

## VALIDASI METODE KJELDAHL TANPA ASAM SALISILAT DALAM ANALISIS NITROGEN PADA PUPUK NPK PADAT BERBASIS UREA

N. Haerudin<sup>1\*</sup> dan H. Sujono<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Laboratorium Pupuk Kujang, Jalan A.Yani no 39.Cikampek 41373 Desa Dawuan Tenga, Kecamatan Cikampek, Kabupaten Karawang*

<sup>2</sup>*Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Informatika, Universitas Jendral Achmad Yani Jl. Terusan Jenderal Sudirman, Cibeber, Kecamatan Cimahi Selatan Kota Cimahi, Jawa Barat 40531*

\*Email: newmy47th@gmail.com

Article Received on: 11<sup>th</sup> August 2025

Revised on: 3<sup>rd</sup> January 2026

Accepted on: 21<sup>st</sup> January 2026

### ABSTRAK

Pupuk NPK, yang mengandung Nitrogen, Fosfor, dan Kalium, sangat penting untuk meningkatkan kesuburan tanah dan pertumbuhan tanaman, terutama dalam pembentukan protein, asam amino, dan klorofil. Untuk memastikan kandungan Nitrogen yang optimal, diperlukan metode pengujian yang presisi dan akurat. Penelitian ini memodifikasi metode SNI 2803:2012 untuk penentuan kadar Nitrogen dengan menghilangkan penambahan Asam Salisilat, menggunakan metode IK-LAB-0401 yang dikembangkan oleh Laboratorium Pupuk Kujang. Validasi metode IK-LAB-0401 dilakukan dengan membandingkannya dengan metode SNI 2803:2012 melalui penentuan presisi, akurasi, uji T, uji F, dan estimasi ketidakpastian. Hasil penelitian menunjukkan bahwa presisi metode SNI 2803:2012 dan IK-LAB-0401 masing-masing adalah 0,97 dan 0,89, lebih rendah dari 2/3 CV Horwitz (1,78). Akurasi kedua metode adalah 98,96% dan 98,02%. Uji T dan uji F menunjukkan tidak ada perbedaan signifikan antara kedua metode. Estimasi ketidakpastian untuk kedua metode adalah  $\pm 0,31$  dan  $\pm 0,28$ . Berdasarkan hasil validasi, metode IK-LAB-0401 terbukti valid dan dapat digunakan untuk menentukan kadar Nitrogen dalam pupuk NPK berbasis urea.

**Kata kunci:** Pupuk NPK, Nitrogen, Asam Salisilat, Kjeldahl, Validasi

### ABSTRACT

NPK fertilizer, comprising Nitrogen, Phosphorus, and Potassium, is crucial for enhancing soil fertility and plant growth, particularly in the synthesis of proteins, amino acids, and chlorophyll. Precise and accurate testing methodologies are essential to ensure optimal Nitrogen content. This study modified the SNI 2803:2012 method for Nitrogen content determination by omitting the addition of Salicylic Acid, employing the IK-LAB-0401 method developed by the Pupuk Kujang Laboratory. Validation of the IK-LAB-0401 method was conducted by comparing it with the SNI 2803:2012 method through the determination of precision, accuracy, t-test, F-test, and uncertainty estimation. The results demonstrated that the precision of the SNI 2803:2012 and IK-LAB-0401 methods was 0.97 and 0.89, respectively, both lower than 2/3 of the Horwitz CV (1.78). The accuracy of the two methods was 98.96% and 98.02%. The t-test and F-test revealed no significant difference between the two methods. The uncertainty estimations for the two methods were  $\pm 0.31$  and  $\pm 0.28$ . Based on the validation results, the IK-LAB-0401 method was validated and deemed suitable for determining the Nitrogen content in urea-based NPK fertilizer.

**Keywords:** NPK Fertilizer, Nitrogen, Salicylic Acid, Kjeldahl, Validation

### PENDAHULUAN

Pupuk adalah bahan yang ditambahkan ke tanah untuk meningkatkan pertumbuhan tanaman karena kandungan unsur haranya (Havlin *et al.*, 2016).

Secara umum, pupuk mengandung unsur hara esensial yang dibutuhkan oleh tanaman, seperti

nitrogen (N), fosfor (P), dan kalium (K), serta unsur hara mikro lainnya. Pupuk dapat berasal dari bahan organik maupun anorganik. Salah satu jenis pupuk yang memiliki tiga unsur hara utama tersebut adalah Pupuk NPK yang didefinisikan sebagai pupuk anorganik majemuk berbentuk padat yang mengandung unsur hara makro utama Nitrogen, Fosfor dan kalium serta dapat diperkaya dengan

unsur hara mikro lainnya (BSN, 2012). Pupuk NPK perlu ditambahkan dalam proses pertanian yang bermanfaat untuk meningkatkan kandungan Nitrogen dalam tanah. Unsur Nitrogen walaupun penyusun 80% atmosfer namun bersifat *inert* sehingga tidak dapat digunakan langsung oleh tanaman (Tando, 2018).

Pupuk yang mengandung nitrogen memiliki peran krusial dalam pertumbuhan dan perkembangan tanaman, terutama dalam pembentukan protein, asam amino, dan klorofil yang penting untuk fotosintesis. Pemberian pupuk nitrogen yang tepat dapat meningkatkan pertumbuhan vegetatif tanaman, seperti tinggi tanaman, jumlah daun, dan luas daun, serta meningkatkan hasil panen. Namun, penggunaan pupuk nitrogen yang berlebihan dapat menyebabkan dampak negatif, seperti pencemaran lingkungan dan penurunan kualitas hasil panen. Oleh karena itu, penting untuk memperhatikan dosis dan metode aplikasi pupuk nitrogen yang sesuai dengan kebutuhan tanaman dan kondisi tanah. (Alamsjah *et al.*, 2009; Galloway *et al.*, 2008; Goh *et al.*, 2010). Pada jumlah yang berlebihan, Nitrogen dapat menghambat pembuahan dan pembungaan suatu tanaman (Wiyantoko *et al.*, 2017).

Pengujian kandungan nitrogen dalam pupuk menjadi sangat penting untuk memastikan nilai yang tepat sehingga para petani dan para pengguna dapat mengaplikasikan secara cermat. Penentuan kadar Nitrogen dalam pupuk NPK telah distandarisasi oleh Badan Standarisasi Nasional menggunakan metode yang yang tercantum dalam SNI 2803:2012 Pupuk NPK padat bagian 6. Penelitian ini dimulai dan dilaksanakan sebelum SNI 2803:2024 diterbitkan dan diberlakukan secara luas. Oleh karena itu, metode acuan yang sah dan berlaku saat penelitian adalah SNI 2803:2012. Prinsip dasar yang digunakan adalah Nitrogen dalam contoh dihidrolisis dengan asam sulfat membentuk senyawa Amonium Sulfat. Nitrat dengan Asam Salisilat membentuk Nitrosalisilat kemudian direduksi dengan Tiosulfat membentuk senyawa Amonium. Senyawa ammonium yang terbentuk selanjutnya didistilasi dalam suasana alkali dan ditangkap menggunakan larutan asam borat, kemudian ditentukan secara kuantitatif melalui titrasi asam–basa dengan larutan asam sulfat hingga mencapai titik akhir reaksi (BSN, 2012).

Beberapa faktor yang mempengaruhi akurasi dan presisi dalam penentuan kadar nitrogen meliputi jenis katalis (pereaksi), waktu reaksi dan suhu reaksi. Proses tersebut menjadi sangat krusial karena menjadi tahapan dimana Nitrogen yang ada dalam pupuk diubah seluruhnya menghasilkan senyawa Amonium Sulfat. Apabila reaksi belum sempurna

maka dapat menyebabkan akan adanya kandungan nitrogen yang tidak terukur. Menurut Amin (2004) tingkat *recovery* dari kandungan nitrogen dalam tanaman, dan tanah sangat dipengaruhi oleh metode destruksi dan juga campuran katalis yang digunakan.

Pada metode SNI 2803:2012 bagian 6 dijelaskan bahwa 25 mL Asam sulfat – salisilat akan direaksikan dengan sampel NPK kemudian diDestruksi pada suhu maksimal 300°C selama 2 jam. Dengan jumlah pereaksi dan waktu reaksi tersebut diharapkan seluruh Nitrogen telah bereaksi dengan Asam Sulfat menjadi Amonium Sulfat. Waktu destruksi yang berlangsung selama 2 jam merupakan waktu pengerjaan yang relatif lama serta kebutuhan Asam Sulfat–Salisilat dan Natrium tiosulfat akan memberikan penambahan biaya penyediaan bahan kimia yaitu sebesar tercantum pada Tabel 1.

Tabel 1. Biaya Asam Salisilat dan Natrium Tiosulfat

| Bahan Kimia       | Justifikasi | Jumlah | Harga Satuan | Bahan Habis   |
|-------------------|-------------|--------|--------------|---------------|
| Asam Salisilat    |             | 10 g   | 7.5 g        | Rp 8.440,- /g |
| Natrium tiosulfat |             | 50 g   | 48 g         | Rp 6.900,- /g |

Oleh karena itu perlu dilakukan modifikasi metode uji sehingga dapat mempercepat waktu pengerjaan dan biaya lebih rendah namun dengan nilai akurasi dan presisi yang memenuhi standar yang telah ditetapkan.

Pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi metode SNI dengan perubahan pada penggunaan pereaksi, volume pereaksi dan waktu destruksi. Metode yang telah dimodifikasi selanjutnya disebut dengan metode *in house*, dimana metode tersebut dikembangkan oleh Laboratorium Uji PT Pupuk Kujang. Pada metode *in house*, proses destruksi hanya menggunakan Asam Sulfat saja tanpa penambahan Asam Salisilat, hal tersebut karena metode ini hanya akan digunakan untuk menentukan kadar Nitrogen dalam Pupuk NPK yang berbasis Urea sehingga tidak memerlukan katalis untuk mengubah nitrogen dalam nitrat dan nitrit menjadi Amonia (Stalcup & Williams, 1955).

Sebagai upaya memastikan bahwa metode *In House* yang digunakan memiliki nilai akurasi dan presisi yang sesuai dengan standar, maka dilakukan Validasi Metode meliputi nilai Akurasi, Presisi dan Nilai Estimasi Ketidakpastian. Selanjutnya Metode *In house* dibandingkan dengan metode SNI untuk

menentukan apakah ada perbedaan nyata antara kedua metode tersebut.

## MATERI DAN METODE

### Bahan

Bahan uji yang digunakan untuk penelitian ini adalah pupuk NPK (padat) dari pabrik NPK Granul Pupuk Kujang, SRM 695 (*Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer*), Asam Sulfat p.a (Merck), Asam Salisilat p.a (Merck), Natrium tiosulfat p.a (Merck) *Tris (hydroxymethyl)-aminomethane* (Merck), Indikator *methyl orange* (Merck), Asam Borat 1% (Merck), Indikator *bromocresol green* (Merck), Indikator *methyl red* (Merck), *Ethanol* p.a (Merck), Standar kerja (Sample kontrol pupuk NPK), Natrium Hidroksida teknis, nano pure (Aquadest).

### Peralatan

Alat-alat yang digunakan adalah Miller (Retsch ZM 200), Neraca analitik (Metler Toledo), Tabung Kjeldahl 250 ml (FOSS), Kertas minyak, Pipet volumetrik 10 ml (Iwaki), *Tecator Digester Unit* (FOSS), Erlenmeyer 250 ml (Duran), Buret 10 ml (Pyrex), *Destilation Unit* (FOSS Kjeltec 8200), *Potentiometric Titrator* (Toa dkk), *Beaker Glass* 5000 ml (Iwaki), Labu ukur 200 ml (Pyrex), Gelas ukur 50 ml (Pyrex), dan corong.

### Cara Kerja

Secara garis besar, proses penentuan kadar Nitrogen menggunakan Metode SNI 2803:2012. dengan tahapan sebagai berikut:

#### Proses Destruksi (Digestion) Sample

Ditimbang 0.5 g contoh dengan alas kertas minyak, kemudian dimasukkan ke dalam labu kjeldahl (*digestion tube*) dan ditambahkan 25 mL larutan asam sulfat-salisilat (aduk hingga tercampur rata), tambahkan 4 g Natrium Tiosulfat kemudian panaskan pada suhu rendah hingga gelembung habis. Naikkan suhu secara bertahap sampai suhu maksimal 300°C selama 2 jam dan biarkan dingin. Kemudian dimasukkan ke labu ukur 200 mL dengan menggunakan corong dan diencerkan dengan air *nano pure* hingga mendekati tanda batas, setelah itu dihimpitkan dan diaduk sampai homogen (Larutan Aliquot).

#### Proses Destilasi (Distillation) FOSS Kjeltec 8200 Auto Distillation Unit.

Aliquot sampel dipipet sebanyak 10 mL dan dimasukkan ke dalam tabung kjeldahl kemudian dimasukkan ke alat Distillation Unit, pastikan arus listrik hidup, pemanas steam nyala, air pendingin

hidup, Larutan asam borat 1%, Air Aquades, dan larutan Natrium Hidroksida tersedia di penampungan. *Distillation Unit* secara otomatis akan menambahkan 80 mL NaOH, 60 mL H<sub>2</sub>O, dan 110 mL asam borat 1% pada erlenmeyer 300 mL.

### Tahap Titrasi

Larutan yang tertampung dalam erlenmeyer dititrasi dengan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05N menggunakan alat Potensiometer dengan pengaturan titik akhir pada pH 5.07 atau terjadinya perubahan warna larutan dari warna hijau menjadi warna merah. Kemudian catat hasil kadar nitrogen yang diperoleh.

$$\text{Nitrogen Total, \%} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 14.008 \times P \times 100}{W}$$

Keterangan :

- V<sub>1</sub> = Volume larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05N yang dipakai pada penetapan contoh, mL;
- V<sub>2</sub> = Volume larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05N yang dipakai pada penetapan blangko, mL;
- N = Normalitas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05N yang dipakai sebagai titran;
- 14,008 = Berat atom Nitrogen;
- P = Pengenceran;
- W = Berat contoh, dalam mg;

Pada metode *In house* yang selanjutnya diberi kode IK-LAB-0401, perbedaan proses terjadi pada penggunaan jenis pereaksi, volume pereaksi yang ditambahkan dan juga lamanya waktu yang digunakan untuk proses destruksi. Perbedaan tersebut dapat dilihat pada tabel berikut yang menjelaskan perbedaan antara Metode SNI 2803:2012 dengan metode IK-LAB-0401, dengan rincian sebagaimana disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbedaan antara Metode SNI 2803: 2012 dan IK-LAB-0401

| Tahapan   | Metode Acuan SNI 2803:2012                                      | Modifikasi IK-LAB-0401            |
|-----------|---|-----------------------------------|
| Pereksi   | Ditambahkan 25 mL asam sulfat salisilat, 4 g natrium thiosulfat | Ditambahkan 10 mL asam sulfat 98% |
| Suhu      | 300°C   | 420°C                             |
| Waktu     | 2 jam   | 15 menit                          |
| Destruksi |   |                                   |

Disiapkan sampel standar kerja, lalu dilakukan 10 kali pengulangan untuk masing-masing metode. Data yang dihasilkan ditentukan selanjutnya dianalisis untuk mendapatkan nilai rata-rata, Standar Deviasi (SD), Relative Standar Deviasi (%RSD) dan Nilai CV Horwitz (AOAC, 2016; Eurachem, 2014)

### Akurasi

Disiapkan sampel SRM 695 (*Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer*) yang telah diketahui nilai benarnya. Dilakukan pengujian dengan masing-masing metode sebanyak dua kali. Ditentukan nilai %Recovery untuk masing-masing metode dan dibandingkan dengan nilai standar yang telah ditetapkan (AOAC, 2016; CIPAC, 2003).

$$\% \text{Recovery} = \frac{\text{Nilai terukur} \times 100}{\text{Nilai target}}$$

### Robustness

#### Uji F

Disiapkan sampel standar kerja, lalu dilakukan 10 kali pengulangan untuk masing-masing metode. Ditentukan nilai variansi dari masing-masing metode lalu dilakukan uji F dengan rumus sebagai berikut:

$$F = \frac{SD_1^2}{SD_2^2}$$

SD = simpangan baku

SD<sub>1</sub> dan SD<sub>2</sub> diposisikan sedemikian rupa sehingga SD<sub>1</sub> lebih besar dari SD<sub>2</sub> (F selalu  $\geq 1$ )

#### Uji T

Disiapkan sampel SRM 695 (*Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer*) yang telah diketahui nilai benarnya. Dilakukan pengujian dengan masing-masing metode sebanyak dua kali. Lalu nilai rata-rata dari kedua metode tersebut dibandingkan dengan rumus sebagai berikut:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p}$$

$$v = n_1 + n_2 - 2$$

$$s_p^2 = \frac{s_1^2(n_1-1) + s_2^2(n_2-1)}{v} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}$$

Keterangan:

x<sub>1</sub> = rata-rata 1

x<sub>2</sub> = rata-rata 2

n<sub>1</sub> = jumlah data 1

n<sub>2</sub> = jumlah data 2

v = derajat bebas

### Estimasi Ketidakpastian

Dilakukan perhitungan masing-masing ketidakpastian pada setiap tahap. Selanjutnya dilakukan penjumlahan seluruh nilai ketidakpastian (Eurachem, 2012).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa kadar nitrogen dalam pupuk NPK dengan menggunakan metode SNI 2803 pada dasarnya merujuk pada metode Kjeldahl, dimana proses yang terjadi terdiri dari 3 tahap yaitu

destruksi, destilasi dan titrasi (Yusmayani & Asmara, 2019).

Sebelum memulai penelitian telah dilakukan uji pendahuluan terhadap SRM 695 (Tabel 3) untuk menentukan waktu optimum pada proses destruksi dengan variasi waktu 5 menit, 10 menit, 15 menit dan 20 menit.

Tabel 3. Hasil uji pendahuluan terhadap SRM 695

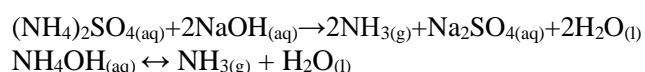
| Waktu    | Kadar Nitrogen | % Recovery |       |       |
|----------|----------------|------------|-------|-------|
| 5 menit  | 12.81          | 12.84      | 92.16 | 92.37 |
| 10 menit | 13.21          | 13.25      | 95.04 | 95.32 |
| 15 menit | 13.82          | 13.75      | 99.42 | 98.82 |
| 20 menit | 13.71          | 13.83      | 98.63 | 99.50 |

Hasil yang diperoleh untuk variasi waktu 15 dan 20 menit adalah yang paling optimum dan masuk dalam rentang %Recovery 98-102 (AOAC, 2016).

Pada tahap destruksi, unsur Nitrogen yang berada pada berbagai macam senyawa dihidrolisis oleh asam sulfat pekat kemudian menjadi senyawa Amonium Sulfat. Proses dapat terjadi pada suhu tinggi sehingga seluruh senyawa terdekomposisi dan seluruh Nitrogen telah menjadi senyawa Amonium Sulfat.

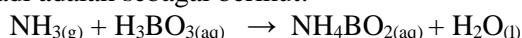
Pada metode Kjeldahl, nitrogen yang terdapat dalam sampel, baik dalam bentuk nitrogen organik maupun nitrogen ammonium, dikonversi menjadi ion ammonium melalui destruksi menggunakan asam sulfat pekat. Ion ammonium yang terbentuk distabilkan sebagai ammonium sulfat dan tidak mengalami kehilangan sebagai nitrogen gas selama proses destruksi, meskipun dilakukan pada suhu tinggi ( $\pm 420^\circ\text{C}$ ). Pembentukan nitrogen gas dari ammonium memerlukan kondisi reaksi redoks tertentu, seperti keberadaan nitrit atau kondisi pirolisis ekstrem, yang tidak terjadi pada sistem Kjeldahl. Oleh karena itu, metode Kjeldahl secara luas diakui mampu mempertahankan nitrogen ammonium secara kuantitatif selama tahap destruksi (ISO, 2009).

Pada tahap destilasi, senyawa Amonium Sulfat direaksikan dengan NaOH membentuk senyawa Amonium Hidroksida, suatu senyawa yang dapat dengan mudah terurai menghasilkan Amonia pada suhu yang tinggi, reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut (AOAC, 2023; Greenwood & Earnshaw, 1997):



Amonia yang lepas selanjutnya ditangkap oleh Asam Borat menjadi senyawa Amonium Borat. Larutan asam borat yang digunakan sebagai

penangkap terlebih dahulu diberi indikator *Conwey* yang akan menjadi berwarna biru apabila bereaksi dengan Amonia. Proses destilasi dilakukan hingga seluruh Amonia telah terdestilasi. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Pada tahap akhir adalah proses titrasi dengan menggunakan Asam Sulfat. Larutan Amonium Borat yang bersifat basa direaksikan dengan Asam Sulfat hingga menghasilkan Amonium Sulfat. Seluruh ammonia dianggap telah bereaksi apabila larutan berubah warna dari hijau menjadi merah jambu. reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

$$2\text{NH}_4\text{BO}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{(aq)} + 2\text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)}$$

Pada metode yang dikembangkan di Laboratorium, Asam Salisilat tidak digunakan dalam proses destruksi, hal tersebut karena sampel yang digunakan memiliki kandungan Nitrogen dari senyawa Urea, bukan dari senyawa nitrat ataupun nitrit. Hal tersebut menjadikan proses destruksi tidak memerlukan Asam Salisilat sebagai katalisator proses.

Sebagai upaya memastikan bahwa hasil pengujian telah dilakukan dengan sesuai dan hasil yang didapatkan tetap akurat dan presisi, maka dilakukan validasi metode pengujian dengan beberapa parameter meliputi presisi, akurasi, dan robustness (Eurachem, 2014; Miller & Miller, 2010; NATA, 2018).

### Presisi

Pada penentuan nilai presisi, digunakan Sampel kontrol NPK Periode Oktober 2024 yang merupakan *internal quality control* dengan masa pakai selama 3 bulan (November 2024 s.d Januari 2025). Setiap metode diuji sebanyak 10 kali, selanjutnya ditentukan nilai rata-rata, standar deviasi, dan nilai %RSD nya. Untuk mengetahui bahwa hasil pengujian dapat diterima maka ditentukan nilai CV Horwitz nya. Presisi pengujian dapat diterima apabila nilai %RSD lebih kecil

dibandingkan dengan nilai CV Horwitz. Pada metode pengujian yang dilakukan dengan metode, personil, dan alat yang sama maka nilai pembanding sebesar  $\frac{2}{3}$  CV Horwitz. Hasil pengujian dan perhitungan dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil Pengujian Kadar Nitrogen dengan Menggunakan Metode SNI 2803:2012 dan IK-LAB 0401

| Pengulangan ke-          | Kadar Nitrogen (%) |             |
|--------------------------|--------------------|-------------|
|                          | SNI 2803:2012      | IK-LAB-0401 |
| 1                        | 15.03              | 14.98       |
| 2                        | 14.99              | 14.88       |
| 3                        | 14.86              | 14.87       |
| 4                        | 14.80              | 14.86       |
| 5                        | 14.80              | 14.81       |
| 6                        | 14.79              | 14.75       |
| 7                        | 14.76              | 14.75       |
| 8                        | 14.82              | 14.78       |
| 9                        | 15.21              | 14.89       |
| 10                       | 14.81              | 14.49       |
| Jumlah data              | 10                 | 10          |
| Jumlah                   | 148.87             | 148.06      |
| Rerata                   | 14.887             | 14.806      |
| Standar deviasi          | 0.1442             | 0.1319      |
| %RSD                     | 0.9688             | 0.8910      |
| CV Horwitz               | 2.6640             | 2.6662      |
| $\frac{2}{3}$ CV Horwitz | 1.7760             | 1.7775      |

Nilai %RSD untuk pengujian dengan Metode SNI 2903:2012 adalah 0,9688% dengan nilai  $\frac{2}{3}$  CV Horwitz adalah 1.7760 sedangkan dengan metode IK-LAB-0401 nilai %RSD adalah 0.8910% dengan nilai  $\frac{2}{3}$  CV Horwitz adalah 1.7775. Dari data tersebut menunjukkan bahwa %RSD kedua metode tersebut lebih kecil dari  $\frac{2}{3}$  CV Horwitz sehingga dapat disimpulkan bahwa kedua metode tersebut presisi. Untuk menentukan apakah ada perbedaan nyata antara kedua metode tersebut dilakukan dengan menggunakan uji F.

Tabel 5. Hasil Pengujian Kadar Nitrogen dalam SRM 695 menggunakan Metode SNI 2803:2012 dan IK-LAB-0401

| Pengulangan ke- | Kadar Nitrogen |             | % Recovery    |             |
|-----------------|----------------|-------------|---------------|-------------|
|                 | SNI 2803:2012  | IK-LAB-0401 | SNI 2803:2012 | IK-LAB-0401 |
| 1               | 13.84          | 13.59       | 99.568        | 97.770      |
| 2               | 13.67          | 13.66       | 98.345        | 98.273      |
| Jumlah data     | 2              | 2           |               |             |
| Jumlah          | 27.51          | 27.25       | 98.96         | 98.02       |
| Rerata          | 13.755         | 13.625      |               |             |
| Nilai benar     | 13.90          | $\pm 0.4\%$ |               |             |

## Akurasi

Variabel kedua yang digunakan pada validasi metode adalah akurasi dimana sebagai nilai benar digunakan SRM 695 *Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer* yang memiliki nilai benar  $13.9 \pm 0.4\%$ . Hasil pengujian dengan menggunakan metode SNI 2803:2012 memberikan nilai %Recovery rata-rata sebesar 98,96% sedang dengan menggunakan metode IK-LAB-0401 adalah 98.02% (Tabel 5).

Perbedaan utama metode SNI 2803:2012 dan IK-LAB-0401 adalah penggunaan Asam Salisilat. Pada IK-LAB-0401 Asam Salisilat tidak digunakan karena sampel NPK yang diuji memiliki kandungan Nitrogen yang berasal dari Urea bukan berasal dari senyawa nitrat sehingga tidak memerlukan katalis asam salisilat. Menurut Stalcup (1955) produk utama yang dihasilkan dari reaksi nitrasi adalah Asam 5-nitrosalisilat dan sebagian kecil asam 3-nitrosalisat. Sehingga apabila nitrogen bukan berasal dari senyawa nitrat maka asam salisilat tidak akan mempengaruhi *recovery* pengujian.

Kedua metode memberikan nilai %Recovery lebih dari 98% sehingga dapat disimpulkan bahwa kedua metode tersebut memberikan hasil pengujian yang akurat. Untuk menentukan apakah ada perbedaan nyata antara nilai %Recovery kedua metode tersebut maka dilakukan uji T.

## Robustness

### *Uji F*

Uji F digunakan untuk menentukan apakah ada perbedaan signifikan dalam presisi antara dua metode analisis. Pada pengujian ini dilakukan 10 kali pengulangan untuk masing-masing metode, lalu data yang dihasilkan dibandingkan sehingga dihasilkan nilai F-hitung. Untuk mengetahui apakah kedua metode tersebut tidak memiliki perbedaan nyata maka dibandingkan dengan nilai F-kritis yaitu sebesar 3.18.

Berdasarkan hasil uji F didapatkan bahwa nilai F hitung lebih kecil dibandingkan dengan nilai F kritis berturut-turut adalah 1.20 dan 3.18 (Tabel 6). Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan bahwa kedua metode tersebut memiliki nilai presisi yang tidak berbeda secara signifikan.

Tabel 6. Hasil Uji F

|                     | SNI 2803:2012 | IK-LAB-0401 |
|---------------------|---------------|-------------|
| Mean                | 14.887        | 14.806      |
| Variance            | 0.02080       | 0.01740     |
| Observations        | 10            | 10          |
| df                  | 9             | 9           |
| F                   | 1.195         |             |
| P(F<=f) one-tail    | 0.397         |             |
| F Critical one-tail | 3.179         |             |

### *Uji T*

Uji T atau *t-test* adalah salah satu metode pengujian statistik yang digunakan untuk menentukan apakah ada perbedaan signifikan antara rata-rata dua kelompok atau antara rata-rata sampel dan nilai hipotesis. Pada metode ini dibandingkan antara nilai Rata-rata hasil pengujian dengan menggunakan Metode SNI dan metode IK. Perhitungan yang dilakukan menghasilkan nilai T-stat yang selanjutnya akan dibandingkan dengan nilai T-kritis (Tabel 7).

Tabel 7. Hasil Uji T

|                              | SNI 2803:2012 | IK-LAB-0401 |
|------------------------------|---------------|-------------|
| Mean                         | 14.887        | 14.806      |
| Variance                     | 0.02080       |             |
| Observations                 | 10            | 10          |
| Pearson                      | 0.53421       |             |
| Correlation                  |               |             |
| Hypothesized Mean Difference | 0             |             |
| df                           | 9             |             |
| t Stat                       | 1.91576       |             |
| P(T<=t) one-tail             | 0.04382       |             |
| t Critical one-tail          | 1.83311       |             |
| P(T<=t) two-tail             | 0.08764       |             |
| t Critical two-tail          | 2.26215       |             |

Pada metode pengujian ini didapatkan nilai T-stat adalah 1.92 sedangkan nilai t-kritis adalah 2.26. Karena nilai T-stat lebih kecil dari nilai T-kritis maka dapat disimpulkan bahwa nilai rata-rata kedua metode pengujian tersebut tidak berbeda nyata.

### Estimasi Ketidakpastian

Parameter selanjutnya adalah menentukan nilai estimasi ketidakpastian untuk masing-masing metode pengujian. Hal ini bertujuan untuk memastikan bahwa ketidakpastian metode IK masih dalam rentang yang dapat diterima. Hasil perhitungan estimasi ketidakpastian untuk kedua metode dapat dilihat pada Tabel 8 dan Tabel 9.

Nilai estimasi ketidakpastian dari metode SNI 2803:2012 adalah  $\pm 0.31$  sedangkan estimasi ketidakpastian dengan metode IK-LAB-0401 adalah  $\pm 0.28$ . Hal tersebut menunjukkan bahwa nilai ketidakpastian IK-LAB-0401 lebih kecil dibandingkan dengan nilai ketidakpastian SNI 2803:2012. Untuk pelaporan (Tabel 10) menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Pelaporan} = Y \pm U = C_s \pm U$$

dimana:

$$Y = \text{Hasil Pengujian}$$

$$U = \text{Nilai Ketidakpastian}$$

Tabel 8. Ketidakpastian Gabungan SNI 2803:2012

|                                 | Deskripsi                                    | Nilai (x)   | Satuan | Ketidakpastian baku, $\mu(x)$ | Ketidakpastian baku relatif, $\mu(x)/x$ | $(\mu(x)/x)^2$ |
|---------------------------------|--|---|--------|-------------------------------|---|----------------|
| mspl                            | Penimbangan sampel                           | 0.5025  | g      | 0.00013                       | 0.00027                                 | 0.0000001      |
| NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Standardisasi H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.0506  | mol/L  | 0.00015                       | 0.00297                                 | 0.0000088      |
| VH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Titrasi sampel                               | 5.277   | mL     | 0.01174                       | 0.00222                                 | 0.0000049      |
| pre                             | Presisi                                      | 1   | -      | 0.00959                       | 0.00959                                 | 0.0000920      |
| Cs (Y)                          | Konsentrasi nitrogen                         | 14.89   | %      |                               |   |                |
|                                 |  | $S((mmspl/mspl)^2) + (mNHCl/NHCl)^2 + (mVHCl/VHCl)^2 + (mpre/pre)^2$                                    |        | 0.0001058                     |   |                |
|                                 |  | $\sqrt{S((\mu mspl/mspl)^2) + (\mu NHCl/NHCl)^2 + (\mu VHCl/VHCl)^2 + (\mu pre/pre)^2}$                 |        | 0.0102857                     |   |                |
|                                 |  | $mCs = Cs \times \sqrt{S((\mu mspl/mspl)^2) + (\mu NHCl/NHCl)^2 + (\mu VHCl/VHCl)^2 + (\mu pre/pre)^2}$ |        | 0.1531377                     |   |                |
|                                 |  | $U = 2 \times mCs$  |        | 0.3062753                     |   |                |

Tabel 9. Ketidakpastian Gabungan IK-LAB-0401

|                                 | Deskripsi                                    | Nilai (x)   | Satuan | Ketidakpastian baku, $\mu(x)$ | Ketidakpastian baku relatif, $\mu(x)/x$ | $(\mu(x)/x)^2$ |
|---------------------------------|--|---|--------|-------------------------------|---|----------------|
| mspl                            | Penimbangan sampel                           | 0.5043  | g      | 0.00013                       | 0.00027                                 | 0.0000001      |
| NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Standardisasi H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.0506  | mol/L  | 0.00015                       | 0.00297                                 | 0.0000088      |
| VH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Titrasi sampel                               | 5.268   | mL     | 0.01174                       | 0.00223                                 | 0.0000050      |
| pre                             | Presisi                                      | 1   | -      | 0.00882                       | 0.00882                                 | 0.0000778      |
| Cs (Y)                          | Konsentrasi nitrogen                         | 14.81   | %      |                               |   |                |
|                                 |  | $S((mmspl/mspl)^2) + (mNHCl/NHCl)^2 + (mVHCl/VHCl)^2 + (mpre/pre)^2$                                    |        | 0.0000916                     |   |                |
|                                 |  | $\sqrt{S((\mu mspl/mspl)^2) + (\mu NHCl/NHCl)^2 + (\mu VHCl/VHCl)^2 + (\mu pre/pre)^2}$                 |        | 0.0095720                     |   |                |
|                                 |  | $mCs = Cs \times \sqrt{S((\mu mspl/mspl)^2) + (\mu NHCl/NHCl)^2 + (\mu VHCl/VHCl)^2 + (\mu pre/pre)^2}$ |        | 0.1417421                     |   |                |
|                                 |  | $U = 2 \times mCs$  |        | 0.2834843                     |   |                |

Tabel 10. Pelaporan Hasil Uji Kadar Total Nitrogen dalam Pupuk NPK

| No | Metode        | Pelaporan      | Batasan U = 10% Y | Kesimpulan       |
|----|---------------|----------------|-------------------|------------------|
| 1  | SNI 2803:2012 | (14.89±0.31) % | 1,49              | U dapat diterima |
| 2  | IK-LAB-0401   | (14.81±0.28) % | 1,48              | U dapat diterima |

Dari variabel pengujian yang telah dilakukan di atas menunjukkan bahwa nilai presisi dan akurasi dari kedua metode tersebut masuk ke dalam standar yang telah ditetapkan. Selanjutnya kedua metode tersebut memberikan hasil yang tidak berbeda secara signifikan baik dalam nilai presisi maupun akurasi. Lebih lanjut, nilai Estimasi ketidakpastian pada metode IK-LAB-0401 lebih kecil dibandingkan dengan nilai ketidakpastian SNI 2803:2012.

### SIMPULAN

Metode IK-LAB-0401 sebagai hasil modifikasi dari SNI 2803:2012 menunjukkan kinerja analitis yang sebanding dengan metode standar dalam penentuan kadar nitrogen pada pupuk NPK berbasis urea. Nilai presisi kedua metode memenuhi kriteria

penerimaan, dengan %RSD masing-masing lebih rendah dari  $\frac{1}{3} CV$  Horwitz, serta akurasi yang ditunjukkan oleh nilai *recovery* di atas 98%. Hasil uji *t* dan uji *F* mengonfirmasi bahwa tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara metode IK-LAB-0401 dan metode SNI 2803:2012.

Selain itu, metode IK-LAB-0401 memberikan nilai estimasi ketidakpastian yang lebih kecil dibandingkan metode SNI 2803:2012, serta mampu mempercepat waktu destruksi dari 2 jam menjadi 15 menit dan mengurangi penggunaan pereaksi. Dengan demikian, metode IK-LAB-0401 dinyatakan valid dan efisien untuk analisis nitrogen pada pupuk NPK dengan sumber nitrogen berasal dari urea, namun tidak direkomendasikan untuk sampel dengan kandungan nitrogen dalam bentuk nitrat atau nitrit.

## DAFTAR PUSTAKA

- Alamsjah, M. A., Tjahjaningsih, W., & Pratiwi, A. W. 2009. Pengaruh Kombinasi Pupuk NPK Dan TSP Terhadap Pertumbuhan, Kadar Air Dan Klorofil A Gracilaria verrucosa. *Jurnal Ilmiah Perikanan dan Kelautan*, 1(1): 103–116.
- Amin, M., & Flowers, T. H. 2004. Evaluation of Kjeldahl Digestion Method. *Journal of Research (Science)*, 15(2): 159–179.
- AOAC. 2016. *Association of Official Analytical Chemists. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements*. AOAC International and Official Methods of Analysis. Users.
- AOAC. 2023. *Fertilizers AOAC Association of Official Analytical Chemists* (hal. 7015). Office of Indiana State Chemist, Purdue University.
- BSN. 2012. *Dokumen SNI 2803:2012 tentang SNI Pupuk NPK Padat*. Badan Standardisasi Nasional.
- CIPAC. 2003. *Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations*.
- Eurachem. 2014. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. In *Eurachem Guide, ISBN: 0-94948926-12-0*. <http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>
- Galloway, J. N., Townsend, A. R., Erisman, J. W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J. R., Martinelli, L. A., Seitzinger, S. P., & Sutton, M. A. 2008. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, 320(5878): 889–892. <https://doi.org/10.1126/science.1136674>
- Goh, K. J. K., Härdter, R., & Hardter, R. 2010. General Oil Palm Nutrition. *Oil palm: Management for large and sustainable yields. Potash & Phosphate Institute and International Potash Institute*, 191–230.
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. 1997. *Chemistry of Elements Book*. School of Chemistry, University of Leeds, U.K.
- Havlin, J. L., Tisdale, S. L., Nelson, W. L., & D., B. J. 2017. Acidity and Alkalinity. In *Rules of Thumb for Petroleum Engineers*. <https://doi.org/10.1002/9781119403647.ch8>
- ISO. 2009. Food and feed products — General guidelines for the determination of nitrogen by the Kjeldahl method. Geneva: International Organization for Standardization., ISO 1871:2009, 0–7.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. 2010. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. In *Technometrics*: 6(4): -. <https://doi.org/10.1198/tech.2004.s248>
- NATA. 2018. General accreditation guidance — validation and verification of quantitative and qualitative test methods. *General Accreditation Guidance*, January: 1–31. <https://nata.com.au/files/2021/05/Validation-and-Verification-of-Quantitative-and-Qualitative-Test-Methods.pdf>
- Stalcup, H., & Williams, R. W. 1955. Volumetric Determination of Nitrocellulose and Nitroguanidine By Transnitration of Salicylic Acid. *Analytical Chemistry*, 27(4): 543–546. <https://doi.org/10.1021/ac60100a015>
- Tando, E. 2018. Upaya Effisiensi dan Peningkatan Ketersediaan Nitrogen Dalam Tanah serta Serapan Nitrogen Pada Tanaman Padi Sawah (*Oryza sativa L.*). *Buana Sains*, 18(2): 171–180. <https://doi.org/10.33366/bs.v18i2.1190>
- Wiyantoko, B., Kurniawati, P., & Purbaningtias, T. E. 2017. Pengujian Nitrogen Total, Kandungan Air Dan Cemaran Logam Timbal Pada Pupuk Anorganik Npk Padat. *JST (Jurnal Sains dan Teknologi)*, 6(1): 51–60. <https://doi.org/10.23887/jst-undiksha.v6i1.9439>
- Yusmayani, M., & Asmara, A. P. 2019. Analisis Kadar Nitrogen Pada Pupuk Urea, Pupuk Cair Dan Pupuk Kompos Dengan Metode Kjeldahl. *Amina*, 1(1): 28–34. <https://doi.org/10.22373/amina.v1i1.11>