \quad (2)$$

где R_{IDHA} – массовая доля IDHA, г/100 г образца;

249,1 – молярная масса свободной кислоты IDHA.

11 Прецизионность

11.1 Межлабораторные испытания

Межлабораторные испытания были проведены в 2008 г. в два этапа с участием 11 и 10 лабораторий и с использованием девяти различных образцов удобрений. Повторяемость и воспроизводимость были рассчитаны в соответствии с [3].

Значения, полученные с помощью этих межлабораторных испытаний, не могут быть применены к концентрационным пределам и формам, которые отличаются от приведенных в приложении А.

11.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение между двумя результатами независимых единичных анализов, полученными одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний

в одной и той же лаборатории одним и тем же исполнителем с использованием одного и того же оборудования в течение короткого промежутка времени, будет не более чем в 5 % случаев превышать значения пределов повторяемости r , приведенные в таблице 3.

11.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между двумя результатами независимых единичных анализов, полученными одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях разными исполнителями с использованием разного оборудования, будет не более чем в 5 % случаев превышать значения воспроизводимости R , приведенных в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Среднеарифметические значения, пределы повторяемости и воспроизводимости

Образец	\bar{x}	r	В процентах
			R
NPK 15-10-15	1,77	0,13	1,11
NPK 10-5-15	2,32	0,27	1,15
NPK 15-15-15	2,03	0,38	1,56
NPK 15-10-20	2,13	0,12	1,93
Cu (IDHA), твердый	40,59	1,91	9,22
Fe (IDHA), твердый	37,68	2,79	16,83
Fe (IDHA), раствор	11,71	0,86	2,81
Mn (IDHA), твердый	41,80	0,96	5,42
Zn (IDHA), твердый	40,80	1,51	11,91

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- a) всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;
- b) метод анализа, используемый со ссылкой на настоящий стандарт;
- c) полученные результаты анализа;
- d) дату проведения отбора и подготовки проб (если известна);
- e) дату окончания анализа;
- f) было ли выполнено требование предела повторяемости;
- g) все детали операций, не указанные в настоящем документе или рассматриваемые как дополнительные, а так же сведения о любых случаях, которые имели место во время выполнения метода и которые могли повлиять на результат(ы) анализа.

Приложение А

(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Прецизионность метода была определена в 2008 г в межлабораторных испытаниях с участием семи лабораторий и использованием трех образцов удобрений. Статистические результаты приведены в таблице А.1.

Т а б л и ц а А.1 – Статистические результаты межлабораторных испытаний

Наименование параметра	NPK 15-15- 15	NPK 15- 10-20	NPK 15- 10-15	NPK 10-5- 15	Cu (IDHA), твердый	Fe (IDHA), твердый	Fe (IDHA), раствор	Mn (IDHA), твердый	Zn (IDHA), твердый
Год проведения испытаний	2008	2008	2008	2008	2008	2008	2008	2008	2008
Количество задействованных лабораторий	10	10	10	10	10	11	11	10	10
Количество лабораторий после исключения выбросов	10	8	9	9	10	11	11	8	10
Среднеарифметическое значение, г/100 г	2,03	2,13	1,77	2,32	40,59	37,68	11,71	41,80	40,80
Стандартное отклонение повторяемости S_r , г/100 г	0,14	0,04	0,05	0,10	0,69	1,01	0,31	0,35	0,54
Коэффициент вариации CV_n , %	6,85	1,98	2,67	4,20	1,70	2,67	2,64	0,83	1,33
Предел повторяемости r ($2,77 S_r$), г/100 г	0,38	0,12	0,13	0,27	1,91	2,79	0,86	0,96	1,51
Стандартное отклонение воспроизводимости S_R , %	0,56	0,70	0,40	0,41	3,33	6,08	1,01	1,96	4,30
Коэффициент вариации CV_R , %	27,81	32,80	22,71	17,84	8,21	16,12	8,66	4,69	10,54
Предел воспроизводимости R ($2,77 S_R$), г/100 г	1,56	1,93	1,11	1,15	9,22	16,83	2,81	5,42	11,91

Т а б л и ц а А.2 – Время удерживания IDHA-изомеров и EDTA

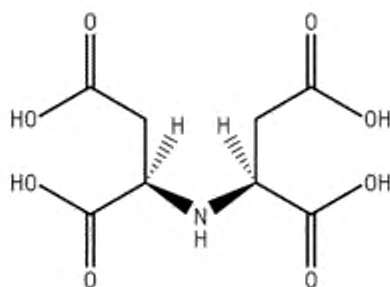
Лаборатория	Время удерживания	
	R,S-изомер	EDTA
01	7,23	10,69
02	7,47	8,18
03	13,50	16,55
04	12,1	14,3
05	7,12	11,32
06	10,0	11,1
07	7,57	8,85
09	11,4	14,3
10	10,33	12,05

Приложение В

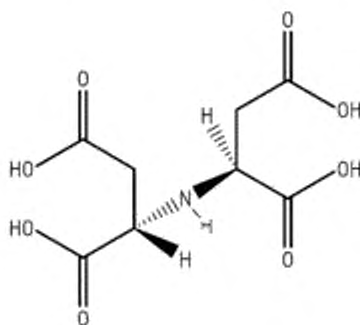
(справочное)

Стереоизомеры IDHA, хроматограмма и график градуировки

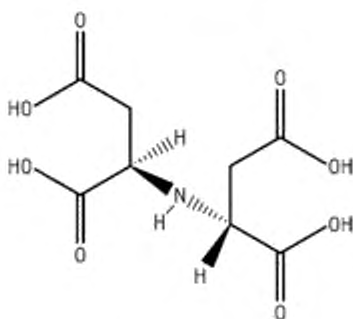
В.1 Стереоизомеры IDHA



a) R,S-изомер



b) S,S-изомер



c) R,R-изомер

Рисунок В.1 – Строение стереоизомеров IDHA

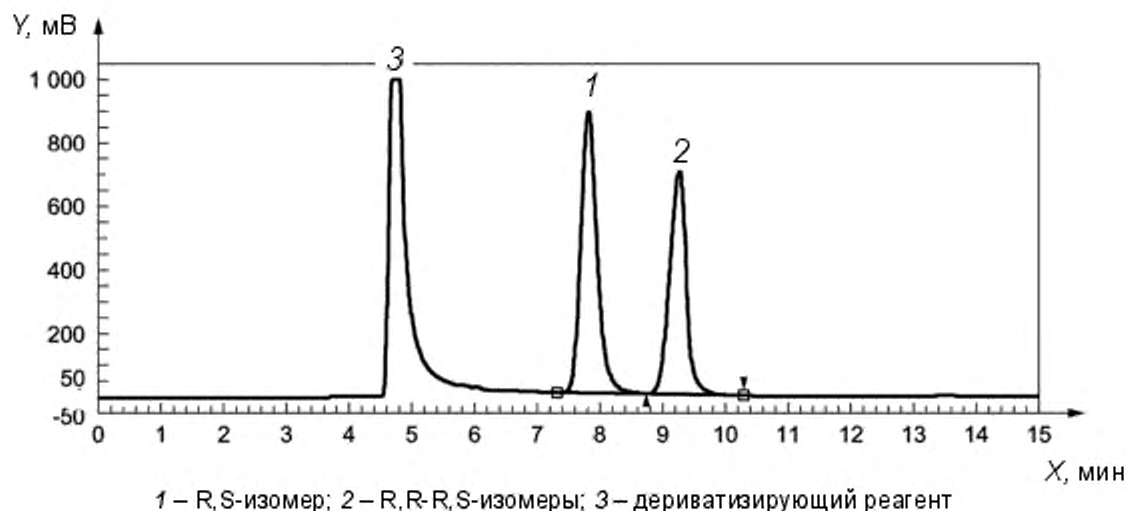
В.2 Хромотограмма

Рисунок В.2 – Пример хромотограммы

Время удерживания может меняться в зависимости от используемого оборудования, особенно колонки. Его можно определить, используя стандартный раствор (9.2.2).

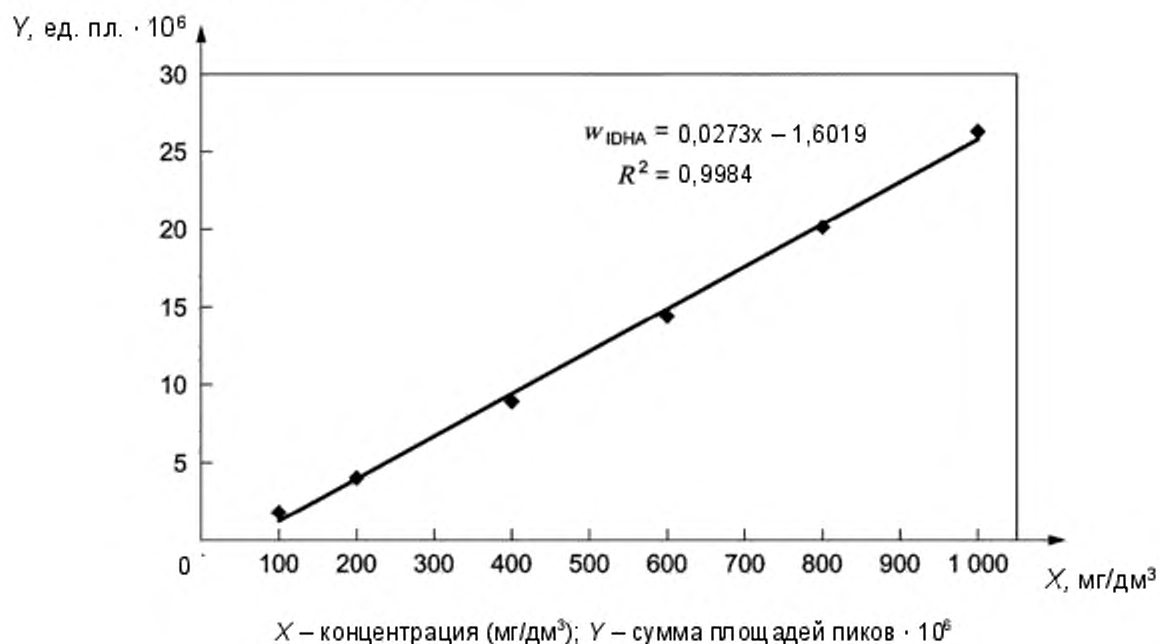
В.3 График градуировки

Рисунок В.3 – График градуировки

Приложение ДА
(справочное)

**Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандартов
межгосударственным стандартам**

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного европейского регионального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
EN 1482-2:2007	IDT	ГОСТ EN 1482-2—2013 «Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб»
EN 12944-1:1999	—	*
EN 12944-2:1999,	—	*
EN ISO 3696:1995	—	*
<p>* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного европейского регионального стандарта.</p> <p>Примечание – В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:</p> <p>IDT – идентичные стандарты.</p>		

Библиография

- [1] Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilizers, Official Journal L 304, 21/11/2003.P. 0001—0194 and amendments [Правила (ЕС) № 2003/2003 Европейского Парламента и совета от 13 октября 2003 г., относящийся к удобрениям, официальный журнал L 304, 21/11/2003 стр. 1—194) и изменения]
- [2] EN 1482-1 Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation – Part 1: Sampling [Удобрения и известковые материалы. Отбор и подготовка проб. Часть 1. Отбор проб]
- [3] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Sampling [Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Отбор проб]

УДК 631.82:006.354

МКС 65.080

IDT

Ключевые слова: удобрения, определение N-(1,2-дикарбоксиэтила)-D,L-аспаргиновой кислоты, высокоэффективная жидкостная хроматография

Руководитель разработки

Зам. начальник отдела 11

ФГУП «ВНИИ СМТ»

И.А. Косоруков

Ответственный исполнитель

Инженер отдела 11

ФГУП «ВНИИ СМТ»

А.С. Кузьмина