

COMMISSION DU CODEX ALIMENTARIUS

F



Organisation des Nations Unies
pour l'alimentation
et l'agriculture



Organisation
mondiale de la Santé

Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Rome, Italie - Tél: (+39) 06 57051 - Courrier électronique: codex@fao.org - www.codexalimentarius.org

Point 10 de l'ordre du jour

CX/PR 21/52/14

Juillet 2021

PROGRAMME MIXTE FAO/OMS SUR LES NORMES ALIMENTAIRES

COMITÉ DU CODEX SUR LES RÉSIDUS DE PESTICIDES

Cinquante-deuxième session
(en ligne)

26-30 juillet et 3 août 2021

DOCUMENT DE DISCUSSION SUR LE CONTRÔLE DE LA PURETÉ ET DE LA STABILITÉ DES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉS DES PESTICIDES MULTI-CATÉGORIES PENDANT UN STOCKAGE PROLONGÉ

(Préparé par l'Argentine et l'Inde)

Contexte

1. Le CCPR51 (2019) a examiné une demande relative à la durée de conservation des matériaux de référence, soulevée par certaines délégations, selon lesquelles les matériaux de référence certifiés (MRC) sont utilisés à de nombreuses fins, par exemple pour superviser les bonnes pratiques agricoles (BPA), les données des essais sur le terrain, le contrôle des échantillons importés/exportés, etc. Notant la limitation de l'utilisation des MRC après la date d'expiration, qui entraîne des coûts élevés récurrents pour les laboratoires, il faudrait envisager d'inclure des directives sur le contrôle de la pureté et de la stabilité des MRC de pesticides multi-catégories pendant un stockage prolongé. Le CCPR51 a noté que la question des MRC était importante et devrait être examinée plus avant lors de sa prochaine session.
2. Le CCPR51 a également décidé de demander à l'Argentine et à l'Inde de préparer un document de travail concernant le contrôle de la pureté et de la stabilité du CRM des pesticides multi-catégories pendant un stockage prolongé, pour examen lors du CCPR52.¹
3. L'Argentine et l'Inde ont préparé un document de travail qui figure en annexe du présent document et qui présente des conclusions et des recommandations à examiner par le CCPR.

Recommandations

4. Le CCPR est invité à examiner les conclusions et recommandations du document de travail telles qu'elles figurent dans l'annexe du présent document.

¹ REP19/PR, par. 182-184, 186

ANNEXE**DOCUMENT DE DISCUSSION SUR LES LIGNES DIRECTRICES POUR LE CONTRÔLE DE LA PURETÉ ET DE LA STABILITÉ DES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉS DES PESTICIDES AU COURS D'UN STOCKAGE PROLONGÉ****Contexte**

0. Par suite de la discussion lors de la 51e session du Comité sur les résidus de pesticides (CCPR51 - avril 2019), le Comité a accepté la préparation d'un document de travail sur le contrôle de la pureté et de la stabilité des matériaux de référence certifiés (MRC) de pesticides multi-catégories pendant un stockage prolongé, pour examen lors du CCPR52 en 2020.
1. Le Comité a noté que " la pureté et la stabilité des MRC de pesticides multi-catégories " peuvent ou non rester les mêmes pendant et après un stockage prolongé allant jusqu'à 10-15 ans. Étant donné que ce nouveau domaine ne dispose pas de directives harmonisées au niveau international et compte tenu de leur utilisation croissante dans les laboratoires d'analyse, il mérite une discussion approfondie entre les parties prenantes sur l'utilisation efficace et durable des MRC pour une analyse fiable des résidus de pesticides dans les aliments et les matrices connexes et pour garantir la sécurité alimentaire et environnementale.
2. Sur la base des informations reçues de différents experts et parties prenantes, l'Argentine et l'Inde ont préparé le présent document de discussion pour examen lors du CCPR52.
3. Le document de travail a été rédigé sur la base de divers guides ISO, du guide EURACHEM.CITAC, des documents d'orientation de SANTE et d'autres rapports de littérature sur les CRM.

Objectif

4. Élaborer un document de travail sur le "Contrôle de la pureté et de la stabilité des MRC de pesticides pendant un stockage prolongé" pour l'harmonisation des concepts et des critères pour la reconnaissance des MRC expirés/en voie d'expiration avec une pureté et une stabilité valides pour la poursuite de leur utilisation dans l'analyse des pesticides multi-catégories, et des résidus de pesticides dans différents produits alimentaires et les échantillons de l'environnement (sol, air, eau). Ainsi, l'utilisation de MR/MRC périmés avec des valeurs de pureté et de stabilité dûment certifiées, comme mentionné dans le CoA, dans les systèmes de mesure n'assurera pas seulement la continuité de leur utilisation dans les laboratoires mais aura également un impact économique en économisant le coût d'achat de nouveaux MRC.

Pertinence pour les objectifs stratégiques du Codex

5. Le document de travail s'inscrit dans le cadre du mandat du Comité du Codex sur les résidus de pesticides (CCPR) qui consiste à examiner les nouvelles propositions et les documents de travail en justifiant leur importance.

Introduction

6. Les résidus de pesticides dans les denrées alimentaires sont devenus une préoccupation du commerce agricole mondial qui a conduit à l'application de réglementations strictes sur les pesticides. Les analyses de pesticides multi-catégories dans la chaîne alimentaire avec des mesures fiables et précises nécessitent des MRC de pureté chimique et de stabilité connues pour assurer la sécurité alimentaire, la qualité des aliments et un environnement fiable (Reenie, 2015). Les matériaux de référence (MRC) sont préparés par synthèse chimique et purifiés par diverses procédures chromatographiques et spectroscopiques, analyse élémentaire et analyse de la structure aux rayons X, entre autres.
7. Un CRM est une classe spécifique de RM dont les valeurs de propriété (pureté, concentration, etc.) sont établies et certifiées conformément aux principes métrologiques en utilisant des protocoles internationaux de meilleures pratiques établis conformément aux directives ISO.
8. Les MRC sont certifiés avant l'embouteillage et le conditionnement par une procédure métrologiquement valide pour une ou plusieurs propriétés spécifiées, l'incertitude associée et une déclaration de traçabilité métrologique. Après la certification, le MR est désigné sous le nom de CRM.
9. Contrairement au MR, le MRC dispose d'une traçabilité métrologique et est accompagné d'un certificat, qui documente les valeurs des propriétés et l'incertitude, délivré par le producteur du matériau de référence (PMR) conformément aux normes internationales et aux protocoles de bonnes pratiques (ISO 17034 (2016) et Guides ISO 30 (2015), 31 (2015), 33 (2015) et 35 (2017). Le guide ISO 17034 (2016) décrit les exigences générales auxquelles doit répondre un PGR pour démontrer sa compétence. La certification est effectuée conformément aux exigences des guides ISO qui sont publiés par l'ISO REMCO (Comité pour les matériaux de référence de l'Organisation internationale de normalisation) pour produire et certifier les MR. Le Guide ISO 34:2009 définit le MR comme un matériau suffisamment homogène et stable en ce qui concerne une ou plusieurs propriétés spécifiées, et dont il a

été établi qu'il est apte à l'utilisation prévue dans un processus de mesure [Guide ISO 35:2017 ; Guide ISO 30:2015].

10. Les MRC sont nécessaires pour l'évaluation de la pureté et l'analyse qualitative et quantitative précise (justesse et/ou précision) des ingrédients actifs des pesticides dans les matériaux techniques et les formulations, les solutions de base, les solutions de travail, et pour l'analyse des résidus de pesticides dans les produits alimentaires et les échantillons environnementaux.
11. Les fournisseurs commerciaux de normes de pesticides vendent des normes CRM avec des dates d'expiration à court terme de 2-3-5 ans, bien qu'il n'y ait aucune obligation de trouver une durée de conservation maximale. Cela oblige les laboratoires à acheter de nouveaux étalons et à préparer de nouvelles solutions mères plus fréquemment que ce qui est strictement nécessaire. Cela entraîne : un surcroît de travail insurmontable, en particulier pour les composés dont la stabilité n'est normalement pas douteuse ; une augmentation des coûts de laboratoire ; et une entrave à la mise en œuvre des normes et directives du Codex.
12. Il a été observé que plusieurs MRC stables, même après expiration, continuent de conserver leur pureté valide selon le certificat d'analyse (CoA) et peuvent donc être utilisés en continu comme MRC jusqu'à 3 ans après leur expiration.
13. En outre, l'expédition par les fournisseurs (la plupart d'entre eux, par exemple TRC, NMI, Sigma, LGC, UPS, sont originaires d'Europe, du Canada, d'Australie et des États-Unis) vers les laboratoires des pays en développement augmente trop l'acquisition (coût et temps) des matériaux de référence nécessaires pour réaliser un programme durable de contrôle des résidus de pesticides. Souvent, les laboratoires reçoivent du matériel dont la date d'expiration est proche. Parfois, la disponibilité des matériaux de référence auprès des fournisseurs est limitée.

Pureté et stabilité des CRM pendant un stockage prolongé

14. Les MRC de haute pureté sont indispensables à la précision et à la fiabilité de l'analyse (Guimarães *et al.*, 2014). La précision des données dépend de la précision de la préparation des échantillons, des calibrateurs utilisés, ainsi que de la méthode d'analyse (Rettinger *et al.*, 2010). Des inadéquations lors de la préparation, de l'emballage, du stockage, ainsi qu'une contamination croisée lors d'une manipulation incorrecte des MR/MRC peuvent affecter la précision de la concentration, la stabilité et l'incertitude dans le processus global d'établissement de la pureté des MRC pendant le stockage à court et à long terme (Rettinger *et al.*, 2010).
15. Les MRC sont utilisés dans l'étalonnage et l'évaluation d'un système et d'une procédure de mesure, ce qui inclut le développement de méthodes, la validation, le contrôle et l'assurance de la qualité, l'analyse des causes profondes, l'attribution de valeurs à des propriétés spécifiées, les essais d'aptitude (EA), la comparaison interlaboratoire et la traçabilité métrologique (Guide ISO 35, 2017).
16. En raison de l'impact de la température, de la lumière, de l'oxygène, de l'humidité, etc., les MRC sont susceptibles de se dégrader lors d'un transport et d'un stockage prolongés pendant le transit. Des méthodes de stockage efficaces sont donc nécessaires pour garantir la stabilité et la pureté des MRC pendant et après leur date de péremption.
17. Comme les MRC sont susceptibles de se dégrader sous l'effet de la température, de la lumière, de l'oxygène, de l'humidité, etc., il est donc nécessaire d'étudier leur stabilité et leur pureté à court et à long terme dans des conditions de stockage contrôlées (Lamberty *et al.*, 1998). En particulier pour les CRM périmés, il est indispensable de recertifier/revérifier leur pureté et leur stabilité pour une utilisation ultérieure afin d'obtenir des résultats analytiques fiables.
18. Les études de stabilité à court et à long terme des MRC comprennent différentes conditions de stockage de température et de temps (Guide ISO 35, 2017). Pour les études de stabilité à long terme (isochrones), les MRC sont stockés dans un congélateur à une température inférieure à zéro (≤ -20 °C) pendant une période de 2 ans ou plus (OMS, 2006 a,b ; Tahlan *et al.*, 2005) et analysés initialement au moment de l'approvisionnement, puis la surveillance proposée à intervalles réguliers jusqu'à la péremption et 3 à 5 ans après la péremption.
19. Des études menées dans différents laboratoires ont indiqué que lorsque les MRC étaient stockés à une température inférieure à zéro pendant une période plus longue, la plupart des MRC restaient stables de manière optimale jusqu'à 15 ans en ce qui concerne leur pureté observée (OMS, 2006 a,b ; Tahlan *et al.*, 2005). Cela s'explique par le fait qu'à une température inférieure à zéro, les effets négatifs de la dégradation thermique, de la photodégradation, de l'oxygène, de l'humidité, de la transpiration, etc. sont minimisés, ce qui prolonge la durée de conservation des CRM.
20. La pureté des MRC dont la validité a expiré conformément au CoA doit être comparée à la pureté des MRC valides fraîchement obtenus par HPLC/GC/LC-MS/GC-MS en termes de temps de rétention (RT en minutes), de surface de pic aux maxima UV respectifs et de pics d'ions de fragment de masse caractéristiques. Si son niveau de pureté après revérification dans le laboratoire accrédité ISO se trouve dans les limites prescrites dans le certificat d'analyse, cela implique que le niveau de l'analyte ou des analytes dans le CRM est inchangé et doit donc être considéré pour

continuer à être utilisé comme CRM.

21. Selon les directives internationales, si un laboratoire maintient le MRC dans des conditions de stockage meilleures que celles recommandées par le fabricant (c'est-à-dire une température inférieure à celle recommandée sans exposition à la lumière et à l'humidité), le taux de dégradation du MRC est considérablement minimisé. Dans ces conditions, la date de péremption recommandée par les PGR peut être prolongée, le cas échéant, pour un MRC par une date permettant un stockage jusqu'à 10 ans ou aussi longtemps que les valeurs des propriétés certifiées mentionnées dans le CdA se maintiennent ($\leq \pm 10\%$) (SANTE, 2017).

Comparaison inter-laboratoires et vérification de la pureté par la participation au programme PT

22. Une comparaison inter-laboratoires et une revérification de la pureté peuvent être effectuées dans différents laboratoires accrédités ISO/CEI 17025, à différents endroits, à différents moments, par différentes personnes et en utilisant différents équipements (Armishaw, 2016) pour vérifier le % de pureté des CRM expirés et valides dans différents laboratoires.
23. Les programmes d'EA internationaux et nationaux peuvent être menés par les fournisseurs internationaux d'échantillons d'EA qui sont accrédités par le système de qualité ISO/IEC 17025 (2005) et sont compétents selon les termes de la norme ISO/IEC 17043 (2010) pour mener à bien des programmes d'EA pour différents produits alimentaires.
24. La pureté et la stabilité des MRC valides et périmés peuvent être vérifiées grâce aux scores z obtenus dans le cadre des programmes d'EA internationaux et nationaux menés par les fournisseurs internationaux d'échantillons d'EA dans des laboratoires accrédités ISO/CEI 17025 compétents selon les termes de la norme ISO/CEI 17043 (2010). L'utilisation des scores z obtenus dans le cadre des programmes de ressuage est une procédure mondialement acceptée pour vérifier le pourcentage de pureté et la validité des MRC périmés, et pour démontrer la qualité des résultats (Thompson, 2016 ; ISO 13528, 2015).
25. Le critère du z-score a été utilisé avec succès par l'US FDA dans l'un de ses exercices de revérification des MR non certifiés, y compris les MR/CRM expirés des éléments. Selon l'US FDA, si le score z obtenu dans le cadre d'un programme d'EA pour l'analyte ciblé se situe dans une fourchette acceptable, alors les MR non certifiés ainsi que les MR/CRM expirés de cet analyte sont toujours aptes à l'emploi (Cunningham et Capar, 2014). Un z-score de 2 ou moins est considéré comme acceptable, un z-score entre 2 et 3 est discutable, et au-delà de 3 est inacceptable (National Measurement Institute, 2016, Thompson, 2016).

Expériences de validation intra-laboratoire et inter-laboratoire à long terme menées à l'ICAR-IARI, New Delhi, Inde.

26. Les expériences de validation intra-laboratoire et inter-laboratoire à long terme ont été réalisées pour évaluer la stabilité de stockage des étalons et des solutions mères de LC-pesticides. L'étude de stabilité isochrone de 89 MRC de pesticides multi-catégories, stockés à ≤ -25 °C, menée au *Pesticide Residue Laboratory* (PRL) de l'ICAR-IARI, New Delhi, Inde, afin d'évaluer leur pureté au-delà de leur date d'expiration, a révélé que lorsque les MRC étaient stockés dans des conditions meilleures que celles recommandées par les PGR pendant une période plus longue que 3 ans, la plupart des MRC restaient stables de manière optimale en ce qui concerne leur pureté et leur stabilité observées (Sharma *et al.*, 2019).
27. La performance des MRC valides et périmés a été évaluée par le biais de 44 z-scores pour 15 MRC périmés et 29 MRC valides obtenus dans 14 programmes internationaux et nationaux d'EA menés par les fournisseurs internationaux d'échantillons d'EA tels que EUPT- European Union Referral Laboratory, Espagne ; FAPAS- Food Analysis Performance Assessment Scheme, Royaume-Uni ; APLAC- Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation, Australie. La comparaison inter-laboratoire de 6 MRC expirés et valides sélectionnés au hasard a été testée par chromatographie liquide-spectrométrie de masse (LC-MS/MS) dans trois laboratoires différents accrédités ISO 17025 et l'écart moyen entre les % de pureté était compris entre -2,35 et +0,95 %.
28. Au cours de la période 2013-2017, plus de 96 % des MRC sont restés stables de manière optimale en ce qui concerne leur pureté observée, même après leur date d'expiration selon le certificat d'analyse (CoA). Les écarts en pourcentage de la pureté des CRM expirés et valides posés bien en dessous de 7 % et se situaient dans une fourchette acceptable ($\leq \pm 10$ %) comme recommandé par le SANTE.
29. Il a été conclu qu'en harmonisant et en maintenant des conditions de stockage appropriées et en surveillant régulièrement le pourcentage de pureté avant et après leur expiration, les MRC expirés conservent leurs niveaux de pureté prescrits dans leur CoA. Ces MRC expirés peuvent continuer à être utilisés comme MRC valides par les laboratoires en tant que matériaux de référence standard pour les tests, l'étalonnage, la validation des méthodes, le contrôle de la qualité, l'assurance de la qualité et d'autres applications de mesures.

Les expériences de validation intra-laboratoire et inter-laboratoire à long terme menées au laboratoire NVWA, Amsterdam, Pays-Bas.

30. Dorweiler et al (2016) ont mené une étude de vieillissement accéléré simulé de mélanges CRM multicomposants de 528 pesticides et de leurs métabolites/produits de dégradation en phase solution à une température contrainte de 50 °C, et les échantillons ont été analysés à 0, 1,5, 3 et 6 jours, ce qui simule un temps de stockage de 0, 6, 12 et 24 mois. L'étude a indiqué que 65% des CRM sont restés stables jusqu'à 24 mois, 19% ont présenté une stabilité limite, et environ 16% étaient significativement instables. Ainsi, même en phase de solution, la plupart des CRMs ont conservé leur stabilité jusqu'à 24 mois.
31. Les expériences de validation intra-laboratoire et inter-laboratoire à long terme ont été réalisées au laboratoire NVWA, Amsterdam, Pays-Bas, pour évaluer la stabilité de stockage des étalons et des solutions de stock de pesticides LC (André de Kok *et al.* PO 006 pdf). La stabilité des standards CRM a été évaluée en mesurant continuellement les anciennes solutions de stock et les nouvelles solutions de mélange d'étalonnage, sur une base à long terme.
32. L'étude a révélé que la stabilité des normes de référence des pesticides va jusqu'à 15 ans, et celle des solutions mères (dans le toluène ou le MeOH), à -18°C, jusqu'à 10 ans. Sur la base de ces expériences, il est raisonnable de supposer que les étalons de référence de pesticides en solutions mères, dont la stabilité a été prouvée pendant au moins 2 ans, sont également stables pendant au moins 10 ans s'ils sont stockés dans des conditions appropriées.

Conclusions

33. Les études susmentionnées menées en Inde et aux Pays-Bas concluent que les laboratoires de résidus de pesticides peuvent continuer à utiliser les MR/MRC expirés comme des MR/MRC valides même après leur date d'expiration, à condition qu'après revérification ou re-certification, le niveau de pureté soit trouvé dans les limites prescrites dans le CoA, ou dans les valeurs recommandées par le fabricant du MRC. Il a également été recommandé que les organismes d'accréditation des différents pays acceptent la transférabilité des données de stabilité d'un laboratoire à l'autre, à condition que chaque laboratoire garantisse les conditions de stockage exactes par l'enregistrement de la température et la traçabilité.

Recommandations pour examen par le CCPR

34. Le CCPR52 pourrait envisager la recommandation suivante :
 1. Créer un groupe de travail électronique chargé de poursuivre l'élaboration du document de travail sur l'utilisation de matériel de référence, tel que l'harmonisation des concepts et des critères, pour examen par la prochaine session du CCPR.
 2. Encourager l'échange technique d'informations entre les pays, en particulier les pays en développement, grâce aux travaux de ce GTE.

Annexe**DÉFINITIONS (D'autres définitions peuvent être ajoutées)****Pesticide**

On entend par pesticide toute substance destinée à prévenir, détruire, attirer, repousser ou contrôler tout parasite, y compris les espèces indésirables de plantes ou d'animaux, au cours de la production, du stockage, du transport, de la distribution et de la transformation des denrées alimentaires, des produits agricoles ou des aliments pour animaux, ou qui peut être administrée aux animaux pour lutter contre les ectoparasites. Le terme comprend les substances destinées à être utilisées comme régulateur de croissance des plantes, défoliant, dessiccateur, agent d'éclaircissement des fruits ou inhibiteur de germination, ainsi que les substances appliquées aux cultures avant ou après la récolte pour protéger le produit de la détérioration pendant le stockage et le transport. Ils comprennent, entre autres, les insecticides, les fongicides, les herbicides, les acaricides, les régulateurs de croissance, les phéromones, les produits sémiocchimiques et les répulsifs.

Pesticides biochimiques

Les pesticides biochimiques comprennent des substances qui interfèrent avec l'accouplement, comme les phéromones sexuelles des insectes, ainsi que des substances sémiocchimiques qui influencent le comportement des insectes, comme l'attraction, la répulsion et l'agrégation. En outre, les extraits de plantes, les huiles et les minéraux peuvent également lutter contre les nuisibles, et sont des substances naturelles qui contrôlent les nuisibles par des mécanismes indirects ou non toxiques. Les pesticides conventionnels, en revanche, sont généralement des matières synthétiques qui tuent ou inactivent directement le parasite.

Ingrédient actif du pesticide

Le composant bioactif du produit pesticide (matériel technique ou formulation) qui fournit l'action pesticide.

Nuisibles

Toute espèce, souche ou biotype de plante, d'animal ou d'agent pathogène nuisible aux plantes ou aux produits végétaux.

Résidu de pesticide

Résidu de pesticide : toute substance spécifiée dans les denrées alimentaires, les produits agricoles ou les aliments pour animaux résultant de l'utilisation d'un pesticide. Ce terme inclut tous les dérivés d'un pesticide, tels que les produits de conversion, les métabolites, les produits de réaction et les impuretés considérées comme ayant une importance toxicologique.

Matériel de référence

Le matériel de référence (MR) est un matériel primaire suffisamment homogène et stable en ce qui concerne une ou plusieurs propriétés spécifiées, et dont il a été établi qu'il est adapté à l'usage auquel il est destiné dans un processus de mesure.

Matériel de référence certifié

Un matériel de référence certifié (MRC) est une classe spécifique de MR dont les valeurs des propriétés (pureté, concentration, etc.) sont établies et certifiées conformément aux principes métrologiques en utilisant des protocoles internationaux de meilleures pratiques établis conformément aux directives ISO.

Producteur de matériaux de référence (RMP)

Entreprise, organisation ou agence qui produit des matériaux de référence certifiés conformément au Guide ISO 34:2009 qui spécifie les exigences générales selon lesquelles un producteur de matériaux de référence doit démontrer qu'il opère

Essais d'aptitude

Les essais d'aptitude sont des comparaisons interlaboratoires qui permettent aux laboratoires de contrôler la qualité de leurs résultats d'analyse. Il détermine la performance des laboratoires individuels pour des tests ou des mesures spécifiques, et est utilisé pour évaluer la performance continue des laboratoires. Un ou plusieurs échantillons inconnus sont reçus et analysés par le laboratoire, les résultats du laboratoire sont renvoyés au fournisseur d'essais d'aptitude, une analyse statistique des résultats de tous les laboratoires est effectuée et le laboratoire individuel reçoit des données sur ses performances par rapport à celles de tous les autres laboratoires.

RÉFÉRENCES

1. André de Kok, Marijke de Kroon, Jos Scholten (PO 005 pdf). Stability of pesticides reference standards and stock solutions Part 1. GC-pesticides NVWA - Netherlands Food and Consumer Product Safety Authority, Laboratory of Food and Feed Safety - Chemistry Laboratory, National Reference Laboratory (NRL) for Pesticide Residues in Food and Feed, Wageningen, The Netherlands.
<https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id>. (Accessed November 1, 2019)
2. André de Kok, Marijke de Kroon, Jos Scholten (PO 006 pdf). Stability of pesticides reference standards and stock solutions Part 2. LC-pesticides NVWA - Netherlands Food and Consumer Product Safety Authority, Laboratory of Food and Feed Safety - Chemistry Laboratory, National Reference Laboratory (NRL) for Pesticide Residues in Food and Feed, Wageningen, The Netherlands.
<https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id>. (Accessed November 1, 2019)
3. Armishaw P (2016) Certified reference materials –A path to traceable chemical measurements. Department of Industry, Innovation and Science, National Measurement Institute, 5 May 2016, 1–26. <https://www.easurement.gov.au> [Accessed 24 Oct 2018]
4. CCPR51-April2019, Report of the 51th Session of the Codex Committee on Pesticide Residues, Haikou, P.R. China, 8 - 13 April 2019.
5. Dorweiler KJ, Gurav JN, Walbridge JS, Ghatge VS, and Savant RH (2016) Determination of stability from multicomponent pesticide mixes. *J. Agric. Food Chem.* 64, 6108-6124. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b05681
6. ISO Guide 34:2009, *General Requirements for the Competence of Reference Material Producers*, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, 2009.
7. ISO/IEC 17043:2010, *Conformity assessment – General requirements for proficiency testing*, International Organization for Standardization (ISO), Genève, 2010.
8. ISO Guide 31:2015, *Reference materials—contents of certificates, labels and accompanying documentation*, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva, Genève, 2015.
9. ISO Guide 33:2015, *Reference materials - Good practice in using reference materials*, International Organisation for Standardisation (ISO), Genève, 2015.
10. ISO 13528:2015, *Statistical methods for use in proficiency testing by inter-laboratory comparison*, International Organisation for Standardisation (ISO), Genève, 2015, pp. 89
11. ISO Guide 30:2015, *Reference materials - Selected terms and definitions*, International Organisation for Standardisation (ISO), Genève, 2015.
12. ISO Guide 17034:2016, *General requirements for the competence of reference material producers*, International Organisation for Standardisation (ISO), Genève, 2016.
13. ISO Guide 35:2017, *Reference materials—guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability*, International Organisation for Standardisation (ISO), Genève, 2017.
14. ISO/IEC 17025:2017, *General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories*, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Genève, 2017.
15. National Measurement Institute (NMI). (2016). Proficiency Test Report AQA 15–16 Cocaine. January 2016. National Measurement Institute (NMI), Department of Industry, Innovation and Science, Australian Government. 1–30.
16. Reenie M. (2015). Parris. Panel 11: Reference Materials and Proficiency Tests. Certified Reference Materials and Proficiency Tests: Provision, Production, and Value Assignment. National Institute of Standards and Technology (NIST) – USA. www.nist.gov. 11 Dec 2015. 1–76.
17. Rettinger, M., Sreenivasan, U., Dilek, I., Pogue, S. (2010). What Makes a Good Reference Standard? Cerilliant Analytical Reference Standard, Cerilliant Corporation, USA. 1–32.
18. SANTE. (2017). Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. SANTE/11813/2017, 21–22 November 2017 rev.0, European Commission Directorate General for Health and Food Safety. 1–46.
19. Tahlan A, Barrowcliffe T, Das RG, Shin J, Wood D (2005) WHO technical workshop on stability of reference materials for biological medicines and in vitro diagnostics, Geneva, Switzerland, 28–29 November 2005. Biologicals 2007

20. Thompson, M. Analytical Methods Committee, AMCTB No. 74: z–Scores and other scores in chemical proficiency testing—their meanings, and some common misconceptions. *Anal. Methods*, 2016, 8, 5553–5555. <http://www.rsc.org/amc>
21. WHO. (2006a). WHO Expert Committee on Biological Standardization. Recommendations for the preparation, characterization and establishment of international and other biological reference standards (revised 2004). WHO Technical Report Series 2006; No. 932.
22. WHO. (2006b). WHO Working Group on Stability of Reference Materials for Biological Medicines and In Vitro Diagnostics. Geneva, Switzerland. 27–28 November 2006. 1–15.
23. Sharma K K, Tripathy, V., Gautam R., Gupta, R., Tayade, A., Sharma, K., Rajbir Yadav, R., Shukla, P., Devi, S., Pandey, P., Singh, G., Kalra S., and Walia S. (2019) Monitoring of purity and stability of CRMs of multiclass pesticides during prolonged storage before and after expiration. *Accreditation and Quality Assurance* (ACQA) DOI: 10.1007/s00769-019-01411-w