



Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto

***Prove di interconfronto
di Composti Organici Volatili
campionati con Canister
ed analizzati in GC-MS***



ARPAV

Dipartimento Regionale Laboratori
Piero Mozzo

Progetto e realizzazione
Servizio Laboratorio di Padova
G. Mazzetto
G.Formenton, A.Bassetto

CIRCUITO INTERLABORATORIO NAZIONALE SULL'ANALISI DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI PRESENTI NELL'ARIA, CAMPIONATI MEDIANTE CANISTER ED ANALIZZATI CON GASCROMATOGRAFIA ABBINATA ALLA MASSA.

Riassunto- Sono stati organizzati dal Dipartimento Regionale Laboratori di ARPAV dei test di interconfronto a livello nazionale sull'analisi di composti organici volatili (COV), campionati mediante canister. Ai circuiti hanno partecipato laboratori pubblici e privati distribuiti sul territorio nazionale. L'analisi è stata condotta mediante il metodo EPA TO15 o simili, che prevede la preconcentrazione dei COV presenti nell'aria e successiva determinazione via GC-MS. Sono stati ricercati composti aromatici clorurati ed ossigenati. Il campione oggetto di test è stato preparato mediante diluizione dinamica da uno standard gassoso preconfezionato.

Le misure eseguite hanno dimostrato un buon accordo tra i laboratori. I test di interconfronto risultano essere un buon banco di prova per verificare l'abilità dei laboratori e nel contempo consentono di dare dimostrazione di competenza all'eventuale ente certificante.

Summary- National proficiency testing scheme on the analysis of volatile organic compounds in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/ mass spectrometry.

Summary- A national Proficiency testing scheme on the analysis of volatile organic compounds sampling in canister was organized by ARPAV Laboratories Department. The laboratories participated using similar pre-concentrating method and GC-MS analysis by means quadrupole or ion trap detector. The analysis was carried out according to EPA TO 15 method. The analyzed substances were : aromatic chlorinate and oxygenate organic compounds. The sample for the test was made by dynamic dilution from concentrated gas standard. A good agreement of the values obtained by all laboratories. The proficiency testing scheme are indispensable tools for checking the competence of the analytical laboratories and useful instrument for improving the laboratory performance and for certifying an analytical method.

PROFICENCY TESTING

La partecipazione a circuiti interlaboratorio è un importante metodo per la valutazione della prestazione e della competenza di ciascun laboratorio. La norma ISO/IEC 17025:2005 al punto 5.4.5.2 la include tra le "tecniche utilizzate per la determinazione della prestazione di un metodo" e può diventare un utile strumento per la concessione o il mantenimento dell'accreditamento di una prova. Secondo la DG – 0007 redatta da SINAL (ACCREDIA) rev. 5 febbraio 2006 al punto 5.9.1, il laboratorio, che intende utilizzare i confronti interlaboratorio, "deve verificare che l'organizzazione dei confronti sia conforme alla guida ISO 43 ed alla guida ILAC G13:2000. I laboratori devono comunicare ad ACCREDIA la loro partecipazione a confronti interlaboratorio, inviando una sintesi dei risultati forniti, i valori di riferimento ed i criteri di valutazione dell'organismo organizzatore del circuito." "La partecipazione a circuiti interlaboratorio può essere richiesta da ACCREDIA a laboratori in corso di accreditamento o già accreditati come elemento di valutazione. Le risultanze dei circuiti interlaboratorio si affiancano alle risultanze delle visite di valutazione di ACCREDIA e contribuiscono alla verifica della competenza tecnica dei laboratori accreditati e della loro conformità ai requisiti della ISO 17025, in quanto forniscono indicazioni aggiuntive sulla competenza del laboratorio nella effettuazione di specifici tipi di prove."

L'importanza dei test di interconfronto è evidente. Purtroppo, contrariamente ad altre matrici, la matrice aria non dispone di organizzazioni che si occupino di preparare circuiti di confronto, inoltre i materiali di riferimento certificati disponibili sono scarsi, se si esclude il particolato atmosferico.

Più facile è il reperimento di standard primari gassosi certificati a concentrazione nota, tuttavia questi standard sono in genere dedicati al controllo della strumentazione in continuo delle emissioni di grandi impianti industriali o per il controllo della qualità dell'aria secondo il DM 60/2002.

Sono del tutto assenti standard primari per la maggior parte dei composti organici volatili; risulta, inoltre, complesso avere materiali di riferimento prodotti in matrice, soprattutto per la difficoltà di garantire un'adeguata stabilità per lungo tempo. Queste considerazioni hanno promosso l'organizzazione di un test di interconfronto a livello nazionale sulla matrice aria, che utilizza come sistema di campionamento i canister e come metodo di analisi il metodo EPA TO14 TO15 o analogo. Per la difficoltà di ottenere una matrice di aria urbana con concentrazioni significative di composti organici volatili, si è provveduto alla preparazione di campioni per diluizione dinamica mediante Mass Flow Controller da bombole a titolo noto.

Gli esercizi di interconfronto si sono svolti secondo il protocollo appositamente preparato e inviato a tutti i partecipanti. Il protocollo è stato confezionato conformemente alla norma ILAC-G13 (International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of Chemical Analytical Laboratories).

I COMPOSTI ORGANICI VOLATILI (COV)

Con la sigla COV si intende qualsiasi composto contenente almeno un atomo di carbonio e uno o più degli elementi seguenti: idrogeno, alogeni, ossigeno, zolfo, fosforo, silicio, o azoto ad eccezione degli ossidi di carbonio e dei carbonati e bicarbonato inorganici; e che abbia a 293.15 °K una pressione di vapore di 0.01 KPa o superiore, oppure che abbia una volatilità corrispondente in condizioni particolari d'uso. Lo scopo della prova di interconfronto è di sottoporre volontariamente a verifica la competenza dei differenti laboratori, che abitualmente utilizzano la tecnica di prelievo con canister per il campionamento dell'aria e il metodo analitico definito dall'EPA come TO14 e TO15 o analoghi per la misura quantitativa dei COV. Dall'organizzatore è stata data indicazione che i composti contenuti nei campioni avevano un intervallo di concentrazione tra 1 e 50 ppbv, ed erano sostanze tra le più comuni che si possono ritrovare in aria ambiente urbana ed in prossimità di zone industriali ed erano abitualmente presenti in tutti gli standard commerciali gassosi. Nessun'altra indicazione era stata data ai singoli laboratori.

I PARTECIPANTI

Al circuito interlaboratorio hanno aderito laboratori distribuiti sul territorio nazionale, tutti i laboratori hanno utilizzato tecniche di preconcentrazione del campione simili, mentre per quanto riguarda l'analisi si sono utilizzati detector di massa quadrupolare o a trappola ionica. L'esperienza dei laboratori nella tecnica analitica era delle più diverse, affiancandosi laboratori con pratica di lavoro più che decennale a laboratori che hanno acquisito recentemente il set strumentale.

4 Materiali per il test

4.1 Preparazione

Il materiale per il test è stato preparato dal Laboratorio ARPAV di Padova, per diluizione dinamica a partire da una bombola a titolo noto fornita dalla ditta SIAD con gas di riempimento azoto. I flussi sono stati controllati mediante flussometro a pistone di grafite (DryCal) certificato come primario da NMI.

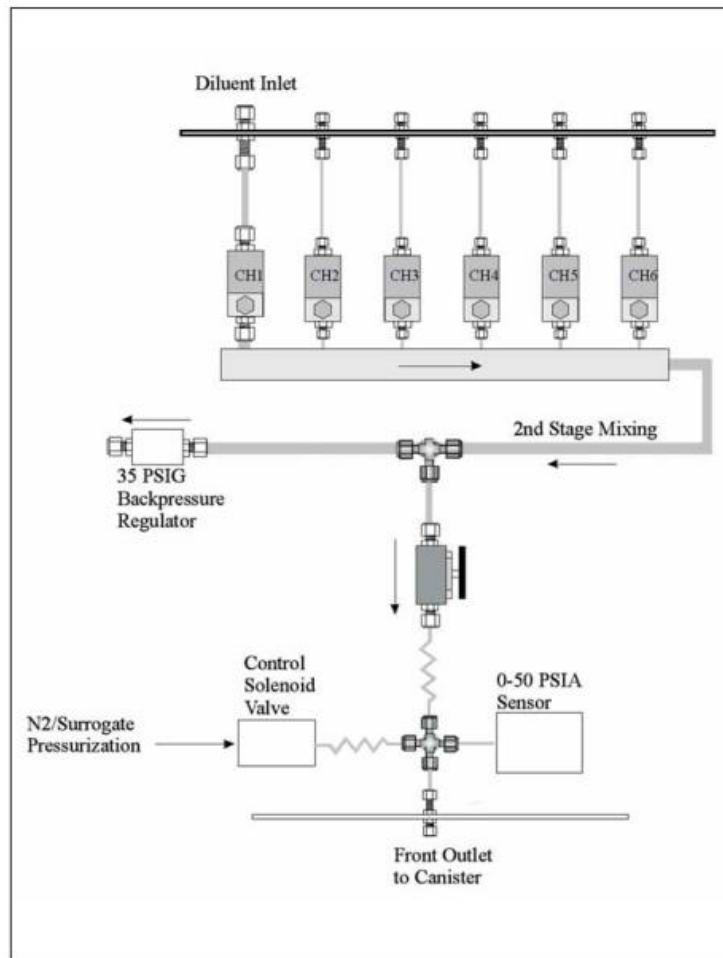


Fig1. Schema del sistema di diluizione dinamica utilizzato, il set strumentale comprende quattro massflow controller sui sei possibili, ne sono stati utilizzati 2.

OMOGENEITA' / STABILITA'

Per garantire l'omogeneità dei campioni si è lasciato in flusso il sistema, prima di confezionare i canister per la prova, per più di 1 ora, inoltre prima di eseguire i campioni per il test sono stati esaminati 8 canister preparati con la stessa procedura per la verifica della stabilità dei flussi.

Per valutare la stabilità dei materiali del test si è eseguita preventivamente l'analisi dopo 3, 7, 22, 25 giorni di un canister caricato con una miscela contenente gli analiti di interesse. I risultati della prova sono tali da essere compresi tra il 110 e il 90%.

I RISULTATI DEL III CIRCUITO: COV-CAN3

INTRODUZIONE

Lo scopo della prova di interconfronto era di sottoporre volontariamente a verifica la competenza dei differenti laboratori, che abitualmente utilizzano la tecnica di prelievo con canister per il campionamento dell'aria e il metodo analitico definito dall'EPA come TO14 e TO15 o analoghi per la misura quantitativa dei COV. Dall'organizzatore è stata data indicazione che i composti contenuti nei campioni avevano un intervallo di concentrazione tra 1 e 50 ppbv, ed erano sostanze tra le più comuni che si possono ritrovare in aria ambiente urbana ed in prossimità di zone industriali ed erano abitualmente presenti in tutti gli standard commerciali gassosi. Nessun'altra indicazione era stata data ai singoli laboratori.

Le sostanze contenute nei campioni sottoposti a prova sono le seguenti:

1. Benzene
2. Toluene
3. m,p-Xilene
4. Cloruro di metilene
5. Cloroformio
6. Cloruro di vinile (CVM)
7. 1,2 Dicloroetano
8. Tricloroetilene
9. Tetracloroetilene
10. Clorobenzene

MATERIALI PER IL TEST

Il materiale per il test è stato preparato dal Laboratorio ARPAV di Padova, per diluizione dinamica a partire da una bombola a titolo noto fornita dalla ditta SIAD con gas di riempimento azoto. Le concentrazioni iniziali della bombola sono le seguenti:

- Benzene..... 980 ppbmol
- Toluene..... 2720 ppbmol
- m-p xilene 3430 ppbmol
- Cloruro di metilene..... 1190 ppbmol
- Cloroformio..... 1760 ppmol
- Cloruro di Vinile(CVM)..... 647 ppbmol
- 1,2 Dicloroetano..... 970 ppbmol
- Tricloroetilene..... 726 ppbmol
- Tetracloroetilene..... 698 ppbmol
- Clorobenzene... 491 ppbmol

I campioni sono stati preparati riempiendo canister forniti puliti dai partecipanti al test fino a circa 40psi.

La diluizione è stata così condotta:

Bombola : flusso di riempimento 50 ml/min

Azoto ultrapuro: flusso di riempimento 4950 ml/min

I flussi sono stati controllati mediante flussometro a pistone di grafite (DryCal) certificato come primario da NMI.

Le concentrazioni nominali ottenute sono le seguenti :

- Benzene..... 9.8 ppbmol
- Toluene..... 27.2 ppbmol
- m-p xilene 34.3 ppbmol
- Cloruro di metilene..... 11.9 ppbmol
- Cloroformio.....17.6 ppmol
- Cloruro di Vinile(CVM)..... 6.5 ppbmol
- 1,2 Dicloroetano..... 9.7 ppbmol
- Tricloroetilene.....7.3 ppbmol
- Tetracloroetilene..... 7.0 ppbmol
- Clorobenzene... 4.9 ppbmol

DISTRIBUZIONE

A tutti i partecipanti è stato inviato il campione mediante corriere, tutti i campioni sono partiti il giorno 04 maggio 2010, adeguatamente contrassegnati e sigillati con tappo Swagelok . E' stato chiesto ai partecipanti di misurare, se possibile, all'arrivo del canister la pressione interna dello stesso: questo accorgimento è stato adottato per la verifica di eventuali perdite nel corso del trasporto. Per tutti i laboratori all'arrivo la pressione misurata risultava nettamente superiore alla pressione atmosferica Ciò porta a concludere che nel corso del trasporto i campioni non hanno presentato perdite tali da inficiarne l'integrità.

RISULTATI

Ai partecipanti era stato richiesto di individuare i composti costituenti la miscela e di indicarne la concentrazione esprimendo il risultato in parti per miliardo (ppb) volume su volume, così da rendere indipendente l'espressione del risultato dalla temperatura del campione. Era stato, inoltre, richiesto di indicare il limite di quantificazione della metodica in modo tale da assicurarsi che le concentrazioni della miscela oggetto di test fossero superiori al limite strumentale della tecnica per ciascun laboratorio. Gli undici laboratori partecipanti hanno indicato valori di limite di quantificazione compresi tra 0.02 ppb e 2 ppb, inferiori alle concentrazioni ritrovate nei campioni oggetto di test. Tutti i laboratori hanno fornito i risultati entro il termine previsto del 15 giugno 2010.

Gli standard utilizzati per la quantificazione delle sostanze per dieci laboratori su undici sono stati ottenuti mediante diluizione dinamica da miscele standard più concentrate, otto di questi hanno dichiarato di avere utilizzato standard della ditta SIAD, due laboratori hanno dichiarato di avere utilizzato standard prodotti dalla ditta Scott; mentre un laboratorio ha preparato gli standard per diluizione statica partendo da sostanze pure.

VALUTAZIONE STATISTICA DEI RISULTATI

L'analisi della comparabilità dei dati analitici forniti dai Partecipanti è stata condotta utilizzando un modello di elaborazione statistica non parametrica.

La valutazione di accettabilità dei risultati forniti è stata eseguita utilizzando il criterio degli Z score:

$$Z = \frac{x - X}{\sigma}$$

con x valore medio di due misure ripetute fornite per ogni composto analizzato dal Partecipante;

con X valore assegnato che è dato per una elaborazione dalla mediana dei dati elaborati e per una seconda elaborazione dal dato nominale fornito dall'Organizzatore;
con □ deviazione standard attesa, che è stata fissata al 25% del valore assegnato, tale valore coincide con il valore individuato dalla metodica EPA TO15 1999 (Compendium) punto 11.3.2 come precisione della replica.

Sono adottati i consueti criteri di accettabilità :

$$|Z| \leq 2 \quad \text{Accettabile}$$

$$2 < |Z| \leq 3 \quad \text{Discutibile}$$

$$|Z| > 3 \quad \text{Non accettabile}$$

Ai falsi negativi è stato assegnato un valore di z score di -5.

Tutte le elaborazioni sono state condotte dopo eliminazione degli outliers mediante test di DIXON.

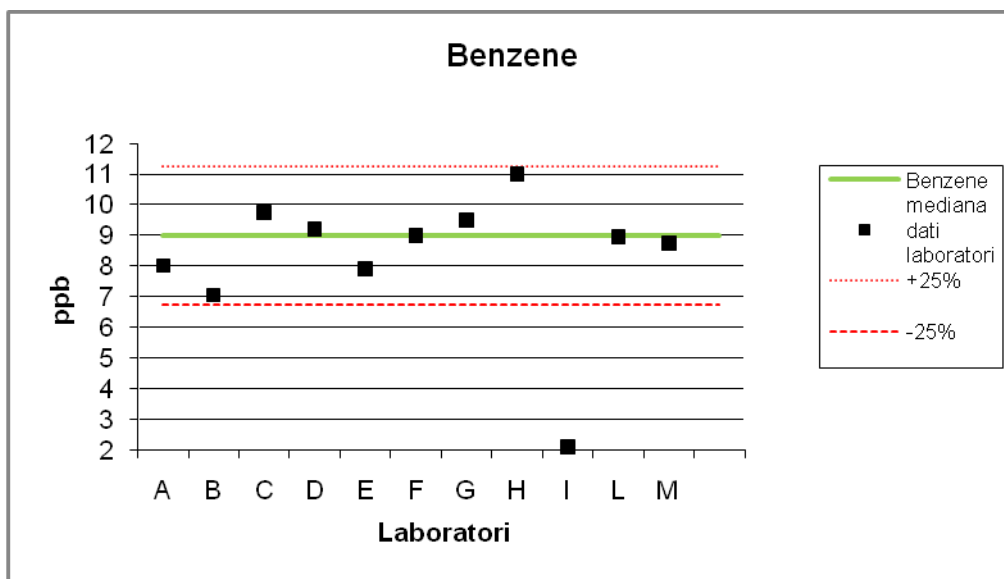
Non è stato assegnato alcun valore ai falsi positivi.

Di seguito saranno riportati i risultati per ciascun composto.

BENZENE

Il valore assegnato dall'organizzatore per il benzene è di 9.8 ppb, la mediana è risultata 9.0 ppb, un dato è stato scartato dal test di DIXON

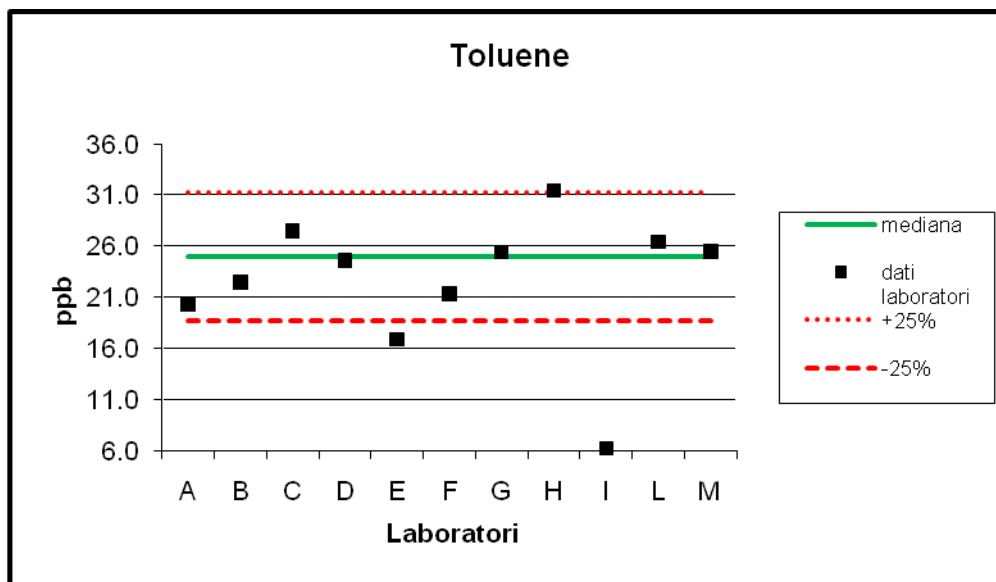
Benzene					
codice laboratorio	1 prova	2 prova	media	Z mediana	Z assegnato
	ppb	ppb			
A	8.1	7.9	8.0	-0.4	-0.7
B	6.5	7.6	7.1	-0.8	-1.1
C	9.8	9.7	9.8	0.3	0.0
D	9.4	9.0	9.2	0.1	-0.2
E	7.7	8.1	7.9	-0.4	-0.8
F	8.8	9.2	9.0	0.0	-0.3
G	9.5	9.5	9.5	0.2	-0.1
H	11.5	10.5	11.0	0.8	0.5
I	2.2	2.1	2.1	-2.8	-3.2
L	9.0	8.9	9.0	0.0	-0.3
M	8.7	8.8	8.8	-0.1	-0.4



TOLUENE

Il valore assegnato dall'organizzatore per il toluene è di 27.2 ppb, la mediana è risultata 25.0 ppb, un dato è stato scartato dal test di DIXON

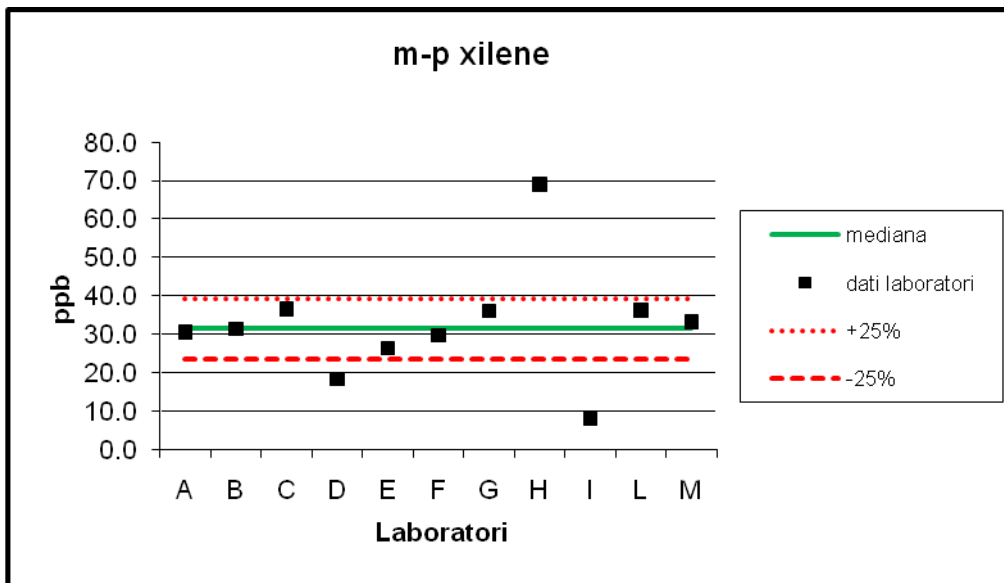
Toluene 2010					
codice laboratorio	1 prova	2 prova	media	Z mediana	Z assegnato
	ppb	ppb			
A	19.9	20.8	20.4	-0.7	-1.0
B	21.5	23.4	22.5	-0.4	-0.7
C	27.6	27.4	27.5	0.4	0.0
D	25.1	24.1	24.6	-0.1	-0.4
E	16.4	17.3	16.9	-1.2	-1.5
F	21.6	21.1	21.4	-0.5	-0.9
G	24.9	25.9	25.4	0.1	-0.3
H	30.2	32.7	31.4	0.9	0.6
I	6.3	6.1	6.2	-2.8	-3.1
L	26.7	26.2	26.5	0.2	-0.1
M	25.5	25.5	25.5	0.1	-0.3



m-p XILENE

Il valore assegnato dall'organizzatore per il m-p Xilene è di 34.3 ppb, la mediana è risultata 31.4 ppb, due dati sono stati scartati dal test di DIXON

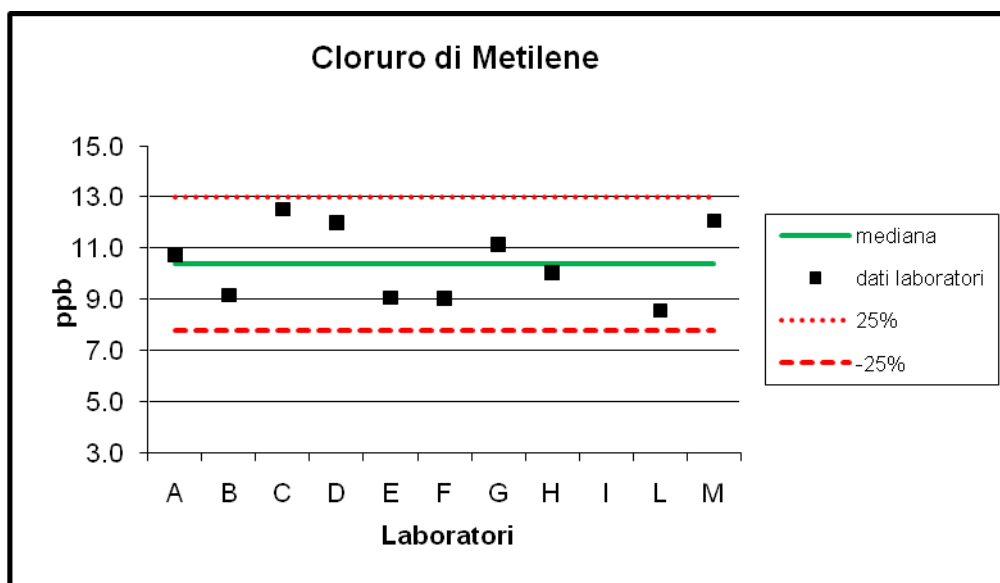
m-p Xilene					
codice laboratorio	1 prova	2 prova	media	Z mediana	Z assegnato
	Ppb	ppb			
A	30.8	30.3	30.6	-0.1	-0.4
B	31.0	31.8	31.4	0.0	-0.3
C	36.7	36.4	36.5	0.6	0.3
D	18.4	18.1	18.3	-1.5	-1.9
E	26.2	26.3	26.3	-0.6	-0.9
F	29.8	29.4	29.6	-0.2	-0.5
G	35.4	36.5	36.0	0.5	0.2
H	70.4	67.5	69.0	4.4	4.0
I	8.0	8.2	8.1	-2.7	-3.1
L	37.0	35.5	36.3	0.6	0.2
M	32.3	34.1	33.2	0.2	-0.1



COLORURO DI METILENE

Il valore assegnato dall'organizzatore per il tetracloroetilene è di 11.9 ppb, la mediana è risultata 10.4 ppb, nessun dato è stato scartato dal test di DIXON, un laboratorio non ha fornito il dato.

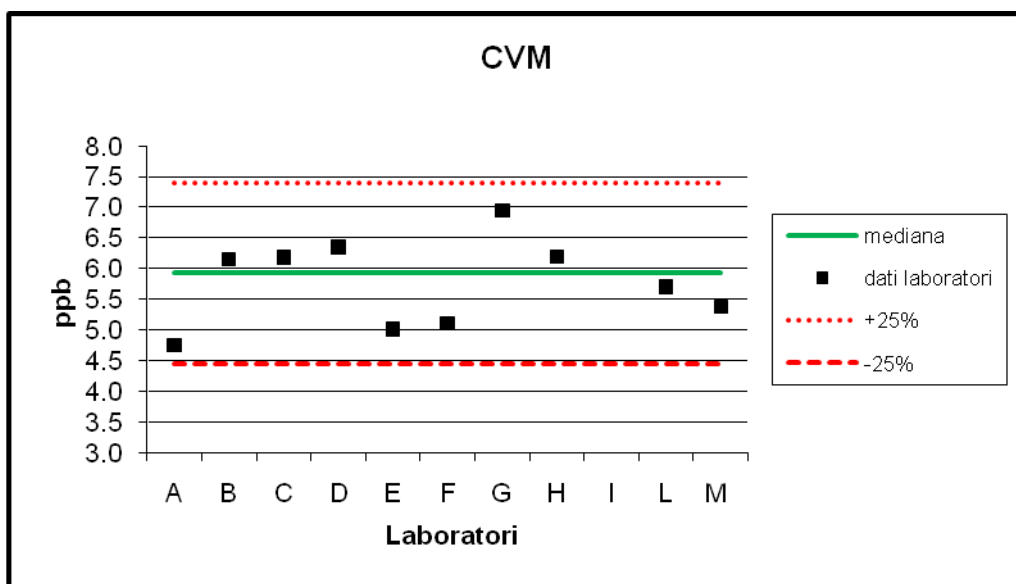
Cloruro di Metilene					
codice laboratorio	1 prova	2 prova	media	Z mediana	Z assegnato
	Ppb	ppb	ppb		
A	11.1	10.4	10.8	0.1	-0.4
B	8.9	9.4	9.2	-0.4	-0.9
C	12.5	12.5	12.5	0.7	0.2
D	12.3	11.7	12.0	0.5	0.0
E	8.8	9.3	9.1	-0.5	-1.0
F	9.0	9.1	9.0	-0.5	-1.0
G	11.3	11.0	11.2	0.3	-0.3
H	10.9	9.2	10.0	-0.1	-0.6
I	/	/	/	-5.0	-5.0
L	8.4	8.7	8.6	-0.6	-1.1
M	11.8	12.3	12.1	0.6	0.1



CLORURO DI VINILE (CVM)

Il valore assegnato dall'organizzatore per il Cloruro di Vinile è di 6.5 ppb, la mediana è risultata 5.9 ppb, nessun dato è stato scartato dal test di DIXON, un laboratorio non ha fornito il valore.

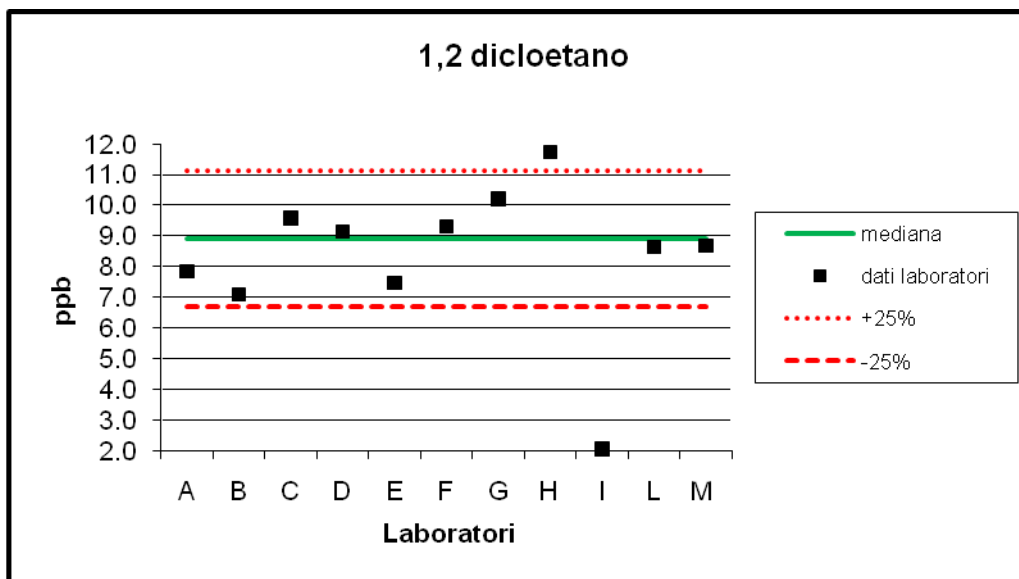
Cloruro di Vinile					
codice laboratorio	1 prova	2 prova	media	Z mediana	Z assegnato
	ppb	Ppb			
A	4.9	4.6	4.8	-0.7	-1.1
B	5.2	7.1	6.2	0.1	-0.2
C	6.2	6.1	6.2	0.2	-0.2
D	6.5	6.2	6.4	0.3	-0.1
E	4.8	5.2	5.0	-0.6	-0.9
F	5.0	5.2	5.1	-0.5	-0.8
G	7.1	6.8	7.0	0.6	0.3
H	6.6	5.8	6.2	0.2	-0.2
I	/	/		-5.0	-5.0
L	5.6	5.8	5.7	-0.1	-0.5
M	5.4	5.4	5.4	-0.3	-0.7



1, 2 DICLOROETANO

Il valore assegnato dall'organizzatore per 1,2 Dicloroetano è di 9.7 ppb, la mediana è risultata 8.9 ppb, un dato è stato scartato dal test di DIXON.

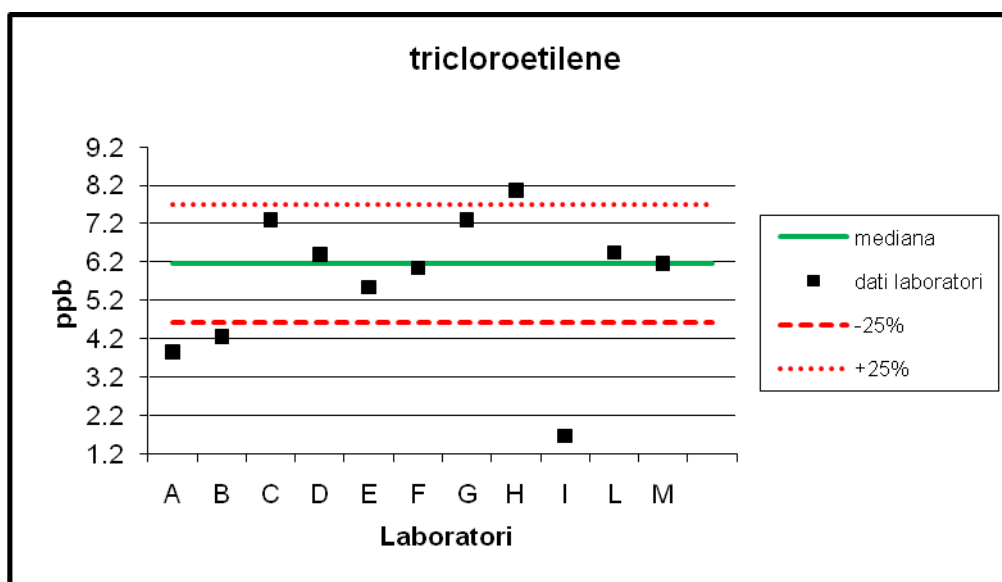
1,2 Dicloroetano					
codice laboratorio	1 prova	2 prova	media	Z mediana	Z assegnato
	ppb	ppb			
A	8.0	7.7	7.9	-0.4	-0.8
B	6.7	7.5	7.1	-0.7	-1.1
C	9.7	9.5	9.6	0.3	-0.1
D	9.2	9.1	9.2	0.1	-0.2
E	7.2	7.7	7.5	-0.6	-0.9
F	9.2	9.4	9.3	0.2	-0.2
G	10.4	10.0	10.2	0.5	0.2
H	12.4	11.0	11.7	1.2	0.8
I	2.1	2.0	2.1	-2.8	-3.2
L	8.7	8.6	8.7	-0.1	-0.4
M	8.7	8.7	8.7	-0.1	-0.4



TRICLOROETILENE

Il valore assegnato dall'organizzatore per il Tricloroetilene è di 7.3 ppb, la mediana è risultata 6.2 ppb, nessun dato è stato scartato dal test di DIXON.

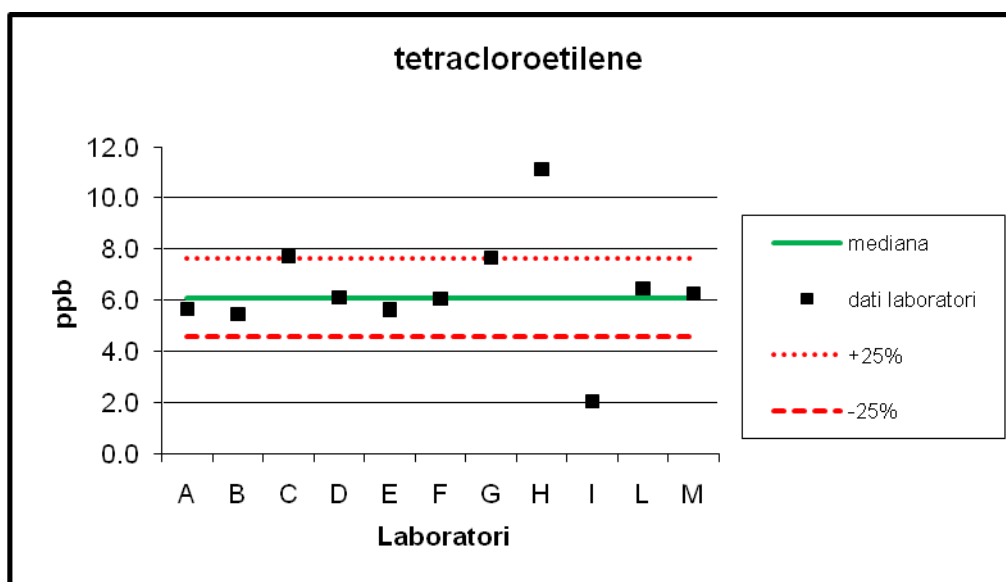
Tricloroetilene					
codice laboratorio	1 prova	2 prova	media	Z mediana	Z assegnato
	ppb	Ppb			
A	3.9	3.8	3.9	-1.3	-1.9
B	4.0	4.5	4.3	-1.1	-1.7
C	7.4	7.2	7.3	0.6	0.0
D	6.5	6.3	6.4	0.1	-0.5
E	5.5	5.6	5.5	-0.3	-0.9
F	6.0	6.1	6.0	-0.1	-0.7
G	7.6	7.0	7.3	0.6	0.0
H	8.6	7.6	8.1	1.0	0.4
I	1.7	1.6	1.7	-2.5	-3.1
L	6.5	6.4	6.5	0.2	-0.4
M	6.2	6.2	6.2	0.0	-0.6



TETRACLOROETILENE

Il valore assegnato dall'organizzatore per il tetracloroetilene è di 7.0 ppb, la mediana è risultata 6.1 ppb, due dati sono stati scartati dal test di DIXON.

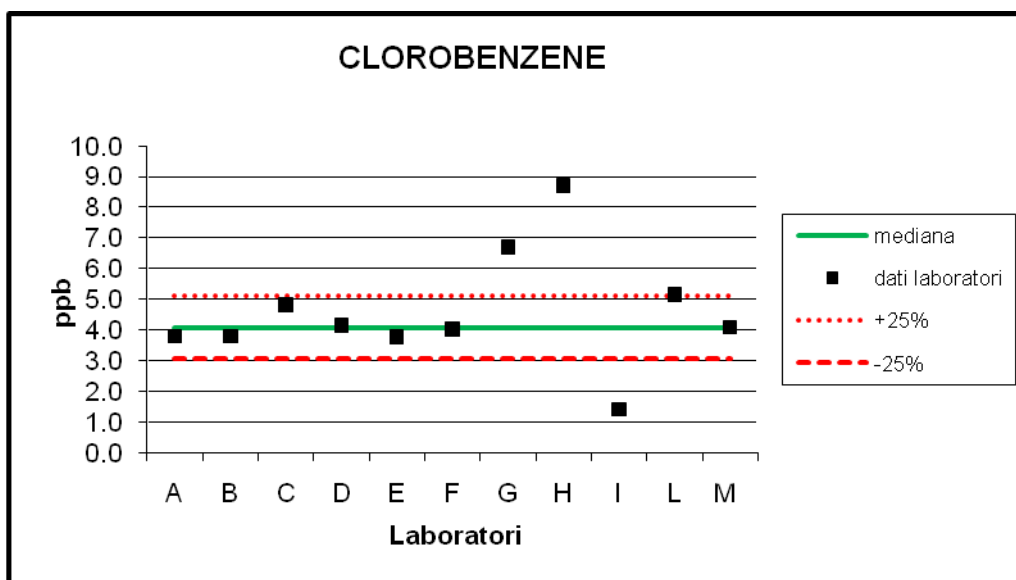
Tetracloroetilene					
codice laboratorio	1	2	media	Z mediana	Z assegnato
	ppb	ppb			
A	5.8	5.5	5.7	-0.3	-0.8
B	5.2	5.7	5.5	-0.4	-0.9
C	7.8	7.6	7.7	0.9	0.4
D	6.3	5.9	6.1	0.0	-0.5
E	5.6	5.7	5.6	-0.3	-0.8
F	6.0	6.1	6.1	0.0	-0.5
G	7.8	7.5	7.7	0.9	0.4
H	11.8	10.5	11.1	2.9	2.4
I	2.1	2.0	2.1	-2.3	-2.8
L	6.5	6.4	6.5	0.2	-0.3
M	6.3	6.3	6.3	0.1	-0.4



CLOROBENZENE

Il valore assegnato dall'organizzatore per il Clorobenzene è di 4.9 ppb, la mediana è risultata di 4.1ppb, un dato è stato scartato dal test di DIXON.

Clorobenzene					
codice laboratorio	1 prova	2 prova	media	Z mediana	Z assegnato
	ppb	ppb			
A	3.9	3.7	3.8	-0.2	-0.9
B	3.7	3.9	3.8	-0.2	-0.9
C	4.9	4.7	4.8	0.6	-0.1
D	4.2	4.1	4.2	0.1	-0.6
E	3.8	3.7	3.8	-0.3	-0.9
F	4.0	4.1	4.0	0.0	-0.7
G	6.4	7.0	6.7	2.1	1.5
H	9.0	8.4	8.7	3.8	3.1
I	1.4	1.4	1.4	-2.2	-2.9
L	5.2	5.1	5.2	0.9	0.2
M	4.0	4.2	4.1	0.0	-0.7



CONCLUSIONI

Il proficiency test sopra descritto consente di valutare la riproducibilità del metodo e può dare delle utili informazioni per calcolare l'incertezza di misura, non ancora ben stabilita dai laboratori partecipanti ed in alcuni casi sottostimata.

Il test dà l'opportunità ai laboratori partecipanti di comparare le loro misure e di valutare l'adeguatezza delle proprie strutture e strumentazioni al metodo analitico.

Il materiale di riferimento è stato sottoposto con successo a tutti i test utili per stabilirne l'omogeneità e la stabilità; la procedura di preparazione si è dimostrata efficace e i risultati dei diversi laboratori hanno dimostrato, che pur non essendo in presenza di un materiale di riferimento primario, il contributo all'incertezza di misura, dovuto alla preparazione dello standard, rientra nei criteri di accettabilità delle norme internazionali.

Dall'analisi dei dati si è verificato che le migliori prestazioni sono ottenute da quei laboratori, che utilizzano per la preparazione degli standard di taratura sistemi di diluizione dinamica.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la ditta SIAD per avere fornito lo standard concentrato da cui si è ricavato il materiale per il test di interconfronto

Dipartimento Regionale Laboratori,
Servizio Laboratorio di Padova
Via Ospedale ,22
35121 Padova, (PD)
Italy
Tel. +39 049 822 7907
Fax +39 049 822 7940
E-mail: dlpd@arpa.veneto.it

Luglio 2010



ARPAV

Agenzia Regionale
per la Prevenzione e
Protezione Ambientale
del Veneto

Direzione Generale
Via Matteotti, 27
35131 Padova
Tel. +39 049 82 39301
Fax. +39 049 66 0966
E-mail urp@arpa.veneto.it
E-mail certificata: protocollo@pec.arpav.it
www.arpa.veneto.it